



POLITECHNIKA POZNAŃSKA



Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Fizyki
Zakład Fizyki Molekularnej

Rozprawa doktorska

**Właściwości agregacyjne wybranych
pochodnych ftalocyjanin i diketopirolopiroli
w układach objętościowych
i cienkich warstwach**

mgr inż. Alicja Teodora Stachowiak

Promotor
prof. dr hab. Alina Dudkowiak

Promotor pomocniczy
dr inż. Kamil Kędzierski

Poznań 2025

Spis treści

Spis skrótów	5
Streszczenie	7
Abstract	9
1 Wstęp	11
2 Forma rozprawy doktorskiej	19
3 Badane materiały oraz zastosowane techniki pomiarowe	21
4 Wyniki badań i ich interpretacja	23
4.1 Właściwości agregacyjne wybranych ftalocyjanin w układach o różnym stopniu złożoności	23
4.2 Organizacja molekularna i stabilność warstw pochodnych diketopirolopiroli	37
4.3 Proces agregacji w cienkich warstwach symetrycznie podstawionych diketopirolopiroli	46
4.4 Charakterystyka spektroskopowa oligotiofenowych pochodnych diketopirolopiroli	50
5 Podsumowanie	57
6 Literatura	61
Przedruk publikacji [AS1]	69
Przedruk publikacji [AS2]	99
Przedruk publikacji [AS3]	121
Przedruk publikacji [AS4]	139
Oświadczenia współautorów	165
Dorobek naukowy doktorantki	177
Podziękowania	181

Spis skrótów

AFM mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*)

AlClPc 1,8,15,22-tetrakis(fenyltio)-29H,31H-ftalocyjanina chlorku glinu

BAM mikroskopia kąta Brewstera (ang. *Brewster Angle Microscopy*)

CH₂Cl₂ dichlorometan

CHCl₃ chloroform

CT transfer ładunku (ang. *Charge Transfer*)

DFT teoria funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory*)

DPP diketopiolopirole

DPP1 2-(2-dekylotetradekyl)-3,6-di(tiofen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion

DPP3 2,5-bis(2-dekylotetradekyl)-3,6-di(tiofen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion

DPPEH 2,5-di-(2-etyloheksyl)-3,6-bis-(5''-n-heksyl-[2,2',5',2'']tertiofen-5-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

DPPO 2,5-dioctyl-3,6-bis-(5''-n-hexyl-[2,2',5',2'']terthiophen-5-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4-dion

HOMO najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*)

Jc sprzężenie kulombowskie

LB technika Langmuira-Blodgett

LS technika Langmuira-Schaefera

LUMO najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

MF ułamek molowy (ang. *Molar Fraction*)

MgPc ftalocyjanina magnezu (II)

MP2 teoria Møllera-Plesseta drugiego rzędu (ang. *Second-order Møller-Plesset perturbation theory*)

OLED organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. *Organic Light-Emitting Diode*)

Pc ftalocyjaniny (ang. *Phthalocyanines*)

PCM model spolaryzowanego kontinuum (ang. *Polarizable Continuum Model*)

TD-DFT czasoworozdzielna teoria funkcjonału gęstości (ang. *Time-Dependent Density Functional Theory*)

UV-Vis zakres promieniowania elektromagnetycznego obejmujący ultrafiolet i światło widzialne (ang. *UltraViolet-Visible*)

ZnPc_1 2,9,16,23-tetrakis(fenylotio)-29H,31H-ftalocyjanina cynku

ZnPc_2 2,9,16,23-tetra-tert-butylo-ftalocyjanina cynku

8CB 4-oktylo-4'-cyjanobifenyl

ΔCH elektrochemiczna przerwa energetyczna

ΔEL transportowa (elektryczna) przerwa energetyczna

ΔFUND fundamentalna przerwa energetyczna

ΔOPT optyczna przerwa energetyczna

Streszczenie

W rozprawie doktorskiej przedstawiono szczegółową analizę właściwości agregacyjnych pochodnych ftalocyjanin (Pc) oraz diketopirolopiroli (DPP), w układach o różnym stopniu złożoności. Cykliczne struktury Pc różniły się skompleksowanym jonem (lub grupą atomów) oraz podstawnikami peryferyjnymi, natomiast w przypadku DPP, w pozycjach terminalnych oraz bocznych do rdzenia przyłączone były odpowiednio jeden lub trzy pierścienie tiofenowe i proste lub rozgałęzione łańcuchy alkilowe. Dla wybranych barwników organicznych celem badań było porównanie jak wpływa ich struktura molekularna i/lub warunki formowania cienkich warstw na tworzenie różnych form agregacyjnych, właściwości termodynamiczne i spektralne oraz organizację molekularną warstw, jak również sprawdzenie przydatności istniejących modeli teoretycznych do opisu badanych układów.

Badane barwniki scharakteryzowano w roztworach, na granicy faz woda-powietrze (warstwy Langmuira), jak również w warstwach osadzonych na podłożach stałych metodą Langmuira-Blodgett, Langmuira-Scheffera i powlekania kropłowego. Zarejestrowane w zakresie UV-Vis widma rozłożono na składowe Gaussa i przeanalizowano wyniki pomiarów spektroskopowych, między innymi w funkcji temperatury i ciśnienia powierzchniowego. Wykonano także obliczenia, które umożliwiły interpretację wyników wykorzystującą dwa podejścia teoretyczne (teorie Kashy oraz Hestanda i Spano).

W przypadku barwników z grupy DPP wykazano, że już niewielkie różnice w strukturze molekularnej (geometria łańcuchów alkilowych oraz obecność dodatkowych pierścieni aromatycznych), jak również modyfikacja składu i/lub sposobu wytwarzania warstw mają wpływ na tworzone formy agregacyjne i organizację molekularną barwników oraz właściwości optyczne cienkich warstw. Zaproponowano model organizacji molekularnej DPP wyjaśniający mechanizm tworzenia form agregacyjnych w warstwach na granicy faz woda-powietrze.

Zastosowane do interpretacji wyników eksperymentalnych podejścia teoretyczne wykazały, że klasyczna teoria Kashy i rozszerzona teoria agregatów molekularnych nie pozwala na uzyskanie spójnych wyników analizy i na wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości spektralnych, dla Pc i DPP. Jakkolwiek, teoria Kashy jest przydatna przy identyfikacji typów agregatów, choć nie uwzględnia dodatkowych oddziaływań międzymolekularnych i nakładania się pasm absorpcyjnych różnych form agregacyjnych, to założenia teorii Hestanda i Spano o monomerycznej formie barwników z grupy DPP, nawet dla niskich stężeń w chloroformie, prowadzą do błędnych analiz. Uzyskane wyniki wskazują na konieczność dalszego rozwoju modeli i podejść teoretycznych, uwzględniających złożoność oddziaływań w agregatach i zdolność do tworzenia form polimorficznych, zwłaszcza w układach cienkowarstwowych.

Przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej wyniki badań i ich interpretacja zawierają systematyczne porównanie właściwości agregacyjnych wybranych barwników or-

ganicznych, rozszerzając wiedzę na temat mechanizmów agregacji molekularnej oraz identyfikując czynniki wpływające na właściwości, stabilność i organizację form agregacyjnych w cienkich warstwach oraz prezentując model organizacji molekularnej oligotiofenowych diketopirolopiroli na granicy faz woda-powietrze. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane jako punkt wyjścia do projektowania funkcjonalnych cienkowarstwowych materiałów organicznych o kontrolowanych właściwościach optoelektronicznych, a komplementarna absorpcja w zakresie UV-Vis mieszaniny Pc i DPP może być inspiracją do ich zastosowań w tandemowych ogniwach fotowoltaicznych.

Abstract

The doctoral dissertation presents a detailed analysis of the aggregation properties of phthalocyanine (Pc) and diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives in systems of varying complexity. The cyclic Pc structures differ in the central complexed ion (or atom group) and peripheral substituents, while in the case of DPPs, one or three thiophene rings and linear or branched alkyl chains were attached at the terminal and lateral positions of the core, respectively. For selected organic dyes, the research aimed to compare how their molecular structure and/or the conditions of thin-film formation affect the creation of different aggregate forms, thermodynamic and spectral properties, as well as the molecular organization of the layers. In addition, the applicability of existing theoretical models was evaluated to assess their usefulness in describing the studied systems.

The investigated dyes were characterized in solutions, at the air–water interface (Langmuir films), and in films deposited on solid substrates using the Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schaefer, and drop-casting techniques. The analysis encompassed UV-Vis spectra deconvoluted into Gaussian components, along with the spectroscopic studies carried out as a function of temperature and surface pressure. Additionally, calculations were performed to interpret the results using two theoretical approaches (Kasha’s theory and the Hestand–Spano model).

Based on the obtained results, the appropriate type and/or phase of aggregates was assigned for the investigated Pc derivatives in systems of varying complexity. It was concluded that the methods of film preparation (Langmuir technique or drop-casting), interactions with the substrate and/or water, and the molecular structure of the dyes influence the optoelectronic properties of Pc (including aggregation behavior and energy gap values). It was proposed that magnesium and aluminum-chloro Pc derivatives, which form J-aggregates in which molecules adopt the β -phase in drop-casted films (a scalable technique), can be considered promising materials for applications in organic electronic devices.

For DPP derivatives, it was shown that even small differences in molecular structure (geometry of the alkyl chains and the presence of additional aromatic rings), as well as modifications of the composition and/or fabrication method of the films, affect the aggregate forms, molecular organization of the dyes, and the optical properties of thin films. A model of DPP molecular organization was proposed, explaining the mechanism of aggregate formation in films at the air–water interface.

The theoretical approaches applied to interpret the experimental results demonstrated that classical Kasha’s theory and the extended molecular aggregate model do not provide consistent analyses or fully explain the observed spectral property changes for Pc and DPP. While Kasha’s theory is useful for identifying aggregate types, it does not account for additional intermolecular interactions or the overlap of absorption bands from different

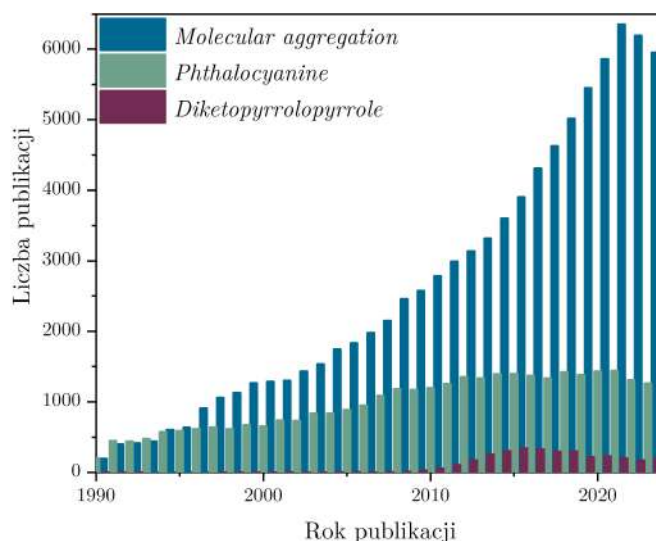
aggregate forms. On the other hand, the assumptions of the Hestand–Spano model regarding the monomeric form of DPP dyes, even at low concentrations in chloroform, lead to inaccurate analyses. The obtained results highlight the need for further development of models and theoretical approaches that consider the complexity of interactions within aggregates and the ability to form polymorphic structures, especially in thin-film systems.

The findings and their interpretation presented in this doctoral dissertation provide a systematic comparison of the aggregation properties of selected organic dyes, expand the understanding of molecular aggregation mechanisms, and identify factors affecting the properties, stability, and organization of aggregate forms in thin films. Moreover, the proposed molecular organization model of oligothiophene-based DPPs at the air–water interface is presented. The obtained results may serve as a starting point for designing functional thin-film organic materials with controlled optoelectronic properties. The complementary UV-Vis absorption spectra of Pc and DPP mixtures may inspire their application in tandem photovoltaic cells.

Rozdział 1

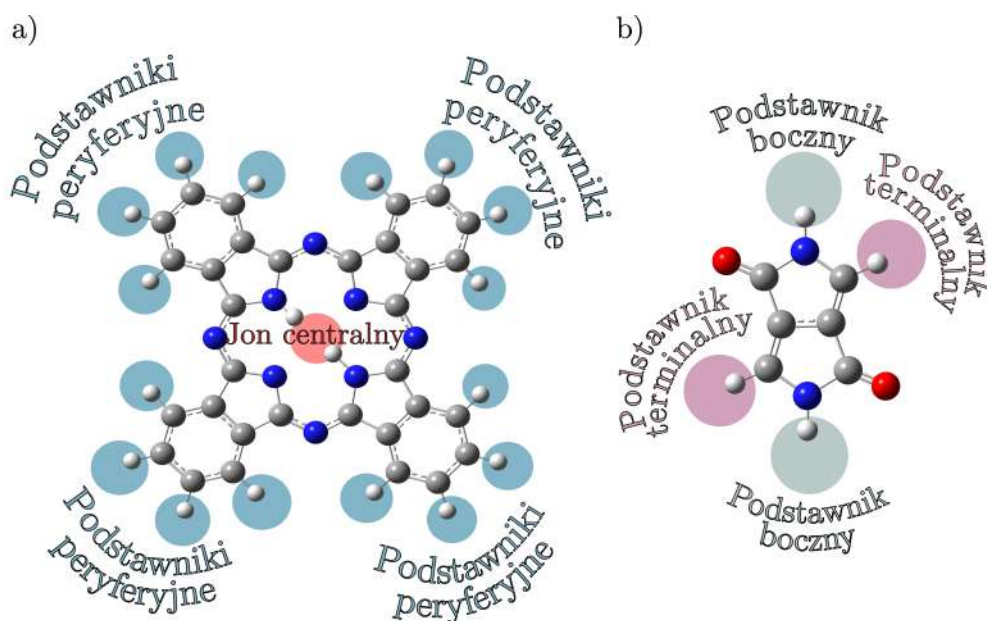
Wstęp

Barwniki organiczne ze względu na niższy koszt wytworzenia i mniejszą toksyczność w porównaniu z materiałami nieorganicznymi, a także ogromne możliwości chemicznej modyfikacji struktury molekularnej, wzbudzają zainteresowanie z uwagi na ich potencjalne wykorzystanie w elektronice organicznej (diodach elektroluminescencyjnych (OLED) [1–6], ogniwach fotowoltaicznych [6–15], tranzystorach polowych [6, 7, 16–21] oraz sensorach [6, 22–24]) czy zastosowaniach medycznych (terapii fotodynamicznej [25, 26] i fototermicznej [25, 27] lub obrazowaniu fluorescencyjnym [27, 28]). W przypadku barwników organicznych kluczową rolę ogrywają, dobrze zdefiniowane i dobrane do poszczególnych zastosowań właściwości i parametry fotofizyczne. Agregacja barwników [29–31] jest jednym z istotnych procesów, mających wpływ na efektywną absorpcję promieniowania elektromagnetycznego i dezaktywację energii wzbudzenia, przekładającą się na przykład na wydajność pracy urządzeń optoelektronicznych [32, 33], dlatego wciąż stanowi przedmiot zainteresowania naukowców, opisywany w licznych publikacjach naukowych (Rysunek 1.1).



Rysunek 1.1: Wykres przedstawiający liczbę prac naukowych opublikowanych w latach 1990-2024 i zawierających określone słowa kluczowe: agregacja molekularna (ang. *molecular aggregation*), ftalocyjanina (ang. *phthalocyanine*) i dikietopriolopirole (ang. *diketopyrrolopyrrole*). Opracowano na podstawie danych, na dzień 8.07.2025 r., z bazy Web of Science (<https://www.webofscience.com/>).

Ftalocyjaniny (Pc, ang. *phthalocyanines*) to barwniki organiczne złożone z czterech pierścieni izoindolowych połączonych mostkami azometinowymi (Rysunek 1.2a), tworzącymi aromatyczny układ sprzężonych wiązań podwójnych, złożony z 18 π -elektronów zdelokalizowanych nad układem naprzemiennych atomów azotu i węgla. Hydrofobowy makrocykl ftalocyjaniny zawiera w centrum dwa atomy wodoru (H_2Pc) i może tworzyć kompleksy z jonem lub grupą atomów (Rysunek 1.2a). Ponadto, Pc mogą być modyfikowane poprzez przyłączenie podstawników peryferyjnych do pierścieni benzenowych w strukturze izoindolowej [34–37], co umożliwia zaprojektowanie i uzyskanie barwników o pożądanych parametrach fotofizycznych oraz sprawia, że mogą być one uniwersalnymi, organicznymi elementami różnych urządzeń, np. w wyświetlaczach OLED czy ogniwach słonecznych.



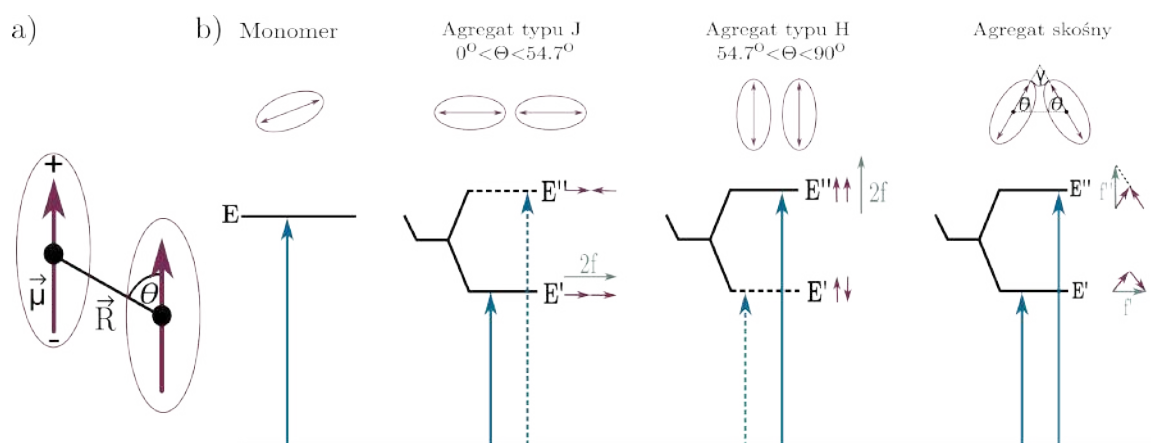
Rysunek 1.2: Budowa pierścienia ftalocyjaniny (a) i rdzenia diketopirylopirolu (b).

Natomiast, diketopirylopirole (DPP, ang. *diketopyrrolopyrrole*) stanowią grupę niecyklicznych barwników organicznych, których wspólnym i podstawowym elementem struktury molekularnej jest amfifilowy rdzeń złożony z dwóch połączonych pierścieni laktamowych (Rysunek 1.2b). Ich struktura molekularna może być rozbudowana poprzez przyłączenie grup funkcyjnych w pozycjach bocznych i/lub terminalnych. Jako podstawniki boczne najczęściej wykorzystywane są grupy aryłowe, acylowe oraz alkilowe, które poprawiają rozpuszczalność DPP w rozpuszczalnikach organicznych. Z kolei przyłączenie grup aromatycznych w pozycji terminalnej pozwala na modyfikację właściwości optoelektronicznych barwników [9, 38].

Nie tylko proces agregacji barwników z grupy Pc i DPP, ale również ich właściwości absorpcyjne i półprzewodnikowy charakter powodują, że są one cały czas obiektami wzbudzającym zainteresowanie naukowców. Na Rysunku 1.1 przedstawiono dane o liczbie prac naukowych dotyczących barwników z grupy ftalocyjanin i diketopirylopirolu, które wyraźnie pokazują, że w wybranym około 30-letnim przedziale czasu Pc były intensywnie badane, a uzyskane informacje i wyniki obejmują dużo obszerniejszy zbiór publikacji niż

w przypadku DPP. Należy jednak wziąć pod uwagę, że pierwsze doniesienia o barwnikach ftalocyjaninowych pojawiły się w 1907 roku [39], natomiast DPP zostały zsyntezowane po raz pierwszy w 1974 roku [40]. Jak wynika z wykresu na Rysunku 1.1, rozwój badań dotyczących DPP obserwuje się dopiero począwszy od 2008 roku, tj. po wykazaniu ich potencjału jako elementów aktywnych w urządzeniach optoelektronicznych [12, 18, 41]. Dodatkowo, DPP wykazują intensywną emisję fluorescencji, której kwantowa wydajność w przypadku niepodstawionego rdzenia wynosi około 50%, natomiast znane są także pochodne barwnika, dla których wynosi ona 99% [42]. Ponadto, zarówno Pc, jak i DPP cechują się wysoką odpornością termiczną i chemiczną, co jest szczególnie istotne z aplikacyjnego punktu widzenia, ponieważ w przypadku barwników organicznych foto- i termiczna degradacja często stanowi istotną przeszkodę dla ich praktycznych zastosowań [9, 13].

Wybrane do badań grupy barwników (Pc i DPP) znacząco różnią się mechanizmem agregacji i tworzonymi formami agregacyjnymi. Pc, ze względu na rozbudowany układ zdelokalizowanych elektronów π , mają tendencję do tworzenia agregatów, w postaci struktur prętopodobnych [43]. Agregacja molekularna Pc jest procesem tak powszechnym, że pierwsze opublikowane widmo absorpcji ftalocyjaniny (H_2Pc) przedstawiało w rzeczywistości jej zagregowaną formę [44–46]. Dla barwników z grupy Pc, właściwości spektralne agregatów interpretuje się wykorzystując ekscytonową teorię agregatów molekularnych, nazywaną też teorią Kashy [47–49]. Natomiast, od lat toczono dyskusje naukowe na temat określenia właściwości i form agregacyjnych DPP, które wskazują na konieczność zastosowania innego podejścia niż klasyczna teoria Kashy [50–52]. Z jednej strony Kirkus i in. [50] wykazali, że DPP w cienkich warstwach tworzą zarówno agregaty typu H i J. Podczas gdy Wawrzynek i in. [51], badając dimery DPP, zaobserwowali, że barwnik tworzy agregaty już w roztworze, a ich powstanie nie jest związane z efektem stężeniowym (w szerokich zakresach stężeń spełnione było prawo Lamberta-Beera). Z kolei Chang i in. [52] podjęli się analizy właściwości DPP stosując rozszerzoną teorię agregatów molekularnych H i J proponowaną przez Hestanda i Spano [53].



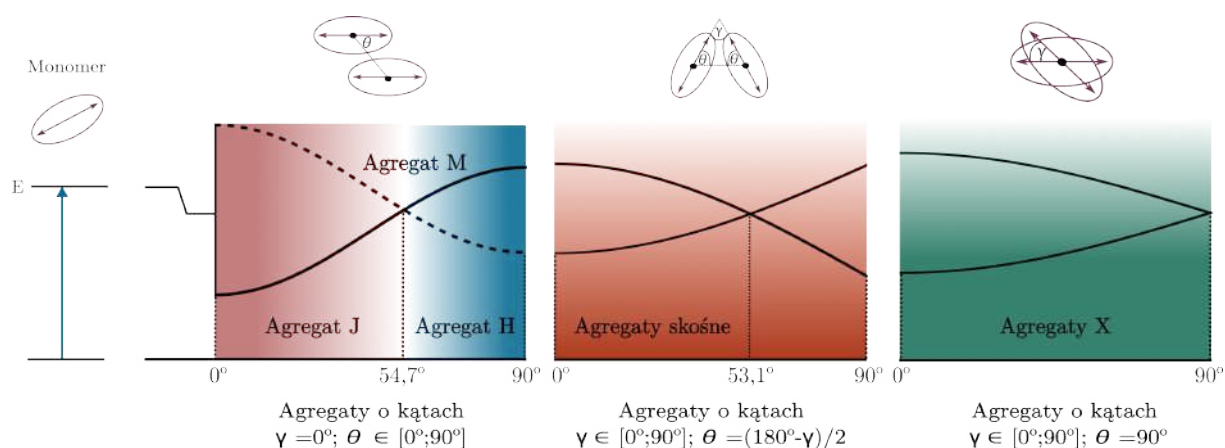
Rysunek 1.3: Diagramy przedstawiające poziomy energii monomeru i agregatów o różnych ułożeniach geometrycznych dipolowych momentów przejść. Strzałki (linia przerywana i ciągła – odpowiednio, przejścia wzbronione i dozwolone) przedstawiają przejścia ze stanu podstawowego do wzbudzonego, f , f' , f'' – oznaczają wypadkową moc oscylatora danego przejścia [47–49].

Teoria Kashy opisuje agregaty molekularne, biorąc pod uwagę sprzężenie kulombowskie (J_c) pomiędzy dwoma sąsiadującymi molekułami wynikające z oddziaływania ich dipolowych momentów przejść. Wartości J_c zależą od kąta θ , zawartego pomiędzy kierunkiem dipolowego momentu przejścia (μ) i prostą łączącą środki molekuł (R) (Rysunek 1.3a). W podejściu Kashy przyjmuje się założenie, że dipolowy moment przejścia znajduje się w centrum molekuły, a oś polaryzacji molekuły pokrywa się z jej długą osią (Rysunek 1.3a) oraz, że molekuły tworzące agregat zachowują swoją indywidualność (nie dochodzi do nakładania się funkcji falowych). Gdy miara kąta θ zawiera się w przedziale $[0^\circ; 54,7^\circ]$, przy czym kąt γ pomiędzy kierunkami momentów przejścia (Rysunek 1.3b) wynosi 0° , molekuły tworzą agregat typu J („głowa-ogon”), a J_c przyjmuje wartości ujemne. Dodatnia wartość J_c i kąt θ z przedziału pomiędzy $54,7^\circ$ a 90° (dla $\gamma=0^\circ$), oznacza agregat typu H („głowa-głowa”). Rysunek 1.3b ilustruje opisane typy agregatów molekularnych w zależności od miary kąta θ oraz odpowiadające im poziomy energii.

Wartość dodatnia lub ujemna J_c , wynikająca ze wzajemnego ułożenia molekuł, determinuje właściwości spektralne agregatu molekularnego. Sprzężenie kulombowskie prowadzi do rozszczepienia pierwszego elektronowego poziomu wzbudzonego na dwa zdekalizowane poziomy (E' i E''), których energia jest odpowiednio niższa i wyższa, w odniesieniu do poziomu monomeru (E). W przypadku agregatów typu J i H, jeden z poziomów związany jest z ułożeniem molekuł, w którym dipolowe momenty przejść są w przeciwfazie i promieniste przejście do tego poziomu jest zabronione. W agregatach typu J dozwolone jest przejście na poziom energetycznie niższy (E'), a w agregatach typu H na poziom energetycznie wyższy (E'') niż poziom E . W rezultacie położenie maksimum absorpcji agregatu typu J jest przesunięte długofalowo (efekt batochromowy), a w przypadku agregatu typu H – krótkofalowo (efekt hipsochromowy) względem położenia maksimum absorpcji monomeru. Zmiana właściwości absorpcyjnych implikuje różnice we właściwościach emisyjnych. Zgodnie z regułą Kashy [54] emisja fluorescencji zachodzi z najniższego elektronowego poziomu wzbudzonego molekuły, a agregaty typu J wykazują intensywną emisję fluorescencji, podczas gdy dla agregatów typu H jest ona niska lub zanika.

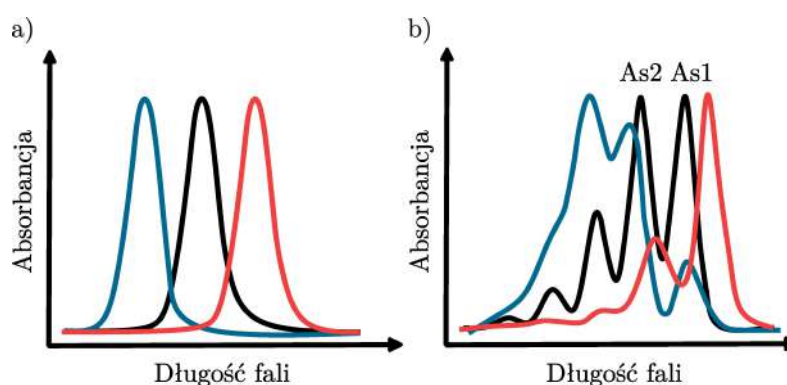
Typ agregacji zależy od kąta θ (dla $\gamma=0^\circ$), którego zmiana w zakresie od 0° do 90° prowadzi do płynnego przejścia od agregatów typu J do H. Natomiast, gdy miara kąta γ zawiera się w przedziale $[0^\circ, 90^\circ]$, a kąt θ jest różny od $53,1^\circ$ (agregaty skośne, Rysunek 1.3 i Rysunek 1.4), wówczas przejścia do obu poziomów energetycznych (E' i E'') są dozwolone i w widmie absorpcji mogą występować dwa maksima. Podobną sytuację obserwuje się w przypadku agregatów typu X, których momenty przejścia ułożone są pod kątem θ wynoszącym 90° , natomiast miara kąta γ obejmuje przedział $[0^\circ, 90^\circ]$ (agregaty X, Rysunek 1.4). Jednocześnie można wyróżnić trzy wyjątkowe przypadki agregatów, dla których J_c wynosi 0 i poziomy energetyczne nie są rozszczepione. Są to odpowiednio agregat M charakteryzujący się wartościami kątów $\theta = 54,7^\circ$ i $\gamma = 0^\circ$ [55], agregat skośny o dla kątów $\theta = 63,4^\circ$ i $\gamma = 53,1^\circ$ oraz agregat X, w przypadku gdy kąty θ i γ są równe 90° (ułożenie znane w literaturze także pod nazwą „krzyż grecki” [31, 55]).

W klasycznym podejściu Kashy [47–49] nie uwzględnia się dodatkowych oddziaływań (sprzężenia wibronowego i międzymolekularnego przeniesienia ładunku (CT, ang. *charge transfer*), które wprowadzono do rozszerzonej teorii agregatów molekularnych zaproponowanej przez Hestanda i Spano [53]. Dodatkowo, Spano [57] wykazał, na podstawie symulowanych widm absorpcji polimerów oligotiofenowych oraz obliczeń teoretycznych, że uwzględnienie sprzężenia wibronowego pozwala na wskazanie charakterystycznych cech



Rysunek 1.4: Rodzaje agregatów, określone przez kąty α i γ , oraz odpowiadające im schematy poziomów energetycznych [29, 31, 46, 48, 56].

w widmach absorpcji agregatów typu H i J [57, 58]. Wykazał, że wartość A_{S1}/A_{S2} , czyli stosunek mocy oscylatora dwóch maksimów (A_{S1} – przejścia 0-0 i A_{S2} – przejścia 0-1) w widmie absorpcji, rośnie w przypadku agregacji typu J, a maleje dla agregatów typu H, względem wartości tego stosunku dla monomeru. Ponadto, teoria Hestanda i Spano [53] zakłada możliwość powstawania agregatów typu H i J w wyniku oddziaływań CT, nawet gdy nie występuje sprzężenie kulombowskie pomiędzy molekułami. Pokazano również, że gdy odległość między molekułami w agregacie wynosi mniej niż $4 \text{ \AA}$, może dochodzić do występowania zarówno oddziaływań dalekozasięgowych (Frenkla) i krótkozasięgowych (CT). Zgodnie z teorią Hestanda i Spano [53], niezależnie od dominujących oddziaływań (sprężenia kulombowskiego lub CT) stosunek A_{S1}/A_{S2} pozwala na określenie typu agregatu molekularnego. Na Rysunku 1.5 przedstawiono charakterystyczne cechy pozwalające na zidentyfikowanie typu agregatu molekularnego.



Rysunek 1.5: Schematyczne przedstawienie możliwości identyfikacji typu agregatu molekularnego na podstawie widma absorpcji, według teorii Kashy (a) oraz Hestanda i Spano (b) (czerwona linia - agregat typu J, niebieska linia - agregat typu H, a czarna linia - monomeru).

Z grupy barwników ftalocyjaninowych, do badań wybrano cztery pochodne Pc, które umożliwiły określenie wpływu jonów (Mg i Zn) lub grupy atomów (AlCl) skoordynowanych w centrum makrocyklu barwnika i/lub podstawników peryferyjnych (grup fenylotio

lub tert-butyłowych) na właściwości agregacyjne, przy czym ftalocyjanina magnezowa (**MgPc**, ftalocyjanina magnezu(II)) nie posiadała w swojej strukturze podstawników peryferyjnych. Do makrocyklu chlorkowo-glinowej ftalocyjaniny (**AlClPc**, chlorek 1,8,15,22-tetra(fenylotio)ftalocyjaniny glinu(III)) przyłączone były grupy fenylotio, a w przypadku cynkowych pochodnych Pc (**ZnPc**), odpowiednio grupy fenylotio (**ZnPc** **1**, 2,9,16,23-tetra(fenylotio)ftalocyjanina cynku(II)) lub grupy tert-butyłowe (**ZnPc** **2**, 2,9,16,23-tetra(tert-butył)ftalocyjanina cynku(II)). Struktury molekularne badanych Pc przedstawiono w pracy [AS1, Fig. 1].

Wszystkie badane DPP posiadały przyłączone do rdzenia pierścienie tiofenowe (C_4H_4S) oraz łańcuchy alkilowe. Różnice w strukturze badanych DPP wynikały z długości i geometrii łańcuchów alkilowych oraz liczby pierścieni tiofenowych przyłączonych do rdzenia DPP (dwa lub sześć, w pozycjach terminalnych). W pracy [AS2] badano ditiofenowe DPP o rozgałęzionych hydrofobowych łańcuchach alkilowych ($C_{24}H_{49}$) przyłączonych w pozycjach bocznych do jednego (**DPP1**, 2-(2-dekylotetradekyl)-3,6-di(tiofen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol-1,4(2H,5H)-dion) lub dwóch (**DPP3**, 2,5-bis(2-decyloctetradekyl)-3,6-di(tiofen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrol 1,4(2H,5H) dion) azotów rdzenia DPP [AS2, Fig. 1]. Do badań przedstawionych w pracach [AS3] i [AS4] wybrano dwa izomery - **DPPO** (2,5-dioctyl-3,6-bis-(5''-n-heksylo-[2,2',5',2'']tertiofen-5-ylo)-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dion) i **DPPEH** (2,5-di-(2-etyloheksylo)-3,6-bis-(5''-n-heksylo-[2,2',5',2'']tertiofen-5-ylo)-pirol[3,4-c]pirol-1,4-dio)), charakteryzujące się przyłączonymi trzema pierścieniami tiofenowymi zakończonymi łańcuchem alkilowym (C_6H_{13}), w każdej z pozycji terminalnych oraz długimi łańcuchami alkilowymi (C_8H_{17}) w pozycjach bocznych, odpowiednio, prostymi – w przypadku DPPO oraz rozgałęzionymi w DPPEH [AS4, Fig. 1].

Historycznie proces agregacji molekularnej jest często kojarzony z oddziaływaniami barwników w rozpuszczalnikach organicznych o różnej polarności, jednakże bardziej interesujące są struktury agregacyjne występujące w cienkich warstwach (a także w ciele stałym). Zrozumienie organizacji molekularnej w cienkich warstwach umożliwia wykorzystanie potencjału aplikacyjnego barwników z wybranych grup, dlatego w rozprawie doktorskiej wykonano badania i porównano ich wyniki zarówno w roztworach, jak i w cienkich warstwach wytworzonych metodą Langmuira lub powlekania kropłowego. Technika Langmuira, pozwala nie tylko na kontrolowanie i dobór parametrów wytwarzania cienkich warstw, ale także na szczegółową analizę procesu kompresji barwników. Jednocześnie, sposób formowania warstw na granicy faz woda-powietrze wymusza pewną organizację barwników, co odróżnia je od warstw wytworzonych techniką powlekania kropłowego, w których ułożenie molekuł wynika z dążenia układu do lokalnego minimum energii swobodnej, podczas procesu odparowania rozpuszczalnika.

W niniejszej rozprawie doktorskiej określono wpływ procesu agregacji na właściwości spektralne wybranych barwników z grupy ftalocyjanin i diketopirolopiroli w układach objętościowych i cienkich warstwach. Zaplanowane badania i interpretacja ich wyników miały na celu włączenie się w dyskusję i pogłębienie wiedzy na temat procesów organizacji molekularnej wybranych barwników w układach o różnej złożoności, tworzenia określonego typu agregatów i ich wpływu na właściwości optoelektroniczne, co może mieć istotne znaczenie dla ich potencjalnych możliwości aplikacyjnych.

Przeprowadzona analiza wyników badań wybranych ftalocyjanin i diketopirolopiroli w układach o różnym stopniu złożoności, uwzględniała sposób ich wytwarzania oraz różnice w strukturze molekularnej barwników. Określono właściwości agregacyjne badanych

układów modyfikowane w wyniku oddziaływań wzajemnych barwników i/lub z subfazą czy podłożem stałym. Umożliwiło to pozyskanie cennych informacji o przebiegu procesu agregacji i tworzeniu, w ustalonych warunkach, preferowanych form agregacyjnych barwników oraz sprawdzenie możliwości stosowania różnych podejść teoretycznych opisujących agregaty molekularne. Uzyskane wyniki potwierdzają, że odpowiedni wybór barwników spośród Pc i DPP (modyfikacje ich struktury chemicznej) oraz metody wytwarzania warstw, mają wpływ na sposób organizacji czy typ tworzonych agregatów molekularnych o pożądanych właściwościach, co otwiera szerokie możliwości w zakresie projektowania i uzyskiwania aktywnych materiałów dwuwymiarowych dla zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych czy sensorach.

Rozdział 2

Forma rozprawy doktorskiej

Rozprawa doktorska pt. „Właściwości agregacyjne wybranych pochodnych ftalocyjanin i diketopirolopiroli w układach objętościowych i cienkich warstwach” stanowi zbiór czterech prac naukowych powiązanych tematycznie. Prace zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids*, znajdującym się na liście *Journal Citation Reports*.

- AS1** A. Stachowiak, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel*,
Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations,
Journal of Molecular Liquids, **341** (2021) 116800 (1–8) [IF 6,633; 100 pkt; Q1]**
- AS2** A. Biadasz*, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak,
B. Barszcz, H.Y Jeong, T-D. Kim,
The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer,
Journal of Molecular Liquids, **285** (2019) 598–606 [IF 5,065; 100 pkt; Q1]**
- AS3** A. Stachowiak*, K. Kędzierski*, K. Rytel, A. Dudkowiak,
Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study,
Journal of Molecular Liquids, **391** (2023) 123236 (1–11) [IF 5,300; 100 pkt; Q1]**
- AS4** A. Stachowiak*, K. Kędzierski*, K. Rytel, A. Dudkowiak,
Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II – Spectroscopic study,
Journal of Molecular Liquids, **409** (2024) 125422 (1–9) [IF 5,300; 100 pkt; Q1]**

* autor korespondencyjny

** dane dotyczą roku publikacji

Wkład autorki rozprawy doktorskiej w przygotowanie prac [AS1], [AS3] i [AS4] polegał na przygotowaniu koncepcji i zaplanowaniu oraz przeprowadzeniu znaczącej części badań, a także analizie i opracowaniu wyników, przygotowaniu manuskryptu i jego korekcie po recenzjach. W szczególności autorka wykonała następujące badania w pracy:

- AS1** pomiary absorpcji w zakresie UV-Vis (ang. *UltraViolet-Visible*) (w roztworze, w warstwach Langmuira na granicy fazy woda-powietrze i cienkich warstwach powlekanych kropłowo), badania elektrochemiczne metodą woltamperometrii cyklicznej (CV, ang. *Cyclic Voltammetry*), obliczenia kwantowo-mechaniczne stosując teorię funkcyjności gęstości (DFT, ang. *Density Functional Theory*), teorię zaburzeń Møllera-Plesseta drugiego rzędu (MP2, ang. *Second-order Møller-Plesset Perturbation Theory*) oraz czasowo-rozdzielczą teorię funkcyjności gęstości (TD-DFT, ang. *Time-Dependent Density Functional Theory*);
- AS3** obliczenia kwantowo-mechaniczne stosując teorię DFT, wytworzenie warstw techniką Langmuira, rejestrację zmian: napięcia powierzchniowego (Π), potencjału powierzchniowego (V), krzywych relaksacji (A/A_0); opracowanie parametrów wytwarzania warstw Langmuira i Langmuira-Schaefera (LS); obrazowanie warstw Langmuira z użyciem mikroskopii kąta Brewstera (BAM, ang. *Brewster Angle Microscopy*) oraz warstw LS metodą mikroskopii konfokalnej;
- AS4** obliczenia kwantowo-mechaniczne stosując TD-DFT, pomiary absorpcji w zakresie UV-Vis (w roztworze, w warstwach Langmuira na granicy fazy woda-powietrze, cienkich warstwach LS i powlekanych kropłowo).

W pracy [AS2], wkład autorki rozprawy doktorskiej polegał na wykonaniu pomiarów absorpcji barwników w formie warstw Langmuira na granicy faz woda-powietrze, opracowaniu i analizie uzyskanych wyników oraz współredakcji manuskryptu.

Oświadczenia współautorów prac naukowych [AS1–AS4] opisujące szczegółowo ich udział zostały załączone do rozprawy.

Rozdział 3

Badane materiały oraz zastosowane techniki pomiarowe

W rozprawie doktorskiej do badań wykorzystano komercyjne dostępne barwniki z grupy Pc i DPP oraz dwie pochodne DPP (DPP1 i DPP3), zsyntetyzowane na Wydziale Materiałów Zaawansowanych Uniwersytetu Hannam w Daejeon (Korea Południowa), otrzymane dzięki uprzejmości prof. Tae-Dong Kima. Z wyjątkiem MgPc, który został zakupiony w firmie Fluka, pozostałe barwniki DPP i Pc pochodziły z oferty firmy Sigma-Aldrich. Do badań wykorzystano także ciekły kryształ 8CB (4-oktylo-4'-cyjanobifenyl), który zakupiono w Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

Barwniki badano w układach objętościowych (rozpuszczalnikach organicznych) takich jak chloroform, dichlorometan (wszystkie Pc, DPP1, DPP3, DPPO i DPPEH) czy toluen (w przypadku DPPO i DPPEH). Badania wykonano także dla barwników w warstwach Langmuira, Langmuira-Schaefera (DPPO i DPPEH) i Langmuira-Blodgett (DPP1 i DPP3) oraz warstwach powlekanych kropłowo (Pc, DPPO i DPPEH).

W ramach rozprawy doktorskiej, następujące badania zostały wykonane w Zakładzie Fizyki Molekularnej, Instytucie Fizyki na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej:

- obliczenia kwantowo-mechaniczne (Gaussian 09) z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości, czasowo-rozdzielczej teorii funkcjonału gęstości oraz teorii perturbacyjnej Møllera-Plesseta drugiego rzędu;
- pomiary z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej (Varian Cary 4000) w zakresie widzialnym i ultrafioletu dla barwników w układach objętościowych, w formie cienkich warstw, na granicy faz woda-powietrze (Ocean Optics QE65000) oraz spektroskopii emisyjnej (Hitachi F-4500) w przypadku barwników w rozpuszczalnikach organicznych;
- formowanie warstw techniką Langmuira (2000 KSV Instruments Ltd), rejestracja izoterm (zmian napięcia powierzchniowego (Π) vs. powierzchnia (A)), krzywych relaksacji (A/A_0), potencjału powierzchniowego (V ; KSV NIMA SPOT);
- obrazowanie warstw Langmuira za pomocą mikroskopii kąta Brewstera (BAM, ang. *Brewster Angle Microscopy*; KSV NIMA MicroBAM);

- wytworzenie warstw na podłożu stałym techniką Langmuira-Schaefera (LS) i Langmuira-Blodgett (LB) oraz metodą powlekania kroplowego;
- obrazowanie fluorescencji warstw na podłożu stałym przy użyciu mikroskopu konfokalnego (Zeiss LSM 710).

Badania elektrochemiczne metodą woltamperometrii cyklicznej (Eco Chemie Autolab PGSTAT 20) wykonano w trakcie stażu naukowego w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej. Obrazy warstw DPP1 i DPP3, przedstawione w pracy [AS2], zostały wykonane z użyciem mikroskopii sił atomowych (AFM, ang. *Atomic Force Microscope*; Nanosurf Flex) w Katedrze Fizyki Molekularnej na Wydziale Chemii Politechniki Łódzkiej.

Rozdział 4

Wyniki badań i ich interpretacja

4.1 Właściwości agregacyjne wybranych ftalocyjanin w układach o różnym stopniu złożoności

[AS1] A. Stachowiak, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel, *Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations*, *Journal of Molecular Liquids*, 341 (2021) 116800 (1–8).

Agregacja molekularna barwników z grupy ftalocyjanin (Pc) od dekad jest przedmiotem zainteresowania naukowców (Rysunek 1.1). Intensywnie prowadzone badania mają na celu poznanie procesu tworzenia struktur molekularnych i scharakteryzowanie różnych form agregacyjnych barwników, które mogą odgrywać istotną rolę w potencjalnych zastosowaniach z zakresu fotoniki, elektroniki organicznej czy fotomedycyny [1–5, 13, 14, 16–18, 26]. Możliwości formowania struktur agregacyjnych ftalocyjanin badano w różnych układach, w tym rozpuszczalnikach organicznych [45], warstwach na granicy faz woda-powietrze (warstwach Langmuira) [59] oraz na podłożu stałym (warstwy Langmuira-Blodgett, Langmuira-Schaeffera, naparowane lub powlekane kroplowo) [59–64]. Na podstawie tych wyników wnioskowano, że struktura agregatów może wpływać nie tylko na właściwości spektralne i elektryczne, ale również na wartość przerwy energetycznej barwników. Dotychczas jednak przeprowadzone badania dotyczące wpływu agregacji ftalocyjanin na wartości przerw energetycznych zazwyczaj ograniczały się do badań teoretycznych [65] lub obliczeń kwantowo-mechanicznych [66].

W pracy [AS1], przedstawiono wyniki badań spektroskopowych i elektrochemicznych oraz obliczeń i symulacji kwantowo mechanicznych wybranych barwników ftalocyjaninowych [AS1, Fig. 1]. Na ich podstawie wyznaczono wartości przerw energetycznych Pc w rozpuszczalnikach organicznych, warstwach wytworzonych techniką Langmuira i metodą powlekania kroplowego. Dodatkowo, w ramach rozprawy doktorskiej, dla badanych ftalocyjanin przeanalizowano wpływ podstawników peryferyjnych oraz skoordynowanego w centrum makrocyklu jonu lub grupy atomów na ich właściwości agregacyjne w ww. układach.

Porównanie widm absorpcji UV-Vis dla molekuł izolowanych (otrzymanych na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych (TD-DFT)) i zarejestrowanych w chloroformie [AS1, Fig. 2, kolumna 1 i 3] potwierdziło, że badane ftalocyjaniny wykazują jedno dominujące pasmo w obszarze długofalowym (pasmo Q), które zgodnie z literaturą [45, 67],

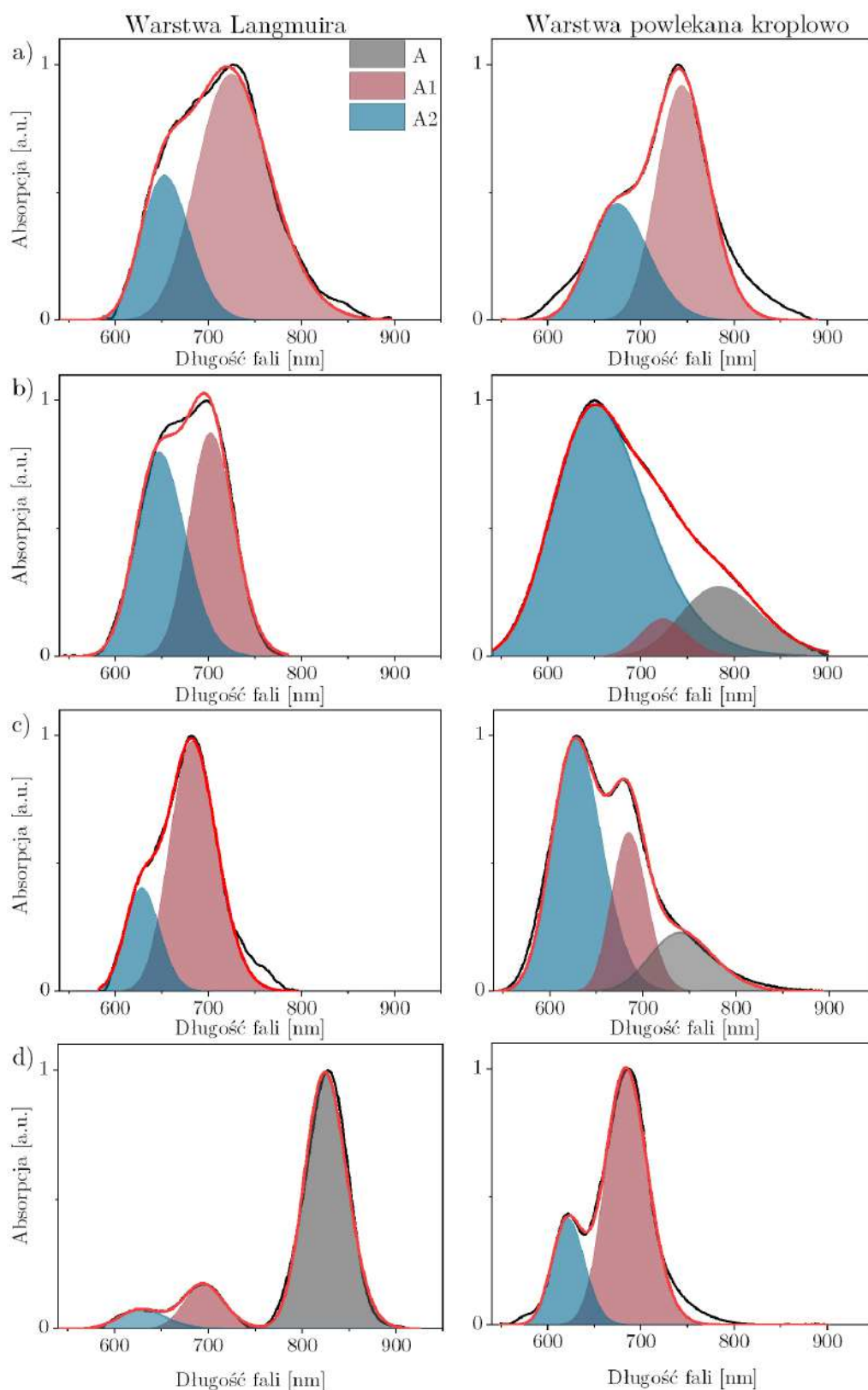
Tabela 4.1.1: Położenia maksimów ($\lambda_{\max}$) pasm w długofalowym obszarze widm absorpcji barwników, obliczonych metodą TD-DFT (PCM) lub zarejestrowanych w roztworze, warstwach Langmuira i powlekanych kropłowo, oraz przesunięcia maksimów ($\Delta\lambda$) obliczone dla widm eksperymentalnych według wzoru $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{warstwa}) - \lambda_{\max}(\text{roztwór})$, na podstawie [AS1, Table 1].

Barwnik	TD-DFT	Roztwór	Warstwa		Warstwa	
	(chloroform)	(chloroform)	Langmuira		powlekana kropłowo	
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta\lambda$ [nm]
AlClPc	683	735	724	-11	740	5
ZnPc_1	627	691	697	6	649	-42
ZnPc_2	624	678	683	5	630	-48
MgPc	624	674	825	151	686	12

przypisano przejściu $\pi-\pi^*$. Obserwowane w widmach absorpcji ftalocyjanin w roztworze, znacznie mniej intensywne pasma, po stronie krótkofalowej stanowią pasma wibronowe związane z pasmem Q [68]. Ponadto, liniowa zmiana absorbancji oraz kształt widma [AS1, Fig. 2, kolumna 1] pokazały, że w chloroformie, w zakresie stężeń od $1,6 \cdot 10^{-6}$ M do $5 \cdot 10^{-6}$ M, badane barwniki nie agregują i występują w formie monomerycznej.

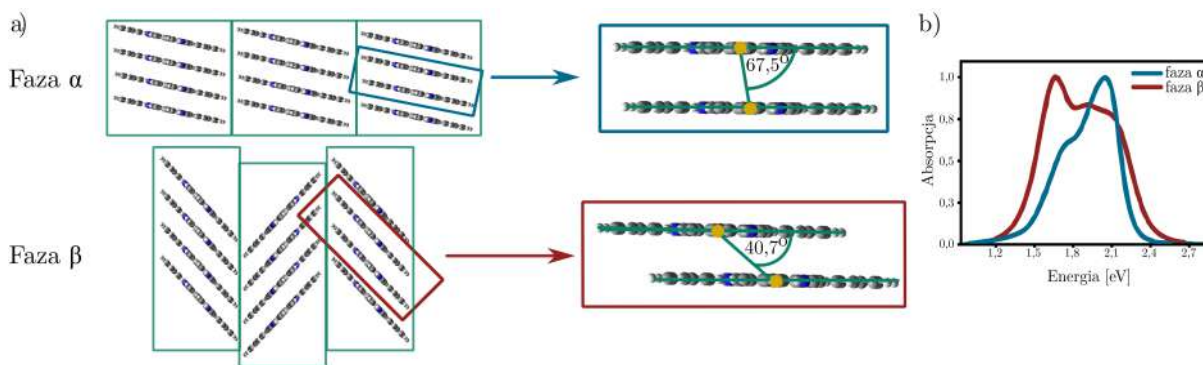
Analiza położenia maksimów pasm absorpcji badanych Pc (Tabela 4.1.1), wyznaczonych na podstawie widm [AS1, Fig. 2], pozwoliła na określenie typów agregatów obecnych tworzonego w badanych układach. Zgodnie z teorią Kashy [47–49], rodzaj agregatu molekularnego można określić na podstawie różnicy położenia głównych maksimów absorpcji formy monomerycznej i zagregowanej, zlokalizowanych w obszarze długofalowym. Jeśli maksimum absorpcji formy zagregowanej jest przesunięte batochromowo ($\Delta\lambda > 0$, gdzie $\Delta\lambda = \lambda_{\max}(\text{warstwa}) - \lambda_{\max}(\text{roztwór})$) możemy wnioskować o agregatach typu J, natomiast gdy pasmo ulega przesunięciu hipsochromowemu ($\Delta\lambda < 0$), sugeruje to agregację typu H. Biorąc pod uwagę wyniki zebrane w Tabeli 4.1.1 Pc w warstwach na granicy faz woda-powietrze, niezależnie od podstawników peryferyjnych i jonu metalu (Zn lub Mg), formują agregaty typu J. Wyjątek stanowi AlClPc, dla której w warstwach Langmuira zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie pasma absorpcji, w odniesieniu do roztworu, wskazujące na powstanie agregatów typu H. W przypadku warstw powlekanych kropłowo zarówno AlClPc, jak i MgPc tworzą agregaty typu J, podczas gdy badane pochodne cynkowe, niezależnie od rodzaju podstawnika, wykazują tendencję do formowania agregatów typu H.

Poszerzenie długofalowego pasma absorpcji, obserwowane dla cienkich warstw Pc [AS1, Fig. 2, kolumna 2], może sugerować występowanie różnych form agregacyjnych, dlatego poddano je szczegółowej analizie. Obliczona druga pochodna i rozkład na składowe Gaussa (Rysunek 4.1.1) pokazały, że pasma absorpcji w tym zakresie złożone są z dwóch lub trzech składowych.



Rysunek 4.1.1: Znormalizowane, eksperymentalne pasma absorpcji w obszarze długofalowym (czarna linia) rozłożone na składowe Gaussa i ich suma (czerwona linia) odpowiednio dla barwników: AlClPc (a), ZnPc₁ (b), ZnPc₂ (c) i MgPc (d).

Obecność dwóch składowych w paśmie absorpcji może sugerować, zgodnie z teorią Kashy [47–49], istnienie formy agregacyjnej „skośnej” lub typu X (Rysunek 1.4), w której kierunki dipolowych momentów przejść molekul tworzą kąt (γ) większy niż 0° (Rozdział 1). W literaturze [69, 70], opisując organizację molekularną miedziowych Pc w warstwach Langmuira-Blodgett zaproponowano, że ich pochodne tert-butyłowa i cumylfenoksowa tworzą agregaty typu H, a pochodna oktyksylowa – agregaty „skośne”. Inną interpretację, wykorzystującą teorię Kashy, zaproponowano w pracy [71] na podstawie analizy widm absorpcji niepodstawionej ZnPc w cienkich warstwach, wytworzonych techniką Langmuira-Blodgett. W tym przypadku, trzy składowe w długofalowym paśmie absorpcji ZnPc przypisano współistnieniu agregatów typu J, H oraz formie monomerycznej. Jednakże w pracach Fenga i in. [72, 73] można znaleźć krytyczne opinie na temat tej interpretacji i proponowanego polimorfizmu. Biorąc pod uwagę wyniki obliczeń uzyskanych metodami chemii kwantowej, dla niepodstawionej ZnPc zasugerowano, że złożoność widm absorpcji w zakresie pasma Q może wynikać z mieszania się stanów ekscytonowych Frenkla, stanów z przeniesieniem ładunku (CT) lub oddziaływań elektron-fonon [68, 72, 73]. Pokazano również, że ftalocyjaniny w warstwach Langmuira-Blodgett [71, 74] oraz w warstwach naporowanych termicznie [63] mogą tworzyć fazy α i β , znane ze struktur krystalicznych Pc. Fazy te różnią się wzajemnym ułożeniem molekul w agregatach. Na Rysunku 4.1.2a przedstawiono ułożenie molekul w fazie α i β zaproponowane dla ZnPc i opisane w pracach [72, 73], gdzie odpowiednio dla fazy α kąt θ (zdefiniowany w Rozdziale 1) wynosi $67,5^\circ$ (agregat typu H), a dla fazy β – $40,7^\circ$ (agregat typu J). Jednocześnie pokazano, że w przypadku ułożenia molekul w fazie α , w paśmie długofalowym widma absorpcji (Rysunek 4.1.2), dominujące jest maksimum absorpcji o wyższej energii, podczas gdy dla molekul w fazie β – o niższej energii [72, 73].



Rysunek 4.1.2: Ułożenie molekul w agregatach (a) i pasma absorpcji (b) ZnPc w fazie α lub β (na podstawie [72, 73]), przy czym powiększone fragmenty przedstawiają agregaty typu H i typu J, odpowiednio dla fazy α i β , z zaznaczonymi kątami α lub θ ; kolorem zielonym zaznaczono struktury prętopodobne.

Organizacja molekularna ftalocyjanin na granicy faz woda-powietrze (warstwa Langmuira) zależy zarówno od podstawników peryferyjnych, jak i od jonów (lub grupy atomów) skoordynowanych w centrum makrocyklu [45, 59]. Jednocześnie, warto zauważyć, że w przypadku oddziaływania ze środowiskiem wodnym, sztywna i hydrofobowa struktura makrocyklu ftalocyjanin może wymuszać organizację molekularną determinującą tworzenie agregatów określonego typu. W przypadku ftalocyjanin bez podstawników peryfe-

ryjnych, ich właściwości hydrofobowe oraz wysoka symetria powoduje, że barwniki nie wykazują preferencji orientacyjnej, dlatego na subfazie często obserwuje się spontaniczne formowanie struktur wielowarstwowych zamiast monowarstw [59]. Wpływ podstawników peryferyjnych na agregację ftalocyjanin w warstwach Langmuira-Blodgett był szeroko badany [60, 61, 75] i zależy zarówno od polarności podstawników oraz symetrycznego ich przyłączenia do hydrofobowego makrocyklu. Dodatkowo, podczas analizy ułożenia molekuł ftalocyjanin w warstwach Langmuira należy również uwzględnić rolę centralnego jonu metalu lub grupy atomów. Liczba koordynacyjna jonu metalu determinuje możliwość tworzenia wiązań z molekułami wody, co może prowadzić do „zakotwiczenia” Pc na powierzchni subfazy. Zasadniczo, Pc w warstwach na granicy faz woda-powietrze mogą przyjmować dwa skrajne ułożenia makrocyklu względem subfazy, tj. „równoległe” lub „na krawędzi”, w których powierzchnie molekuł są zorientowane odpowiednio horyzontalnie lub wertykalnie względem granicy faz. W pierwszym przypadku formowane są zazwyczaj agregaty typu J, natomiast w drugim faworyzowane jest tworzenie agregatów typu H [59].

Do makrocyklów badanych ftalocyjanin (z wyjątkiem MgPc) [AS1] były przyłączone symetrycznie podstawniki peryferyjne, różniące się polarnością. Niepolarne grupy tert-butyłowe ZnPc_2 charakteryzowały się silniejszymi właściwościami hydrofobowymi niż polarne grupy fenylotio (moment dipolowy 1,49 D), obecne w strukturach barwników AlClPc i ZnPc_1. Spośród skoordynowanych jonów lub grupy atomów największy potencjał do oddziaływania z wodą wykazywały jon magnezu oraz grupa chlorowo-glinowa [76], co oznacza, że molekuły AlClPc i MgPc mogą potencjalnie przyjmować horyzontalne ułożenie na granicy faz woda-powietrze. Natomiast, jon cynku skoordynowany w centrum makrocyklu badanych ftalocyjanin nie tworzy ligandów z wodą, co powinno faworyzować ułożenie molekuł ZnPc „na krawędzi”. Analizując krzywe kompresji warstw Langmuira [AS1, Fig. S3-6], można zaobserwować, że powierzchnia, przy której izotermy rozpoczynają narastanie jest dużo mniejsza niż powierzchnia pojedynczej molekuły (na przykład powierzchnia makrocyklu Pc wynosi $119 \text{ \AA}^2$, a ZnPc_2 – $231 \text{ \AA}^2$ [77]). Powierzchnie dla których obserwowano początek wzrostu izotermy wynoszą, odpowiednio, około $80 \text{ \AA}^2$ /molekułę dla AlClPc, $50 \text{ \AA}^2$ /molekułę dla ZnPc_1, $90 \text{ \AA}^2$ /molekułę dla ZnPc_2 i $30 \text{ \AA}^2$ /molekułę dla MgPc. Oznacza to, że badane ftalocyjaniny od początku sprężania tworzą warstwy, w których molekuły ustawione są pod pewnym kątem do granicy faz woda-powietrze. Wniosek ten jest zgodny z wynikami badań metodami dyfrakcji oraz rozpraszania promieniowania rentgenowskiego które pokazały, że zarówno AlClPc [78] i ZnPc_2 [77] podczas kompresji na granicy faz woda-powietrze formują równoległe, prętopodobne struktury przypominające te obserwowane dla ZnPc (Rysunek 4.1.2a).

Analizując widma absorpcji AlClPc (Rysunek 4.1.1a) można zauważyć, że zarówno w warstwie Langmuira, jak i powlekanej kropłowo, dominuje składowa pasma o niższej energii (A1). Zgodnie z wynikami badań Fanga i in. [73], świadczy to o ułożeniu molekuł w fazie β , niezależnie od metody wytwarzania warstwy. Natomiast, na podstawie położenia składowej A1 (Tabela 4.1.2) względem maksimum absorpcji pasma Q formy monomerycznej AlClPc (w chloroformie) można wywnioskować, podobnie jak wcześniej wprost z analizy położenia pasma (Tabela 4.1.1), że w warstwie Langmuira występują agregaty typu H (przesunięcie hipsochromowe – 10 nm), a w warstwie powlekanej kropłowo, odpowiednio agregaty typu J (przesunięcie batochromowe – 8 nm). Zastosowanie do analizy różnych podejść, dało dość niespodziewany wynik w przypadku AlClPc w warstwach Langmuira, biorąc pod uwagę dane literaturowe [68, 72] wskazujące, że ułożenie molekuł

Tabela 4.1.2: Położenia maksimów, szerokości połówkowe i intensywności integralne składowych Gaussa długofalowego pasma absorpcji Pc w warstwach.

Barwnik	Warstwa Langmuira			Warstwa powlekana kropłowo		
	A2	A1	A	A2	A1	A
Położenie pasma [nm]						
AlClPc	652	725		672	743	
ZnPc_1	647	702		651	723	783
ZnPc_2	628	683		628	684	740
MgPc	628	694	824	620	684	
Szerokość połówkowa [cm^{-1}]						
AlClPc	1441	1774		1540	1236	
ZnPc_1	1485	1153		2736	1119	1643
ZnPc_2	1117	1268		958	1576	1444
MgPc	1449	1036	776	1089	1134	
Intensywność integralna [cm^{-1}]						
AlClPc	2484	5202		2791	4646	
ZnPc_1	4380	3710		6581	403	1097
ZnPc_2	1774	4847		4831	1847	1032
MgPc	831	1347	5831	2202	5533	

w fazie β faworyzuje tworzenie agregatów typu J. Porównując widma absorpcji badanych barwników w warstwach Langmuira, zauważono, że w przypadku AlClPc szerokość połówkowa składowej A1 (z maksimum przy 725 nm) jest większa niż analogiczne składowe w widmach pozostałych barwników (Tabela 4.1.2). Poszerzenie składowej pasma absorpcji może wynikać z niejednorodnego ułożenia (braku preferencji orientacyjnej) molekuł Pc w warstwie lub relatywnie małej odległości (mniejszej niż 5 Å) między barwnikami [68]. O’Flaherty i in. [78] określili, że dla ftalocyjaniny chlorowo-glinowej (podstawionej grupą fenylotio) odległość między molekułami, wewnątrz prętopodobnej struktury w warstwie na granicy faz woda-powietrze, wynosi 3,58 Å, a makrocykle Pc ustawione są krawędzią do powierzchni subfazy. Na podstawie obliczeń kwantowo-mechanicznych wykazano [79], że ftalocyjanina chlorowo-glinowa bez podstawników peryferyjnych w wyniku oddziaływania z wodą tworzy dimery o konfiguracji, w której płaskie powierzchnie makrocykli są skierowane ku sobie (ułożenie „plecami do pleców”), podczas gdy Cl z grupy atomów AlCl [**AS1**, **Fig. S1**] znajduje się po zewnętrznej stronie struktury dimeru. Na tej podstawie oraz uzyskanych wyników możemy wnioskować, że prawdopodobnie warstwy Langmuira tworzone są ze ściśle upakowanych dimerów AlClPc, będących dominującą formą agregacyjną, dla których wartość kąta θ jest wyższa niż 54,7° (dla $\gamma = 0^\circ$) i prawdopodobnie niższa niż kąt

67,5°, wyznaczony dla ZnPc w fazie α i agregatu typu H (Rysunek 4.1.2a). Wydaje się, że „wystający” poza powierzchnię makrocyklu Cl z grupy atomów AlCl [AS1, Fig. S1] i oddziaływanie z wodą determinują ułożenie dimerów barwnika w warstwie (agregat typu H), podczas gdy polarne podstawniki peryferyjne, grupy fenylotio, mogą wpływać na wzajemne ułożenie molekuł w dimerze (faza β). Warto też zauważyć, że maksimum absorpcji składowej 652 nm (A2) występuje w zakresie spektralnym charakterystycznym dla pasma wibronowego obserwowanego w chloroformie dla formy monomerycznej barwnika. Złożona organizacja molekuł AlClPc w warstwie Langmuira może także wskazywać, że dwie składowe absorpcji reprezentują pasma wibronowe, jednak wskazywałoby to na relatywnie słabe oddziaływania między molekułami barwnika w agregacie (dimerze). Jednocześnie przedstawione wyniki nie pozwalają wykluczyć współistnienia różnych form agregacyjnych (polimorfizmu) AlClPc w warstwach Langmuira. W warstwie AlClPc powlekanej kroplowo, szerokość połówkowa dominującej składowej A1 pasma absorpcji była mniejsza niż w warstwie Langmuira. Może to oznaczać zwiększenie odległości i zmianę wzajemnego ułożenia między molekułami barwnikami (fazy) oraz osłabienie oddziaływań między makrocyclami AlClPc w warstwie powlekanej kroplowo w stosunku do warstwy Langmuira. Wynika to prawdopodobnie z braku oddziaływania molekuł z wodą oraz kontrolowanych warunków sprężania, które w warstwach na granicy faz wymuszają ich organizację molekularną i bliskie upakowanie. W tym przypadku obliczone przesunięcia batochromowe obu składowych pasma absorpcji wynosiły 18-20 nm (w porównaniu z warstwą Langmuira) i ok. 8 nm – dla składowej A1 względem formy monomerycznej barwnika (w roztworze). Uzyskane wyniki wskazują na utworzenie agregatów typu J i ułożenie molekuł AlClPc charakterystyczne dla fazy β . Ze względu przede wszystkim na wysunięcie chloru z płaskiej powierzchni makrocyklu [AS1, Fig. S1], można założyć, że również w warstwach nanoszonych kroplowo możliwe jest tworzenie dimerów AlClPc, z makrocyclami barwnika ułożonymi „plecami do pleców”. Jednakże należałoby wtedy przyjąć, biorąc pod uwagę rodzaj agregatu (typu J) i fazę β , że wartość kąta θ powinna mieścić się w przedziale od 0° do 54,7°. Podobnie jak poprzednio, nie można też wykluczyć przypisania składowych A1 i A2 do pasm wibronowych lub do współistniejących innych form agregacyjnych tworzonych ze względu na sposób wytwarzania warstw, możliwe oddziaływania wzajemne barwników (w tym ich podstawników) i/lub ich oddziaływania z podłożem stałym.

Porównując widma ZnPc_1 i ZnPc_2 [AS1, Fig. 2, kolumna 1 i 2] w roztworze i na granicy faz woda-powietrze, zaobserwować można podobne wartości przesunięcia $\Delta\lambda$ dla długofalowego pasma absorpcji (Tabela 4.1.1). Dla barwników w warstwie Langmuira (Rysunek 4.1.1b,c), na podstawie rozkładu tego pasma otrzymano dwie składowe Gaussa, z których intensywniejszą była składowa A1 (o niższej energii). Uzyskane wyniki wskazują na formę agregacyjną powiązaną z fazą β , a batochromowe przesunięcia maksimum pasm absorpcji o ok. 5-6 nm, w obu przypadkach, sugerują tworzenie przez badane cynkowe pochodne Pc agregatów typu J w warstwach Langmuira. Różnice intensywności integralnych składowych dla ZnPc_1 i ZnPc_2, mogą być związane z rodzajem podstawników makrocyklu, w tym ich polarnością lub przestrzennym ułożeniem. Z kolei, porównując barwniki AlClPc i ZnPc_1 posiadające identyczne grupy peryferyjne, mniejsza szerokość połówkowa niskoenergetycznej składowej ZnPc_1 może wskazywać na większy stopień uporządkowania molekuł lub większe odległości pomiędzy molekułami w warstwie Langmuira. Wydaje się, że ta druga opcja jest bardziej prawdopodobna, biorąc pod uwagę szerokość odpowiedniej składowej dla ZnPc_2 w warstwie Langmuira. Grupy tert-butyłowe mo-

gą w tym przypadku tworzyć przestrzenne bariery, ograniczając zbliżenie się makrocycli i utrudniając powstawanie wyższych form agregacji barwnika. Jednakże brak oddziaływania jonów Zn z wodą może również wpływać na lepsze uporządkowanie molekuł w warstwie. Dla warstw ZnPc_1 i ZnPc_2 powlekanych kroplowo analiza wykazała, że dobre dopasowanie poszerzonych pasm absorpcji w zakresie czerwonym jest możliwe stosując trzy składowe Gaussa. Położenia dwóch z nich były zbliżone do składowych występujących w widmach barwników w warstwach Langmuira. Jednak w tym przypadku dominuje składowa wysokoenergetyczna (A2), co mimo braku (w przypadku ZnPc_1) wyraźnych dwóch maksimów (Rysunek 1.5), może wskazywać na ułożenie barwnika charakterystyczne dla fazy α . Ponadto, znaczące przesunięcie hipsochromowe względem formy monomerycznej o ponad 40 nm świadczy o tworzeniu przez barwniki agregatów typu H. Zmiana właściwości agregacyjnych w tym przypadku może być związana z dominującym wpływem oddziaływania z podłożem stałym i/lub wzajemnym barwników na formowanie struktur agregacyjnych. Trzecia składowa (A) pasma absorpcji obecna wyłącznie w warstwach powlekanych kroplowo, charakteryzuje się porównywalną szerokością połówkową i intensywnością integralną dla obu cynkowych pochodnych. Może to wskazywać na podobną genezę pojawienia się tej składowej. Występowanie tej składowej można też skorelować ze zwiększeniem złożoności układu, w porównaniu z warstwą Langmuira, stwarzającą przesłankę do ewentualnego uwzględnienia oddziaływań dalekozasięgowych [80]. Wyniki przeprowadzonej analizy wskazują, że w przypadku badanych ZnPc, zastosowane metody wytwarzania warstw prowadzą do dominacji różnych form agregacyjnych i ułożenia molekuł w agregatach. W warstwach Langmuira badanych ZnPc, niezależnie od podstawników peryferyjnych, tworzone są agregaty typu J i faza β , a w warstwach powlekanych kroplowo – typu H i faza α . Ponadto, w warstwach powlekanych kroplowo należy rozważyć także agregaty wyższego rzędu, absorbujące długofalowo, w obszarze bliskiej podczerwieni.

Widma absorpcji zarejestrowane dla warstwy Langmuira ftalocyjaniny magnezowej wyraźnie różnią się od widm pozostałych badanych barwników. Niepodstawiony makrocycl MgPc [AS1, Fig. S1] tworzy na granicy faz woda-powietrze warstwę absorbującą głównie w obszarze bliskiej podczerwieni, przy długości fali 825 nm. Obserwowane maksimum absorpcji barwnika jest znacząco przesunięte batochromowo względem pasma Q monomeru w chloroformie, sugerując formowanie agregatów typu J (Tabela 4.1.1). W pracy Endo i in. [81] opisano podobne przesunięcie batochromowe i widmo absorpcji z maksimum zlokalizowanym przy ok. 835 nm, zarejestrowane dla formy krystalicznej MgPc, zawierającej w swej strukturze molekuły wody. Obserwowane przesunięcie wyjaśniono uwzględniając sprzężenie ekscytonowe, które może zachodzić dzięki specyficznemu uporządkowaniu molekuł MgPc, wynikającemu z koordynacji jonu magnezu do molekuł wody. W pracy [81] wykazano, że w badanej strukturze jon Mg tworzy wiązania koordynacyjne z atomami tlenu dwóch molekuł wody. Można założyć, że podobna sytuacja jest możliwa dla MgPc w warstwach Langmuira. Ze względu na sprzężenie i upakowanie barwnika oraz warunki panujące na granicy faz woda-powietrze, makrocycl MgPc w warstwie może ustawić się „na krawędzi” lub „równolegle” względem interfejsu. W pierwszej konfiguracji wydaje się, że jon magnezu może tworzyć wiązanie z jedną molekułą wody (choć nie można wykluczyć wiązania z dwiema molekułami), w drugim przypadku – będzie oddziaływał tylko z jedną molekułą, a ze względu na brak podstawników może spontanicznie tworzyć wielowarstwę. W rzeczywistości prawdopodobne jest wystąpienie obu opcji i w rezultacie dla MgPc w warstwie Langmuira obserwowane są pasmo absorpcji

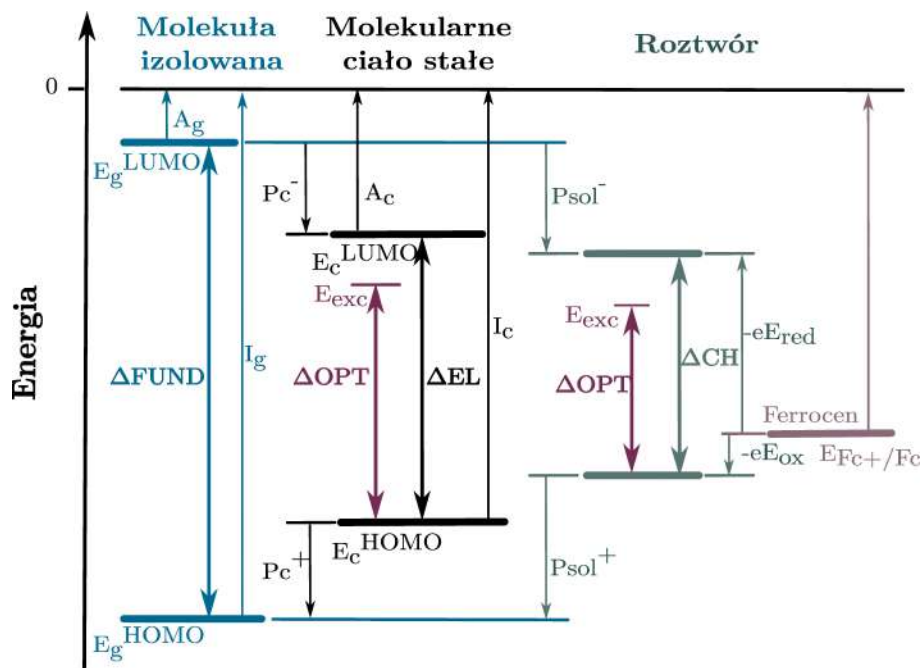
Tabela 4.1.3: Stosunki intensywności integralnych pasm absorpcji A1/A2 oraz absorbancji A_{S1}/A_{S2} (wyznaczone zgodnie z założeniami teorii Hestanda i Spano [53]).

Barwnik	Roztwór (chloroform)		Warstwa Langmuira		Warstwa powlekana kroplowo	
	A1/A2	A_{S1}/A_{S2}	A1/A2	A_{S1}/A_{S2}	A1/A2	A_{S1}/A_{S2}
AlClPc	6,95	7,10	2,09	1,69	1,66	2,01
ZnPc_1	5,34	7,17	0,85	1,09	0,06	0,15
ZnPc_2	7,89	10,67	2,73	2,38	0,38	0,63
MgPc	5,10	8,88	1,62	2,30	2,51	2,41

zlokalizowane przy długości fali ok. 825 nm (A) oraz pasmo położone w zakresie krótszych długości fali. Dodatkowe składowe A1 i A2 w obszarze drugiego pasma charakteryzują się wyraźnie mniejszą intensywnością niż dominująca składowa A (Tabela 4.1.2), podobnie jak w widmach zarejestrowanych przez Endo i in. [81]. Analiza położenia i intensywności składowych A1 i A2 (pomijając składową A ze względu na prawdopodobną semikrystaliczną strukturę), sugeruje ułożenie molekuł MgPc w warstwie Langmuira w fazie β i agregaty typu J. W warstwach MgPc powlekanych kroplowo, zarejestrowano pasmo absorpcji, którego maksima składowych Gaussa zlokalizowane są przy długości fali 684 nm (A1) i 620 nm (A2) (Rysunek 4.1.1d). Ich położenia (Tabela 4.1.2) są przesunięte hipsochromowo o ok. 8-10 nm w odniesieniu do składowych A1 i A2 w warstwie Langmuira. Podobne formy agregacyjne tworzone w obu typach warstw pozwalają przypuszczać, że zarówno oddziaływanie z molekułami wody lub z podłożem stałym nie ma istotnego wpływu na ich strukturę, a dominującym jest oddziaływanie wzajemne barwników. Przesunięcie długofalowej składowej absorpcji (A1) względem pasma monomeru oraz stosunek intensywności obu składowych w warstwie powlekanej kroplowo wskazują, że podobnie jak w warstwie Langmuira molekuły MgPc tworzą agregaty typu J i są ułożone w fazie β . Na podstawie analizy odpowiednich składowych absorpcji A1 i A2 dla MgPc w badanych warstwach, niezależnie od metody ich przygotowania, można stwierdzić, że molekuły barwnika tworzą podobną strukturę agregacyjną typu J i fazę β , przy czym w warstwach Langmuira dodatkowo, ze względu na oddziaływanie z wodą, zaobserwować można prawdopodobnie semikrystaliczną strukturę MgPc.

Przedstawiona powyżej interpretacja wyników, szczególnie niejednoznaczna w przypadku AlClPc (agregat typu H i faza β w warstwie Langmuira), przesądziła o przeprowadzeniu dodatkowej analizy widm eksperymentalnych wszystkich badanych barwników, biorąc pod uwagę rozszerzoną teorię agregatów molekularnych Hestanda i Spano [53]. W tym celu obliczono zarówno stosunki intensywności integralnych oraz absorbancji w maksimum dla składowych A1 i A2 (Tabela 4.1.3). Okazało się, że zgodnie z interpretacją proponowaną w pracy [53], niezależnie od wybranego parametru (absorbancja czy intensywność integralna) wyniki obliczeń sugerują tworzenie się agregatów typu H dla wszystkich Pc, w każdym z badanych układów. Wydaje się to jednak mało prawdopodobne i oznacza, że teoria Hestanda i Spano [53], choć w pewnym sensie rozszerza podejście Kashy, nie w pełni znajduje zastosowanie do identyfikacji form agregacyjnych tworzonych

w wyniku specyficznych oddziaływań badanych barwników ftalocyjaninowych w układach o różnym stopniu złożoności.

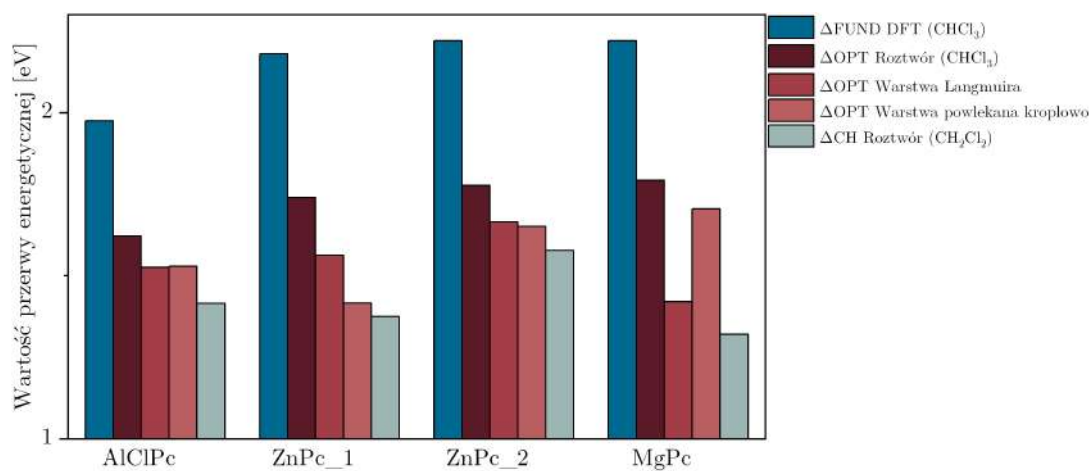


Rysunek 4.1.3: Schemat poziomów energetycznych dla molekuli w różnych układach, gdzie $E_{g/c/sol}$ oznacza energię poziomu molekuli względem poziomu w próżni, $A_{g/c}$ – powinowactwo elektronowe, $I_{g/c}$ – potencjał jonizacji, a $P_{c/sol}$ – energię polaryzacji (c) i solwatacji (sol). Indeksy dolne odpowiednio oznaczają wielkości zdefiniowane dla molekuli izolowanej (g), w ciele stałym (c) oraz w roztworze (sol), a $E_{red/ox}$ – potencjał elektrochemiczny redukcji (red) i utlenienia (ox), $E_{Fc+/Fc}$ – energię układu referencyjnego (ferrocenu), $\Delta FUND$, $\Delta OPT(c/sol)$, ΔEL i ΔCH odpowiadają kolejno przerwie energetycznej fundamentalnej (nie wymienionej w pracy [82]), optycznej, transportowej (elektrycznej) i elektrochemicznej.

Ze względu na możliwość zastosowania barwników ftalocyjaninowych w formie aktywnych warstw w urządzeniach optoelektronicznych porównano i sprawdzono, jak zmieniała się wartość przerw energetycznych Pc w badanych układach. W kontekście aplikacyjnym, określenie właściwości optoelektronicznych barwników organicznych, rozróżnienie i wyznaczenie różnych typów przerw energetycznych jest istotne, ponieważ każda z nich związana jest z innym zjawiskiem fizycznym i jest wyznaczana w odmiennych warunkach środowiskowych.

W pracy [AS1] szczegółowo omówiono wyniki badań dotyczące wpływu struktury molekularnej Pc na wartości przerw energetycznych. Przyjęta terminologia, przedstawiona na 4.1.3, jest zgodna z zaproponowaną w literaturze [82]. Na podstawie wyników uzyskanych metodą voltamperometrii cyklicznej wyznaczono wartość elektrochemicznej przerwy energetycznej (ΔCH), z widm absorpcji odczytano optyczną przerwę energetyczną (ΔOPT), a fundamentalną przerwę energetyczną ($\Delta FUND$) obliczono metodą DFT. Wartości ΔOPT wyznaczono dla barwników w chloroformie ($CHCl_3$), w warstwach Langmuira i warstwach na szkle, naniesionych metodą powlekania kropłowego.

Analiza wartości przerw energetycznych pokazuje, że najwyższe wartości uzyskano dla układów izolowanych ($\Delta FUND$), natomiast najniższe dla ΔCH (Rysunek 4.1.3 i w pracy [AS1, Fig. 6]), co odnotowano również w innych badaniach [59]. Ogólny trend polegający na zmniejszaniu się wartości przerw energetycznych, uzyskiwanych kolejno z obliczeń kwantowo-mechanicznych, spektroskopii absorpcyjnej oraz badań elektrochemicznych, jest często obserwowany w układach organicznych. Zależność ta wynika z uwzględniania różnych parametrów czy z zastosowania uproszczonych modeli teoretycznych [83] oraz fizycznego znaczenia każdej z tych przerw energetycznych. $\Delta FUND$ wyznaczana jest biorąc pod uwagę bezwzględną różnicę energii pomiędzy poziomami HOMO (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) dla molekuly izolowanej, przez co jej wartość nie jest zaburzona żadnymi dodatkowymi zjawiskami i zazwyczaj zależy od doboru odpowiedniego modelu obliczeniowego. ΔOPT określa zakres wzbudzeń optycznych, energię fotonu pochłoniętego przez badany układ, która odpowiada przerwie fundamentalnej pomniejszonej o energię wiązania ekscytonu. Natomiast, ΔCH obliczona na podstawie różnicy pomiędzy energią utleniania, a energią redukcji badanego materiału, pozwala oszacować położenie poziomów HOMO i LUMO względem poziomu próżni. W przypadku przerwy elektrochemicznej trudność w interpretacji wynika ze złożoności układu, ponieważ procesy elektrochemiczne zachodzą głównie w obrębie dwuwarstwy materiału osadzonego na elektrodzie. Niemniej jednak badania elektrochemiczne umożliwiają analizę właściwości badanego materiału w warunkach najbardziej zbliżonych do tych panujących w rzeczywistych urządzeniach. Oszacowanie wartości wszystkich trzech rodzajów przerw energetycznych umożliwia kompleksową analizę struktury elektronowej badanych układów oraz stanowi podstawę do świadomego projektowania materiałów do zastosowań technologicznych.



Rysunek 4.1.4: Porównanie wartości przerw energetycznych (ΔCH , ΔOPT , $\Delta FUND$) badanych ftalocyjanin.

Z porównania wartości przerw energetycznych dla badanych Pc, przedstawionych na Rysunek 4.1.4 i w pracy [AS1, Fig. 6] wynika, że uwzględnienie rozpuszczalnika (dichlometanu lub chloroform) w obliczeniach DFT wpłynęło na obniżenie energii poziomów HOMO i LUMO w odniesieniu do molekuly izolowanej, natomiast nie zmieniło istotnie wartości $\Delta FUND$ [AS1, Fig. 5]. Podobny trend został zaobserwowany przez Gajdę i in. [84] dla niepodstawionej ZnPc.

Dla ZnPc_1 i ZnPc_2 wartość optycznej przerwy energetycznej malała wraz ze wzrostem stopnia złożoności układu (zaczynając od roztworu, przez warstwę Langmuira i kończąc na warstwie powlekanej kropłowo). Trend ten jest zaburzony dla MgPc i AlClPc, prawdopodobnie za względu na specyficzne oddziaływania skoordynowanego jonu Mg i grupy atomów AlCl z subfazą wodną w warstwach Langmuira, prowadzące do tworzenia kompleksów barwnika z molekułami wody [79, 81, 85, 86]. Różnica w wartościach przerwy nie jest znacząca w przypadku AlClPc, w warstwie na granicy faz woda-powietrze w porównaniu z barwnikiem w roztworze (chloroformie), jednak dla ftalocyjaniny magnezowej zaobserwować można obniżenie wartości ΔOPT aż o 0,38 eV.

Uwzględniając formy agregacyjne, jakie tworzą cynkowe pochodne badanych ftalocyjanin w warstwach, można zauważyć, że wartość ΔOPT jest niższa dla ZnPc_1 (lub nieznacznie niższa dla ZnPc_2) w warstwie powlekanej kropłowo (agregaty typu H, faza α) w porównaniu z warstwą Langmuira (agregat typu J, faza β). Z kolei AlClPc, wykazuje niemal identyczne wartości optycznych przerw energetycznych niezależnie od metody wytwarzania warstw (w chloroformie – wartość ΔOPT jest nieco wyższa). Może to oznaczać, że występowanie różnych typów (H lub J) agregatów AlClPc, odpowiednio w warstwach Langmuira i powlekanej kropłowo, w niewielkim stopniu wpływa na wartość ΔOPT . Wydaje się, że istotniejszym parametrem jest ułożenie molekuł barwnika w fazie β wpływające na stabilność parametrów elektronowych AlClPc niezależnie od organizacji molekularnej (typu agregatu).

Dla każdego z badanych barwników przerwa elektrochemiczna miała najniższą wartość w porównaniu do dwóch innych obliczonych przerw energetycznych. Porównując wartości ΔCH , można zauważyć, że dla badanych pochodnych ftalocyjanin najwyższą wartość tej przerwy wyznaczono dla ZnPc_2, a najniższą – dla MgPc. Należy również podkreślić, że dla MgPc wartość ΔCH , otrzymana na podstawie badań elektrochemicznych (przeprowadzanych w rozpuszczalniku organicznym, przy zachowaniu warunków bezwodnych), jest niższa niż ΔOPT w warstwie Langmuira i znacząco niższa w stosunku do ΔOPT w warstwie powlekanej kropłowo. Jednocześnie, dla MgPc zaobserwować można największą różnicę pomiędzy wartością $\Delta FUND$ i ΔCH spośród wszystkich badanych barwników, co wskazuje na to, że MgPc jest przykładem molekuly dla której nie typ i faza agregatu, ale oddziaływania międzymolekularne (w tym zdolność do tworzenia struktur z molekułami wody) mają największy wpływ na jej przerwę energetyczną.

Podsumowując, zaprezentowane w pracy [AS1] wyniki dla wybranych ftalocyjanin, w układach o różnym stopniu złożoności oraz ich dodatkowe opracowanie, przeprowadzone w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, wykorzystujące różne podejścia opisane w literaturze [47–49, 68–73] pozwoliły na określenie ich właściwości agregacyjnych i zaproponowanie organizacji molekularnej na granicy faz woda-powietrze i na podłożu stałym. Ponadto, podjęto próbę określenia wpływu organizacji molekularnej wybranych barwników ftalocyjaninowych badanych w ww. układach na wartości ich przerw energetycznych [AS1].

Ze względu na konkurujące ze sobą oddziaływania międzymolekularne zarówno pomiędzy sąsiadującymi makrocyklami i/lub ich polarnymi podstawnikami, jak i pomiędzy centralnym jonem (lub grupami atomów) a wodą czy oddziaływaniem barwników z podłożem stałym, konieczne było przeprowadzenie kompleksowej analizy uzyskanych wyników. Na podstawie danych przedstawionych w literaturze [47–49, 68–73], zaproponowano interpretację, która w możliwie najlepszy sposób opisuje organizację molekularną badanych ftalocyjanin na granicy faz woda-powietrze, jak również w warstwach na podłożu stałym.

Analiza długofalowego pasma absorpcji badanych ftalocyjanin (przed i po rozkładzie na składowe Gaussa) stworzyła możliwość zastosowania różnych interpretacji bazujących na teorii Kashy, w celu określenia właściwości agregacyjnych wybranych barwników (w tym przypisania im odpowiedniego typu i fazy agregatu) w badanych układach. Pokazano, że dla wszystkich badanych Pc, niezależnie od jonu w centrum makrocyklu i/lub grup peryferyjnych, na granicy faz (warstwy Langmuira) obserwowano tworzenie form absorbujących długofalowo (agregaty typu J, faza β) w odniesieniu do formy monomerycznej. Wyjątek stanowiła AlClPc, dla której wnioskowano o ułożeniu molekuł w fazie β i agregatach typu H. Ponadto, wydaje się, że MgPc w warstwach Langmuira może formować semikrystaliczną strukturę, złożoną ze ściśle upakowanych molekuł barwnika, w których jon Mg jest 5- lub 6-skoordynowany i tworzy kompleksy z molekułami wody. W warstwach barwników nanoszonych metodą powlekania kroplowego wskazano na tworzenie agregatów typu J w fazie β dla AlClPc i MgPc, a w przypadku cynkowych pochodnych (ZnPc_1 i ZnPc_2) – agregatów typu H w fazie α . Sprawdzono również, że zastosowanie teorii Kashy i rozszerzonej teorii agregatów molekularnych nie pozwala na uzyskanie spójnych wyników analizy i na wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości spektralnych ftalocyjanin, będących konsekwencją procesu agregacji. Analiza wartości przerwy energetycznej ΔOPT dla badanych cynkowych pochodnych Pc wykazała, że jej wartość się zmienia w cienkich warstwach i osiąga niższe wartości dla fazy α (agregat typu H) niż dla fazy β (agregat typu J). W przypadku AlClPc, wartość ΔOPT nie zmieniała się dla obu typów warstw i ułożenia molekuł w fazie β , sugerując niewielką wrażliwość przerwy energetycznej na typ agregatów. Podczas, gdy magnezowa Pc pokazała znaczącą podatność struktury elektroновой na oddziaływania międzymolekularne determinujące wartość przerwy energetycznej barwnika w badanych warstwach.

Na podstawie przeprowadzonych badań [AS1] oraz dodatkowej analizy wyników można stwierdzić, że metody wytwarzania warstw (technika Langmuira czy powlekanie kroplowe), oddziaływanie z podłożem i/lub wodą oraz struktura molekularna barwników wpływają na właściwości optoelektroniczne Pc (w tym właściwości agregacyjne i wartości przerw energetycznych). Pozyskanie dodatkowych informacji o modyfikacjach tych właściwości jest szczególnie istotne w kontekście zastosowań badanych barwników na przykład, w organicznych ogniwach fotowoltaicznych, gdzie dobór odpowiednich materiałów, kontrola fazy krystalicznej oraz sposób formowania warstw mają kluczowe znaczenie dla wydajności urządzenia [71]. Abstrahując od zakresu spektralnego absorpcji agregatów, faza β , wykazująca znacznie korzystniejsze właściwości transportu ładunku w porównaniu z fazą α [71], stanowi szczególnie pożądany stan organizacji molekularnej barwników. Z tego względu barwniki AlClPc i MgPc, które tworzą fazy β w warstwach uzyskiwanych metodą powlekania kroplowego (techniką łatwą do skalowania) należy uznać za perspektywiczne materiały do zastosowań w organicznych urządzeniach elektronicznych. Natomiast, aby wykorzystać warstwy cynkowych pochodnych Pc (ZnPc_1 i ZnPc_2), wymagane ułożenie

molekuł w fazie β , wiązałyby się z zastosowaniem bardziej zaawansowanej i czasochłonnej metody ich formowania (techniki Langmuira).

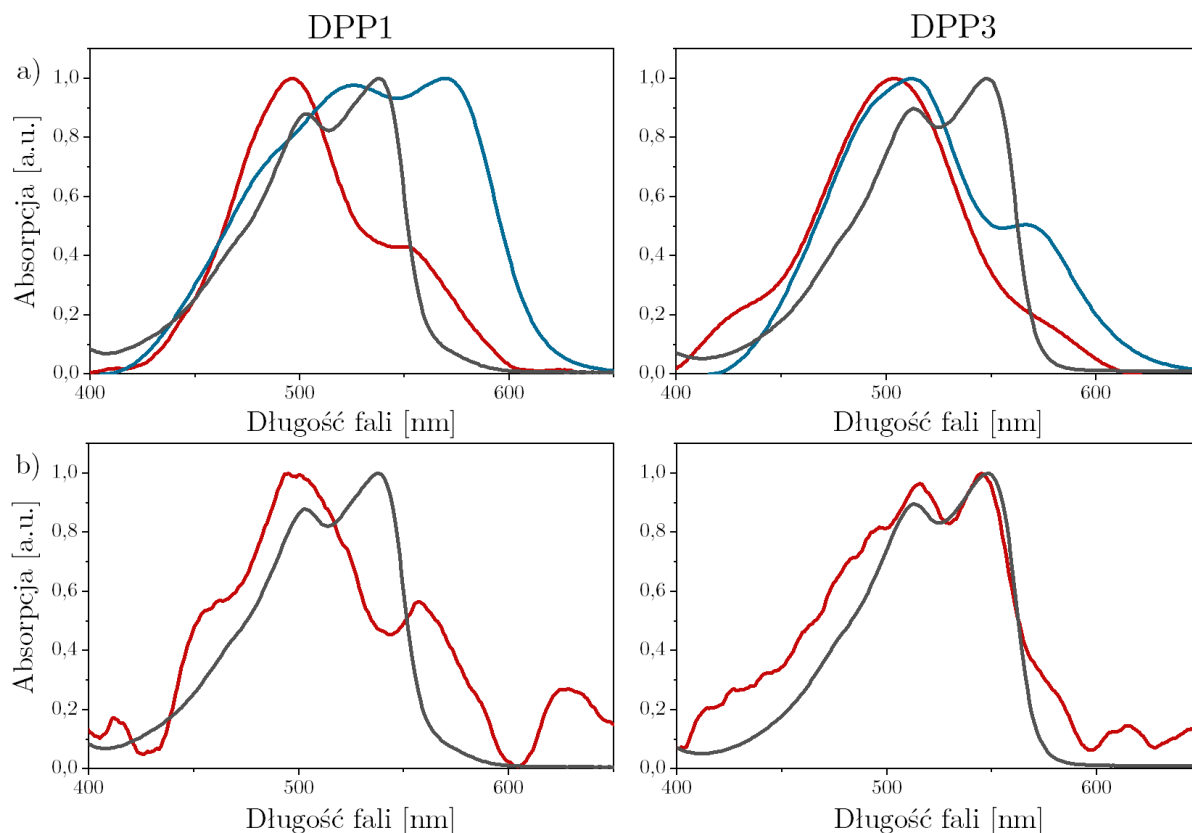
4.2 Organizacja molekularna i stabilność warstw pochodnych diketopirolopiroli

[AS2] A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T.-D. Kim, *The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer*, *Journal of Molecular Liquids*, **285** (2019) 598-606.

W pracy [AS2] przedstawiono wyniki badań diketopirolopiroli (DPP), z przyłączonymi niesymetrycznie (DPP1) lub symetrycznie (DPP3) łańcuchami alkilowymi ($C_{24}H_{49}$) jako podstawnikami bocznymi oraz pierścieniami tiofenowymi (C_4H_4S) w pozycjach terminalnych [AS2, Fig. 1]. Dla wybranych DPP wykonano badania spektroskopowe w roztworze i warstwach na granicy faz, dla których również zarejestrowano izotermy kompresji i krzywe relaksacji oraz przeprowadzono analizy mikroskopowe cienkich warstw, w celu określenia organizacji molekularnej barwników oraz wpływu ciekłego kryształu (8CB) na stabilność i morfologię warstw Langmuira. Dodatkowo, w ramach rozprawy doktorskiej, wytworzono warstwy metodą powlekania kropłowego i scharakteryzowano właściwości agregacyjne badanych barwników w roztworze i cienkich warstwach.

Widma absorpcji DPP1 i DPP3 rozpuszczonych w chloroformie ($5 \cdot 10^{-5}$ M) (Rysunek 4.2.1a) [AS2, Fig. 6] w obszarze długofalowym (400–600 nm) wykazują pasma absorpcji z charakterystycznymi dla barwników z grupy DPP dwoma maksimami, które w literaturze [87] przypisano współistnieniu form monomerycznej i zagregowanej. Jednakże z obliczeń TD-DFT [87] wynika, że dla izolowanej molekuly oddziałującej z chloroformem w obszarze długofalowym występuje tylko jedno pasmo absorpcji zlokalizowane przy długości fali 506 nm dla DPP1 oraz 516 nm dla DPP3. W konsekwencji, obserwowane w chloroformie pasma z maksimami położonymi przy 503 nm (DPP1) oraz 513 nm (DPP3) powiązane z absorpcją monomerów (λ_1), a batochromowo przesunięte pasma (537 nm dla DPP1 i 548 nm dla DPP3) – z agregatami (λ_2) (Tabela 4.2.1). Zgodnie z teorią Kashy, batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji (λ_2) względem monomeru (λ_1) sugeruje, że barwniki tworzą agregaty typu J. Ponadto, w pracy [87] pokazano, że widma absorpcji DPP1 i DPP3 w chloroformie, w szerokim zakresie stężeń (od 10^{-6} M do 10^{-3} M), spełniają prawo Lamberta-Beera.

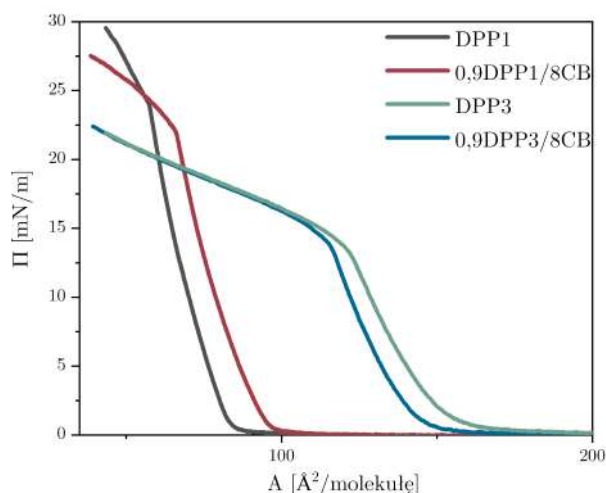
Po naniesieniu barwników na granicę faz woda-powietrze, wytworzono warstwy Langmuira i zaobserwowano, że kształt izoterm zależy od ilości barwnika (DPP3) lub prędkości przesuwania barier (DPP1) [AS2, Fig. 2]. Dla DPP3 wykazano, że zwiększenie ilości naniesionego materiału prowadzi do pojawienia się domen lub "wysp" tworzonych z zaglomerowanych struktur, co wpływa na przesunięcie początku narastania i kształt izoterm. Natomiast, w przypadku DPP1 istotną rolę odgrywało dobranie optymalnej prędkości sprężania, umożliwiającej zmianę reorientacji molekuł w trakcie formowania warstwy. Odpowiedni dobór parametrów wytwarzania warstw Langmuira (w tym objętości nanoszonego barwnika, prędkości sprężania oraz powierzchni wanny Langmuira) wpłynął pozytywnie na powtarzalność i monotoniczność izoterm (Rysunek 4.2.2) [AS2, Fig. 3a,d]. Dodatkowo, na podstawie krzywych relaksacji (tj. względnej zmiany średniej powierzchni na molekułę (A/A_0) w czasie) [AS2, Fig. 5] ustalono, że warstwy barwników wykazują różną stabilność, w szczególności problem ten dotyczył warstw DPP1 (barwnika z niesymetrycznym podstawnikiem bocznym).



Rysunek 4.2.1: Znormalizowane widma absorpcji DPP (a) i mieszanin 0,9DPP/8CB (b) w chloroformie (czarna linia), warstwie Langmuira (czerwona linia) oraz warstwie powlekanej kropłowo (niebieska linia), na podstawie [AS2, Fig.6 i S6].

W celu poprawy stabilności warstw DPP1 i DPP3 zdecydowano się utworzyć warstwy mieszanin DPP, z dodatkiem amfifilowego ciekłego kryształu 8CB, stosując różne ułamki molowe (MF, ang. *Molar Fraction*) barwników. Widma absorpcji mieszanin DPP/8CB w chloroformie sugerują, że obecność 8CB nie wpływa na położenie poziomów energetycznych DPP (Rysunek 4.2.1b i Tabela 4.2.1), a różnice w paśmie krótkofalowym związane są z absorpcją 8CB ($\lambda_{max}=282$ nm) [AS2, Fig. S5]. Przebieg kompresji i organizacja molekularna 8CB na granicy faz woda-powietrze zostały szeroko opisane w literaturze [88–92], co umożliwia określenie wpływu 8CB na organizację molekularną barwników w dwuskładnikowych układach. Zarejestrowane, w trakcie kompresji warstw, zmiany ciśnienia powierzchniowego (Rysunek 4.2.2) [AS2, Fig. 3a,d] pozwoliły wyznaczyć moduły ściśliwości, nadmiarowe powierzchnie i energie Gibbsa [AS2, Fig. 3b,e, Fig. 4b,e i Fig. S4]. Analiza parametrów termodynamicznych pokazała, że badane układy są mieszalne (nie dochodzi do rozdzielania faz) i mogą tworzyć jednorodne dwuskładnikowe warstwy DPP/8CB. Dla ułamka molowego równego 0,9 obserwowano, dla obu barwników, najwyższe wartości średniej powierzchni przypadającej na molekułę [AS2, Fig. 3b,e] oraz modułu ściśliwości [AS2, Fig. 4b,e], wskazujące na efektywną organizację molekularną (uporządkowane i zwarte upakowanie molekuł). Ponadto, niewielka ilość molekuł 8CB nieznacznie poprawiła stabilność warstwy 0,9DPP3/8CB. Natomiast, w przypadku war-

stwy 0,9DPP1/8CB obserwowano wzrost wartości stosunku A/A_0 (po 100 min, przy stałym ciśnieniu powierzchniowym) o ok. 30% w porównaniu z warstwą samego barwnika, co świadczy o istotnym wpływie ciekłego kryształu na stabilności dwuskładnikowej warstwy na granicy faz [AS2, Fig. 5]. Zatem, do dalszych badań jako optymalne, zapewniające dominujący udział barwnika i stabilność warstw, zostały wybrane mieszaniny DPP/8CB dla MF=0,9.



Rysunek 4.2.2: Izotermie barwników DPP1 i DPP3 oraz i ich mieszanin z ciekłym kryształem 8CB (MF=0,9) [AS2, Fig. 3a,d].

W Tabeli 4.2.1 zestawiono położenia maksimów absorpcji barwników (i/lub ich mieszanin z 8CB) w chloroformie oraz warstwach na granicy faz woda-powietrze i na podłożu stałym. Porównując widma DPP w roztworze i warstwie Langmuira (Rysunek 4.2.1a), można zauważyć znaczące obniżenie wartości absorpcji pasma agregatu i dominującą formę monomeryczną w warstwach Langmuira. Dla DPP1 w warstwie Langmuira, obecność ciekłego kryształu (Rysunek 4.2.1b) nie zmienia znacząco zarówno położenia maksimów i kształtu widma absorpcji, co oznacza, że 8CB nie zaburza jego organizacji molekularnej i jest ona porównywalna do tej w warstwie samego barwnika (Rysunek 4.2.1a). Oddziaływanie DPP1 z amfifilowym 8CB, który na granicy faz ułożony jest pod kątem równym 60° , względem normalnej do granicy faz woda-powietrze [88–92], może wymuszać ułożenie barwnika podobne do ciekłego kryształu [AS2, Fig. 9a]. Wydaje się, że grupa ketonowa ($C=O$) oraz niepodstawiony łańcuchem alkilowym azot rdzenia DPP1 silnie kotwiczą barwnik do powierzchni wody, przy czym niesymetrycznie podstawiony hydrofobowy łańcuch alkilowy jest odgięty (nie oddziałuje) od powierzchni wody. Dodatkowo, obecność 8CB poprawia stabilności warstwy [AS2, Fig. 5] ze względu na jego amfifilowość, a ustawienie rdzenia DPP (pod podobnym kątem jak ciekły kryształ) nie pozwala na jego horyzontalne ułożenie na granicy faz woda-powietrze. W takim przypadku, prawdopodobne jest ustawienie molekuł DPP1 względem siebie pod kątem θ równym 30° i tworzenie agregatów typu J.

W warstwie Langmuira, po krótkofalowej stronie pasma absorpcji DPP3 (Rysunek 4.2.1a) zaobserwowano pojawienie się dodatkowego, słabego pasma przy długości fali 425 nm, które wstępnie przypisano agregatom. Podczas gdy kształty widm i położenie pasm absorpcji DPP3 w obecności 8CB, w warstwie i w chloroformie, były podobne (Ry-

Tabela 4.2.1: Położenia maksimów barwników, w długofalowym paśmie absorpcji, charakterystyczne dla formy monomerycznej (λ_1) i zagregowanej (λ_2) w roztworze, warstwach Langmuira i powlekanych kropłowo oraz dla ich mieszaniny (MF=0,9) z 8CB w roztworze i warstwach Langmuira, na podstawie widm [AS2, Fig. S6].

Barwnik	Chloroform				Warstwa Langmuira				Warstwa powlekana kropłowo	
	DPP		DPP/8CB		DPP		DPP/8CB		DPP	
	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_1 [nm]	λ_2 [nm]
DPP1	503	537	503	537	495	557	495	560	526	570
DPP3	513	548	513	548	503	425	513	550	512	566

sunek 4.2.1b i Tabela 4.2.1), również do widma samego DPP3 w roztworze (Rysunek 4.2.1a), wskazując na występowanie przede wszystkim agregatów z maksimum przy długości fali ok. 550 nm i formy monomerycznej barwnika. Na podstawie analizy wyników ustalono, że dodatek ciekłego kryształu umożliwia zachowanie form agregacyjnych DPP3 przeniesionych z roztworu oraz zapobiega powstaniu agregatów (absorbujących przy ok. 425 nm) obserwowanych dla samego barwnika w warstwie Langmuira. Znacznie mniejsza powierzchnia zajmowana przez mieszaninę 0,9DPP1/8CB niż 0,9DPP3/8CB (Rysunek 4.2.2) sugeruje, że rdzeń DPP3 może być ułożony horyzontalnie na subfazie i oddziaływać z wodą (prawdopodobnie dzięki hydrofilowym właściwościom grup C=O), podczas gdy symetrycznie przyłączone łańcuchy alkilowe są odgięte od jej powierzchni [AS2, Fig. 9b].

Warstwy badanych DPP przeniesiono na podłoża stałe (krzemowe i kwarcowe) metodą Langmuira-Blodgett. Konfokalne obrazy mikroskopowe pokazały, że warstwy DPP1 i 0,9DPP1/8CB na podłożu stałym [AS2, Fig. S8-S10] są jednorodne. Natomiast obrazy warstw samego DPP3 wskazują na występowanie licznych agregatów wyższego rzędu, które poddano dokładniejszej analizie wykorzystując mikroskopię sił atomowych. Obrazy AFM pokazały, że warstwa utworzona jest z aglomeratów ułożonych w formie tarasów (o powtarzalnej grubości), przy czym w obrazach warstw mieszanych 0,9DPP3/8CB obserwuje się wyraźne zmniejszenie ilości tych struktur [AS2, Fig. 7].

Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano schemat ułożenia molekuł DPP na granicy faz woda-powietrze [AS2, Fig. 9]. W warstwach Langmuira, zarówno DPP1 i jego mieszaniny z 8CB tworzą na subfazie podobne formy agregacyjne. Oznacza to, że dodatek 8CB nie wpływa na organizację molekularną, a dodatkowo w układzie DPP1/8CB stabilizuje formy barwnika na powierzchni wody. Biorąc pod uwagę, że molekuły barwnika przyjmują ustawienie względem subfazy narzucone przez ciekły kryształ wnioskowano, że molekuły DPP1 w agregatach typu J, ułożone są prawdopodobnie pod kątem θ równym ok. 30°. Jest to możliwe dzięki niesymetrycznemu przyłączeniu hydrofobowych łańcuchów alkilowych i oddziaływaniu rdzenia z wodą (niepodstawionego azotu i grupy ketonowej). W przypadku DPP3/8CB, rdzeń DPP jest ułożony horyzontalnie na subfazie, a hydrofobowe łańcuchy alkilowe, rozmieszczone symetrycznie względem niego, mogą się odginać od powierzchni wody. Ciekły kryształ nie tylko nie wpływa na struktury agregacyjne DPP3

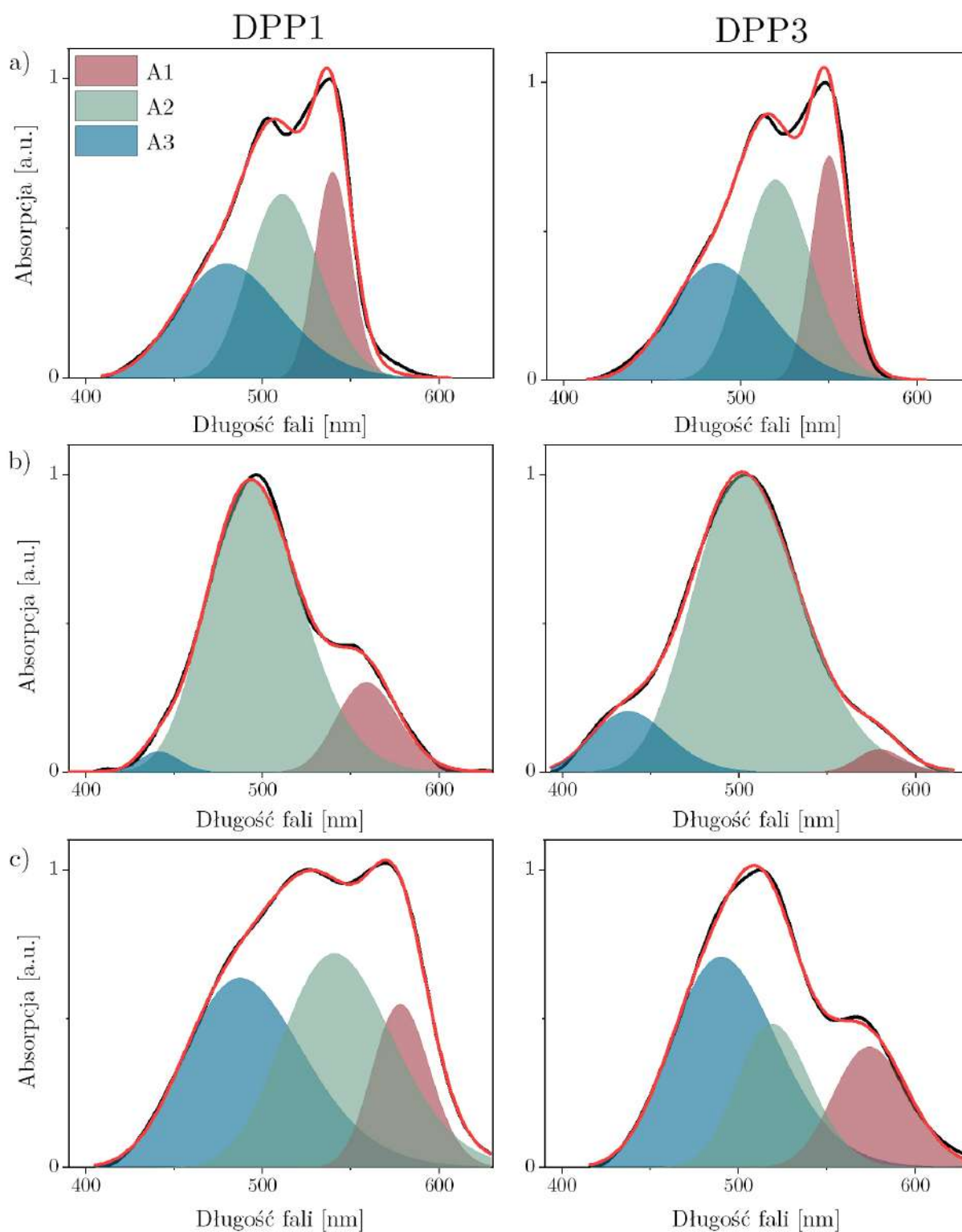
w roztworze, ale zachowuje je również w warstwie Langmuira. Natomiast, w warstwie DPP3/8CB na podłożu stałym, obecność ciekłego kryształu zapobiega tworzeniu aglomeratów (widocznych w obrazach mikroskopowych) i najprawdopodobniej nadal zachowane są formy agregacyjne występujące w roztworze. Organizacja molekuł DPP3 (bez 8CB) w warstwach Langmuira i sugerowana dominacja formy monomerycznej wymaga dalszej analizy.

W celu lepszego zrozumienia agregacji molekularnej barwników DPP1 i DPP3, wytworzono dodatkowo na szkle warstwy metodą powlekania kroplowego (z roztworu o stężeniu $1 \cdot 10^{-4}$ M w chloroformie). Przeprowadzono rozszerzone analizy dla długofalowych pasm absorpcji DPP oraz porównano ich wybrane parametry spektralne w roztworze, w warstwach Langmuira i powlekanych kroplowo (Rysunek 4.2.3 i Tabela 4.2.2).

Tabela 4.2.2: Położenia maksimów absorpcji (λ_{Ai}), intensywności integralne (A_i) składowych Gaussa, stosunek odpowiednich składowych ($A1/A2$) i absorbancji w maksimum (A_{S1}/A_{S2}) oraz wartości optycznej przerwy energetycznej (ΔOPT) dla DPP1 i DPP3 w roztworze i warstwach.

Barwnik	Roztwór / warstwa	λ_{A1} [nm]	λ_{A2} [nm]	λ_{A3} [nm]	A1	A2	A3	A1/A2	A_{S1}/A_{S2}	ΔOPT [eV]
DPP1	chloroform	539	511	479	0,199	0,389	0,406	0,56	1,15	$2,21 \pm 0,10$
	Langmuira	559	493	441	0,134	0,837	0,032	0,16	0,43	$2,07 \pm 0,04$
	powlekana kroplowo	578	541	487	0,139	0,398	0,465	0,35	1,02	$2,02 \pm 0,04$
DPP3	chloroform	550	520	486	0,213	0,404	0,384	0,53	1,12	$2,17 \pm 0,10$
	Langmuira	579	502	437	0,021	0,825	0,160	0,03	0,17	$2,03 \pm 0,02$
	powlekana kroplowo	574	519	490	0,174	0,244	0,580	0,71	0,51	$2,00 \pm 0,06$

Analizując położenia maksimum długofalowego pasma absorpcji (Tabela 4.2.2) zgodnie z klasyczną teorią Kashy [47–49] można przyjąć, że barwniki w warstwach Langmuira występują przede wszystkim w formie monomerycznej i/lub tworzą agregaty, natomiast w warstwach powlekanych kroplowo sytuacja jest bardziej skomplikowana. Obecność wyraźnych dwóch maksimów dla barwników w chloroformie i doniesienia literaturowe [51] o współistnieniu form monomerycznej i zagregowanych (nawet dla niskich stężeń), zdecydowała o rozłożeniu długofalowego pasma absorpcji na składowe Gaussa (Rysunek 4.2.3). Na podstawie obliczonej drugiej pochodnej wyznaczono maksima i rozłożono pasma absorpcji barwników na trzy składowe (A1–A3). Składową A1, z maksimum absorpcji batochromowo przesuniętym względem monomeru (A2), przypisano do agregatu typu J. Założono także, że dodatkowa składowa (A3) pojawiająca się w wyniku analizy prawdopodobnie związana jest z agregatami typu H, ze względu na jej hipsochromowe położenie względem pasma pochodzącego od monomeru (A2).



Rysunek 4.2.3: Znormalizowane pasma absorpcji (czarna linia) oraz składowe Gaussa i ich suma (czerwona linia) w długofalowym obszarze widma dla DPP1 i DPP3, kolejno w roztworze (a), warstwach Langmuira (b) oraz powlekanych kroplowo (c).

Na podstawie rozkładu pasm absorpcji DPP1 i DPP3 na składowe można przyjąć, że w analizowanych układach występują trzy formy agregacyjne, jednakże w zależności od stopnia ich złożoności i struktury barwnika zmianie ulegała jego dominująca forma. Biorąc pod uwagę intensywności integralne składowych absorpcji (Tabela 4.2.2) można wykazać, że w roztworze dominującymi formami są monomery i agregaty typu H, warstwach Langmuira występują głównie monomery, a w warstwach powlekanych kropłowo – agregaty typu H. Wydaje się, że w przypadku warstw Langmuira wpływ oddziaływania z wodą na organizację molekularną barwników był znaczący. Niezależnie od przyłączenia jednego lub dwóch hydrofobowych łańcuchów alkilowych do hydrofilowego rdzenia DPP, molekuly barwników mogą zachowywać się na granicy faz woda-powietrze w sposób podobny do molekuł amfifilowych, zgodnie z modelem sztywnej molekuly [93]. W wyniku kompresji warstwy, molekuly DPP1 sprężają się do wyższego ciśnienia powierzchniowego (przy mniejszej powierzchni na molekułę) w porównaniu z DPP3. Sugeruje to, że DPP1 może ustawiać się pod kątem względem interfejsu (ze względu na niesymetrycznie podstawiony łańcuch alkilowy), podobnie jak w obecności 8CB. W przypadku DPP3, silne oddziaływanie hydrofilowego rdzenia z molekulami wody (większa powierzchnia zajmowana na subfazie i niższe ciśnienie powierzchniowe osiągane poniżej punktu kolapsu warstwy) sugeruje horyzontalne ułożenie rdzeni barwnika, przy jednoczesnym odgięciu od powierzchni wody symetrycznych łańcuchów alkilowych. Niewielki udział (lub zanik) składowych w pasmach absorpcji reprezentujących formy zagregowane świadczy o słabszych niż z wodą oddziaływaniach molekuł w agregatach (typu H lub J) obserwowanych w chloroformie. Można też zauważyć, że różne ułożenie molekuł i ich rdzeni względem subfazy stwarza możliwości formowania niewielkich frakcji agregatów typu J (w przypadku DPP1, podobnie jak w obecności 8CB, co również przemawia za ułożeniem rdzenia barwnika pod kątem do powierzchni wody) lub typu H (przez DPP3). W warstwach powlekanych kropłowo, gdzie molekuly nie są zmuszone do zajmowania ograniczonej powierzchni i ich amfifilowość nie odgrywa istotnej roli, obserwowane są wszystkie formy agregacyjne występujące wyjściowo w roztworze, jednak całe pasmo ulega przesunięciu batochromowemu, co można wyjaśnić biorąc pod uwagę efekt obserwowany dla układów o różnym stopniu złożoności (ang. *Gas-to-crystal shift*) [57]. Ponadto, zmianie uległ tylko udział (intensywność integralna) odpowiednich składowych w pasmach absorpcji, przy czym dla obu barwników dominujące były, podobnie jak w roztworze, intensywności integralne powiązane z agregatami typu H. Analizę uzyskanych wyników można przeprowadzić, tak jak powyżej, wykorzystując teorię Kashy, ale także stosując rozszerzoną teorię agregatów molekularnych [53]. Typ agregatów molekularnych, według teorii proponowanej przez Hestanda i Spano [53], można określić na podstawie stosunku wartości mocy oscylatora (intensywności integralnej) dwóch przejść (A_1 i A_2) w widmie absorpcji (Rysunek 1.5). W przypadku agregatów typu J wartość stosunku A_1/A_2 wzrasta, natomiast dla agregatów typu H – ulega zmniejszeniu w porównaniu do obliczonego w roztworze (dla monomeru). W pracy Chang i in. [52], wykorzystano także rozszerzoną teorię agregatów Hestanda i Spano [53], dopasowując parametry modelu teoretycznego do widm eksperymentalnych pochodnych DPP, przy założeniu monomerycznej formy barwników DPP w roztworze oraz utożsamiając moc oscylatorów z intensywnością (absorbancją) pasm (A_{S1} i A_{S2}). Wartości stosunków A_{S1}/A_{S2} wyznaczone dla DPP1 i DPP3, zostały przedstawione w Tabeli 4.2.2 i wskazują na obecność agregatów typu H, w każdym z badanych układów. Jednakże rozkład długofalowego pasma absorpcji na składowe Gaussa ujawnił obecność więcej niż

dwóch składowych, dlatego obliczono także stosunek intensywności integralnych pasm A1 i A2 (A_1/A_2). Stosując teorię Hestanda i Spano [53], niezależnie od tego, czy analizowano stosunki A_{S1}/A_{S2} czy A_1/A_2 , dla obu barwników (DPP1 i DPP3) w warstwach Langmuira oraz warstwie DPP1 powlekanej kropłowo obserwuje się dominującą formę agregacyjną typu H. Natomiast, w przypadku warstwy DPP3 powlekanej kropłowo wartość stosunku A_1/A_2 jest większa (agregat typu J), a A_{S1}/A_{S2} mniejsza (agregat typu H) niż w roztworze. Wskazuje to na brak spójności w interpretacji wyników eksperymentalnych w oparciu o dwa różne podejścia bazujące na teorii rozszerzonych agregatów molekularnych. Problem z adaptacją teorii Hestanda i Spano [53] do analizy uzyskanych wyników może być związany przede wszystkim z bardziej złożoną, niż przyjęta przez Changa i in. [52], strukturą DPP w roztworze. Chang i in. [52] założyli, że w widmie absorpcyjnym DPP w roztworze obserwowane pasma A1 i A2 są wynikiem sprzężenia wibronowego, pochodzącego od monomerycznej formy barwnika. Przyjęte założenie miało jednak charakter a priori i nie znalazło potwierdzenia w danych eksperymentalnych, na co wskazują na przykład wyniki opublikowane przez Wawrzinka i in. [51].

Na podstawie widm absorpcji wyznaczono wartości optycznej przerwy energetycznej dla DPP1 i DPP3 (Tabela 4.2.2) w badanych układach. Zebrane dane wskazują na wartości w zakresie (2,0-2,2) eV, przy czym dla symetrycznie podstawionego DPP3 obserwuje się nieco niższe wartości przerwy. Dla obu barwników zaobserwowano także systematyczne obniżanie wartości przerwy optycznej wraz ze zmianą stopnia złożoności układu – od najwyższych w chloroformie, poprzez warstwę Langmuira, po najniższe wartości w warstwie wytworzonej metodą powlekania kropłowego.

Badania pochodnych DPP z nie- i symetrycznie przyłączonymi podstawnikami bocznym (łańcuchami alkilowymi) pokazały, że niewielkie różnice w strukturze molekularnej mają wpływ na tworzone formy agregacyjne i organizację molekularną barwników w warstwach. Przeprowadzona analiza widm absorpcji sugeruje, że niezależnie od różnic w strukturze badanych barwników w rozpuszczalniku organicznym tworzą one prawdopodobnie trzy formy agregacyjne, o podobnych intensywnościach integralnych odpowiednich składowych, stosunkach ich intensywności integralnej i absorbancji w maksimum (Tabela 4.2.2). Sposoby wytwarzania (warstwy Langmuira lub powlekane kropłowo) oraz podłoża (subfaza wodna lub ciało stałe) mają istotny wpływ na właściwości spektralne barwników w cienkich warstwach i udział form agregacyjnych w absorpcji światła. Wykazano również, że obecność amfifilowych molekuly (np. ciekłego kryształu) poprawia stabilność warstw Langmuira, w szczególności utworzonych z barwników DPP z niesymetrycznie przyłączonymi hydrofobowymi podstawnikami bocznym (DPP1).

Przeprowadzone badania, dostarczyły istotnych informacji na temat właściwości agregacyjnych barwników DPP oraz wpływu molekuł amfifilowych (np. 8CB) na ich organizację molekularną w cienkich warstwach. Jednak nadal otwartym pozostaje pytanie o charakter oddziaływań pomiędzy molekułami DPP prowadzącymi do tworzenia form agregacyjnych w rozpuszczalniku organicznym (nawet przy niskim stężeniu barwnika), jak i w cienkich warstwach. Wydaje się, że decydującym parametrem może tutaj być oddziaływanie pomiędzy rdzeniami DPP. W przypadku samych barwników w warstwach Langmuira na powierzchni wody obserwowane było dominujące pasmo absorpcji monomeru. Sugeruje to, że istotnym czynnikiem w procesie dezagregacji DPP może być konkurencyjne, do oddziaływań pomiędzy molekułami DPP, oddziaływanie wody z hydrofilowymi rdzeniami, w szczególności z grupami ketonowymi ($C=O$), a w przypadku DPP1, także z azotem

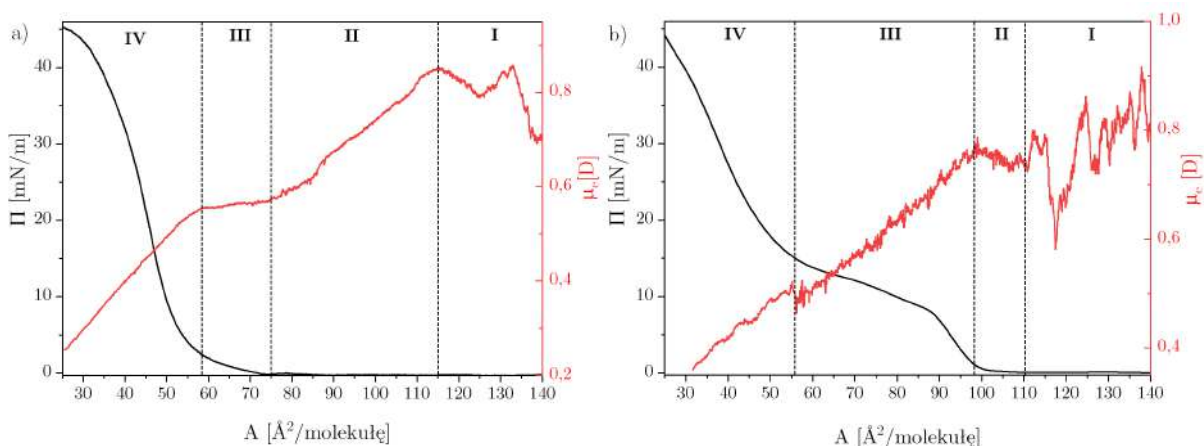
pierścienia pirolowego (wiązanie C-N). Jednakże należy zauważyć, że dodany do roztworu wyjściowego wykorzystywanego do przygotowania warstw Langmuira ciekły kryształ, oddziałując z DPP3 z symetrycznymi grupami alkilowymi, pozwolił zachowywać struktury agregacyjne barwnika występujące w chloroformie.

Pokazanie możliwości uzyskiwania stabilnych warstw molekularnych, złożonych z różnych form agregacyjnych barwników w zależności od sposobu ich wytwarzania i/lub składu, może mieć znaczenie w kontekście zastosowań cienkich warstw w organicznej elektronice lub optoelektronice, gdzie istotna jest specyficzna molekularna organizacja niezbędna dla efektywnej pracy urządzeń, takich jak sensory, tranzystory polowe czy ogniwa słoneczne. Ponadto, wyniki badań wskazują, że modyfikacje składu i/lub sposobu wytwarzania warstw barwnikowych, pozwalają na precyzyjne dostosowanie ich właściwości optycznych, co może znaleźć zastosowanie w projektowaniu nowych funkcjonalnych warstw o kontrolowanych parametrach.

4.3 Proces agregacji w cienkich warstwach symetrycznie podstawionych diketopirolopiroli

[AS3] A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study*, *Journal of Molecular Liquids*, **391** (2023) 123236 (1-11).

W pracy [AS2] wykazano, że do wytworzenia stabilnych warstw DPP techniką Langmuira, w przypadku niesymetrycznie przyłączonych do rdzenia łańcuchów alkilowych (DPP1), konieczne było dodanie ciekłego kryształu, dlatego w pracach [AS3] i [AS4] do dalszych badań właściwości agregacyjnych wybrano barwniki z grupy DPP z symetrycznie przyłączonymi podstawnikami bocznymi (DPPO i DPPEH), różniącymi się strukturą przestrzenną (geometrią) [AS4, Fig. 1]. Barwniki te zostały wybrane także ze względu na wcześniejsze doniesienia literaturowe [41], które pokazały, że zwiększenie układu π -sprzężonego poprzez wprowadzenie większej liczby jednostek tiofenowych, prowadzi do powstania bardziej uporządkowanych i stabilnych struktur. W odróżnieniu od DPP1 i DPP3 z jedną grupą tiofenową (praca [AS2]), barwniki DPPO i DPPEH w pozycjach terminalnych miały przyłączone trzy pierścienie tiofenowe zakończone łańcuchem alkilowym.



Rysunek 4.3.1: Ciśnienie powierzchniowe (czarna linia) oraz efektywny moment dipolowy (czerwona linia) w funkcji średniej powierzchni przypadającej na molekułę: a) DPPO, b) DPPEH.

Celem badań w pracy [AS3] było określenie wpływu geometrii, struktury przestrzennej podstawników na organizację i agregację molekularną DPP w cienkich warstwach. W strukturze DPPO i DPPEH można wyróżnić elementy hydrofobowe (pierścienie tiofenowe i łańcuchy alkilowe) oraz hydrofilowy rdzeń, który umożliwia „zakotwiczenie się” barwników do powierzchni wody (podobnie jak barwnika DPP3 w pracy [AS2]). Natomiast, hydrofobowe elementy struktury barwników mogą w dowolny sposób odginać się od powierzchni wody w trakcie kompresji warstwy. Warstwy DPP na granicy faz woda-powietrze wytworzono techniką Langmuira, a na podłożu stałym techniką Langmuira-Schaeffera. W celu wsparcia interpretacji wyników eksperymentalnych zostały także wykonane obliczenia kwantowo-mechaniczne. Na podstawie optymalizacji geometrii obliczono momenty

dipolowe, energie i powierzchnie dla całych molekuł (P4) [AS3, Fig. 1, Table 1] oraz powierzchnie ich struktur uzyskanych poprzez zgięcie podstawników alkilowych w pozycjach terminalnych (P3), bocznych (P2), oraz terminalnych i bocznych (P1). W trakcie sprężania warstw Langmuira rejestrowano zmiany ciśnienia powierzchniowego, zmiany potencjału powierzchniowego (na podstawie którego obliczono zmiany efektywnego momentu dipolowego) oraz obrazy z wykorzystaniem mikroskopii kąta Brewstera (BAM). Zaobserwowano, że izotermy dla sprężanych warstw DPPO i DPPEH przebiegają w znacząco odmienny sposób (Rysunek 4.3.1, [AS3, Fig. 2]). Izoterma dla DPPO rośnie monotonicznie w całym obszarze kompresji do wartości ok. 45 mN/m, gdzie następuje załamanie warstwy. Rejestrowana podczas tworzenia warstw Langmuira dla DPPEH izoterma sprężania wykazuje charakterystyczny punkt przegięcia przy ok. 8 mN/m, a w wyniku dalszego zmniejszania powierzchni zajmowanej przez barwnik zaobserwować można wzrost ciśnienia powierzchniowego do punktu kolapsu (ok. 45 mN/m). Dodatkowo, zwrócono uwagę na różnice w powierzchniach przypadających na jedną molekułę w momencie rozpoczęcia sprężania warstw i dla monotonicznych wzrostów, które wynosiły dla DPPO (70 i 53 Å²), a dla DPPEH (110 i 98 Å² oraz 61 Å²) [AS3, Fig. 2 i Fig. S1]. Na podstawie analizy zmian efektywnego momentu dipolowego podczas kompresji barwników [AS3, Fig. 2], w procesie formowania warstw wyróżniono cztery etapy (I-IV) [AS3, Fig. 5].

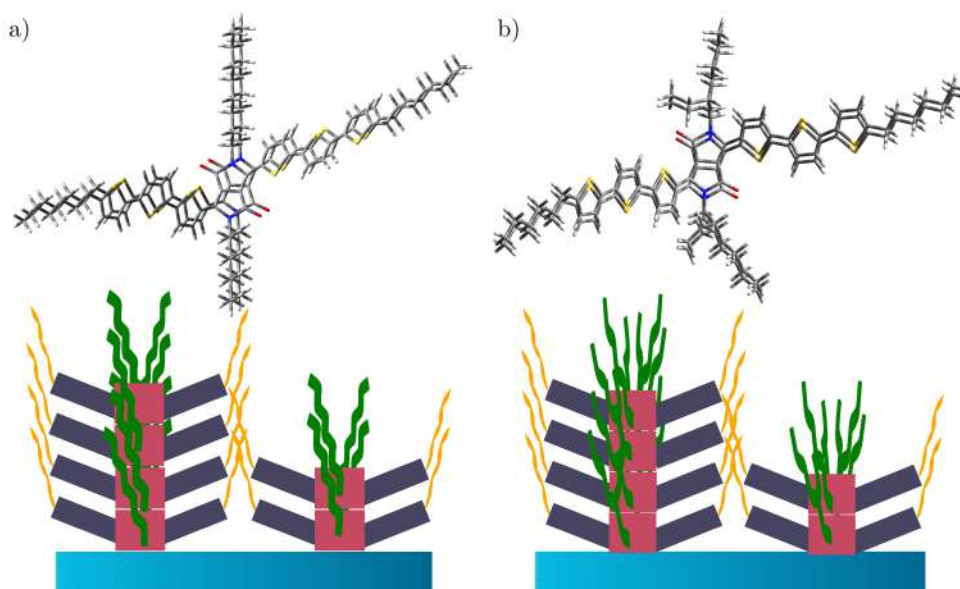
W etapie I obserwuje się chaotyczne zmiany efektywnego momentu dipolowego, brak zmian wartości ciśnienia powierzchniowego, a w obrazach BAM (<1 mN/m) widoczne są na powierzchni wody „wyspy” utworzone prawdopodobnie z różnych form agregacyjnych barwników, które nie tworzą jednorodnej warstwy i zbliżają się do siebie podczas kompresji [AS3, Fig. S4]. Etap ten kończy się po osiągnięciu powierzchni 115 Å² (DPPO) i 111 Å² (DPPEH), co stanowi ok. 1/3 całkowitej powierzchni badanych barwników (P1=313 Å² dla DPPO i P1=314 Å² dla DPPEH) obliczonych metodą DFT [AS3, Table 1]. Sugeruje to, że w trakcie I etapu w formujących się cienkich warstwach DPP na powierzchni wody obecne są już struktury zagregowane (np. dimeryczne i/lub tetrameryczne).

W kolejnym etapie (II) procesu kompresji, wartość efektywnego momentu dipolowego w warstwie DPPO maleje, natomiast w warstwie DPPEH jest stała. Obserwowane są niewielkie zmiany w wartościach ciśnienia powierzchniowego, a granicę etapu wyznaczają powierzchnie przypadające na molekułę wynoszące 75 Å² (DPPO) i 98 Å² (DPPEH). Porównując dane eksperymentalne i wyniki obliczeń DFT [AS3, Table 1], można wnioskować, że w przypadku DPPO [AS3, Fig. S2, P2] terminalne grupy alkilowe odginają się od wody, a kompresja DPPEH prowadzi do zgięcia łańcuchów bocznych [AS3, Fig. S2, P3] oraz skręcenia rdzeni w strukturach agregacyjnych.

Podczas III etapu, kończącego się wartością powierzchni przypadającej na jedną molekułę równą 57 Å², dla DPPO obserwuje się niewielki, monotoniczny wzrost wartości ciśnienia powierzchniowego i stały efektywny moment dipolowy. Natomiast, w przypadku DPPEH na izoterme sprężania widoczny jest punkt przegięcia przy ok. 8 mN/m, a w całym zakresie - liniowy spadek wartości efektywnego momentu dipolowego. Na podstawie danych eksperymentalnych i obliczeń DFT można wnioskować, że z powierzchnią wody oddziałują rdzeń i grupy tiofenowe, a odginają się od niej boczne łańcuchy alkilowe DPPO [AS3, Fig. S2, P1]. Analiza obrazów BAM oraz histerezy sprężania warstwy DPPEH sugerują, że dochodzi do ponownego skręcenia rdzeni w agregatach, które powracają do wcześniejszego ułożenia. Obserwowane zmiany mogą sugerować wzrost uporządkowania struktur agregacyjnych. Ponadto, od powierzchni wody odginają się terminalne łańcu-

chy alkilowe DPPEH [AS3, Fig. S2, P1], co w konsekwencji prowadzi do podobnego ułożenia struktur DPPEH i DPPO pod koniec III etapu kompresji warstwy.

Etap IV przebiega w podobny sposób dla obu barwników i charakteryzuje się monotonicznym wzrostem napięcia powierzchniowego aż do osiągnięcia wartości maksymalnej oraz liniowym spadkiem efektywnego momentu dipolowego. Podczas tego etapu grupy tiofenowe są prawdopodobnie „odginane” od powierzchni wody (Rysunek 4.3.2).



Rysunek 4.3.2: Schematyczne przedstawienie ułożenia molekuł DPPO (a) i DPPEH (b) pod koniec IV etapu kompresji warstwy Langmuira [AS3, Fig. 5].

Warstwy DPPO i DPPEH na powierzchni subfazy wodnej zostały zobrazowane za pomocą BAM, a po przeniesieniu na podłoże stałe – wykorzystując mikroskopię konfokalną w świetle odbitym [AS3, Fig. S4 i Fig. 3]. Obrazy BAM potwierdziły, że tekstura warstw DPPO i DPPEH nie jest jednorodna, a obrazy konfokalne pozwalają wyróżnić przynajmniej trzy różne struktury na podłożach stałych. Bardzo jasne punkty na obrazach prawdopodobnie oznaczają struktury agregacyjne wyższego rzędu. W przypadku warstw DPPEH, wzrost ciśnienia powierzchniowego prowadzi do znaczących zmian tekstury – od struktury podobnej do DPPO (przy niskim ciśnieniu – 4,5 mN/m) do włóknistej (przy 28 mN/m).

Przeprowadzone badania pokazały, że struktura przestrzenna podstawników bocznych DPP ma pewien wpływ na przebieg procesu kompresji warstw oraz sposób, w jaki molekule barwnika się organizują (agregują) i stabilizują warstwę. Analiza wyników eksperymentalnych oraz obliczenia DFT pozwoliły na wyróżnienie czterech etapów i wyjaśnienie zmian w organizacji warstwy podczas procesu sprężania barwników na granicy faz wodno-powietrze. Proponowany model organizacji molekularnej sugeruje występowanie struktur zagregowanych oraz zakłada, że hydrofilowy rdzeń DPP ułożony jest horyzontalnie na granicy faz, a przyłączone do niego grupy zginają się podczas procesu sprężenia, zaczynając od alkilowych grup terminalnych (DPPO) i bocznych (DPPEH) w II etapie, w kolejnym etapie – zginają się pozostałe grupy alkilowe, a w ostatnim IV etapie – grupy tiofenowe. Interpretacja wyników zakłada obecność dimerów i/lub tetramerów w warstwie Langmuira, powstałych w wyniku oddziaływania rdzeni DPP z wodą i wzajemnego oddziaływania

między molekułami barwnika, przy czym ograniczanie powierzchni (proces sprężania) umożliwia wzrost struktur równoległe do subfazy (wertykalnie) dla molekuł DPPO (lub ich agregatów). W przypadku DPPEH, molekuły w agregatach reorientują się podczas kompresji warstwy. W dimerach i/lub tetramerach molekuły DPPEH ulegają początkowo skręceniu, następnie powracają do poprzedniego ułożenia podczas procesu sprężania, a monotoniczny wzrost izoterm w IV etapie związany jest przede wszystkim z dalszym upakowaniem zagregowanych molekuł. Na podstawie histerezy obserwowanej dla izoterm **[AS3, Fig. S5]** można wnioskować, że molekuły w agregatach tworzonych przez DPPEH silniej oddziałują ze sobą (nawet przy niskim ciśnieniu powierzchniowym) niż w przypadku DPPO. Pokazano także, że molekuły DPP z rozgałęzionymi łańcuchami alkilowymi (DPPEH) tworzą mniej stabilne warstwy **[AS3, Fig. 4]**, natomiast wysoka stabilność DPPO sugeruje, że proste łańcuchy alkilowe nie tworzą bariery przestrzennej, przez co efektywniej mogą formować stabilne, uporządkowane struktury.

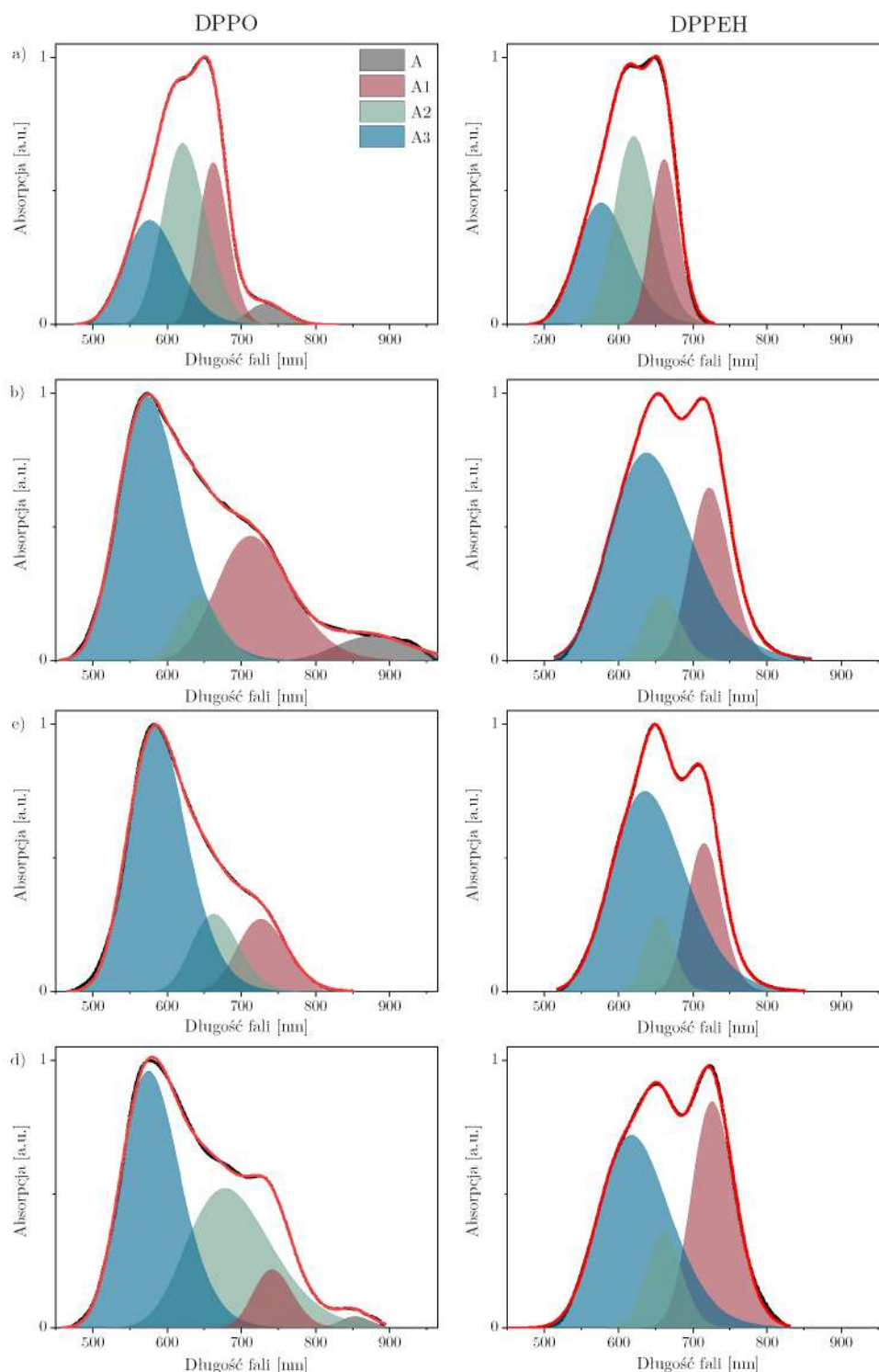
Zaproponowany model organizacji molekularnej badanych barwników jest autorskim wkładem w wyjaśnienie mechanizmu tworzenia się form agregacyjnych w cienkich warstwach i może być wykorzystany do interpretacji oraz opisu wyników dla szerszej klasy molekuł z grupy DPP. Uzyskane wyniki wnoszą nowe informacje dotyczące możliwych oddziaływań i form agregacyjnych barwników, a także mogą mieć znaczenie z punktu widzenia inżynierii warstw, przy projektowaniu funkcjonalnych materiałów optoelektronicznych oraz badań nad elektronową strukturą barwników.

4.4 Charakterystyka spektroskopowa oligotiofenowych pochodnych diketopirolopiroli

[AS4] A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, , *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II – Spectroscopic study*, *Journal of Molecular Liquids*, **409** (2024) 125422 (1-9).

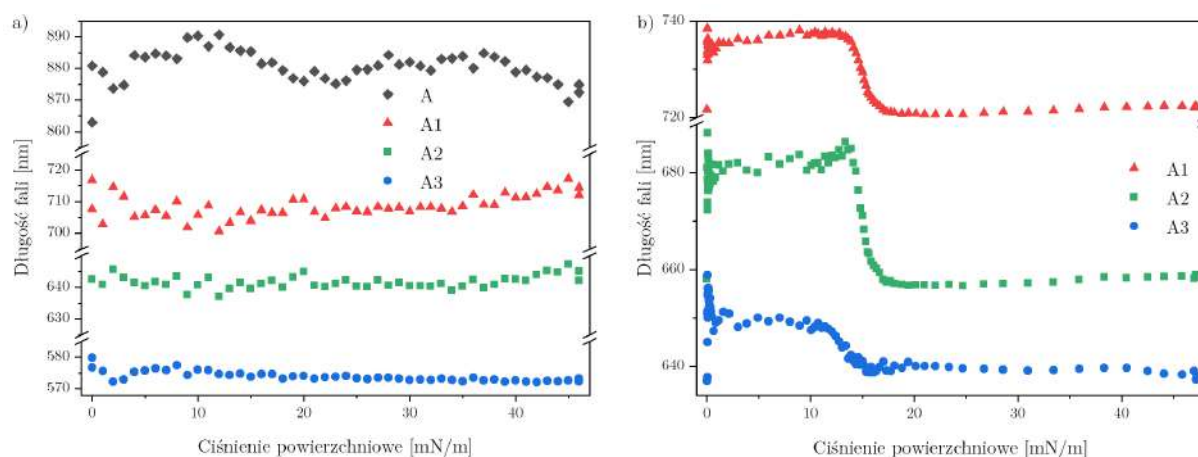
W celu uzyskania dodatkowych informacji o właściwościach agregacyjnych DPP, barwniki będące przedmiotem badań w pracy [AS3] scharakteryzowano z wykorzystaniem metod spektroskopowych. Badania przeprowadzono dla DPPO i DPPEH [AS4, Fig. 1] w układach objętościowych, warstwach Langmuira oraz warstwach na podłożu stałym. Pomiary w funkcji stężenia i temperatury odpowiednio, w zakresie ($3,125 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$) M i ($5 - 60$) °C, wykonano w rozpuszczalniku organicznym. Pokazano, że w chloroformie, absorbancja przy długości fali ok. 650 nm zmieniała się liniowo wraz ze wzrostem stężenia badanych barwników [AS4, Fig. 4], co potwierdza, że dla wybranego zakresu stężeń spełnione było prawo Lamberta-Beera. Dodatkowo, porównując barwniki DPP1 i DPP3 z pracy [AS2] i badane DPP rozbudowane o grupy tiofenowe w pozycjach terminalnych z przyłączonym łańcuchem alkilowym (niezależnie od podstawników bocznych), można zauważyć różnice we właściwościach spektralnych widm, w tym w zakresie absorpcji długofalowego pasma. Zarejestrowane widma absorpcji [AS4, Fig. 5, S15], wzbudzenia [AS4, Fig. S18] i emisji fluorescencji [AS4, Fig. S23] zostały poddane analizie z wykorzystaniem funkcji Gaussa. Podobnie, jak w pracy [AS2], długofalowe pasmo absorpcji dla barwników rozłożono na trzy główne składowe (A1-A3, Rysunek 4.4.1), a także wykreślono zależności intensywności integralnej i położenia składowych w funkcji temperatury oraz ciśnienia powierzchniowego [AS4, Fig. 6-8, Fig. S11]. Szczegółowo przeanalizowano charakter zmian intensywności integralnych składowych pasm absorpcyjnych w roztworze wraz ze wzrostem temperatury [AS4, Fig. 6], co pozwoliło na zidentyfikowanie form agregacyjnych barwników. Zauważono, że spadek intensywności integralnej składowej A1 był skorelowany ze wzrostem składowej A3, natomiast w przypadku składowej A2 uzyskano dla DPPEH stałą wartość, a dla DPPO obserwowano nieznaczny wzrost jej intensywności integralnej w funkcji temperatury. Podobną analizę i rozkład na trzy składowe Gaussa (E1-E3) przeprowadzono dla widma wzbudzenia fluorescencji zarejestrowanych w różnych temperaturach. Na podstawie uzyskanych wyników przyporządkowano odpowiednie składowe różnym formom agregacyjnym barwników, tj. monomerom (A2, E2), dimerom (A3, E3) i tetramerom (A1, E1). Zaobserwowane w widmach emisji [AS4, Fig. S23] dwie składowe (I1 i I2) sugerują, że prawdopodobnie jedna z form barwników reprezentowana w widmie absorpcji nie wnosi udziału do emisji fluorescencji. Biorąc pod uwagę wszystkie zebrane dane wnioskowano, że wzrost temperatury powoduje rozpad agregatów wyższego rzędu (A1, E1) i powstanie ich kosztem agregatów niższego rzędu (A3, E3). Dla DPPEH frakcja monomerów (A2, E2) pozostawała na stałym poziomie, podczas gdy w przypadku DPPO nieznacznie zwiększyła się wraz ze wzrostem temperatury [AS4, Fig. 6], co potwierdza wcześniejszy wniosek o słabszych oddziaływaniach pomiędzy molekułami tego barwnika w agregatach. Można zatem zasugerować, że w roztworach zachodził proces dekompozycji tetramerów (A1), w wyniku którego powstają dimery (A3) lub/i monomery (A2). Na podstawie obliczonych różnic w położeniu maksimów składowych absorpcji względem monomeru i teorii Kashy [47–49] można przyjąć, że przesunięta hipsochromowo

składowa pasma związana jest z agregatami typu H (dimerami).



Rysunek 4.4.1: Znormalizowane pasma absorpcji (czarna linia) oraz składowe Gaussa i ich suma (czerwona linia) w długofalowym obszarze widma dla DPPO i DPPEH, kolejno w roztworze (a), warstwach Langmuira, IV etap kompresji, ciśnienie powierzchniowe 46 mN/m (b), warstwach Langmuira-Schaefera (c) oraz powlekanych kroplowo (d).

Porównując widma absorpcji barwników w roztworze i na granicy faz woda-powietrze dla DPPO (Rysunek 4.4.1, [AS4, Fig. 7a]), zamiast dwóch maksimum widocznych dla pasma czerwonego w roztworze, pojawia się szerokie pasmo z wyraźnym maksimum przy 572 nm. Podczas gdy dla DPPEH (Rysunek 4.4.1, [AS4, Fig. 7b]) kształt pasma w długofalowym obszarze absorpcji w warstwie Langmuira przypomina to w chloroformie [AS4, Fig. 5b], chociaż jest poszerzone i przesunięte batochromowo. Dodatkowo, położenia maksimum wszystkich składowych DPPEH zmieniały się podczas kompresji warstw Langmuira, a powyżej punktu przegięcia izoterm (powyżej ciśnienia powierzchniowego 8 mN/m) obserwowane było ich hipsochromowe przesunięcie (Rysunek 4.4.2b, [AS4, Fig. 7b (insert)]). Efekt ten można skorelować z opisaną w pracy [AS3] reorganizacją molekuł DPPEH w agregatach (skręceniem rdzeni DPP, etap II) zachodzącą w warstwie. Podobnego efektu (zmiany położenia maksimum składowych Gaussa) wraz z wzrostem ciśnienia powierzchniowego w warstwie Langmuira nie obserwowano dla DPPO (Rysunek 4.4.2a, [AS4, Fig. 7a (insert)]) co sugeruje że, molekuły barwnika nie ulegały reorganizacji podczas kompresji form agregacyjnych.



Rysunek 4.4.2: Położenie składowych pasm absorpcji DPPO (a) i DPPEH (b) w funkcji ciśnienia powierzchniowego.

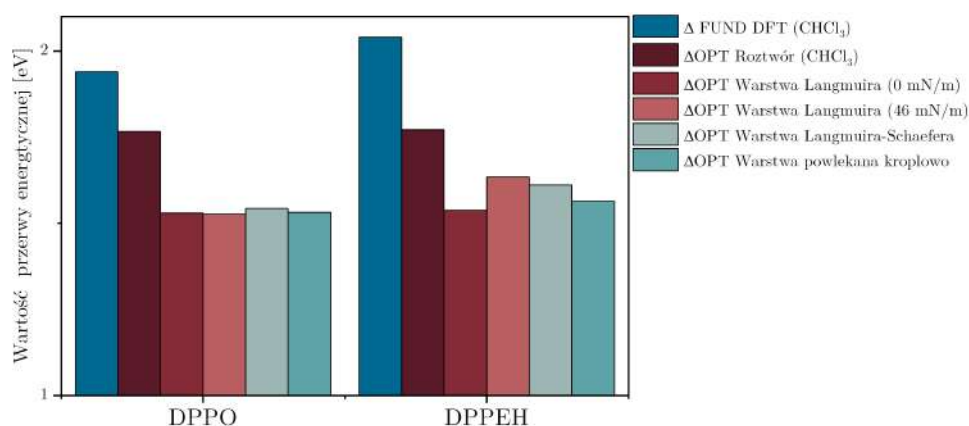
Widma badanych barwników na granicy faz (Rysunek 4.4.2b) różniły się nie tylko kształtem, ale także intensywnościami integralnymi składowych. Jednakże w obu przypadkach dominowała składowa A3 (forma dimeryczna) [AS4, Fig. 8 i Fig. S14]. Dla DPPO, integralne intensywności składowych A1 i A2 osiągały lokalne ekstrema przy maksymalnej wartości modułu ściśliwości (17 mN/m) oraz w punkcie załamania warstwy (ok. 45 mN/m) [AS4, Fig. 8a]. W przypadku DPPEH, zmiany intensywności integralnej można skorelować z kształtem izotermi sprężania, gdzie w obszarze punktu przegięcia (przy ok. 8 mN/m) obserwuje się gwałtowny wzrost ich wartości dla A1 i A3 oraz spadek dla A2, przy czym powyżej 14 mN/m trend się odwraca i ok. 17 mN/m wartości intensywności stabilizują się podczas dalszego sprężania [AS4, Fig. 8b].

Widma absorpcji warstw barwników, przeniesionych z powierzchni wody na podłoża kwarcowe techniką Langmuira-Schaefera, zachowały charakterystyczny kształt obserwowany w warstwach Langmuira. W przypadku warstw wytworzonych metodą powlekania kroplowego ich widma absorpcji wykazały nieznacznie odmienny kształt [AS4, Fig. 9]. Jednakże dla obu typów warstw na podłożu stałym możliwe było wyróżnienie w długofalo-

wym paśmie absorpcji składowych A1-A3, podobnych do tych obserwowanych w układach objętościowych i warstwach Langmuira [AS4, Fig. S15]. W przypadku DPPO dominującą intensywność integralną we wszystkich warstwach wykazywała składowa A3, reprezentująca dimery absorbujące po krótkofalowej stronie składowej przypisanej do monomeru (A2). Dla DPPEH, intensywność integralna składowej A3 też była znacząca, przy czym w warstwach powlekanych kroplowo wyraźnie zwiększył się udział składowej pochodzącej od tetramerów (A1). Wydaje się, że sposób przygotowania tej warstwy (brak ograniczenia powierzchni podczas tworzenia warstwy) umożliwiał tworzenie tetramerów z istniejącej puli dimerów (DPPEH), natomiast w przypadku DPPO frakcja monomerów wzrastała kosztem dezagregacji tetramerów i/lub dimerów. Podobny wniosek wynika z porównania warstw Langmuira dla DPPO na subfazie i podłożu stałym, gdzie obserwowano, że barwniki tworzyły pewną frakcję tertamerów podczas oddziaływania z wodą, ale w przypadku przeniesienia na kwarc ulegały one dekompozycji na dimery (jak w chloroformie podczas badań w funkcji temperatury [AS4, Fig. 6a]) i/lub w niewielkim stopniu na monomery. Wydaje się, że obecność w strukturze badanych DPP dodatkowych hydrofobowych pierścieni tiofenowych, w odniesieniu do DPP3 (Rysunek 4.2.3), zmienia oddziaływanie barwników z podłożem w warstwach Langmuira i umożliwia preferencyjne tworzenie form dimerycznych. Barwnik DPPO z prostymi łańcuchami alkilowymi zdecydowanie preferował w warstwach tworzenie dimerów typu H (dodatkowo w warstwie powlekanej kroplowo – monomerów), natomiast molekuły DPPEH, posiadające rozgałęzione podstawniki, tworzą również dimery w warstwach, ale wykazują większą niż DPPO skłonność do tworzenia agregatów wyższego rzędu typu J, szczególnie w warstwach powlekanych kroplowo. Ponadto, w roztworze i cienkich warstwach zmianę właściwości spektralnych barwników można wyjaśnić biorąc pod uwagę strukturę molekularną, stabilność form agregacyjnych, ich wzajemne oddziaływanie i/lub z podłożem. Okazuje się, że równowaga pomiędzy formami agregacyjnymi DPP może zostać zaburzona poprzez zmianę warunków, np. temperaturę (badania w roztworze) ([AS4, Fig. 6]) lub ograniczanie powierzchni zajmowanej przez molekuły podczas tworzenia warstwy (warstwy Langmuira a powlekane kroplowo) (Rysunek 4.4.1). Na tworzenie dimerów jako podstawowej formy agregacyjnej badanych DPP prawdopodobnie istotnie wpływają oddziaływania rdzeni molekuł oraz trzech grup tiofenowych (z przyłączonym łańcuchem alkilowym w rozbudowanej strukturze barwników) w pozycjach terminalnych, prowadzące do zwiększonego sprzężenia π - π . Natomiast, dodatkowym możliwym czynnikiem odgrywającym rolę w stabilności form i/lub zdolności do tworzenia tetramerów mogą być oddziaływania hydrofobowe, w tym geometria grup alkilowych w pozycjach bocznych.

Jak wspomniano w Rozdziale 4.2, w literaturze [52] coraz częściej do opisu właściwości agregacyjnych DPP próbuje się wykorzystać teorię zaproponowaną przez Hestanda i Spano [53], bazującą na analizie intensywności dwóch charakterystycznych maksimów absorpcji (A_{S1}/A_{S2} , Tabela 4.4.1 [AS4, Table S2]). Jednakże analiza widm DPPO i DPPEH oraz DPP1 i DPP3, przeprowadzona odpowiednio w pracy [AS4] i Rozdziale 4.2, pokazuje, że badane barwniki nie w pełni wpisują się w założenia tego teoretycznego podejścia [52]. Widma absorpcji DPPO i DPPEH złożone są nie z dwóch (jak zakłada teoria), a z trzech przejść absorpcyjnych, przez co moc oscylatora przejścia nie jest tożsama z intensywnością w maksimum absorpcji. Porównując, stosunki A1/A2 i A_{S1}/A_{S2} wyraźnie widać rozbieżności w ich wartościach [AS4, Table S2]. Ponadto, można zauważyć, że składowe A1-A3 raczej nie są rezultatem sprzężenia wibronowego, na co wskazują

nierówne odległości (w skali energii) dla maksimów ich położenia. W przypadku sprzężenia wibronowego, pasma wibronowe obecne w widmie absorpcji powinny być położone energetycznie w takich samych odstępach lub (co bardziej prawdopodobne) coraz bliżej siebie [94], a reguła ta nie jest spełniona w przypadku składowych A1-A3. Biorąc pod uwagę badania w chloroformie w zakresie temperatury 5-60°C, gdyby składowe absorpcje A1-A3 reprezentowały pasma wibronowe, to obserwowane byłoby ich silne rozmycie lub całkowity zanik [53, 57], co dodatkowo przemawia za koncepcją, że składowe A1-A3 nie można powiązać z pasmami wibronowymi. Ponadto, przeprowadzone dla badanych barwników obliczenia DFT (nieujęte w pracach [AS3] i [AS4]) nie wykazały częstotliwości wibracyjnych, odpowiadających różnicom energii pomiędzy położeniami składowych A1-A3. Na podstawie uzyskanych wyników, oszacowano także wartości optycznych przerw energetycznych dla DPPO i DPPEH w badanych układach [AS4, Table 1 i Table S2], które przedstawiono na Rysunku 4.4.3. Podobnie jak w pracy [AS1], obliczona metodą DFT wartość przerwy fundamentalnej ($\Delta FUND$) jest większa niż eksperymentalnie wyznaczona przerwa optyczna (ΔOPT). Wartość tej przerwy jest, niezależnie od barwnika (Pc, DPP), zawsze większa w rozpuszczalniku organicznym (chloroformie) niż w warstwach. W przypadku DPPO, wartości ΔOPT we wszystkich cienkich warstwach (niezależnie od wartości ciśnienia powierzchniowego) są podobne. Ze względu na przecięcie izotermy, powiązane z reorganizacją molekuł w strukturze agregatów barwnika DPPEH, w trakcie sprzężania warstwy Langmuira (skręcenie rdzeni obserwowane w etapie II), różnica między wartością przerwy (ΔOPT) na początku i końcu procesu kompresji barwnika wynosiła ok. 0,10 eV. Porównując barwniki DPPO i DPPEH, można stwierdzić, że zarówno subtelna różnica w strukturze przestrzennej podstawników bocznych, jak i tworzone formy agregacyjne mają pewien wpływ na wartości przerw energetycznych w przypadku DPPEH, a praktycznie znikomy dla barwnika DPPO z przyłączonymi prostymi łańcuchami alkilowymi. Jednakże na tym etapie badań nie jest możliwe formułowanie dalszych, bardziej szczegółowych wniosków. Natomiast, biorąc pod uwagę wartości przerw energetycznych DPPO i DPPEH (Rysunek 4.4.3) i DPP1 i DPP3 (Tabela 4.2.2), można zaobserwować, obniżenie wartości ΔOPT . Jest to konsekwencją przesunięcia batochromowego widm absorpcji DPPO i DPPEH w odniesieniu do DPP1 i DPP3, wynikającego ze zwiększenia ilości pierścieni tiofenowych w strukturze molekularnej barwników.



Rysunek 4.4.3: Porównanie wartości przerw energetycznych DPPO i DPPEH w badanych układach (na podstawie [AS4, Table 1 i Table S2]), gdzie $\Delta FUND$ i ΔOPT oznaczają odpowiednio fundamentalną i optyczną przerwę energetyczną.

Przeprowadzone badania spektroskopowe barwników DPPO i DPPEH [AS3] potwierdziły wpływ przestrzennej struktury (geometrii) łańcuchów alkilowych na proces tworzenia form agregacyjnych w rozpuszczalniku organicznym i warstwach. Wykazano, że geometria łańcuchów alkilowych jako podstawników bocznych (proste lub rozgałęzione) prowadzi do różnej organizacji molekularnej, co potwierdziła analiza oraz porównanie właściwości spektralnych (i termodynamicznych w pracy [AS3]) badanych barwników w układach o różnym stopniu złożoności. Szczegółowa analiza widm absorpcji, wzbudzenia i emisji fluorescencji w funkcji temperatury ujawniła współistnienie trzech form agregacyjnych barwników w chloroformie, które zidentyfikowano jako monomery, dimery (typu H) i tetramery. Podczas kompresji barwników obserwowano różne etapy re- i/lub organizacji molekularnej, zależne od geometrii podstawionego łańcucha alkilowego, a badania spektroskopowe dla warstw Langmuira i Langmuira-Schaefera wykazały, że takie same formy agregacyjne jak w chloroformie reprezentowane były w strukturach cienkowarstwowych (również powlekanych kropłowo), chociaż w innych proporcjach. Barwnik z prostym łańcuchem alkilowym (DPPO) tworzył stabilniejsze, bardziej jednorodne warstwy, natomiast w przypadku DPPEH (rozgałęzionego łańcucha) warstwy były mniej stabilne i wykazywały zmienność morfologiczną sugerującą reorganizację agregatów. Wydaje się, że preferencyjne tworzenie form dimerycznych przez badane barwniki związane było nie tylko z oddziaływaniami między rdzeniami DPP, ale także z dodatkowymi grupami tiofenowymi, a na ich stabilność lub zdolność do tworzenia wyższych form agregacyjnych prawdopodobnie wpływały geometria łańcuchów alkilowych i oddziaływania hydrofobowe. Pokazano również, że rozszerzona teoria Hestanda i Spano [53], zakładająca monomeryczną formę barwnika w roztworze, nie wyjaśnia właściwości agregacyjnych barwników DPP wynikających z ich polimorfizmu, tj. współistnienia przynajmniej dwóch innych (oprócz monomeru) form agregacyjnych DPP w chloroformie, co potwierdziły przedstawione wyniki badań. Z kolei, klasyczne podejście Kashy [47–49] przewiduje rozszczepienie poziomego wzbudzonego monomeru na dwa poziomy w wyniku oddziaływań molekuł, pozwalając zidentyfikować typ agregatu, ale nie uwzględnia dodatkowych oddziaływań dla form agregacyjnych wyższego rzędu i nakładania się ich pasm absorpcyjnych, dlatego bez rozkładu widma na składowe, również nie w pełni może znaleźć zastosowanie do opisu badanej klasy barwników DPP. Dodatkowo wykazano, że modyfikacja struktury DPP poprzez wprowadzenie dodatkowych pierścieni aromatycznych w pozycji terminalnej prowadzi do obniżenia wartości ΔOPT , co potwierdza istotną rolę długości układu π -sprzężonego w kształtowaniu właściwości optoelektronicznych tych układów.

Rozdział 5

Podsumowanie

W ramach rozprawy doktorskiej przeprowadzono szczegółowe badania dwóch klas barwników organicznych (pochodnych ftalocyjanin oraz diketopirolopiroli) w celu określenia i porównania ich właściwości agregacyjnych, w tym zidentyfikowania typów (i/lub faz) agregatów oraz zweryfikowania możliwości stosowania modeli teoretycznych w układach o różnym stopniu złożoności. Analizę barwników przeprowadzono w roztworach, w warstwach Langmuira tworzonych na granicy faz woda-powietrze oraz w warstwach osadzanych na podłożu stałym metodą Langmuira-Blodgett, Langmuira-Schaefera lub powlekanych kroplowo. Dla wybranych barwników wykonano obliczenia teoretyczne, pomiary spektroskopowe w zakresie UV-Vis, w tym w funkcji temperatury i dekonwolucję widm na składowe Gaussa oraz określono właściwości termodynamiczne. Ponadto, przeprowadzono analizę wyników eksperymentalnych wykorzystując teorie Kashy oraz Hestanda i Spano oraz porównano uzyskane dane dla różnych form agregatów molekularnych. Podjęto również próbę znalezienia korelacji pomiędzy strukturą chemiczną molekuł, metodą i warunkami tworzenia warstw, a typem i stabilnością tworzonych agregatów.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że:

- niezależnie od jonu w centrum makrocyklu i/lub grup peryferyjnych, badane Pc na granicy faz (warstwy Langmuira) tworzą formy agregacyjne typu J w fazie β , wyjątek stanowiła AlClPc, której molekuly w agregatach (dimerach) typu H są ułożone w fazie β i kącie Θ w zakresie ($54,7^\circ$ - $67,5^\circ$),
- w warstwach Pc nanoszonych metodą powlekania kroplowego, AlClPc i MgPc tworzą agregaty typu J (faza β), a cynkowe pochodne (ZnPc_1 i ZnPc_2) – agregaty typu H (faza α),
- w warstwach Langmuira istotny wpływ na organizację i agregację molekuł Pc ma skoordynowany jon (grupa atomów), w tym liczba koordynacyjna, a podstawniki peryferyjne mogą modyfikować odległości między makrocyklami i oddziaływania międzymolekularne,
- teoria Kashy i rozszerzona teoria agregatów molekularnych nie pozwala na uzyskanie spójnych wyników analizy dla Pc i na wyjaśnienie obserwowanych zmian właściwości spektralnych,
- wartość przerwy energetycznej ΔOPT dla badanych cynkowych pochodnych Pc zmieniała się w cienkich warstwach w zależności od fazy agregatu i wykazywała

niewielką wrażliwość na jego typ, natomiast znacząco zmieniała się dla magnezowej Pc,

- w rozpuszczalniku organicznym DPP tworzą trzy formy agregacyjne (monomery, dimery (typu H) i tetramery), nawet przy niskich stężeniach, prawdopodobnie dzięki oddziaływaniu pomiędzy rdzeniami DPP, które występują również w strukturach cienkowarstwowych, a określenie dominującej formy agregacyjnej jest możliwe na podstawie rozkładu pasm absorpcji na składowe Gaussa,
- sposoby wytwarzania (warstwy Langmuira lub powlekane kroplowo) oraz podłoże (subfaza wodna lub ciało stałe) mają istotny wpływ na właściwości spektralne DPP w cienkich warstwach i udział form agregacyjnych w absorpcji światła,
- oddziaływanie wody z hydrofilowymi rdzeniami (konkurencyjne do oddziaływań pomiędzy molekułami DPP) prawdopodobnie powoduje dezagregację ditiofenowej pochodnej DPP, a dla barwnika o zwiększonej liczbie pierścieni w pozycji terminalnej, preferencyjne tworzenie form dimerycznych w warstwach Langmuira,
- obecność amfifilowego ciekłego kryształu poprawia stabilność DPP w warstwach Langmuira i zapobiega jego aglomeracji w warstwach na podłożu stałym,
- struktura przestrzenna podstawników bocznych (geometria łańcuchów alkilowych) DPP wpływa na proces tworzenia form agregacyjnych w warstwach, w tym przebieg procesu kompresji warstw oraz sposób organizacji (agregacji) i stabilizację warstw,
- hydrofilowy rdzeń symetrycznie podstawionych łańcuchami alkilowymi DPP układa się horyzontalnie na granicy faz, a przyłączone do niego grupy terminalnie i/lub boczne zginają się i odchylają od powierzchni wody podczas procesu sprężenia,
- molekuły DPP z prostymi łańcuchami alkilowymi jako podstawnikami bocznymi tworzą mniej stabilne warstwy, o bardziej jednorodnej strukturze, niż te z rozgałęzionymi podstawnikami,
- dodatkowe pierścienie aromatyczne w pozycji terminalnej w strukturze DPP prowadzą do obniżenia wartości ΔOPT , co potwierdza istotną rolę długości układu π -sprzężonego w modyfikowaniu ich właściwości optoelektronicznych,
- rozszerzona teoria Hestanda i Spano nie pozwala na wyjaśnienie właściwości agregacyjnych DPP i ich polimorfizmu w chloroformie, podczas gdy klasyczne podejście Kashy umożliwia zidentyfikowanie typu agregatu,
- teoria Kashy nie uwzględnia dodatkowych oddziaływań i nakładania się pasm absorpcyjnych różnych form agregacyjnych, dlatego bez rozkładu widma na składowe, również nie w pełni może znaleźć zastosowanie do opisu barwników z grupy DPP.

Najważniejszymi osiągnięciami przedstawionymi w niniejszej rozprawie doktorskiej są:

- przypisanie odpowiedniego typu i/lub fazy agregatów dla badanych Pc w układach o różnym stopniu złożoności,
- wykazanie, że metody wytwarzania warstw (technika Langmuira czy powlekanie kropłowe), oddziaływanie z podłożem i/lub wodą oraz struktura molekularna barwników wpływają na właściwości optoelektroniczne Pc (w tym właściwości agregacyjne i wartości przerw energetycznych),
- zaproponowanie barwników AlClPc i MgPc, tworzących fazę β w warstwach uzyskiwanych metodą powlekania kropłowego (techniką łatwą do skalowania) jako perspektywicznych materiałów do zastosowań w organicznych urządzeniach elektronicznych,
- pokazanie, że niewielkie różnice w strukturze molekularnej DPP mają wpływ na tworzone formy agregacyjne i organizację molekularną barwników w warstwach,
- wskazanie, że modyfikacja składu i/lub sposobu wytwarzania warstw DPP, pozwala na przygotowanie funkcjonalnych warstw o kontrolowanych właściwościach optycznych,
- zaproponowanie modelu organizacji molekularnej DPP wyjaśniającego mechanizm tworzenia form agregacyjnych w warstwach na granicy faz woda-powietrze,
- wykazanie, że podejście Kashy jest użyteczne do analizy badanych układów, ale wykazuje pewne ograniczenia w przypadku wyższych form agregacyjnych, podczas gdy wnioski wynikające z teorii Hestanda i Spano pozostają w sprzeczności z wynikami eksperymentalnymi, zarówno dla Pc i DPP,
- zaobserwowanie, że odpowiedni dobór struktury molekularnej barwników i warunków formowania warstw pozwala na uzyskiwanie pożądaných form agregacyjnych oraz jednorodnej struktury cienkowarstwowej i może być skuteczną strategią projektowania nowoczesnych materiałów funkcjonalnych o określonych właściwościach optoelektronicznych.

Badania przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej przyczyniły się do pogłębienia wiedzy na temat mechanizmów agregacji molekularnej wybranych barwników organicznych oraz właściwości i organizacji ich form agregacyjnych w cienkich warstwach. Wykazano, że zarówno ftalocyjaniny, jak i diketopirolopirole tworzą agregaty o zróżnicowanej budowie, zależnej od ich struktury molekularnej, metody oraz warunków formowania warstwy. W szczególności możliwe było zidentyfikowanie kluczowych czynników wpływających na tworzenie określonej formy i stabilność agregatów w warstwach, takich jak: koordynacja makrocyklu barwnika, symetria molekuly, rodzaj (i geometria) podstawników, a także obecność dodatkowych komponentów (np. ciekłego kryształu). Istotnym osiągnięciem rozprawy było także wykazanie, że klasyczny model teoretyczny, powszechnie stosowane do opisu agregacji (teoria Kashy), nie wystarcza do zidentyfikowania typu formy agregacyjnej i wyjaśnienia organizacji molekularnej barwników z grup Pc i DPP w badanych układach o różnym stopniu złożoności. Mimo to, nadal teoria Kashy pozostaje nieodzownym punktem wyjścia do określenia właściwości agregacyjnych na podstawie

analizy widm absorpcji. Z kolei, próba adaptacji rozszerzonej teorii agregatów molekularnych (teoria Hestanda i Spano) prowadziła do sprzeczności – zarówno na poziomie samych założeń (w przypadku DPP), jak i wniosków (zarówno dla Pc i DPP), gdy zestawiono je z analizą wyników eksperymentalnych badanych grup barwników. Wyniki uzyskane w rozprawie wskazują na konieczność dalszego rozwoju modeli i podejść teoretycznych, uwzględniających złożoność oddziaływań w agregatach i zdolność do tworzenia form polimorficznych, zwłaszcza w układach cienkowarstwowych. Oryginalny wkład autorski przedstawiony w rozprawie doktorskiej polegał na systematycznym porównaniu właściwości agregacyjnych dwóch różnych klas barwników, w ustalonych warunkach eksperymentalnych oraz zaproponowaniu interpretacji widm na podstawie szczegółowej analizy pasm rozłożonych na składowe Gaussa. Uzyskane wyniki stanowią istotny punkt wyjścia do projektowania funkcjonalnych cienkowarstwowych materiałów organicznych o kontrolowanej organizacji molekularnej, przeznaczonych do zastosowań w fotonice, sensorach chemicznych i elektronice organicznej, a mieszaniny Pc i DPP mogą stanowić ciekawe układy do zastosowań w tandemowych ogniwach fotowoltaicznych, ze względu na ich komplementarną absorpcję w zakresie UV-Vis.

Rozdział 6

Literatura

1. Li, Q. & Li, Z. Molecular Packing: Another Key Point for the Performance of Organic and Polymeric Optoelectronic Materials. *Accounts of Chemical Research* **53**, 962–973 (2020).
2. Data, P. *et al.* Exciplex Enhancement as a Tool to Increase OLED Device Efficiency. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 2070–2078 (2016).
3. Hohnholz, D., Steinbrecher, S. & Hanack, M. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices. *Journal of Molecular Structure* **521**, 231–237 (2000).
4. Ibrahim-Ouali, M. & Dumur, F. Recent advances on metal-based near-infrared and infrared emitting OLEDs. *Molecules* **24**, 1–39 (2019).
5. Chen, Y. *et al.* Organic semiconductor heterojunction as charge generation layer in tandem organic light-emitting diodes for high power efficiency. *Organic Electronics* **13**, 1121–1128 (2012).
6. He, Z., Asare-Yeboah, K. & Bi, S. Diketopyrrolopyrrole based organic semiconductors: pioneering advances in organic electronic devices. *Discover Electronics* **2** (2025).
7. Bao, W. W. *et al.* Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Materials and Its Applications: A Review. *Frontiers in Chemistry* **8**, 1–6 (2020).
8. Ida Malarselvi, R. *et al.* Effect of organic dyes and polypyrrole on the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Materials Today: Proceedings* **35**, 69–72 (2019).
9. Molina, D., Álvaro-Martins, M. J. & Sastre-Santos, Á. Diketopyrrolopyrrole-based single molecules in photovoltaic technologies. *Journal of Materials Chemistry C* **9**, 16078–16109 (2021).
10. Jo, M. Y. *et al.* Diketopyrrolopyrrole-based small molecule for application in solution processed organic solar cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **598**, 111–119 (2014).
11. Patil, Y., Misra, R., Keshtov, M. L. & Sharma, G. D. 1,1,4,4-Tetracyanobuta-1,3-diene Substituted Diketopyrrolopyrroles: An Acceptor for Solution Processable Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 6324–6335 (2016).

12. Wienk, M. M., Turbiez, M., Gilot, J. & Janssen, R. A. Narrow-bandgap diketopyrrolo-pyrrole polymer solar cells: The effect of processing on the performance. *Advanced Materials* **20**, 2556–2560 (2008).
13. Molina, D., Follana-Berná, J. & Sastre-Santos, Á. Phthalocyanines, porphyrins and other porphyrinoids as components of perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* **11**, 7885–7919 (2023).
14. Patil, Y. & Misra, R. Rational molecular design towards NIR absorption: Efficient diketopyrrolopyrrole derivatives for organic solar cells and photothermal therapy. *Journal of Materials Chemistry C* **7**, 13020–13031 (2019).
15. Heinrichová, P. *et al.* Diketopyrrolopyrrole-Based Organic Solar Cells Functionality: The Role of Orbital Energy and Crystallinity. *Journal of Physical Chemistry C* **123**, 11447–11463 (2019).
16. Melville, O. A., Lessard, B. H. & Bender, T. P. Phthalocyanine-Based Organic Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *ACS Applied Materials and Interfaces* **7**, 13105–13118 (2015).
17. Li, J., Ji, Z., He, A. & Zhang, H. Design, synthesis, and application in OFET of a small molecule based on π -expanded fused diketopyrrolopyrrole. *Frontiers in Chemistry* **11**, 1–5 (2023).
18. Bürgi, L. *et al.* High-mobility ambipolar near-infrared light-emitting polymer field-effect transistors. *Advanced Materials* **20**, 2217–2224 (2008).
19. Cheon, H. J., An, T. K. & Kim, Y. H. Diketopyrrolopyrrole (DPP)-Based Polymers and Their Organic Field-Effect Transistor Applications: A Review. *Macromolecular Research* **30**, 71–84 (2022).
20. Fusco, S. *et al.* Novel Thienyl DPP derivatives Functionalized with Terminal Electron-Acceptor Groups: Synthesis, Optical Properties and OFET Performance. *Chemistry – A European Journal* **28**, 1–12 (2022).
21. Huang, B. *et al.* “Two-in-One” DPP Building Blocks for Ambipolar Conjugated Polymers in Flexible Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **147**, 17954–17966 (2025).
22. Song, H. W., Choi, W., Jeon, T. & Oh, J. H. Recent Advances in Smart Organic Sensors for Environmental Monitoring Systems. *ACS Applied Electronic Materials* **5**, 77–99 (2023).
23. Mukherjee, D., Manjunatha, R., Sampath, S. & Ray, A. K. in *Materials for Chemical Sensing* (eds Cesar Paixão, T. R. L. & Reddy, S. M.) 165–226 (Springer International Publishing, Cham, 2017). ISBN: 978-3-319-47835-7.
24. Zhou, R., Josse, F., Gopel, W., Oztork, Z. Z. & Bekaroglu, O. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. *Applied Organometallic Chemistry* **10**, 557–577 (1996).
25. Li, X. *et al.* New application of phthalocyanine molecules: From photodynamic therapy to photothermal therapy by means of structural regulation rather than formation of aggregates. *Chemical Science* **9**, 2098–2104 (2018).

-
26. Bunin, D. A., Martynov, A. G., Gvozdev, D. A. & Gorbunova, Y. G. Phthalocyanine aggregates in the photodynamic therapy: dogmas, controversies, and future prospects. *Biophysical Reviews* **15**, 983–998 (2023).
 27. Zheng, X. *et al.* Amphiphilic Diketopyrrolopyrrole Derivatives for Efficient Near-Infrared Fluorescence Imaging and Photothermal Therapy. *ACS Omega* **6**, 26575–26582 (2021).
 28. Lee, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Diketopyrrolopyrrole-Based Aggregation-Induced Emission Nanoparticles for Bioimaging. *Molecules* **27**, 2984 (2022).
 29. Ma, S. *et al.* Organic molecular aggregates: From aggregation structure to emission property. *Aggregate* **2**, 1–15 (2021).
 30. Xu, Z. *et al.* Not All Aggregates Are Made the Same: Distinct Structures of Solution Aggregates Drastically Modulate Assembly Pathways, Morphology, and Electronic Properties of Conjugated Polymers. *Advanced Materials* **34**, 2203055 (2022).
 31. Lijina, M. P., Benny, A., Sebastian, E. & Hariharan, M. Keeping the chromophores crossed: evidence for null exciton splitting. *Chemical Society Reviews* **52**, 6664–6679 (2023).
 32. Más-Montoya, M. & Janssen, R. A. The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene–Pyridine–DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **27**, 1605779 (2017).
 33. Li, M. *et al.* Impact of polymorphism on the optoelectronic properties of a low-bandgap semiconducting polymer. *Nature Communications* **10**, 1–11 (2019).
 34. Zanotti, G., Palmeri, F. & Raglione, V. Phthalocyanines Synthesis: A State-of-The-Art Review of Sustainable Approaches Through Green Chemistry Metrics. *Chemistry - A European Journal* **30**, e202400908 (2024).
 35. Schmidt, A. M. & Calvete, M. J. Phthalocyanines: An old dog can still have new (photo)tricks! *Molecules* **26**, 1–22 (2021).
 36. Claessens, C. G., Hahn, U. & Torres, T. Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications. *Chemical Record* **8**, 75–97 (2008).
 37. De la Torre, G., Claessens, C. G. & Torres, T. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. *Chemical Communications*, 2000–2015 (2007).
 38. Saes, B. W., Wienk, M. M. & Janssen, R. A. The Effect of α -Branched Side Chains on the Structural and Opto-Electronic Properties of Poly(Diketopyrrolopyrrole-alt-Terthiophene). *Chemistry - A European Journal* **26**, 14221–14228 (2020).
 39. Braun, A. & Tcherniac, J. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **40**, 2709–2714 (1907).
 40. Farnum, D. G., Mehta, G., Moore, G. G. & Siegal, F. P. Attempted reformatskii reaction of benzonitrile, 1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-C]pyrrole. A lactam analogue of pentalene. *Tetrahedron Letters* **15**, 2549–2552 (1974).
 41. Tamayo, A. B., Walker, B. & Nguyen, T.-Q. A Low Band Gap, Solution Processable Oligothiophene with a Diketopyrrolopyrrole Core for Use in Organic Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11545–11551 (2008).
-

42. Grzybowski, M. & Gryko, D. T. Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, reactivity, and optical properties. *Advanced Optical Materials* **3**, 280–320 (2015).
43. Elemans, J. A., Van Hameren, R., Nolte, R. J. & Rowan, A. E. Molecular materials by self-assembly of porphyrins, phthalocyanines, and perylenes. *Advanced Materials* **18**, 1251–1266 (2006).
44. Stern, A. & Prackner, F. Zur Lichtabsorption der Imido-porphyrine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **178A**, 420–436 (1937).
45. Snow, A. W. in *The Porphyrin Handbook* (eds Kadish, K. M., Smith, K. M. & Guillard, R.) 129–176 (Academic Press, Amsterdam, 2003). ISBN: 978-0-08-092391-8.
46. Würthner, F., Kaiser, T. E. & Saha-Möller, C. R. J-aggregates: From serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. *Angewandte Chemie - International Edition* **50**, 3376–3410 (2011).
47. Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiation Research* **178**, AV27–AV34 (1963).
48. Kasha, M., Rawls, H. R. & El-Bayoumi, M. A. The Exciton Model In Molecular Spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* **11**, 371–392 (1965).
49. Kasha, M. in *Spectroscopy of the Excited State. NATO Advanced Study Institutes Series* (eds Di Bartolo, B., Pacheco, D. & Goldberg, V.) 337–363 (Springer US, Boston, MA, 1976). ISBN: 978-1-4684-2793-6.
50. Kirkus, M. *et al.* Optical properties of oligothiophene substituted diketopyrrolopyrrole derivatives in the solid phase: Joint J- and H-type aggregation. *Journal of Physical Chemistry A* **116**, 7927–7936 (2012).
51. Wawrzinek, R., Zhou, X., Ullah, M., Namdas, E. B. & Lo, S. C. Aggregates of diketopyrrolopyrrole dimers in solution. *Dyes and Pigments* **136**, 678–685 (2017).
52. Chang, X., Balooch Qarai, M. & Spano, F. C. Intermolecular Charge Transfer in H- and J-Aggregates of Donor–Acceptor–Donor Chromophores: The Curious Case of Bithiophene-DPP. *The Journal of Physical Chemistry C* **126**, 18784–18795 (2022).
53. Hestand, N. J. & Spano, F. C. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chemical Reviews* **118**, 7069–7163 (2018).
54. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society* **9**, 14–19 (1950).
55. Zhou, J. *et al.* Magic-Angle Stacking and Strong Intermolecular π - π Interaction in a Perylene Bisimide Crystal: An Approach for Efficient Near-Infrared (NIR) Emission and High Electron Mobility. *Journal of Physical Chemistry Letters* **9**, 596–600 (2018).
56. Ghosh, T. *et al.* Magic-Angle Exciton Coupling in a Molecular Solid: Optical Consequence of Null-Coulombic Coupling. *Journal of Physical Chemistry Letters* **15**, 10500–10504 (2024).
57. Spano, F. C. The spectral signatures of frenkel polarons in H- And J-aggregates. *Accounts of Chemical Research* **43**, 429–439 (2010).

-
58. Spano, F. C. & Yamagata, H. Vibronic coupling in J-aggregates and beyond: A direct means of determining the exciton coherence length from the photoluminescence spectrum. *Journal of Physical Chemistry B* **115**, 5133–5143 (2011).
59. Palacin, S. Phthalocyanines in Langmuir and Langmuir–Blodgett films: from molecular design to supramolecular architecture. *Advances in Colloid and Interface Science* **87**, 165–181 (2000).
60. Cook, M. J. Langmuir-Blodgett films of phthalocyanines. *International Journal of Electronics* **76**, 727–739 (1994).
61. Cook, M. J. Phthalocyanine thin films. *Pure and Applied Chemistry* **71**, 2145–2151 (1999).
62. Yang, H. *et al.* Structural properties of iron phthalocyanine thin films on solid surfaces by drop casting deposition. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **30**, 14855–14860 (2019).
63. Kato, M. *et al.* Morphological and optical properties of α - And β -phase zinc (||) phthalocyanine thin films for application to organic photovoltaic cells. *Journal of Chemical Physics* **153**, 144704 (2020).
64. Cranston, R. R. & Lessard, B. H. Metal phthalocyanines: thin-film formation, microstructure, and physical properties. *RSC Advances* **11**, 21716–21737 (2021).
65. Zhu, H., Zhang, D., Feng, E. & Sheng, X. Effects of aggregation on the structures and excited-state absorption for zinc phthalocyanine. *Physical Chemistry Chemical Physics* **25**, 10278–10287 (2023).
66. Özçeşmeci, I., Tekin, A. & Gül, A. Synthesis and aggregation behavior of zinc phthalocyanines substituted with bulky naphthoxy and phenylazonaphthoxy groups: An experimental and theoretical study. *Synthetic Metals* **189**, 100–110 (2014).
67. Fukuda, T. & Kobayashi, N. in *Handbook of Porphyrin Science* 1–644 (World Scientific Publishing Company, 2010). ISBN: 978-981-4307-22-2.
68. Feng, S., Wang, Y. C., Ke, Y., Liang, W. Z. & Zhao, Y. Effect of charge-transfer states on the vibrationally resolved absorption spectra and exciton dynamics in ZnPc aggregates: Simulations from a non-Markovian stochastic Schrödinger equation. *Journal of Chemical Physics* **153**, 034116 (2020).
69. Biadasz, A. *et al.* Thermodynamics and in-situ absorption of Langmuir monolayers of selected copper phthalocyanine substituted with different peripheral groups. *Dyes and Pigments* **89**, 86–92 (2011).
70. Barszcz, B. *et al.* Molecular orientation and spectral investigations of Langmuir-Blodgett films of selected copper phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **218**, 48–57 (2011).
71. Roy, D., Das, N. M., Shakti, N. & Gupta, P. S. Comparative study of optical, structural and electrical properties of zinc phthalocyanine Langmuir-Blodgett thin film on annealing. *RSC Advances* **4**, 42514–42522 (2014).
-

72. Feng, S., Wang, Y. C., Liang, W. & Zhao, Y. Vibrationally Resolved Absorption Spectra and Exciton Dynamics in Zinc Phthalocyanine Aggregates: Effects of Aggregation Lengths and Remote Exciton Transfer. *Journal of Physical Chemistry A* **125**, 2932–2943 (2021).
73. Feng, S., Wang, Y. C., Liang, W. & Zhao, Y. Vibrationally resolved absorption spectra and ultrafast exciton dynamics in α -phase and β -phase zinc phthalocyanine aggregates. *Physical Chemistry Chemical Physics* **24**, 2974–2987 (2022).
74. Jeong, D. S. *et al.* Langmuir-Blodgett Monolayer of Cobalt Phthalocyanine as Ultra-low Loading Single-Atom Catalyst for Highly Efficient H₂O₂ Production. *ACS Nano* **17**, 23936–23943 (2023).
75. Cook, M. J. & Chambrier, I. *Phthalocyanine Thin Films: Deposition and Structural Studies* 37–127. ISBN: 9780123932273 (Elsevier Inc., 2003).
76. Rutkowska-Zbik, D., Witko, M. & Fiedor, L. Ligation of water to magnesium chelates of biological importance. *Journal of Molecular Modeling* **19**, 4661–4667 (2013).
77. O’Flaherty, S. M., Wiegart, L., Konovalov, O. & Struth, B. Observation of zinc phthalocyanine aggregates on a water surface using grazing incidence X-ray scattering. *Langmuir* **21**, 11161–11166 (2005).
78. O’Flaherty, S. M., Wiegart, L. & Struth, B. Grazing incidence X-ray scattering to probe the self-assembly of phthalocyanine nanorods on a liquid surface. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 19375–19379 (2006).
79. Klimenko, I. V., Astakhova, T. Y., Timokhina, E. N. & Lobanov, A. V. Molecular Aggregation of Aluminum Phthalocyanine Chloride in Organic and Water-Organic Media. *Journal of Biomedical Photonics & Engineering* **9**, 030301 (2023).
80. Deshmukh, A. P. *et al.* Bridging the gap between H- and J-aggregates: Classification and supramolecular tunability for excitonic band structures in two-dimensional molecular aggregates. *Chemical Physics Reviews* **3**, 021401 (2022).
81. Endo, A., Matsumoto, S. & Mizuguchi, J. Interpretation of the Near-Infrared Absorption of Magnesium Phthalocyanine Complexes in Terms of Exciton Coupling Effects. *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 8193–8199 (1999).
82. Sworakowski, J. How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy? *Synthetic Metals* **235**, 125–130 (2018).
83. Bredas, J.-L. Mind the gap! *Materials Horizons* **1**, 17–19 (2014).
84. Gajda, Ł., Kupka, T. & Broda, M. A. Solvent impact on the planarity and aromaticity of free and monohydrated zinc phthalocyanine: a theoretical study. *Structural Chemistry* **29**, 667–679 (2018).
85. Peltekis, N. *et al.* Electronic and optical properties of magnesium phthalocyanine (MgPc) solid films studied by soft X-ray excited optical luminescence and X-ray absorption spectroscopies. *Journal of the American Chemical Society* **130**, 13008–13012 (2008).

-
86. Potamianos, D. *et al.* Full Dynamics Description of Mg Phthalocyanine Crystalline and Amorphous Semiconductor Systems. *Journal of Physical Chemistry C* **125**, 18279–18286 (2021).
 87. Barszcz, B., Kdzierski, K., Jeong, H. Y. & Kim, T. D. Spectroscopic properties of diketopyrrolopyrrole derivatives with long alkyl chains. *Journal of Luminescence* **185**, 219–227 (2017).
 88. De Mul, M. N. & Mann, J. A. Multilayer Formation in Thin Films of Thermotropic Liquid Crystals at the Air–Water Interface. *Langmuir* **10**, 2311–2316 (1994).
 89. Xue, J., Jung, C. S. & Kim, M. W. Phase transitions of liquid-crystal films on an air-water interface. *Physical Review Letters* **69**, 474–477 (1992).
 90. De Mul, M. N. G., Mann Jr., J. A. & Mann, J. A. Defects and Molecular Alignment in Monolayers of Thermotropic Liquid Crystals on Water. *Langmuir* **11**, 3292–3295 (1995).
 91. Viswanath, P. & Suresh, K. A. Polar head group interactions in mixed Langmuir monolayers. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **67**, 8 (2003).
 92. Fang, J., Knobler, C. M. & Yokoyama, H. Layer growth in collapsed liquid crystal monolayers studied by scanning force microscopy. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **244**, 91–98 (1997).
 93. Hupfer, M. L., Koszarna, B., Ghosh, S., Gryko, D. T. & Presselt, M. Langmuir-Blodgett Films of Diketopyrrolopyrroles with Tunable Amphiphilicity. *Langmuir* **37**, 10272–10278 (2021).
 94. Kęcki, Z. *Podstawy spektroskopii molekularnej* ISBN: 978-83-01-10503-7 (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013).

Przedruk publikacji [AS1]



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq



Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations



Alicja Stachowiak^a, Kamil Kędzierski^a, Bolesław Barszcz^b, Kamil Kotwica^{c,d}, Danuta Wróbel^{a,*}

^a Faculty of Material Engineering and Technical Physics, Poznań University of Technology, 60-965 Poznań, Poland

^b Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, 60-179 Poznań, Poland

^c Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, 00-664 Warsaw, Poland

^d Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 March 2021

Revised 9 June 2021

Accepted 21 June 2021

Available online 23 August 2021

Keywords:

Phthalocyanine

Cyclic voltammetry

Absorption

DFT

Energy gap

ABSTRACT

To determine the energy gaps of four commercially available phthalocyanines spectroscopic and electrochemical studies were carried out. A studied dyes were investigated in solutions, 2D Langmuir layers in water–air interface and form of thin films deposited onto solid substrates. Experimental studies were complemented by DFT calculations performed for isolated molecule and molecule interacting with solvents. Conducted studies allowed to deduce the influence of molecular structure on energy gaps of phthalocyanine. Great compatibility of experimental results and DFT calculations was observed. It was found that the MP2 method results with values of molecular orbitals energies strongly differing from DFT results. The MP2 method results were divergent with experimental results.

© 2021 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Phthalocyanines are an enormous family of macrocyclic organic dyes demonstrating interesting chemical and physical properties [1,2]. They are widely studied for use in photodynamic therapy, gas sensors, organic field transistors, or solar cells [3–10]. Considering their utility in optoelectronic devices the most important from an application point of view is the electronic structure of a material. The difference between energies of acceptor and donor HOMO levels, as well as the difference in their LUMO levels, affects the efficiency of charge carrier photogeneration in organic photovoltaic cells. This example shows that not only the value of the energy gap but also the knowledge of the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and highest occupied molecular orbital (HOMO) is a pivotal issue [11].

This work concentrates on the determination of the energy gap of four phthalocyanine dyes using two simple experimental methods – absorption spectroscopy in Ultra Violet and Visible ranges (UV–Vis) and Cyclic Voltammetry (CV) [12–14]. Herein, experimental results were widened by quantum mechanical calculation to compare the values of energy gaps in different states of aggrega-

tion and to understand processes of excitation of molecules. As result values of energies of HOMO and LUMO were obtained for isolated molecules (theoretically using DFT and MP2 calculation methods) and for dissolved dyes (theoretically using DFT calculation and experimentally with CV). Moreover, the optical energy gap was determined for phthalocyanines in solution, during compression of Langmuir layer, and for drop-casted thin film. All applied techniques allowed to present complete pieces of information about frontier orbitals and energy gaps of studied dyes, and define the influence of external groups and conjugated central atoms (or group of atoms) on mentioned parameters.

2. Materials

Four commercially available phthalocyanines were investigated. Aluminum 1,8,15,22-tetrakis(phenylthio)-29H,31H-phthalocyanine chloride (AlClPc), zinc 2,9,16,23-tetrakis(phenylthio)-29H,31H-phthalocyanine (ZnPc_1), zinc 2,9,16,23-tetra-*tert*-butylphthalocyanine (ZnPc_2) were obtained from Sigma-Aldrich and magnesium phthalocyanine (MgPc) was purchased from Fluka. The zinc substituted dyes were firstly purified using column chromatography with 90:10 (dichloromethane:methanol) eluent and the other dyes were used without additional purification. Molecular structures of investigated dyes are presented in Fig. 1.

* Corresponding author.

E-mail address: danuta.wrobel@put.poznan.pl (D. Wróbel).

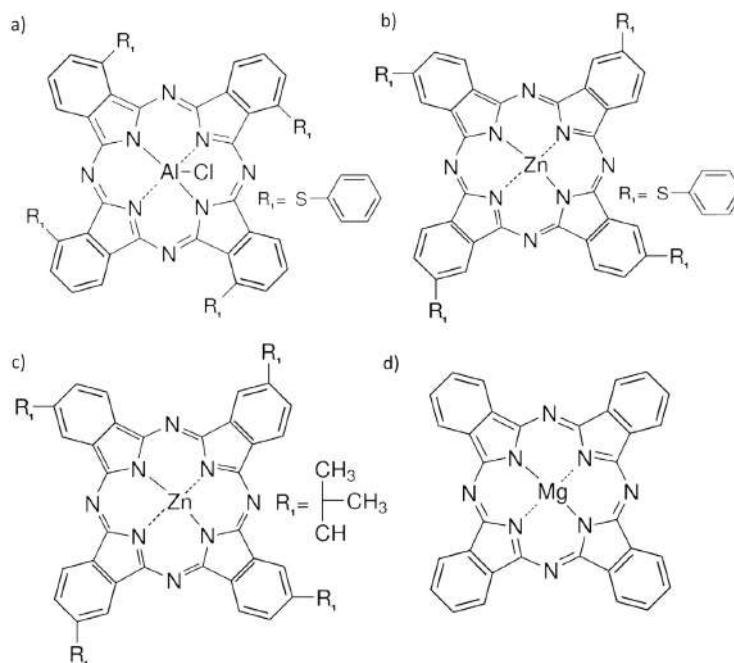


Fig. 1. Molecular structure of investigated dyes: (a) Aluminum 1,8,15,22-tetrakis(phenylthio)-29H,31H-phthalocyanine chloride (AlClPc), (b) zinc 2,9,16,23-tetrakis(phenylthio)-29H,31H-phthalocyanine (ZnPc_1), (c) zinc 2,9,16,23-tetra-tert-butyl-phthalocyanine (ZnPc_2), (d) magnesium phthalocyanine (MgPc).

3. Experimental

3.1. Spectroscopic measurements

The absorption spectra of materials dissolved in CHCl_3 (spectroscopic grade) in concentrations 10^{-4} – 10^{-6} M were recorded with a UV–vis Varian Cary 4000 spectrophotometer in a quartz cuvette of the light path of 10 mm over the range of 250–900 nm. UV–Vis Varian Cary 4000 spectrophotometer was also used to register the spectra of drop casted layers on a glass substrate in a range of 300–900 nm. To create Langmuir monolayers of the samples KSV 2000 minitrough (KSV Instruments Ltd.) was used. The Langmuir trough area of length 310 mm and width 75 mm was 2325 mm^2 . As a subphase, ultrapure water (electrical resistivity 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) obtained with a Mili-Q water purification system (Millipore Corp.) was used. The samples were dissolved in chloroform (AlClPc, ZnPc_2, and MgPc) and dichloromethane (ZnPc_1) and spread onto the subphase till solvent evaporates in 15 min. The floating film of the Langmuir layer was compressed symmetrically from both sides with the motion barrier speed of 5 mm/min. Using the in-situ method absorption spectra of the Langmuir layers were monitored in the UV–Vis range (200–900 nm) and recorded with 1 mN/m step with an Ocean Optics spectrometer QE65000 electronic. The optical gap of studied phthalocyanines was calculated according to equation (1), where $\lambda_{a.e.}$ is an absorption edge of the right slope of the maximum absorption peak, according to the work of Costa et al. [12]

$$\Delta OPT = \frac{h \cdot c}{\lambda_{a.e.}} \quad (1)$$

3.2. Electrochemical studies

Cyclic Voltammetry (CV) experiments were performed with an Autolab PGSTAT 20 (Eco Chemie, Netherlands) potentiostat. Measurements were done with the usage of a three-electrode system

consisting of a platinum disk working electrode (1.6 mm diameter), an Ag/Ag⁺ reference electrode (Ag/0.1 M AgNO₃ in acetonitrile solution), and a platinum wire counter electrode. As supporting electrolyte 0.1 M solution of tetrabutylammonium tetrafluoroborate (Bu_4NBF_4) in anhydrous dichloromethane (Aldrich) was used. Electrochemical measurements were performed in solutions of 10^{-3} M concentration of studied dyes with a 50 mV/s scan rate. Ferrocene was used as an internal reference. To remove oxygen from the studied solution it was purged with argon before measurement. The flow of argon over the solution was kept constant during the measurements. The ionization potentials (IP) and electron affinities (EA) were determined from the redox potential of the oxidation of the studied molecules to a radical cation form and the redox potential of its reduction to a radical anion form using the Sworakowski formula (Eq. (2)) using parameters for all molecules ($\alpha^+ = 0.93$; $\beta^+ = 4.96$; $\alpha^- = 1.18$; $\beta^- = 4.83$), where E_{ox} and E_{red} are oxidation and reduction potentials [13].

$$\begin{aligned} E^{\text{HOMO}} &= \alpha^+ \cdot (eE_{\text{ox}}) + \beta^+ \\ E^{\text{LUMO}} &= \alpha^- \cdot (eE_{\text{red}}) + \beta^- \end{aligned} \quad (2)$$

In principle, for reversible redox processes, the formal potential of a given redox couple should be taken for the calculations i.e. $\frac{1}{2}(E_0 + 1)$ for IP and $\frac{1}{2}(E_0 - 1)$ for EA. Unfortunately, in the majority of cases, these redox processes are non-reversible or only partially reversible. Therefore, for comparative reasons the potentials of the oxidation and reduction peaks onsets are taken for the calculations, independently of the reversibility of the redox process studied. According to the theorem of Koopmans, the value of IP can be considered as equal to the negative of the orbital energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) whereas EA to the energy of the lowest unoccupied orbital (LUMO) [15].

3.3. Quantum chemical calculation

The geometries of isolated molecules were optimized using two quantum mechanical calculation methods density functional theory (DFT) and Møller–Plesset perturbation theory to second order (MP2). DFT method used the B3LYP hybrid functional (Becke 3-parameter exchange functional combined with Lee–Yang–Parr correlation functional) [16]. In both methods, two basis sets were compared – 3-21G and 6-31G. Molecular vibration frequencies for each geometry optimization were calculated. Calculations taking into account the influence of solvent (CH_2Cl_2 , CHCl_3) were made at the stage of geometry optimization using DFT with B3LYP functional and 6-31G basis set. Equilibrium geometries of phthalocyanines calculated using DFT (B3LYP, 6-31G) were used for further Time-Dependent Density Functional (TD-DFT) calculation. TD-DFT calculations of UV–Vis spectra were performed with the use of CAM-B3LYP functional (B3LYP functional expanded with Coulomb-attenuating method) and 6-31G basis set [17]. TD-DFT calculation included the influence of CHCl_3 and CH_2Cl_2 as solvents using implemented in the Gaussian Polarized Continuum Model (PCM). 100 transitions were calculated for AlClPc and 50 transitions for the other studied molecules. Basing on the TD-DFT calculation result, absorption spectra were made using the GaussSum program [18]. All spectra were obtained with Full Width at Half Maximum (FWHM) equal to 3000 cm^{-1} for all transitions.

4. Results

Studied molecules present typical absorption spectra for phthalocyanine, containing two explicit absorption bands in the UV–Vis spectra. The Q-band appearing around 600–750 nm corresponds to π – π^* transition (accurate values of Q-band maximum positions for every tested phthalocyanine were gathered in Table 2), and less intensive B-bands around 350 nm can be observed [19–21]. As it can be seen in Fig. 2 all four studied molecules absorbance value is changing linearly with a change of concentration in solution. Furthermore, an effect of the coordinated ion on the phthalocyanines electronic structure can be found. The lowest and the highest energy of absorption maximum were recorded for AlClPc (735 nm) and MgPc (674 nm), respectively. Also, the middle column in Fig. 2 shows absorbance spectra of those phthalocyanines recorded during compression of the Langmuir layer (red lines) and drop-casted layers on glass (black line). Explicit differences can be seen on spectra representing different states of aggregation, resulting in different values of the optical energy gap. The third column in Fig. 2 presents simulated spectra based on TD-DFT calculations.

Observing the spectra of AlClPc in chloroform it can be seen, that peak of the maximum absorption is wider than for the rest of the studied molecules. Broadening (or even splitting) of the Q-band can be explained by lowering of symmetry of phthalocyanine [19]. It was shown by Liu et al. by TD-DFT calculation that, aluminum phthalocyanine chloride Q-band splitting can be caused by the change of N–C bonds length compared to non-chloride phthalocyanines [22]. Langmuir–Blodgett layers of phthalocyanine commonly present a blue shift of Q-band, explained by cofacial alignment of phthalocyanine molecules creating monolayer [22]. The spectra of the MgPc in-situ layer is visibly redshifted which suggests the creation of J-type aggregates in the effect of interaction with the water–air interface [23]. Our investigations of the MgPc in acetonitrile–water mixed solutions confirm J-type aggregation of the dye in presence of water – see supplementary materials Fig S7.

Table 1 presents absorption parameters of spectra shown in Fig. 2 and calculated optical energy gaps. In the case of AlClPc,

the change of state of aggregation influenced the value of the optical energy gap with less than 0.1 eV. The biggest change of the value of optical energy gap was observed for ZnPc_1, where the difference between the optical energy gap calculated for material in solution and drop casted layer was over 0.3 eV. Likewise was the situation of ZnPC_2, the difference of values calculated for the sample in solution and drop casted layer was at the level of 0.126 eV. In contrast to previous molecules, MgPc presents almost no change between the value of optical energy gap in solution and drop casted layer (less than 0.1 eV), but also the value of optical energy gap calculated with the use of in-situ measurements is nearly 0.3 eV lower than the value for drop casted layer.

Due to irreversibility or only partial reversibility of the studied redox processes, the cyclic voltammograms of the investigated phthalocyanines reductions and oxidations were registered separately. In the potential range from -2.0 V to 1.5 V vs. Ag/Ag⁺ reference electrode, the current response of the electrode polarization differs for all four compounds studied (Fig. 3). In particular, the both reduction and oxidation processes of AlClPc are irreversible. Limited reversibility is also found for MgPc. On the contrary, the reduction processes of ZnPC_2 are quasi-reversible and its oxidation is partly reversible. The voltammetric behavior of ZnPc_1 is somehow similar to that of ZnPc_2, however, the determined redox potentials are distinctly different. In both cases, the observed three peaks correspond to three distinctly different redox states [24,25]. As already stated, for the calculations of the electrochemical energy gap, only the potentials of the onsets of the first oxidation and reduction peaks were analyzed, as described by J. Sworakowski et al. [26]. These potentials as well as the calculated HOMO, LUMO, and electrochemical energy gaps are listed in Table 2. From the data presented here, it can be stated that AlClPc is the most difficult to oxidize and the most easy to reduce, resulting in the lowest lying HOMO and LUMO levels (with respect to the vacuum level). On the contrary, ZnPC_1 is the most difficult to reduce, and MgPc – the easiest to oxidize. The values of the redox potentials indicate significant differences in the positions of HOMO and LUMO levels of the studied compounds. However, their electrochemical band gaps do not differ significantly and remain low in all cases. This means that the shifts of HOMO induce correlated shifts of LUMO.

The geometries of all four phthalocyanine molecules were optimized and the energy of molecular orbital was calculated. Fig. 4 presents visualizations of HOMO and LUMO of studied molecules calculated with DFT and B3LYP functional in 6-31G basis set in isolated systems (without solvent). Residual visualizations, obtained for calculations including the presence of solvents and MP2 method, are presented in Supplementary Information (SI). Comparing visualization of LUMO levels of AlClPc and ZnPc_1, two dyes with the same external group but differing in their positions, and in central atoms, it can be seen that coordination of AlCl affected in planarity of molecule and destabilization of LUMO level (see also Fig S1 in SI). Visualization of HOMO for all molecules looks alike; the contribution of four external benzo rings on the electron density can be seen. Simultaneously participation of central atoms in the excitation of the molecule was not observed. The same results, like MgPc HOMO and LUMO visualization, were obtained by Nguyen and Pachter for unsubstituted zinc phthalocyanine [27]. Values of HOMO, LUMO, and a calculated fundamental gaps (ΔFUND), considered as the difference between the energy of HOMO and LUMO levels were gathered in Table 3. As can be seen, the energy of LUMO levels calculated using the MP2 method is significantly higher than obtained using B3LYP, which results in inflated energy gap values. This tendency is explicit regardless of the used basis set. In the case of DFT calculation use of a richer basis set result in a lowering of the value of the fundamental gap, which prompted the use 6-31G basis set to examine the influence of CHCl_3 and CH_2Cl_2 as solvents. It is clearly visible that con-

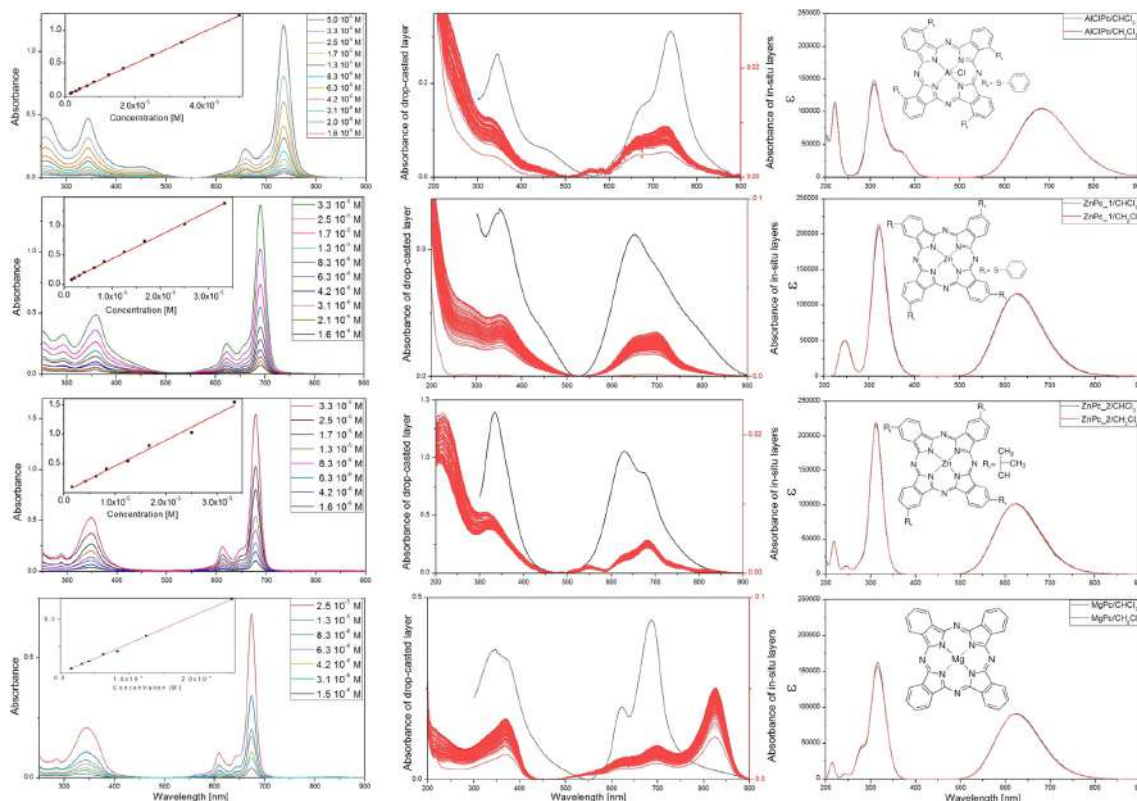


Fig. 2. Absorption spectra of AlClPc, ZnPc_1, ZnPc_2, and MgPc. (First column-material dissolved in CHCl_3 ; second column- in-situ during compression of Langmuir layer (red lines) and layer drop-casted on glass (black line); third column- simulated using TD-DFT (B3LYP, 6-31G) calculations). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Absorption parameters of AlClPc, ZnPc_1, ZnPc_2, and MgPc in different states of aggregation (λ_{max} – maximum absorption wavelength, $\lambda_{\text{a.e}}$ – absorption edge of the right slope of the maximum absorption peak, ΔOPT – optical energy gap).

	Solution			In-Situ Langmuir layer			Drop casted layer		
	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{a.e.}}$ [nm]	ΔOPT [eV]	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{a.e.}}$ [nm]	ΔOPT [eV]	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{a.e.}}$ [nm]	ΔOPT [eV]
AlClPc	735	764	1.622 ± 0.002	724	815	1.521 ± 0.004	735	811	1.528 ± 0.017
ZnPc_1	691	713	1.740 ± 0.003	697	793	1.563 ± 0.003	649	875	1.42 ± 0.29
ZnPc_2	678	698	1.776 ± 0.002	683	734	1.666 ± 0.005	630	751	1.65 ± 0.01
MgPc	674	692	1.792 ± 0.002	825	873	1.4199 ± 0.0009	686	727	1.71 ± 0.05

Table 2

Oxidation (EOX)* and reduction (ERED)* potentials for AlClPc, ZnPc_1, ZnPc_2, and MgPc with calculated HOMO, LUMO and electrochemical gap (ΔCH). All potentials are given vs Fc/Fc^+ .

	EOX [V]	ERED [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	ΔCH [eV]
AlClPc	0.856	−0.413	−5.756	−4.342	1.414
ZnPc_1	0.330	−0.795	−5.267	−3.892	1.375
ZnPc_2	0.245	−1.034	−5.187	−3.610	1.578
MgPc	0.176	−0.869	−5.124	−3.804	1.319

* Determined from the potential of the onset of the first oxidation (0/+1) and first reduction (0/−1) peaks.

sidered solvents slightly influence the values of HOMO and LUMO levels, influencing the value of the fundamental gap with less than 0.04 eV for AlClPc and less than 0.01 eV for the remaining. According to Gajda et al.'s calculation (B3LYP functional and a 6-31G basis set) for nonsubstituted zinc phthalocyanine, the energy gap in the gas phase was 2241 eV and 2241 eV in DMSO [28]. It was reported

that the change of basis set up to 6-31++G(d, p) resulted in an insignificant change of energy gap. Also, the influence of the solvent was not reported [28]. In all cases, calculated frequency values were positive, which indicates that results obtained through the quantum-mechanical calculations correspond to minimum energy.

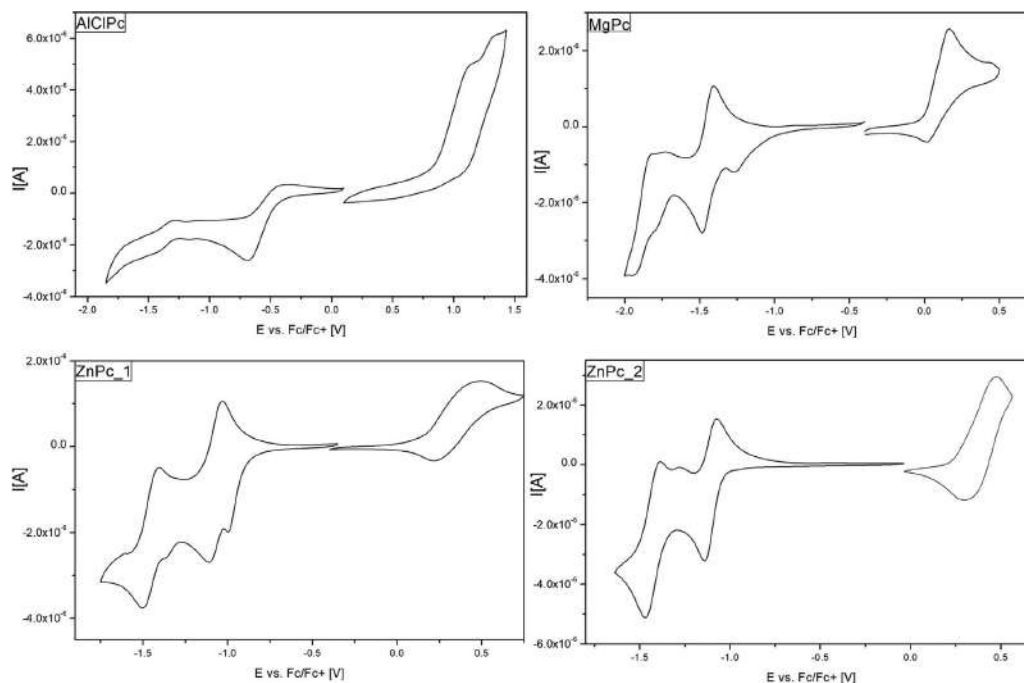


Fig. 3. Cyclic voltammograms of AlClPc, ZnPc_1, ZnPc_2, and MgPc.

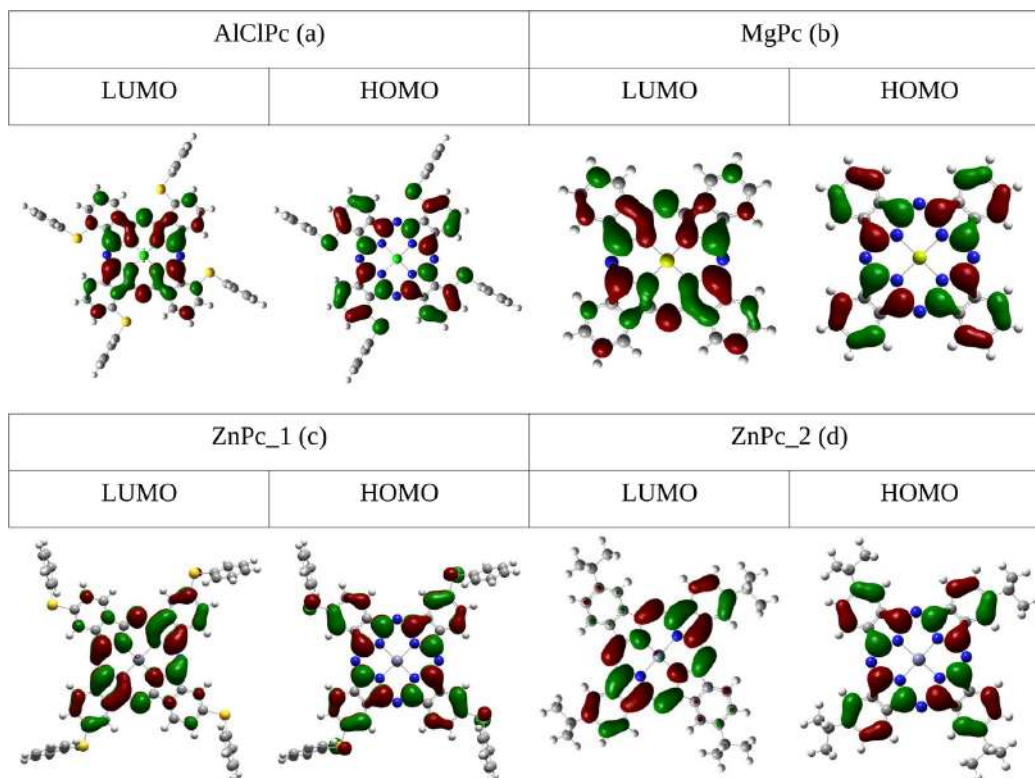


Fig. 4. Visualization of molecular orbital of AlClPc, MgPc, ZnPc_1 and ZnPc_2 calculated with DFT B3LYP in 6-31G basis set.

Table 3

The values of energy of HOMO, LUMO and HOMO-LUMO energy gap ($\Delta FUND$) calculated using DFT and MP2 methods with two basis sets (3-21G and 6-31G).

	DFT 3-21G			DFT 6-31G		
	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta FUND$ [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta FUND$ [eV]
AlClPc	-5.072	-3.006	2.066	-5.018	-3.008	2.010
ZnPc_2	-4.920	-2.638	2.282	-4.940	-2.720	2.220
ZnPc_1	-4.962	-2.733	2.229	-5.105	-2.927	2.179
MgPc	-5.124	-2.826	2.298	-5.094	-2.876	2.218
AlClPc + CH ₂ Cl ₂	-5.436	-3.409	2.027	-5.333	-3.361	1.972
ZnPc_2 + CH ₂ Cl ₂	-5.159	-2.864	2.295	-5.101	-2.884	2.217
ZnPc_1 + CH ₂ Cl ₂	-5.305	-3.039	2.266	-5.240	-3.051	2.189
MgPc + CH ₂ Cl ₂	-5.252	-2.952	2.300	-5.188	-2.968	2.220
AlClPc + CHCl ₃	-5.366	-3.330	2.037	-5.267	-3.294	1.974
ZnPc_2 + CHCl ₃	-5.071	-2.788	2.283	-5.069	-2.853	2.216
ZnPc_1 + CHCl ₃	-5.277	-3.017	2.260	-5.216	-3.031	2.185
MgPc + CHCl ₃	-5.229	-2.932	2.297	-5.171	-2.952	2.219
	MP2 3-21G			MP2 6-31G		
	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta FUND$ [eV]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	$\Delta FUND$ [eV]
AlClPc	-5.529	-0.672	4.857	-5.441	-0.693	4.748
ZnPc_2	-5.225	-0.179	5.046	-5.184	-0.270	4.914
ZnPc_1	-5.529	-0.468	5.061	-5.578	-0.648	4.930
MgPc	-5.419	-0.355	5.064	-5.345	-0.439	4.906

5. Summary

Summarizing information about the position of energy levels is presented in the diagram in Fig. 5. It contains the energy of HOMO and LUMO levels measured experimentally by cyclic voltammetry and calculated by DFT with consideration of solvents (CH₂Cl₂ and CHCl₃) for each material. Only results obtained with a higher basis set 6-31G are presented, for clarity, the results of MP2 are not shown as they calculated LUMO energies.

It was expected that $\Delta FUND$ values will be higher than those obtained experimentally [15]. It is done by the fact that calculation considers one molecular system but not interacting with other molecules or interacting only with solvent (which interaction is simplified by the used model). The Exact values of obtained energy gaps are presented graphically in Fig. 6. Consideration of solvent changes the value of the fundamental gap in a negligible way, similar effects were observed by Ueno et al. [29] who considered the influence of dimethylsulfoxide (DMSO) on ZnPc's HOMO and

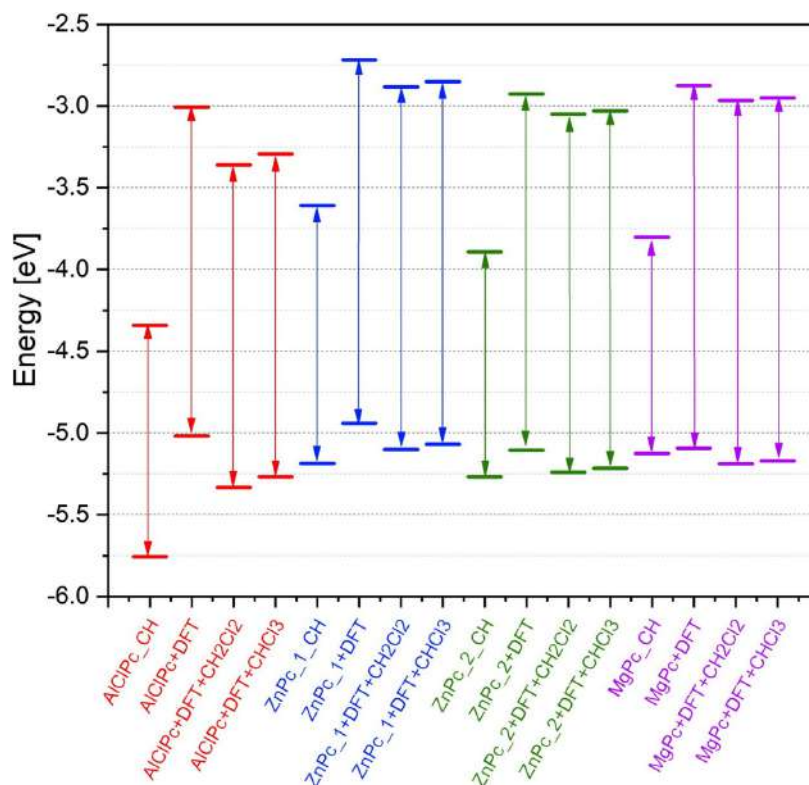


Fig. 5. Diagram of energies of frontier orbitals of AlClPc, ZnPc_1, ZnPc_2, and MgPc based on electrochemical studies and DFT calculations.

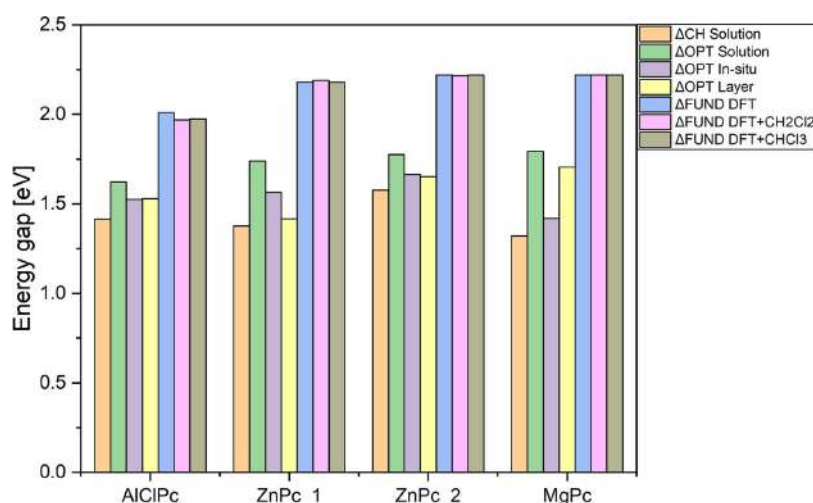


Fig. 6. Graphical comparison of the values of energy gaps based on quantum mechanical calculations, electrochemical and spectroscopic studies.

LUMO levels. It has to be admitted that the MP2 method gives underestimated results especially in values of LUMO energies. Moreover, this method is significantly more expensive compared to the DFT method with the use of the same basis sets. Concluding it is not recommended to use the MP2 method for this class of dyes. Moreover, the optical gap is lower than the difference of HOMO and LUMO energies due to electron binding energy [13], caused by excitation by absorption of light. Even though the optical gap was measured in solution it is considered as an energy gap of a molecular solid, and its value is lowering with increasing density of examined sample from solution, through compressed Langmuir layer to drop casted layer. Furthermore, a water presence in a molecule/layer environment can significantly affect on energy gap value due to the water induced molecular arrangement in the Langmuir layer. The mutual molecular position or aggregation in the Langmuir layer causes the increase of the gap value for ZnPc_1 comparing with drop casted layer on glass. On the other hand, the MgPc in the Langmuir layer was characterized by a lower energy gap value compared to drop casted layer. For the AlClPc and ZnPc_2, the difference between gap values obtained in Langmuir and drop casted layers was negligible which suggests that the presence and type of molecular external groups have a significant impact on interactions phthalocyanines with water. Electrochemical investigations resulted in the lowest energy of HOMO, LUMO, and gap values. It is particularly evident for the AlClPc results. For other investigated phthalocyanines electrochemical HOMO energy values are comparable with those obtained from DFT calculations and LUMO levels differ significantly, similar effect was observed for merocyanine dyes by Kulinich et al. [30]. Considering the influence of molecular structure on the values of energy gaps, in the case of studies material external groups had a bigger impact than conjugated in the center of the molecule atom. Yüzer et al. observed similar behavior for thiophenol and phenol substituted ZnPcs [31]. On the other hand, Szymczak et al. show a lack of influence of the external groups type on energy gap value for MgPc derivatives [32].

6. Conclusions

In this study was presented an investigation of the values of energy gaps of four phthalocyanines with the use of experimental

techniques and quantum-mechanical calculations. In the case of studied dyes, it was observed that external groups had more impact on the energy gap than central ion (or group of atoms). It was also noticeable in the visualization of LUMO orbitals based on DFT calculation. The experimental gaps values were lower than fundamental gaps resulted from electron binding energy in excited molecules. From comparison results obtained for the phthalocyanines in Langmuir layers and drop casted layers on glass, we can conclude that the water presence in molecule/layer environment can significantly affect on energy gap value – in our investigations, the effect is clearly visible for tetrakis(phenylthio) substituted zinc phthalocyanine and magnesium phthalocyanine. Electrochemical investigation results that an ionization potentials values well described HOMO energy of isolated molecules while electron affinities differ significantly from LUMO energy levels obtained with DFT calculations. Despite DFT calculation with consideration of solvent didn't present a significant difference in the calculated DFT energy gap relative to the isolated molecule, it influenced the localization of HOMO and LUMO levels lowered their values, and approached experimental energies.

CRediT authorship contribution statement

Alicja Stachowiak: Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Project administration, Resources, Supervision, Visualization, Writing – review & editing, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Kamil Kędzierski:** Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Resources, Visualization, Writing – review & editing, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Bolesław Barszcz:** Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Resources, Visualization, Writing – review & editing, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Kamil Kotwica:** Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Resources, Visualization, Writing – review & editing, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Danuta Wróbel:** Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Project administration, Resources, Supervision, Visualization, Writing – review & editing, Writing – review & editing, Funding acquisition.

[AS1] Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations

A. Stachowiak, K. Kędzierski, Bolesław Barszcz et al.

Journal of Molecular Liquids 341 (2021) 116800

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The Authors are grateful to M.Sc. Eng. Adam Mizera from the Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences for technical assistance in part of DFT calculations. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education grant number 0512/SBAD/2120 for year 2021. Kamil Kędzierski, acknowledge the support of the National Science Centre of Poland (No. 2015/17/N/ST8/00295).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116800>.

References

- [1] G. de la Torre, C.G. Claessens, T. Torres, Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology, *Chem. Commun. (Camb.)* (20) (2007) 2000–2015, <https://doi.org/10.1039/B614234F>.
- [2] C.G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications, *Chem. Rec.* 8 (2) (2008) 75–97, [https://doi.org/10.1002/\(ISSN\)1528-069110.1002/tcr.v8:210.1002/tcr.20139](https://doi.org/10.1002/(ISSN)1528-069110.1002/tcr.v8:210.1002/tcr.20139).
- [3] B. Bursa, D. Wróbel, A. Biadasz, K. Kędzierski, K. Lewandowska, A. Graja, M. Szybowski, M. Durmuş, Indium-chlorine and gallium-chlorine tetrasubstituted phthalocyanines in a bulk system, Langmuir monolayers and Langmuir-Blodgett nanolayers - Spectroscopic investigations, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 128 (2014) 489–496, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.02.178>.
- [4] K. Kędzierski, B. Barszcz, M. Kotkowiak, B. Bursa, J. Goc, H. Dinçer, D. Wróbel, Photophysics of an unsymmetrical Zn(II) phthalocyanine substituted with terminal alkynyl group, *J. Lumin.* 180 (2016) 132–139, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.08.010>.
- [5] Z. Bao, A.J. Lovinger, A. Dodabalapur, Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine, *Appl. Phys. Lett.* 69 (20) (1996) 3066–3068, <https://doi.org/10.1063/1.116841>.
- [6] A.M. Sevim, S. Çakar, M. Özcar, A. Gül, Electrochemical and photovoltaic properties of highly efficient solar cells with cobalt/zinc phthalocyanine sensitizers, *Sol. Energy* 160 (2018) 18–24, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.12.001>.
- [7] N. Nombona, T. Nyokong, The synthesis, cyclic voltammetry and spectroelectrochemical studies of Co(II) phthalocyanines tetra-substituted at the ?? and ?? positions with phenylthio groups, *Dye. Pigment.* 80 (2009) 130–135, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.06.002>.
- [8] A.B.P. Lever, The phthalocyanines – molecules of enduring value; A two-dimensional analysis of redox potentials, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 3 (1999) 488–499, [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-1409\(199908\)10\(3\):6/7<488::aid-jpp167>3.0.co;2-k](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-1409(199908)10(3):6/7<488::aid-jpp167>3.0.co;2-k).
- [9] B. Bursa, A. Biadasz, K. Kędzierski, D. Wróbel, Quantum dot with zinc and copper substituted phthalocyanines.1. Energy transfer in solution and in-situ light absorption in Langmuir monolayers, *J. Lumin.* 145 (2014) 779–786, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.08.053>.
- [10] D. Dini, M. Hanack, Phthalocyanines as materials for advanced technologies: some examples, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 08 (07) (2004) 915–933, <https://doi.org/10.1142/S1088424604000301>.
- [11] P. Heinrichová, J. Pospíšil, S. Striteský, M. Vala, M. Weiter, P. Toman, D. Rais, J. Pfleger, M. Vondráček, D. Šimek, L. Fekete, P. Horáková, L. Dokládlová, L. Kubáč, I. Kratochvílová, Diketopyrrolopyrrole-based organic solar cells functionality: the role of orbital energy and crystallinity, *J. Phys. Chem. C* 123 (18) (2019) 11447–11463, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b0132810.1021/acs.jpcc.9b01328.s001>.
- [12] J.C.S. Costa, R.J.S. Taveira, C.F.R.A.C. Lima, A. Mendes, L.M.N.B.F. Santos, Optical band gaps of organic semiconductor materials, *Opt. Mater. (Amst.)* 58 (2016) 51–60, <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.041>.
- [13] J. Sworakowski, How accurate are energies of HOMO and LUMO levels in small-molecule organic semiconductors determined from cyclic voltammetry or optical spectroscopy, *Synth. Met.* 235 (2018) 125–130, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.11.013>.
- [14] L. Leonat, G. Sbarcea, I.V. Branzoi, Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials, *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B.* 75 (2013).
- [15] J.-L. Bredas, Mind the gap!, *Mater. Horiz.* 1 (1) (2014) 17–19, <https://doi.org/10.1039/C3MH00098B>.
- [16] R.F. Theisen, L. Huang, T. Fleetham, J.B. Adams, J. Li, Ground and excited states of zinc phthalocyanine, zinc tetrabenzoporphyrin, and azaporphyrin analogs using DFT and TDDFT with Franck-Condon analysis, *J. Chem. Phys.* 142 (9) (2015) 094310, <https://doi.org/10.1063/1.4913757>.
- [17] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (1–3) (2004) 51–57, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [18] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.* 29 (5) (2008) 839–845, [https://doi.org/10.1002/\(ISSN\)1096-987X10.1002/jcc.v29:510.1002/jcc.20823](https://doi.org/10.1002/(ISSN)1096-987X10.1002/jcc.v29:510.1002/jcc.20823).
- [19] T. Nyokong, Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines, in: *Funct. Phthalocyanine Mol. Mater.*, 2010, pp. 45–87, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-04752-7>.
- [20] J. Mack, N. Kobayashi, M.J. Stillman, Magnetic circular dichroism spectroscopy and TD-DFT calculations of metal phthalocyanine anion and cation radical species, *J. Porphyr. Phthalocyanines.* 10 (10) (2006) 1219–1237, <https://doi.org/10.1142/S1088424606000594>.
- [21] M. L'Her, Ö. Göktuğ, M. Durmuş, V. Ahsen, A water soluble zinc phthalocyanine: physicochemical, electrochemical studies and electropolymerization, *Electrochim. Acta.* 213 (2016) 655–662, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.07.123>.
- [22] K. Liu, Y. Wang, J. Yao, Y. Luo, Origin of the Q-band splitting in the absorption spectra of aluminum phthalocyanine chloride, *Chem. Phys. Lett.* 438 (1–3) (2007) 36–40, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.048>.
- [23] M. Durmuş, T. Nyokong, Synthesis and solvent effects on the electronic absorption and fluorescence spectral properties of substituted zinc phthalocyanines, *Polyhedron* 26 (12) (2007) 2767–2776, <https://doi.org/10.1016/j.poly.2007.01.018>.
- [24] J.T.S. Irvine, B.R. Eggins, J. Grimshaw, The cyclic voltammetry of some sulphonated transition metal phthalocyanines in dimethylsulphoxide and in water, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 271 (1–2) (1989) 161–172, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80072-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80072-5).
- [25] D. Quinton, E. Antunes, S. Griveau, T. Nyokong, F. Bedioui, Cyclic voltammetry and spectroelectrochemistry of a novel manganese phthalocyanine substituted with hexynyl groups, *Inorg. Chem. Commun.* 14 (1) (2011) 330–332, <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2010.11.029>.
- [26] K.M. Kadish, E. Van Caemelbecke, Electrochemistry of porphyrins and related macrocycles, *J. Solid State Electrochem.* 7 (5) (2003) 254–258, <https://doi.org/10.1007/s10008-002-0306-3>.
- [27] K.A. Nguyen, R. Pachter, Ground state electronic structures and spectra of zinc complexes of porphyrin, tetraazaporphyrin, tetrabenzoporphyrin, and phthalocyanine: a density functional theory study, *J. Chem. Phys.* 114 (24) (2001) 10757–10767, <https://doi.org/10.1063/1.1370064>.
- [28] Ł. Gajda, T. Kupka, M.A. Broda, Solvent impact on the planarity and aromaticity of free and monohydrated zinc phthalocyanine: a theoretical study, *Struct. Chem.* 29 (3) (2018) 667–679, <https://doi.org/10.1007/s11224-017-1063-3>.
- [29] L.T. Ueno, A.E.H. Machado, F.B.C. Machado, Theoretical studies of zinc phthalocyanine monomer, dimer and trimer forms, *J. Mol. Struct. Theorchem.* 899 (1–3) (2009) 71–78, <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2008.12.013>.
- [30] A.V. Kulnich, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, N.B. Gussyak, I.M. Kobasa, P.P. Romańczyk, S.S. Kurek, Structure and redox properties of polymethine dyes: electrochemical and DFT/TD-DFT study, *Dye. Pigment.* 161 (2019) 24–33, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.09.031>.
- [31] A.C. Yüzer, G. Kurtay, T. Ince, S. Yurtdaş, E. Harputlu, K. Ocakoglu, M. Güllü, C. Tozlu, M. Ince, Solution-processed small-molecule organic solar cells based on non-aggregated zinc phthalocyanine derivatives: a comparative experimental and theoretical study, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 129 (2021) 105777, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105777>.
- [32] J. Szymczak, T. Rebis, M. Kotkowiak, B. Wicher, L. Sobotta, E. Tykarska, J. Mielcarek, M. Kryjewski, Regioisomers of magnesium(II) phthalocyanine bearing menthol substituents - synthesis, spectral, electrochemical and computational studies, *Dye. Pigment.* 191 (2021) 109357, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109357>.

Supplementary material for

Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT and calculations

Alicja Stachowiak^a, Kamil Kędzierski^a, Bolesław Barszcz^b, Kamil Kotwica^{c, d}, Danuta Wróbel^a

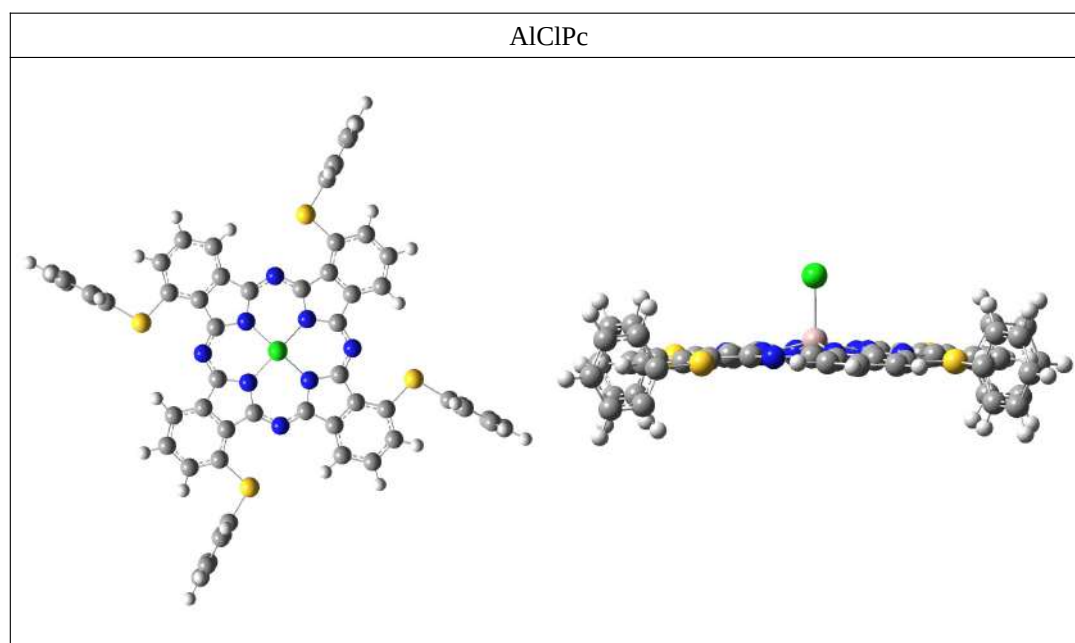
^aFaculty of Material Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

^bInstitute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, 60-179 Poznan, Poland

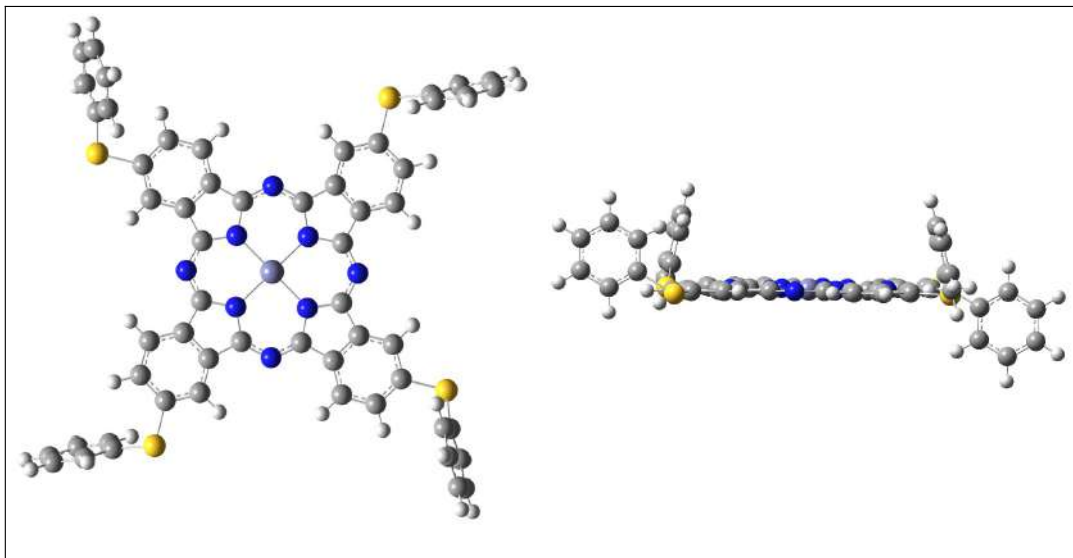
^cFaculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, 00-664 Warsaw, Poland

^dInstitute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, 01-224 Warsaw, Poland

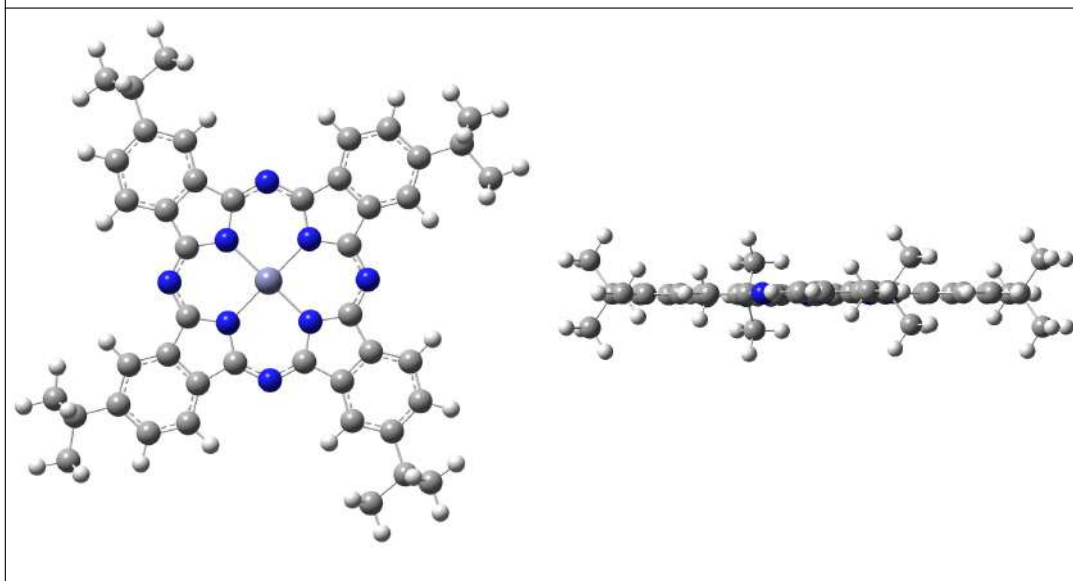
Corresponding author: Danuta Wróbel, email: danuta.wrobel@put.poznan.pl



ZnPc_1



ZnPc2_2



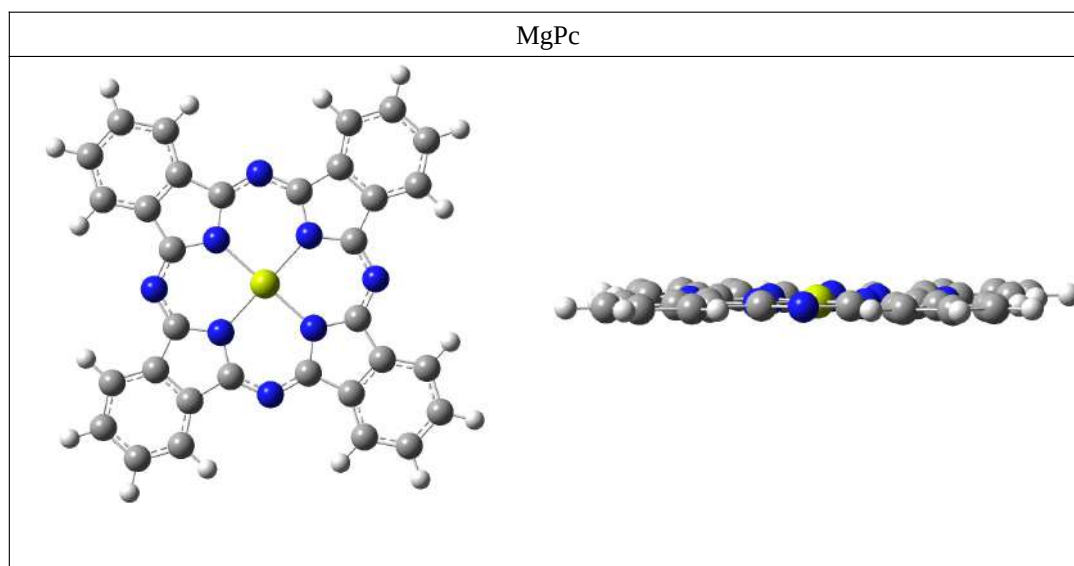


Fig S1. Front and side view of optimized geometries of AlClPc, ZnPc_1, ZnPc_2, and MgPc DFT calculated (B3LYP and 6-31 basis set).

Table S1 TD-DFT calculated transitions limited to the transitions with oscillator strength higher than 0,1.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
AlClPc in CH ₂ Cl ₂			
14634	683	0,7229	HOMO->LUMO (95%)
14634	683	0,7228	HOMO->L+1 (95%)
26949	371	0,2413	H-1->LUMO (79%)
26949	371	0,2413	H-1->L+1 (79%)
29937	334	0,3213	H-17->LUMO (12%), H-4->LUMO (32%), H-4->L+1 (23%)
29938	334	0,3215	H-17->L+1 (12%), H-4->LUMO (23%), H-4->L+1 (32%)
32594	307	0,9407	H-5->LUMO (60%), H-4->L+1 (27%)
32594	307	0,9407	H-5->L+1 (60%), H-4->LUMO (27%)
34828	287	0,1278	H-17->LUMO (58%), H-14->L+1 (10%)
34828	287	0,1278	H-17->L+1 (58%), H-14->LUMO (10%)
44248	226	0,1203	H-25->L+1 (10%), H-3->L+2 (16%), H-2->L+3 (11%)
44248	226	0,1209	H-25->LUMO (10%), H-3->L+3 (11%), H-2->L+2 (16%)
45582	219	0,6688	H-4->L+5 (11%), H-3->L+3 (11%), H-3->L+4 (10%), H-2->L+3 (12%)
45582	219	0,6684	H-4->L+6 (11%), H-3->L+3 (12%), H-2->L+3 (11%), H-2->L+4 (10%)
48872	205	0,2172	H-3->L+2 (21%), HOMO->L+16 (19%)
48873	205	0,2173	H-2->L+2 (21%), HOMO->L+17 (19%)
50770	197	0,6824	H-9->L+9 (16%), H-8->L+10 (13%), H-7->L+7 (14%), H-6->L+9 (16%)

Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
AlClPc in CHCl ₃			
14645	683	0,7283	HOMO->LUMO (94%)
14648	683	0,7280	HOMO->L+1 (94%)
27006	370	0,2463	H-1->LUMO (87%)
27009	370	0,2465	H-1->L+1 (87%)
29922	334	0,3343	H-17->L+1 (12%), H-5->L+1 (11%), H-4->LUMO (31%), H-4->L+1 (22%)
29922	334	0,3350	H-17->LUMO (13%), H-5->LUMO (11%), H-4->LUMO (22%), H-4->L+1 (31%)
32565	307	0,8928	H-5->L+1 (59%), H-4->LUMO (29%)
34838	287	0,1611	H-17->LUMO (56%)
34841	287	0,1608	H-17->L+1 (56%)
44253	226	0,1195	H-32->LUMO (15%), H-25->LUMO (15%), H-3->L+2 (14%)
44254	226	0,1198	H-32->L+1 (15%), H-25->L+1 (15%), H-2->L+2 (14%)
45570	219	0,6620	H-4->L+5 (11%), H-3->L+3 (15%), H-3->L+4 (10%)
45571	219	0,6610	H-4->L+6 (11%), H-2->L+3 (15%), H-2->L+4 (10%)
48827	205	0,1964	H-3->L+2 (19%), HOMO->L+16 (22%)
48827	205	0,1969	H-2->L+2 (19%), HOMO->L+17 (22%)
50762	197	0,6937	H-9->L+8 (10%), H-8->L+7 (10%), H-7->L+10 (10%), H-6->L+9 (10%)

Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
ZnPc_2 in CH ₂ Cl ₂			
16068	622	0,6994	HOMO → LUMO (94%)
16071	622	0,6993	HOMO → L+1 (94%)
30365	329	0,1322	H-6->LUMO (11%), H-4->L+1 (19%), H-2->L+1 (32%)
30383	329	0,1332	H-6->L+1 (11%), H-4->LUMO (19%), H-2->LUMO (31%)
32168	311	1,4172	H-1->LUMO (58%), H-1->L+1 (10%)
32169	311	1,4203	H-1->LUMO (10%), H-1->L+1 (58%)
45895	218	0,3126	H-11->L+1 (14%), H-4->L+3 (11%), H-2->L+5 (13%), HOMO->L+10 (10%)
45899	218	0,3126	H-11->LUMO (14%), H-4->L+4 (10%), H-3->L+3 (14%), H-2->L+6 (14%), HOMO->L+9 (13%)
50339	199	0,2084	H-3 → L+2 (52%)

Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
ZnPc_2 in CHCl ₃			
16037	624	0,7030	HOMO → LUMO (93%)

16040	623	0,7029	HOMO → L+1 (93%)
30426	329	0,1285	H-8->LUMO (13%), H-4->L+1 (17%), H-2->LUMO (12%), H-2->L+1 (30%)
30445	328	0,1295	H-8->L+1 (14%), H-4->LUMO (17%), H-2->LUMO (29%), H-2->L+1 (10%)
32144	311	1,4404	H-1 → LUMO (61%)
32145	311	1,4444	H-1 → L+1 (61%)
45897	218	0,3082	H-11->L+1 (13%), H-4->L+3 (10%), H-3->L+4 (12%), H-2->L+5 (11%)
45895	218	0,3250	H-11->LUMO (13%), H-4->L+4 (12%), H-3->L+3 (12%), H-2->L+6 (13%), HOMO->L+9 (12%)
50388	198	0,2326	H-3 → L+2 (49%)

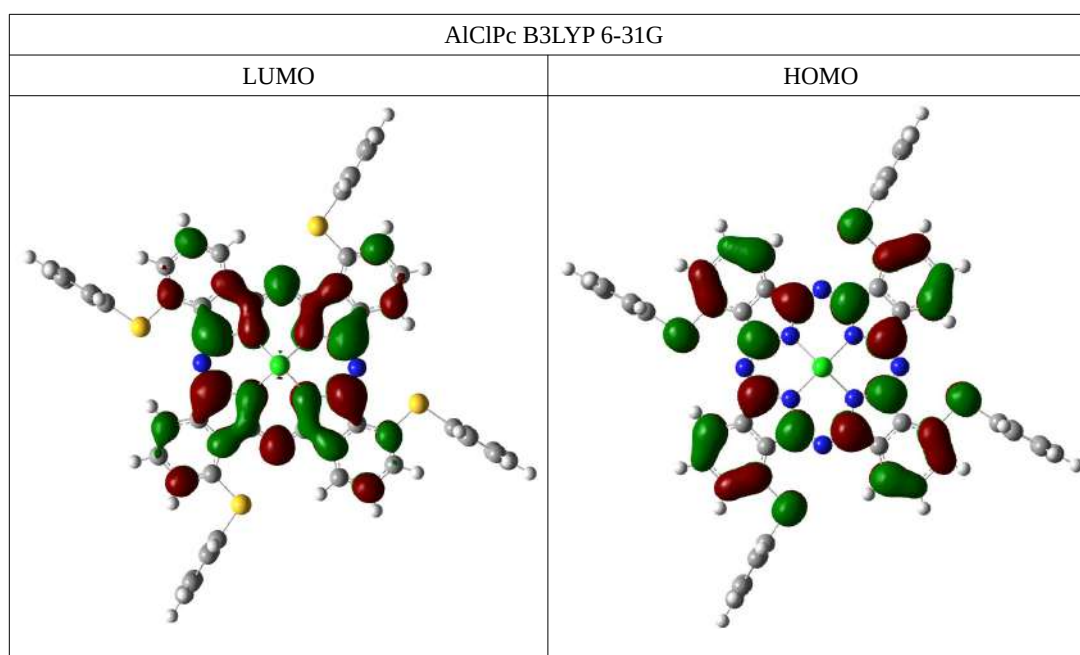
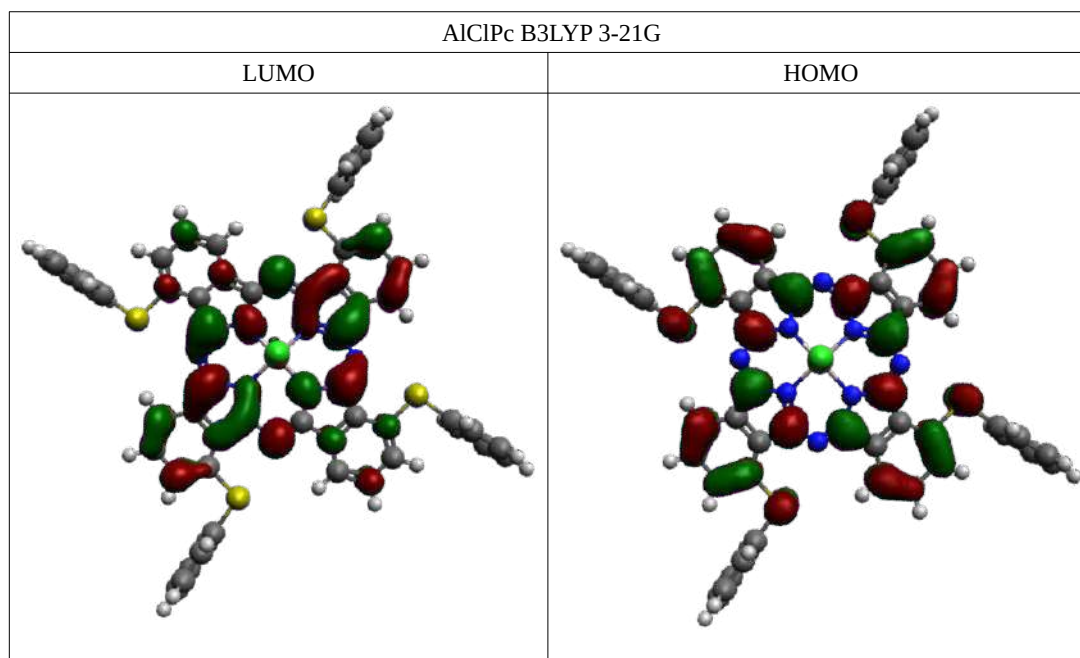
Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
ZnPc_1 in CH ₂ Cl ₂			
15990	625	0,7030	HOMO → LUMO (94%)
15996	625	0,7029	HOMO → L+1 (94%)
28576	350	0,1285	H-4->L+1 (12%), H-1->L+1 (58%)
28594	350	0,1295	H-4->LUMO (11%), H-1->LUMO (61%)
31028	322	1,4404	H-5->LUMO (12%), H-4->LUMO (53%)
31037	322	1,4444	H-5->L+1 (12%), H-4->L+1 (51%)
32615	307	0,3082	H-5->LUMO (46%), H-4->LUMO (11%), H-1->LUMO (14%)
32626	307	0,3250	H-5->L+1 (46%), H-4->L+1 (11%), H-1->L+1 (15%)
39916	251	0,1790	H-19->L+1 (17%), H-16->L+1 (11%), H-13->L+1 (19%)
40170	249	0,1734	H-19->LUMO (15%), H-19->L+1 (18%)
42308	236	0,1080	H-2->L+8 (29%), H-1->L+9 (11%), HOMO->L+9 (19%)

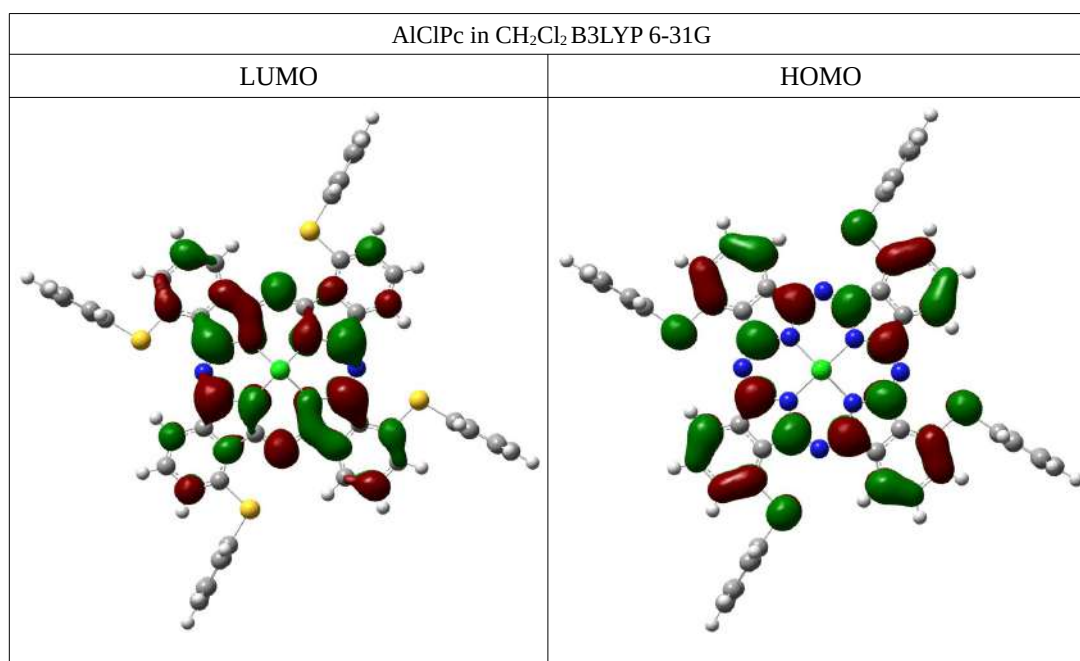
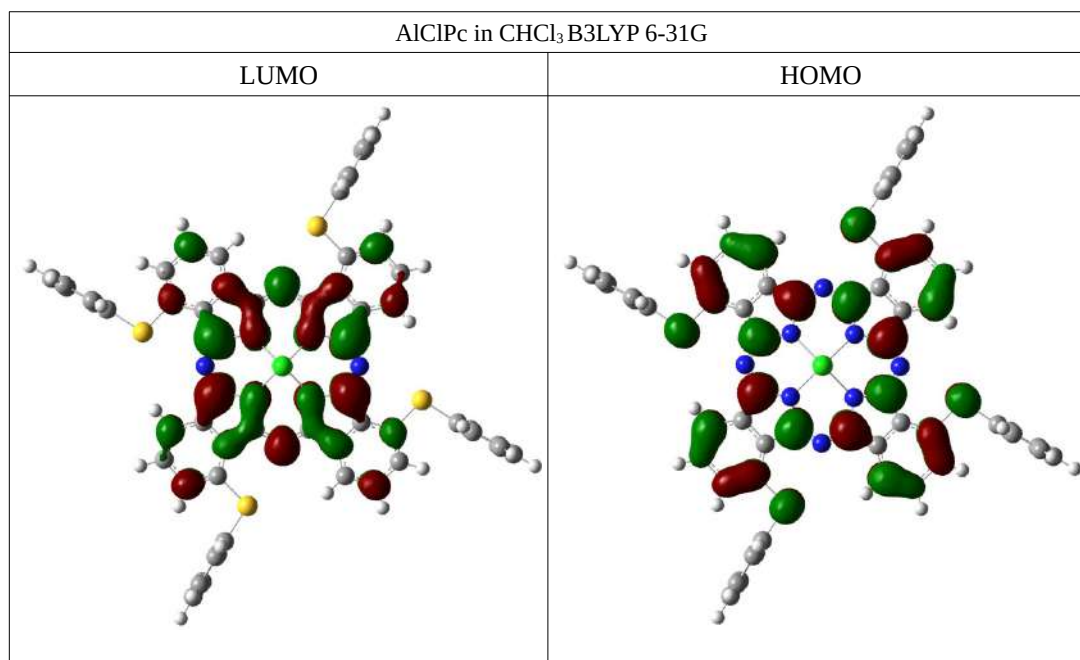
Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
ZnPc_1 in CHCl ₃			
15943	627	0,8043	HOMO → LUMO (94%)
15950	627	0,8046	HOMO → L+1 (94%)
28506	351	0,2002	H-4->L+1 (13%), H-1->L+1 (54%)
28519	351	0,1904	H-4->LUMO (11%), H-1->LUMO (63%)
30916	323	1,2471	H-5->LUMO (12%), H-4->LUMO (56%)
30927	323	1,1758	H-5->L+1 (11%), H-4->L+1 (54%)
32631	306	0,3767	H-5->LUMO (49%), H-1->LUMO (11%)
32641	306	0,3701	H-5->L+1 (49%), H-1->L+1 (13%)
39845	251	0,1697	H-19->L+1 (18%), H-16->L+1 (10%), H-13->L+1 (18%)
40099	249	0,1690	H-19->LUMO (15%), H-19->L+1 (18%)

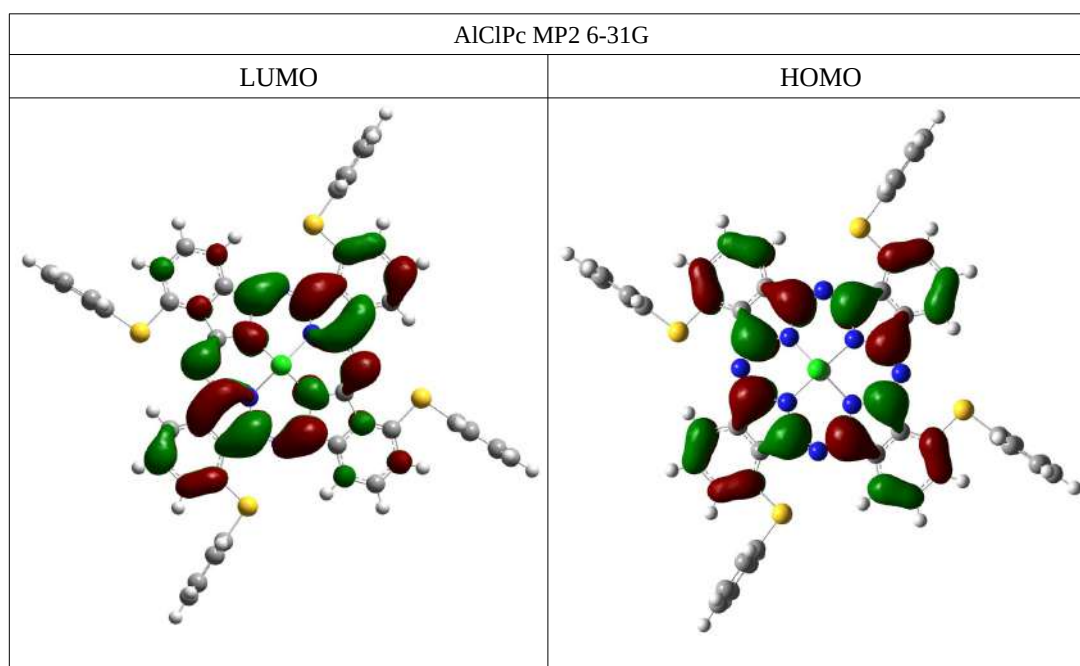
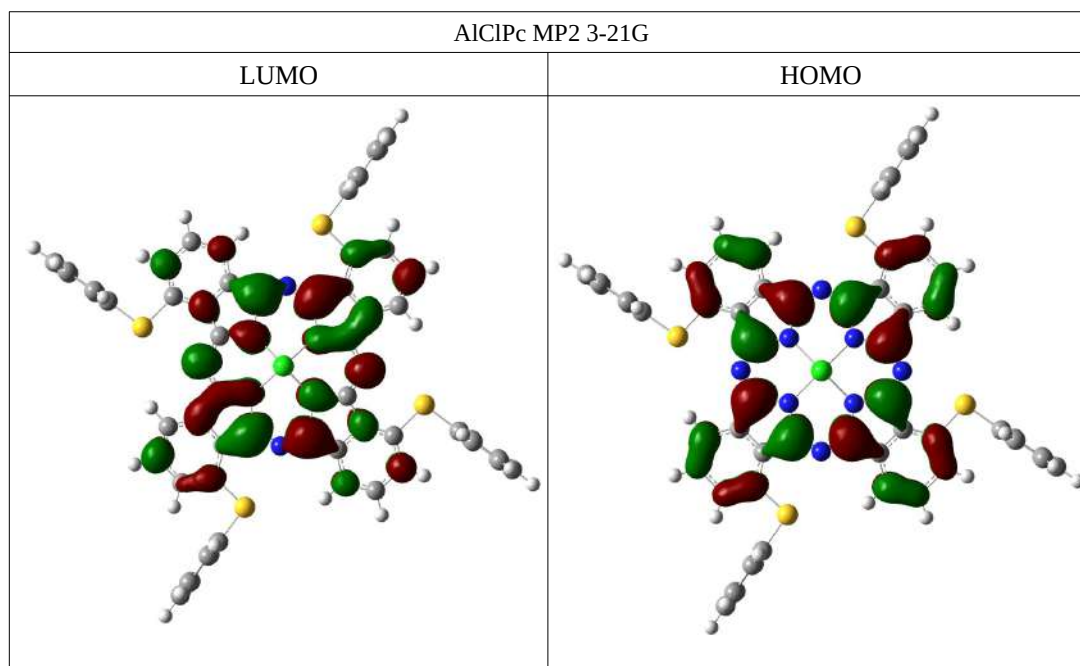
42344	236	0,1432	H-17->LUMO (13%), H-13->LUMO (23%)
-------	-----	--------	------------------------------------

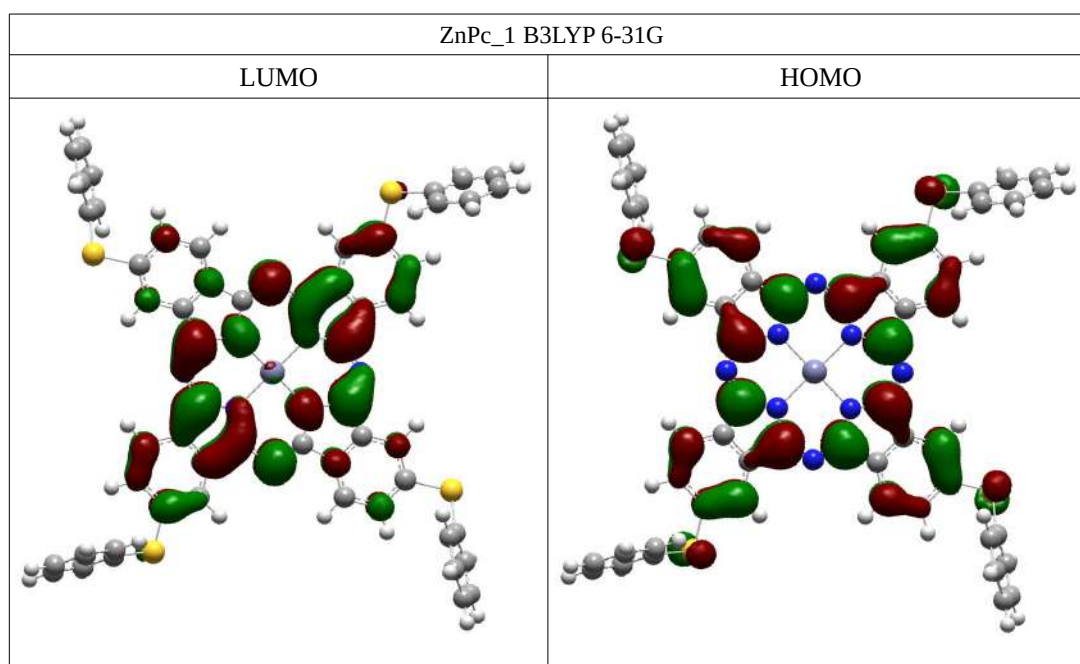
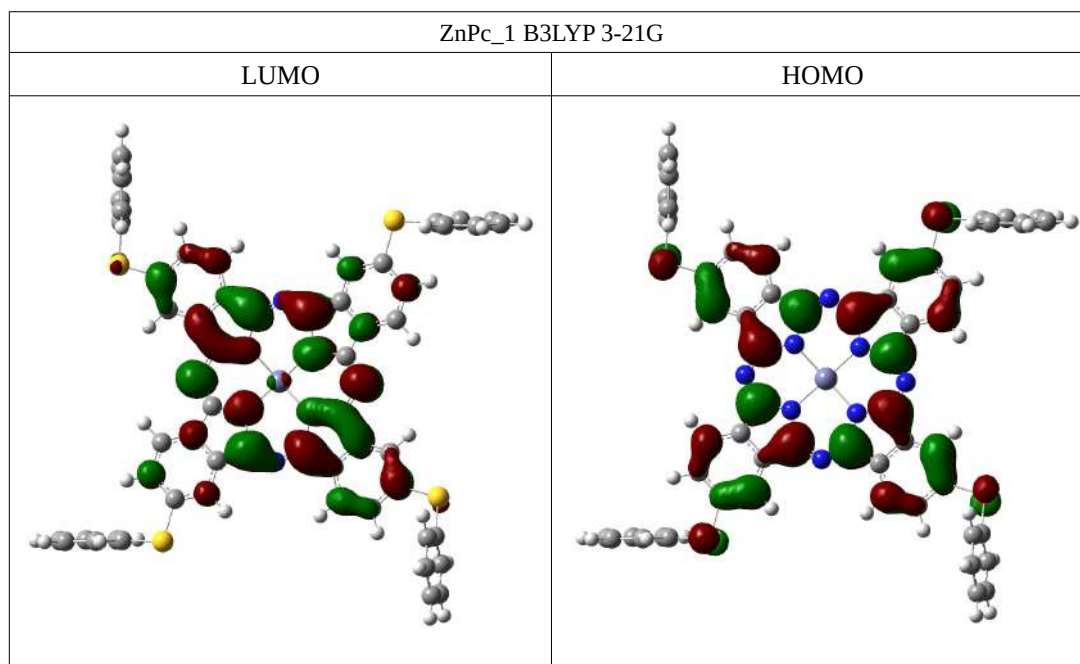
Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
MgPc_1 in CH ₂ Cl ₂			
16056	623	0,6249	HOMO → LUMO (94%)
16056	623	0,6249	HOMO → L+1 (94%)
30489	328	0,4546	H-5->LUMO (24%), H-2->LUMO (40%), H-1->LUMO (25%)
30489	328	0,4547	H-5->L+1 (24%), H-2->L+1 (40%), H-1->L+1 (25%)
32183	311	0,8440	H-2->LUMO (30%), H-1->LUMO (55%)
32183	311	0,8440	H-2->L+1 (30%), H-1->L+1 (55%)
35438	282	0,2168	H-5->LUMO (57%), H-2->LUMO (12%)
35438	282	0,2168	H-5->L+1 (57%), H-2->L+1 (12%)
36706	272	0,1169	H-8 → LUMO (70%)
36706	272	0,1168	H-8 → L-1 (70%)
46776	214	0,1589	H-12->LUMO (12%), H-3->L+3 (12%), H-3->L+4 (12%), HO-MO->L+10 (20%)
46776	214	0,1589	H-12->L+1 (12%), H-4->L+3 (12%), H-4->L+4 (12%), HO-MO->L+11 (20%)

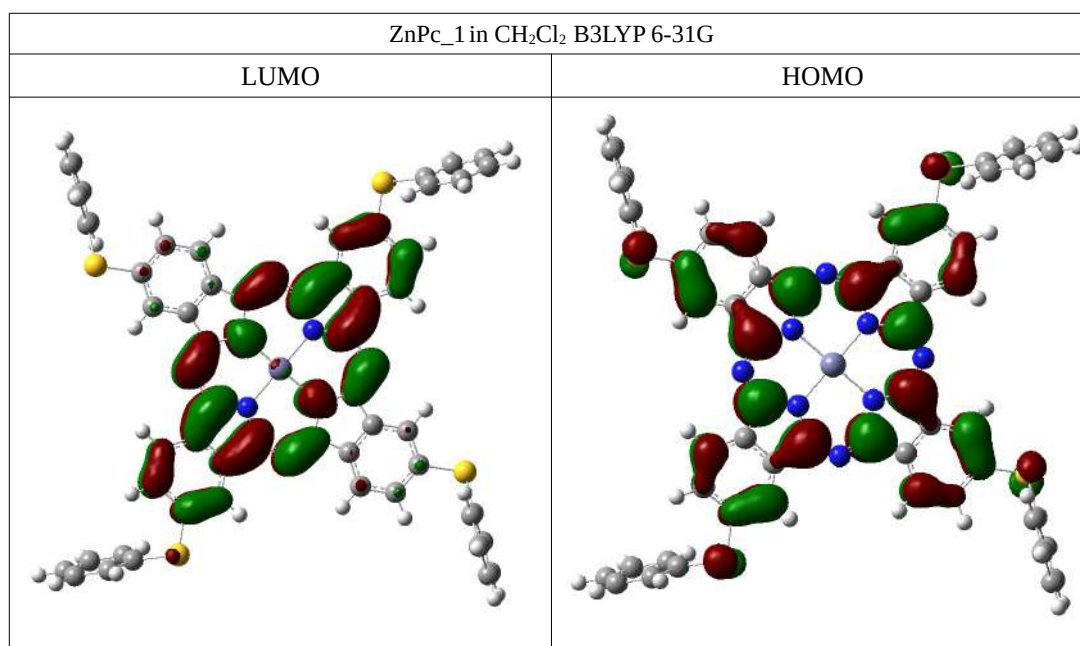
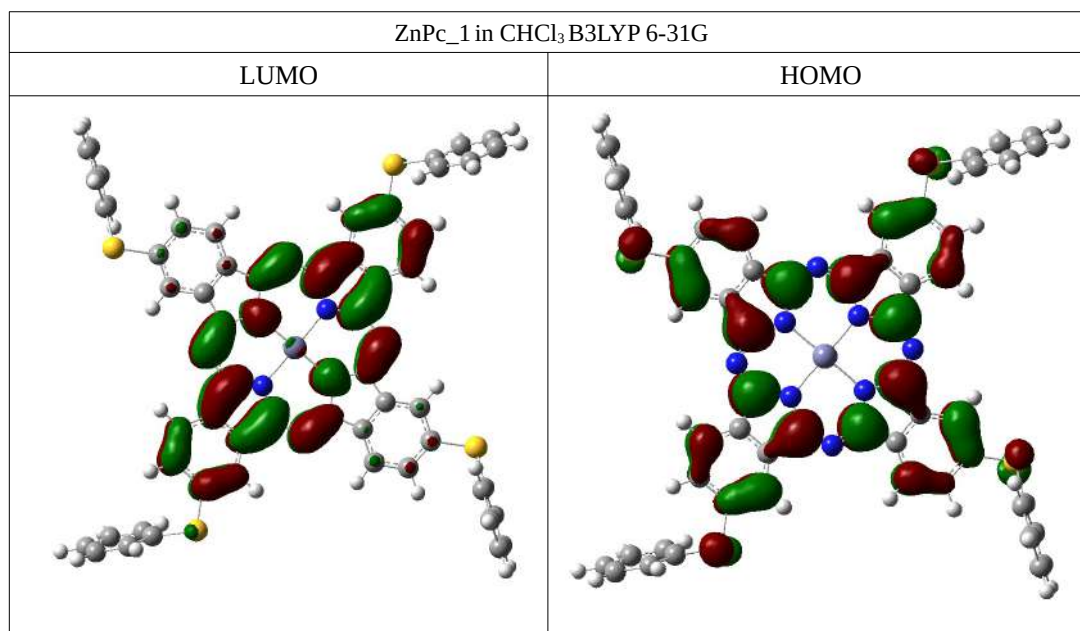
Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
MgPc_1 in CHCl ₃			
16027	624	0,6296	HOMO → LUMO (94%)
16027	624	0,6296	HOMO → L+1 (94%)
30542	327	0,4570	H-5->L+1 (22%), H-2->LUMO (42%), H-1->L+1 (22%)
30542	327	0,4570	H-5->LUMO (22%), H-2->L+1 (42%), H-1->LUMO (22%)
32149	311	0,8636	H-2 → LUMO (30%)H-2->L+1 (20%), H-1->LUMO (50%)
32149	311	0,8636	H-2->LUMO (20%), H-1->L+1 (50%)
35413	282	0,1984	H-8->LUMO (10%), H-5->LUMO (56%), H-2->L+1 (14%)
1338	282	0,1984	H-8->L+1 (10%), H-5->L+1 (56%), H-2->LUMO (14%)
36671	273	0,1201	H-8->LUMO (69%), H-5->LUMO (12%)
36671	273	0,1201	H-8->L+1 (69%), H-5->L+1 (12%)
46774	214	0,1612	H-12->LUMO (10%), H-3->L+3 (12%), H-3->L+4 (10%), HO-MO->L+10 (22%)
46774	214	0,1612	H-12->L+1 (10%), H-4->L+3 (12%), H-4->L+4 (10%), HO-MO->L+11 (22%)

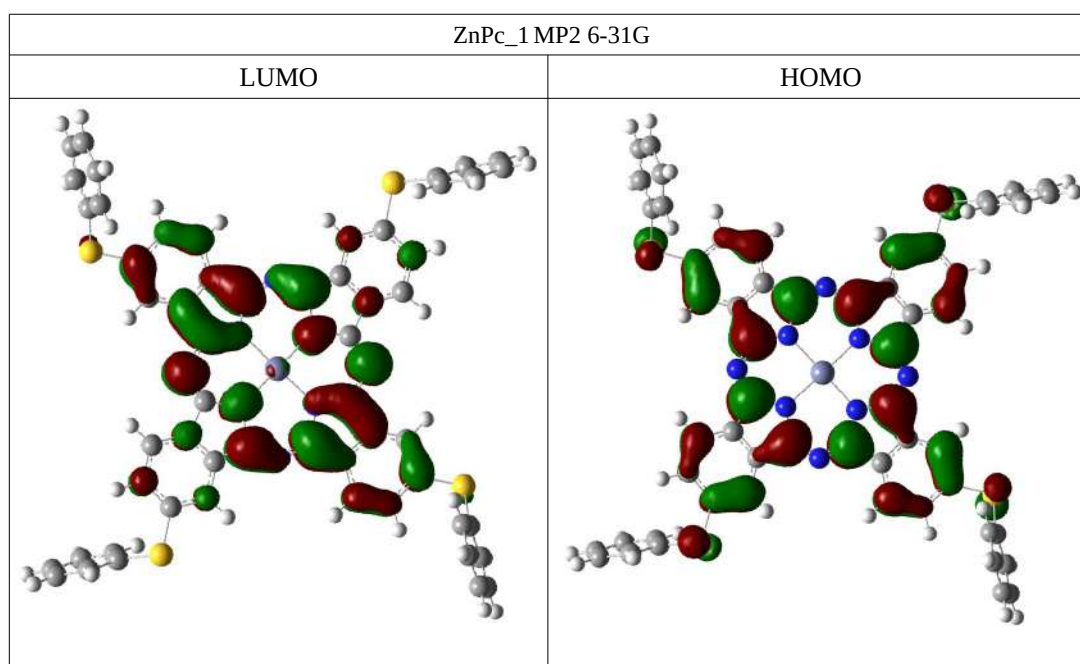
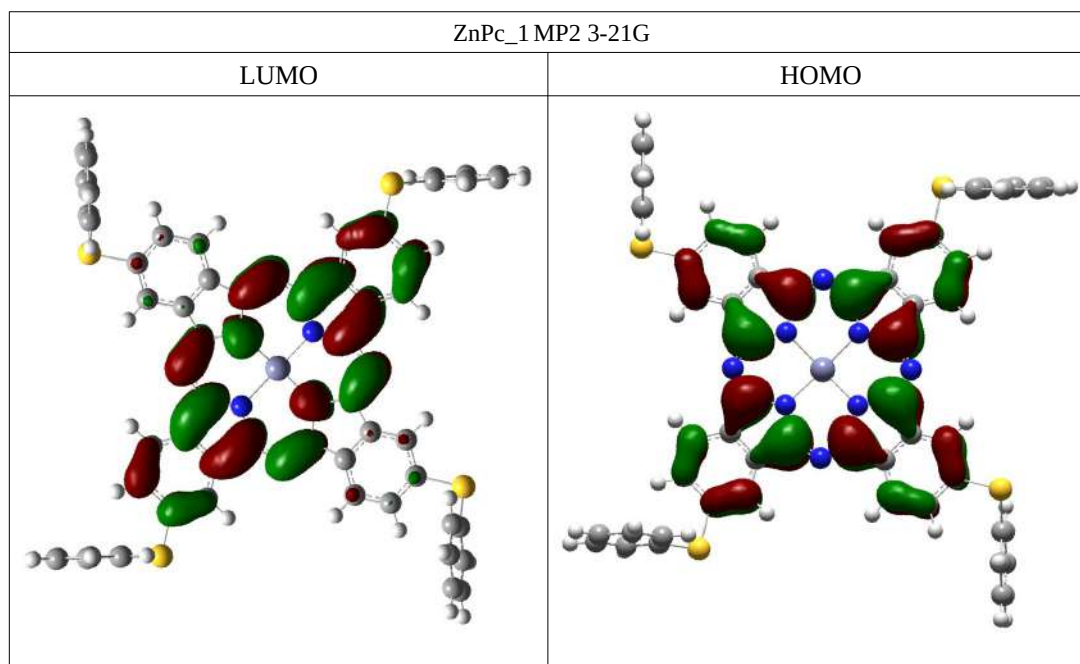


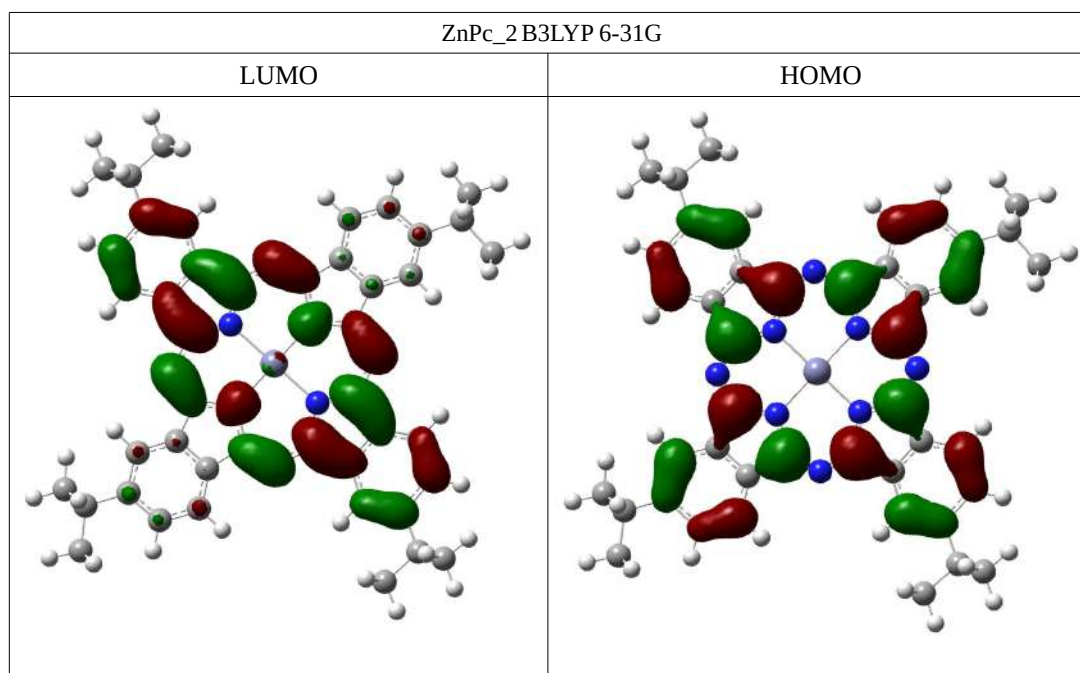
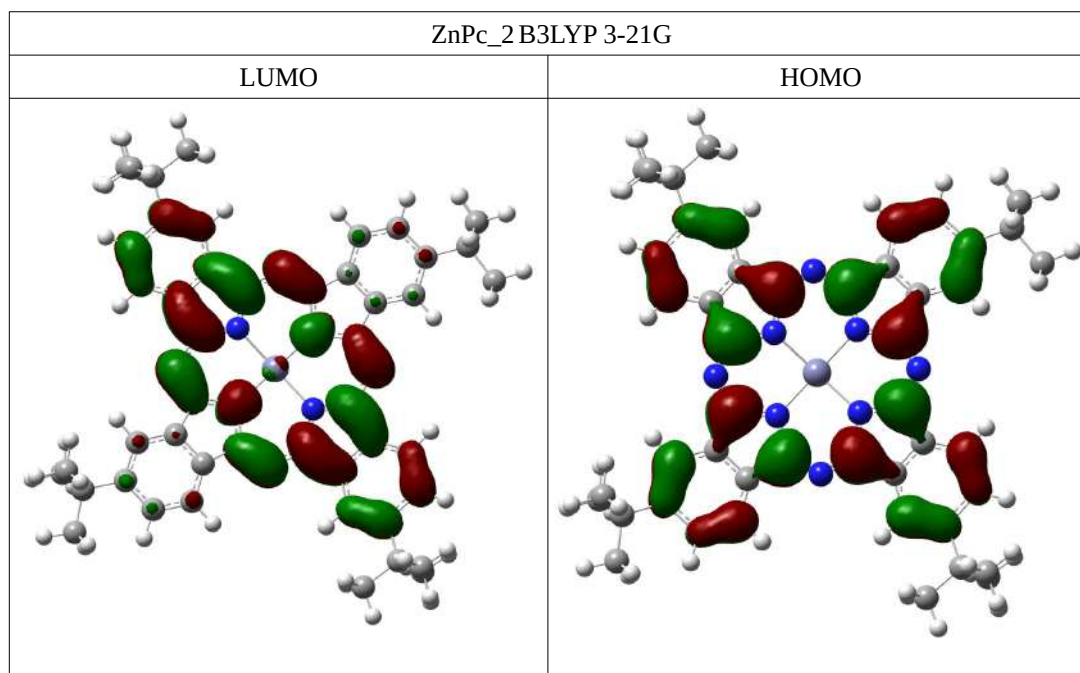


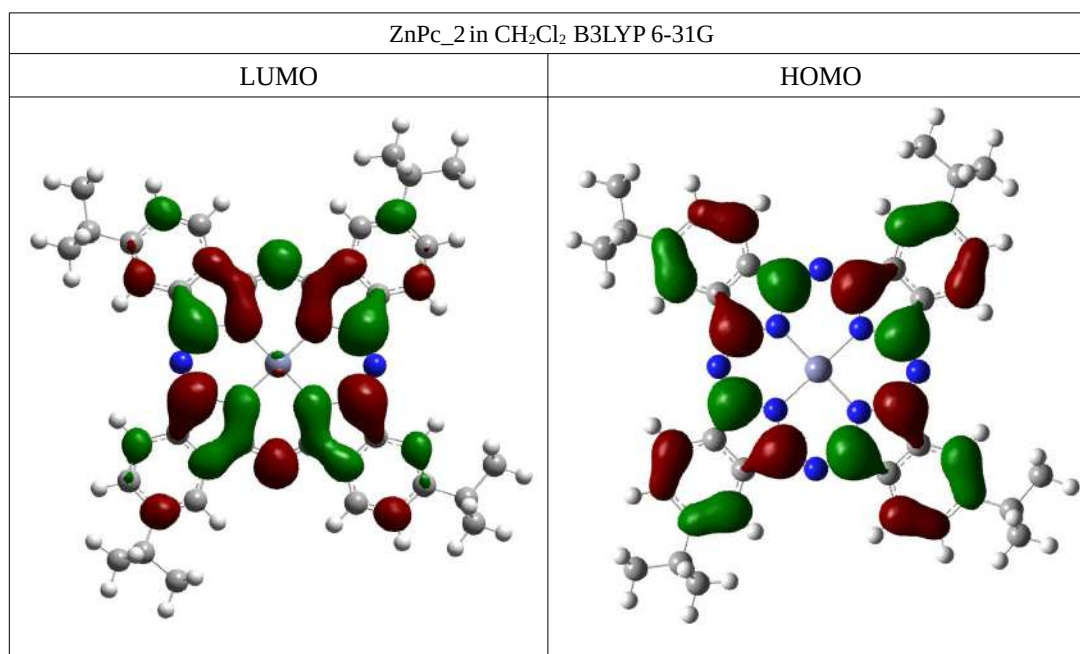
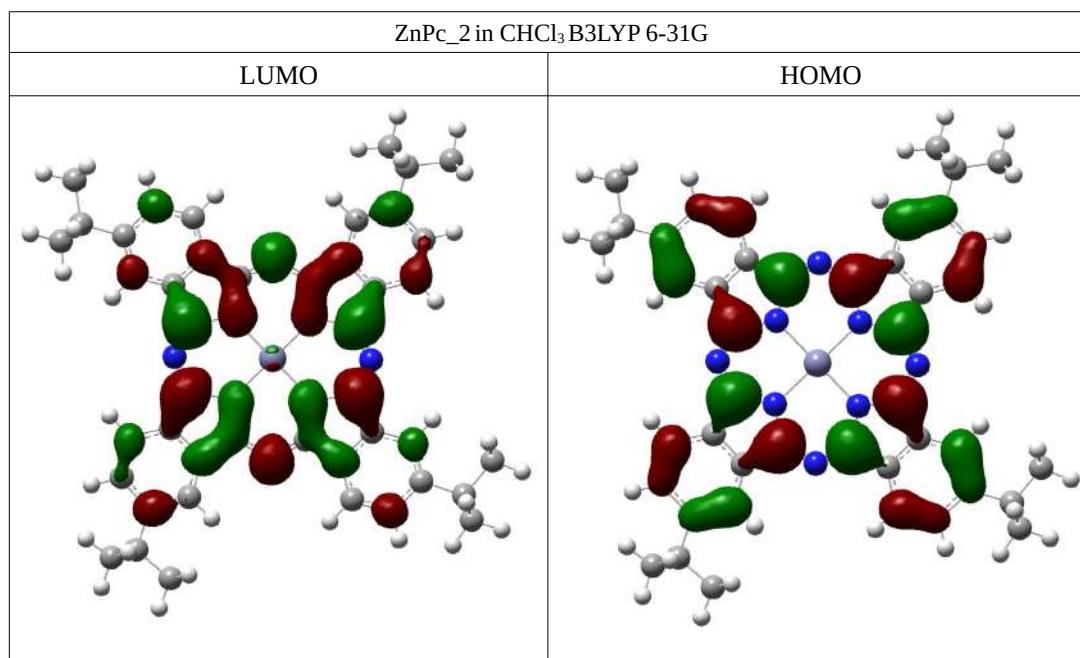


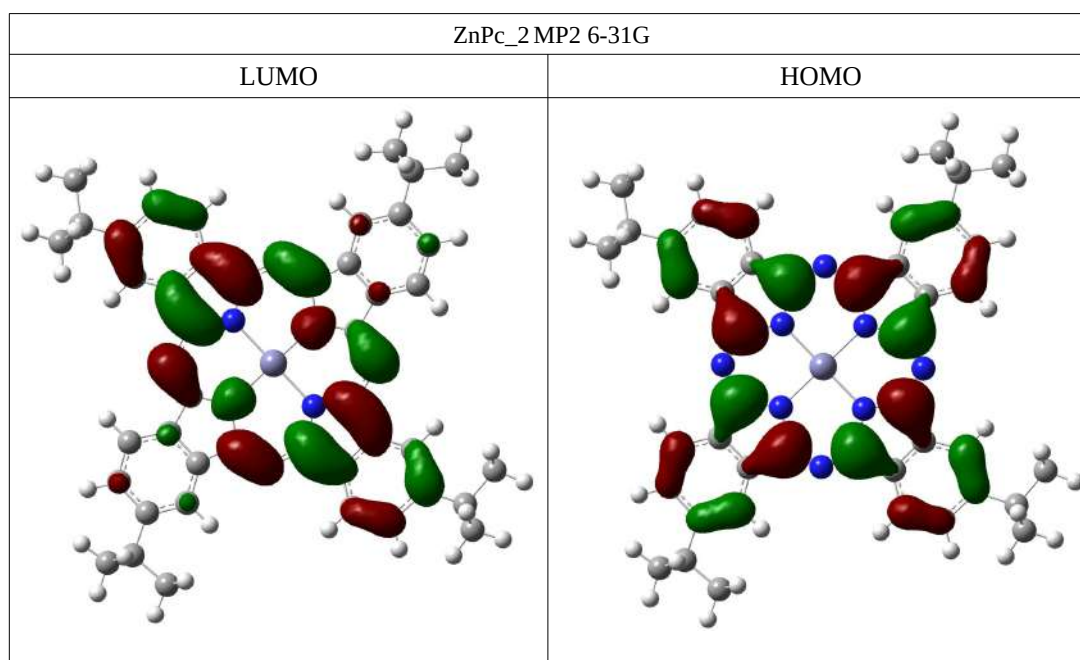
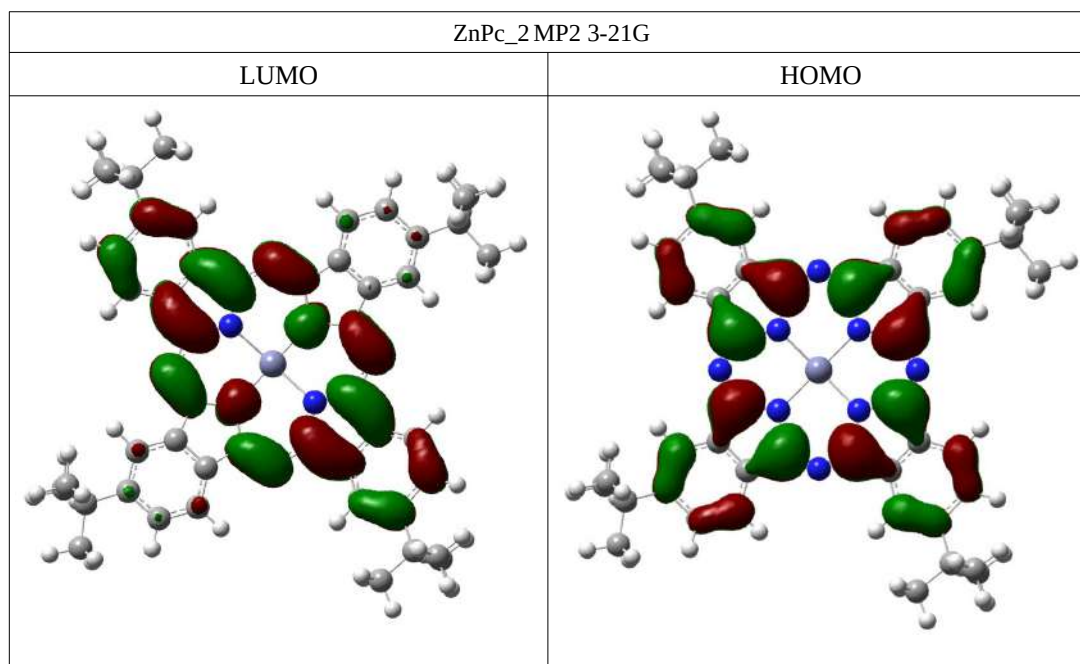


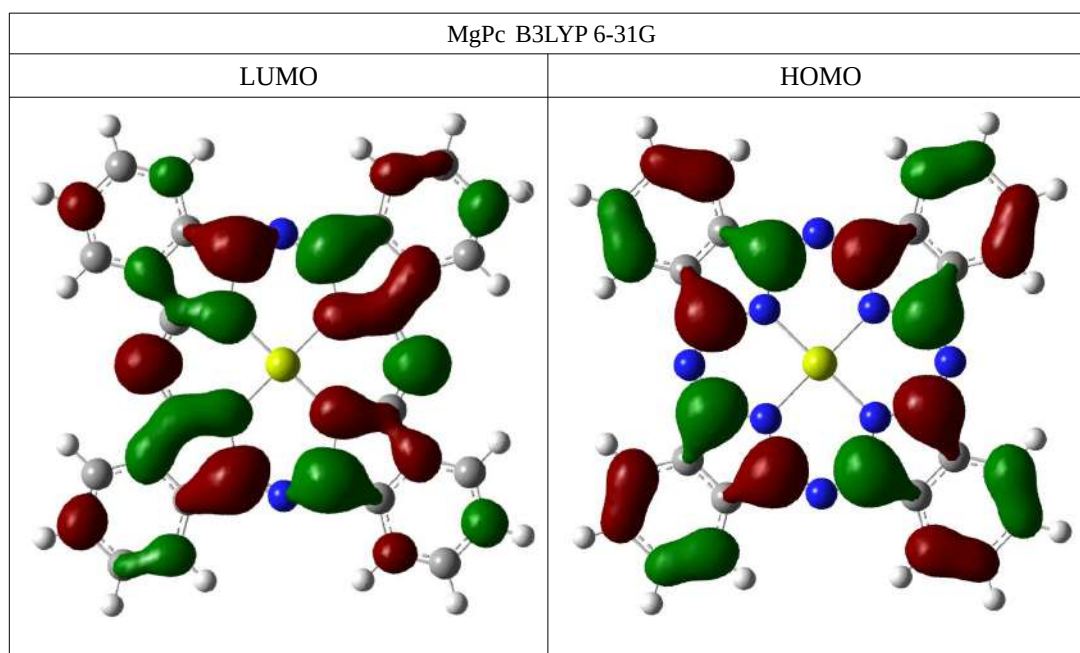
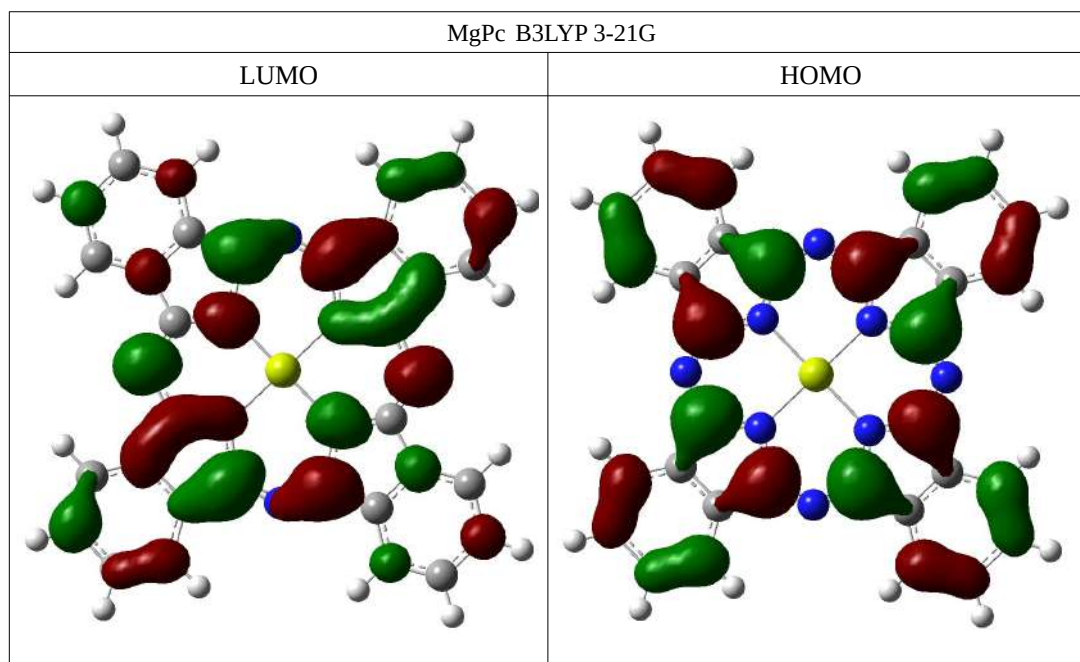


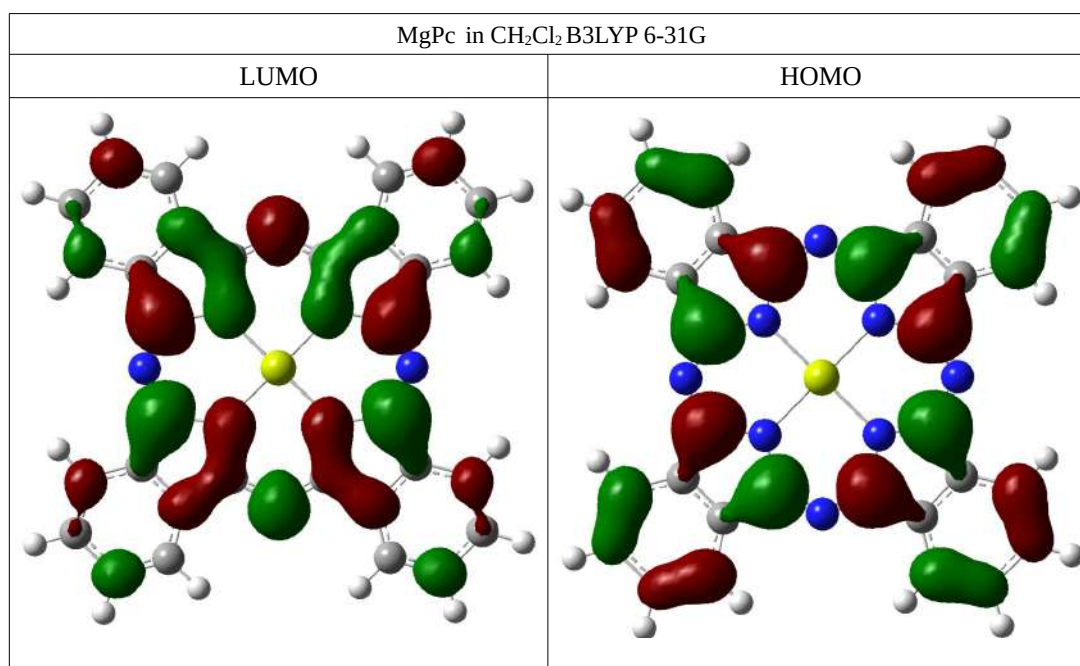
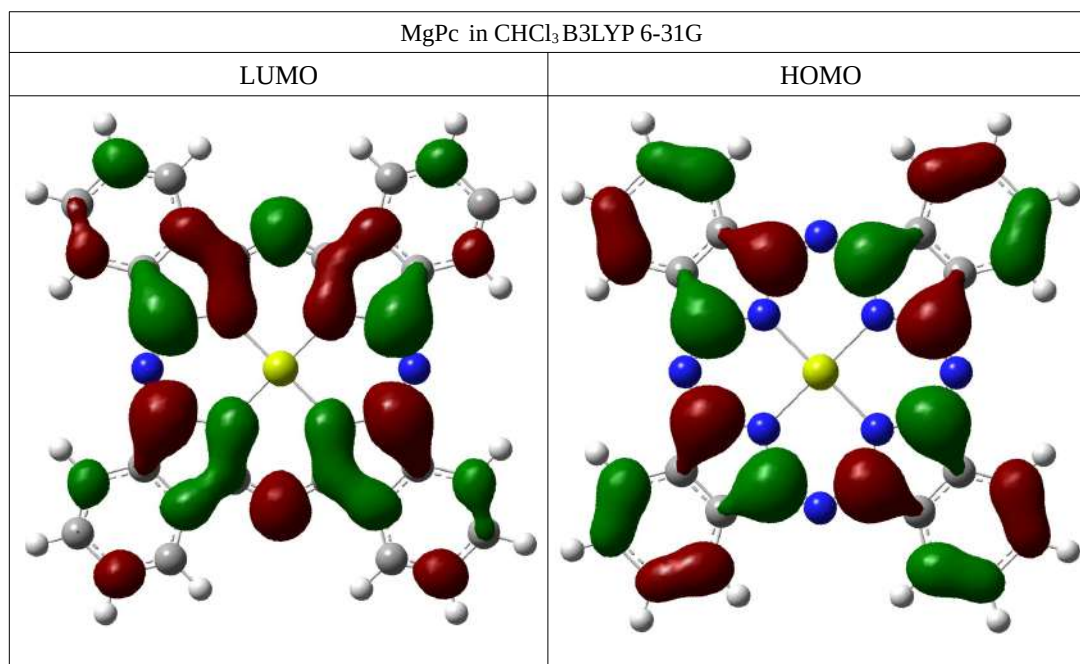












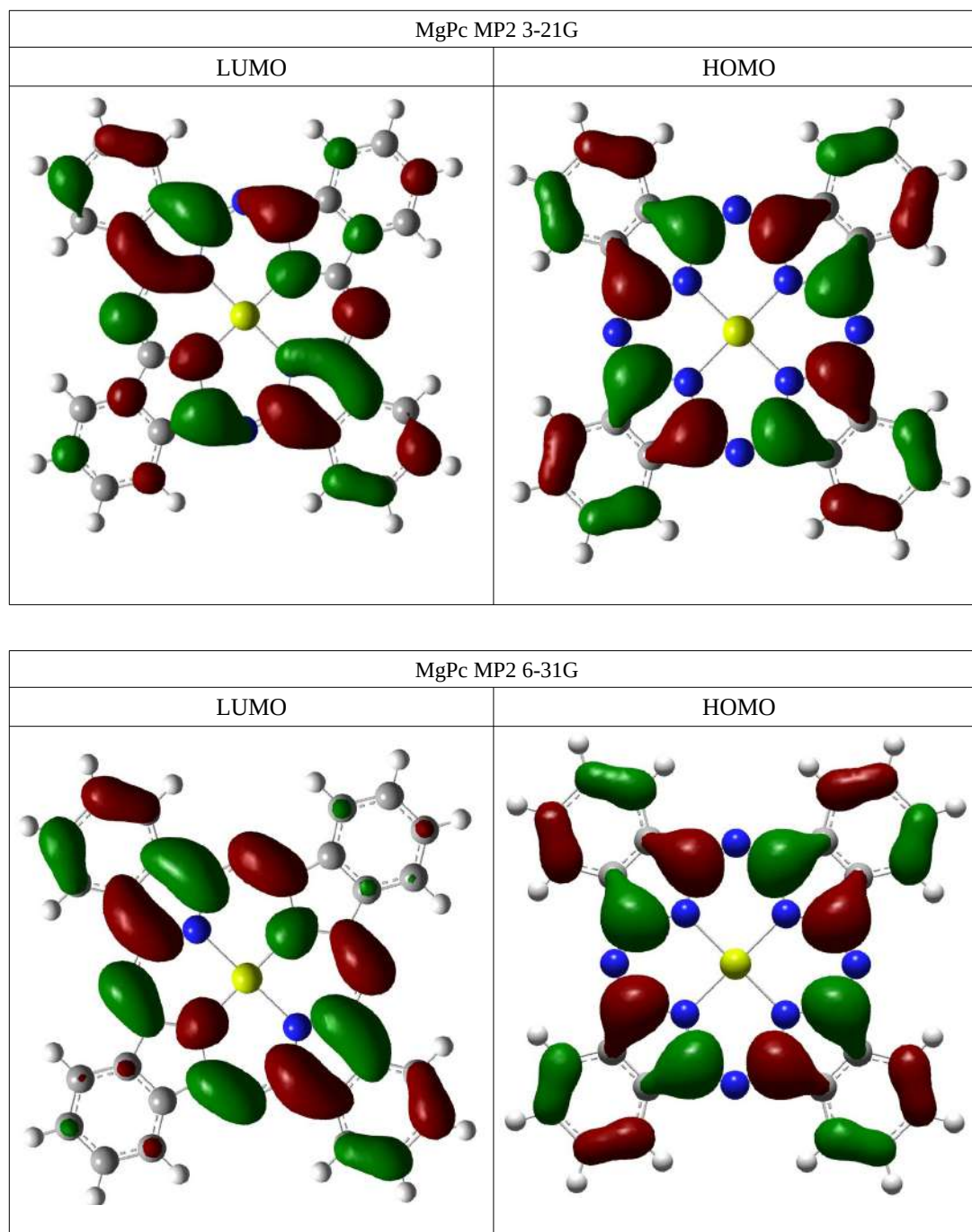


Fig S2 The contour plots of the molecular orbitals LUMO (left side) and HOMO (right side) of Al-ClPc, ZnPc_1, ZnPc_2 and MgPc.

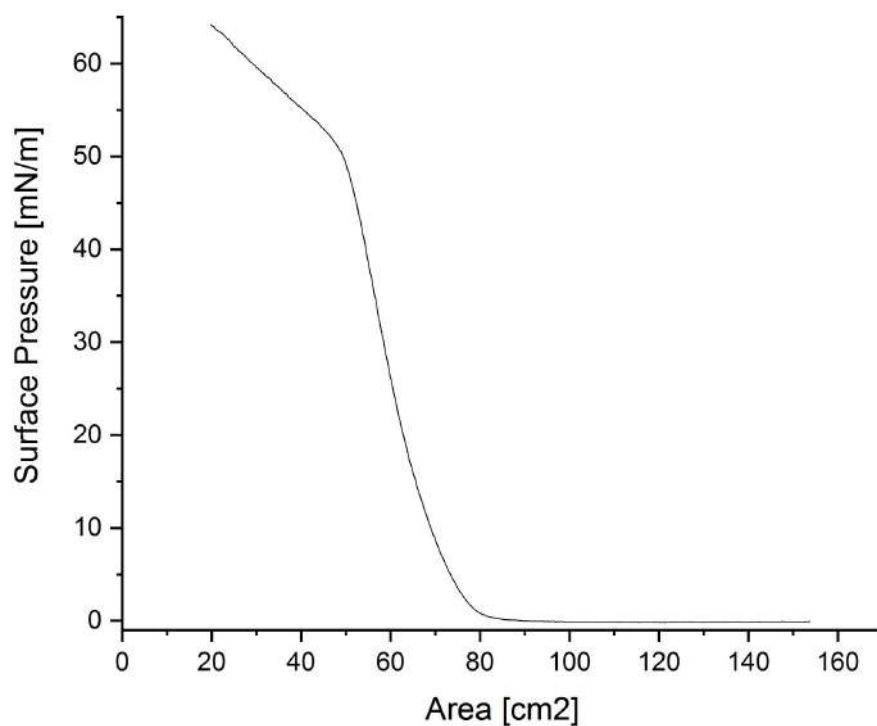


Fig S3 The π -A isotherms of AlClPc.

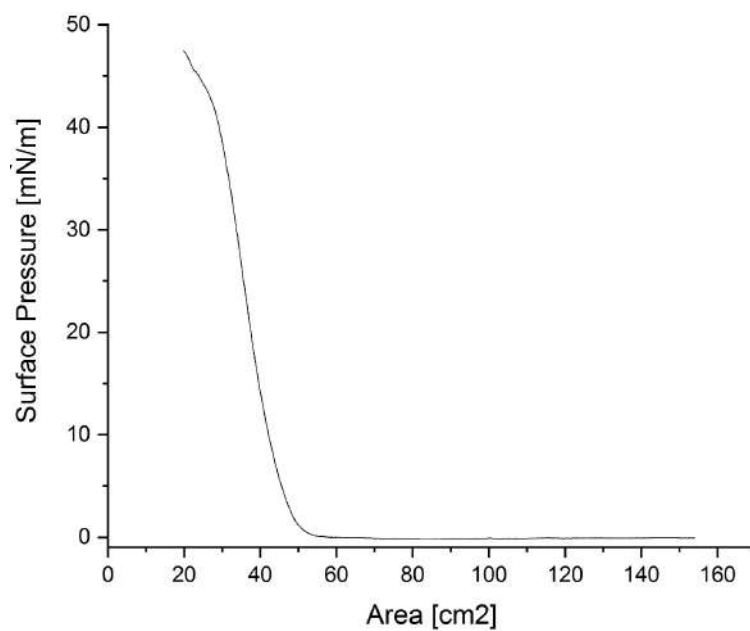


Fig S4 The π -A isotherms of ZnPc_1.

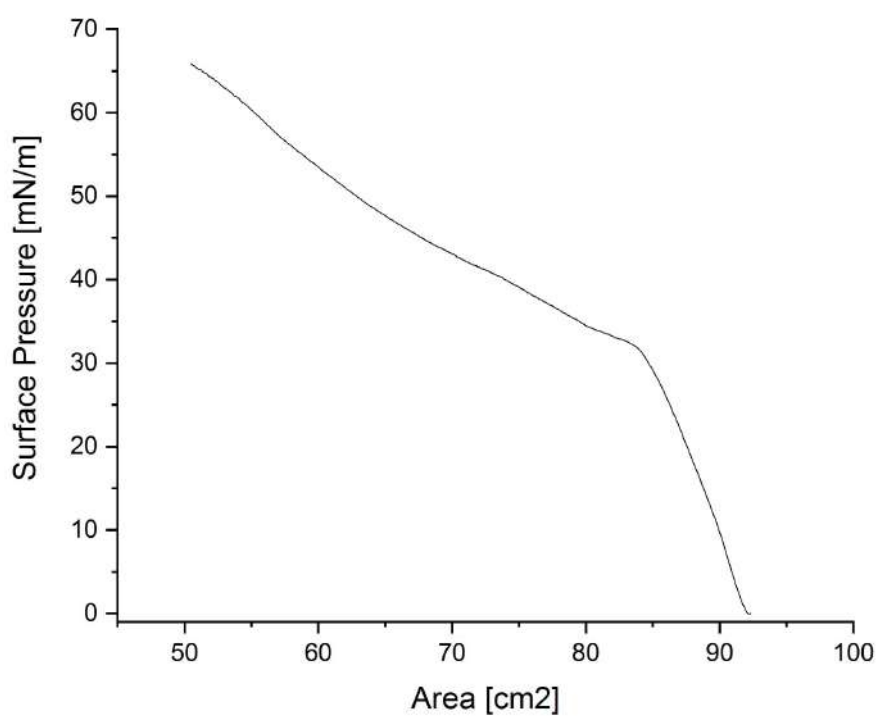


Fig S5 The π -A isotherms of ZnPc₂.

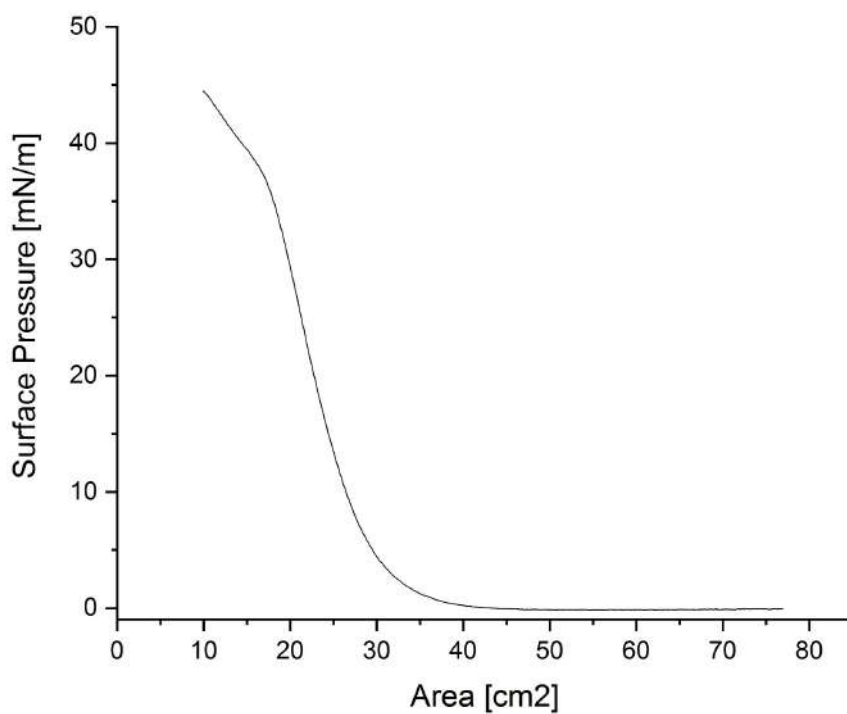


Fig S6 The π -A isotherms of MgPc.

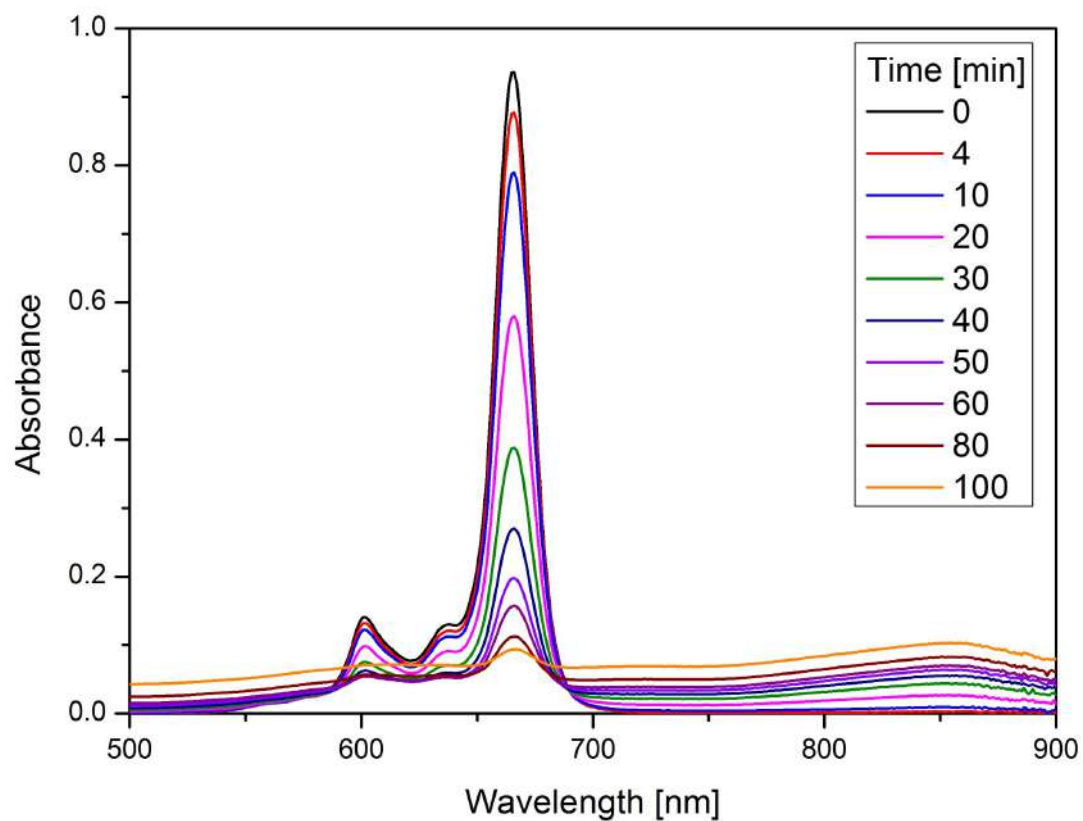
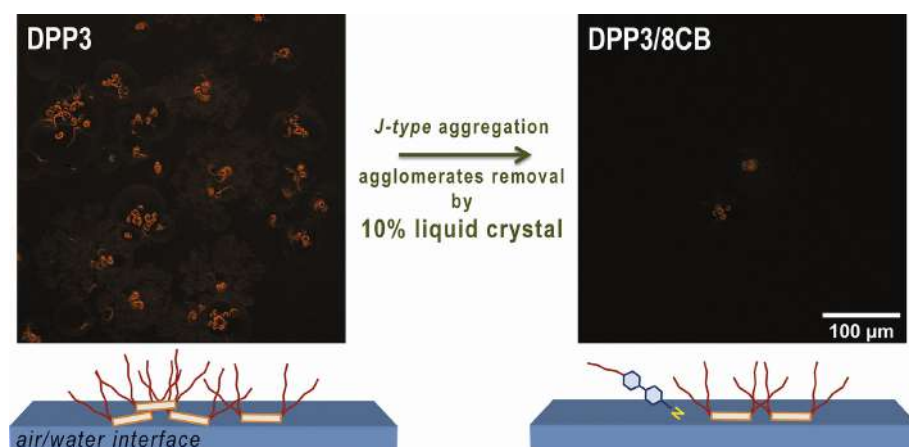


Fig S7 Absorption spectra of 0.5 ml MgPc of concentration $5 \cdot 10^{-5}$ M in acetonitrile (black line) and the spectra in time after adding 10 μ l H₂O.

Przedruk publikacji [AS2]





The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer

Andrzej Biadasz^{a,*}, Karol Rytel^a, Kamil Kędzierski^a, Adrian Adamski^{a,b}, Michał Kotkowiak^a, Alicja Stachowiak^a, Bolesław Barszcz^c, Hee Yeon Jeong^d, Tae-Dong Kim^d

^a Faculty of Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

^b Department of Molecular Physics, Lodz University of Technology, 90-924 Lodz, Poland

^c Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, 60-179 Poznan, Poland

^d Department of Advanced Materials, Hannam University, 305-811 Daejeon, South Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2019

Received in revised form 16 April 2019

Accepted 18 April 2019

Available online 19 April 2019

Keywords:

Langmuir-Blodgett

Air/water interface

Molecular organization

Bicomponent monolayer

Confocal microscope

ABSTRACT

The Langmuir and Langmuir-Blodgett techniques have been widely used for nearly a century for the production of molecular thin layers with controlled packing and intermolecular distances. Unfortunately, the Langmuir layers of non-amphiphilic molecules have unstable and unrepeatable parameters. The addition of chemical compounds such as liquid crystals can stabilize and prevent aggregation in the Langmuir layer. The aim of the study was to obtain and characterize Langmuir and Langmuir-Blodgett layers of selected dithiophene diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives and to improve their parameters by forming mixtures with 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB). Two DPPs with alkyl chains symmetrically and asymmetrically attached to pyrrole unit were chosen for the investigation. The Langmuir layer of the asymmetrical DPP was unstable over time. For the symmetrically functionalized DPP, after transferring onto solid substrates, agglomerates formation was clearly seen. For DPPs/8CB mixtures, a significant improvement in stability over time was achieved. The confocal microscopy investigation revealed almost complete removal of agglomerate structures in the symmetrical DPP with 8CB. The results proved the miscibility of components at air/water interface and the stabilizing effect of 8CB on DPPs layers. Furthermore, the addition of 8CB forces DPP J-type aggregation in the Langmuir film. Above all, the stable layers with repeatable parameters, made of indistinctly amphiphilic DPP dyes, were shown to form at the air/water interface and on solid substrates.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives have become popular organic materials used for construction of field effect transistors [1,2], photovoltaic cells [3] and chemical compound sensors [4,5]. Thanks to the durability and capability of structural modification, the DPP with high fluorescence efficiency or sunlight to electricity conversion efficiency have been synthesized [6].

Yang et al. [5] have created an alcohol vapor sensor based on a field effect transistor that used Langmuir-Schaefer (LS) layer from DPP dyes and a semiconducting polymer. The authors have shown that the sensitivity and selectivity of the sensor strongly depend on the quantity and quality of the layers transferred onto the solid substrate. In the work by Lo et al. [1] the Langmuir-Blodgett (LB) technique was used to transfer DPP derivatives onto the solid substrates. For the surface pressure (Π) below the phase transition point, the layers contained many defects and could not be further used in organic electronics. The increase in the transferring Π above the phase transition point has brought layers

of a desired quality. However the layers obtained by Lo group [1] were exceptional because usually the layer after exceeding the value of Π corresponding to the phase transition becomes unstable, especially while the solid substrate is pulled. In both previously published papers [1,5] the main goal was not to characterize Langmuir (L) layers or to improve their parameters, but to create an organic transistor.

In order to understand the mechanisms responsible for formation of the optimal layer and to take advantage of the possibilities of DPP structure modification in organic electronics, it is necessary to know the interactions in monomolecular layers. The popular methods for formation of thin layers are the L, LB and LS techniques, which allow control of molecular arrangement and intermolecular distances. By adding chemical compounds such as 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) [7], 4-octyloxy-4'-cyanobiphenyl (8OCB) [8], arachidic acid (AA) [9] or stearic acid (SA) [10,11] to monomolecular layers, the Langmuir layers can be stabilized over time and by controlling molecular distances it is possible to prevent aggregation. The specific features of compound 8CB are a strongly polar cyan group (-CN), a rigid biphenyl core and a long hydrocarbon chain, whose presence makes 8CB to be able to form very stable L layers [12–16]. Although 8CB can have molecules of different shape (calamitic shape) than that of the molecules of a compound studied, it is used to improve the quality of

* Corresponding author.

E-mail address: andrzej.biadasz@put.poznan.pl (A. Biadasz).

the L layer [7,9,17,18]. Lo et al. [1] and Yang et al. [5] have obtained high quality LS and LB layers of DPPs functionalized with hydrophilic and lipophilic external groups. The molecular amphiphilicity in the L layer formation enforces the molecules orientation and increases stability of the L film. However, the synthesis of amphiphilic compounds is relatively complicated and time-consuming.

Therefore, we decided to investigate DPP derivatives functionalized with one or two hydrophobic groups (long alkyl chains) obtained from a relatively uncomplicated synthesis. As expected, the L films of indistinctly amphiphilic DPPs proved to be irreproducible and of poor time stability. However, addition a small amount of a stabilizer significantly increased the quality of the investigated layers at air/water interface and after deposition on solid substrate. In this study thin layers of selected DPP derivatives were prepared and examined. Moreover, optimal ratios of the contents of dye mixtures to that of the molecules stabilizing the layer (8CB) were determined. Molar fraction (MF) of DPPs 0.9 was found to improve the L film time stability by over 30% and provided reproducible film formation. Moreover, addition of relatively small amount of 8CB results in reoccurrence of the J-type aggregation.

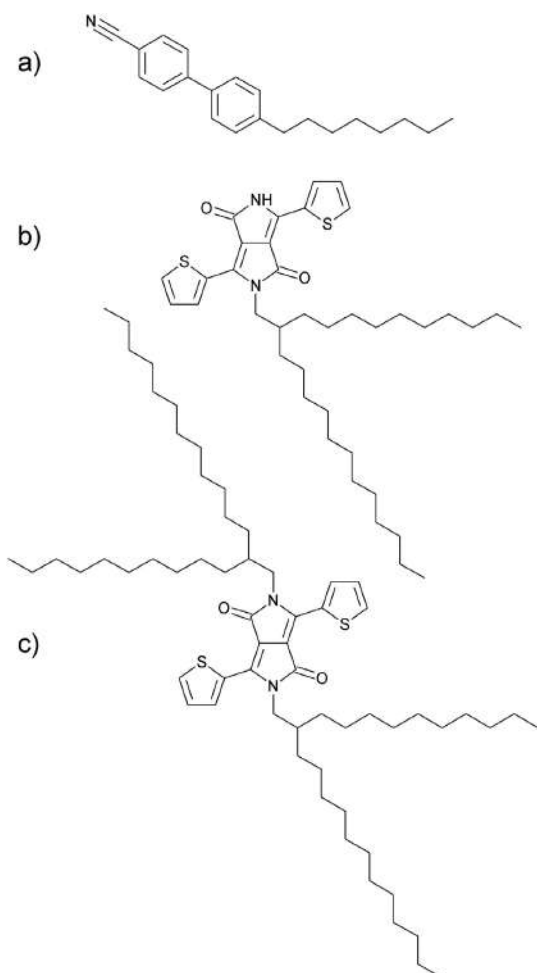


Fig. 1. Chemical structure of 4-octylo-4'-cyanobiphenyl (8CB) (a), 2-(2-decyltetradecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (DPP1) (b), and 2,5-bis(2-decyltetradecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione (DPP3) (c).

2. Materials and methods

In this work DPP1 (2-(2-Decyltetradecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione) and DPP3 (2,5-bis(2-decyltetradecyl)-3,6-di(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole 1,4(2H,5H)-dione) both pristine and in mixtures with 8CB (4-octyl-4'-cyanobiphenyl) (purchased from Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) were studied. The synthesis procedure for DPPs was described in our previous work and their structural models are shown in Fig. 1 [19]. The studied materials were dissolved in chloroform (Uvasol, spectroscopy grade) in a concentration of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Layers were obtained on a KSV instruments Ltd. 2000 LB System, with custom made Teflon trough of 742.5 cm² total area (99 cm × 7.5 cm). The trough working surface was adjusted according to experimental needs over the length range from 71.3 cm to 30.6 cm. Deionized water (electrical resistivity 18.2 MΩ·cm) obtained with ultrapure water purification system (Millipore Corp.) was used as a subphase. To obtain a L film the DPPs suspension was carefully spread onto the subphase and before compression we waited for 15 min for chloroform evaporation. All measurements were performed under laminar flow at stabilized temperature (20.0 ± 0.1) °C. Platinum Wilhelmy plate was placed parallel to the barriers.

To analyze the miscibility and interactions between the components of the formed monolayer the localization of collapse point or phase transition [Π_c ; A_c] as a function of DPPs' MF in the mixture were determined, on the basis of the Π -A dependence. For an ideal mixture (or phase separation) the relation of A_c or Π_c versus monolayer composition should be linear [20]. If components are immiscible, this dependence shows two collapse points of the monolayer (or phase transitions) assigned to the individual components of the mixture [7,21]. The state of the monolayer was characterized on the basis of compression modulus calculated from isotherms, using the relationship [22–25]:

$$C_s^{-1} = -A \frac{d\Pi}{dA}$$

where: A is mean L film area per molecule.

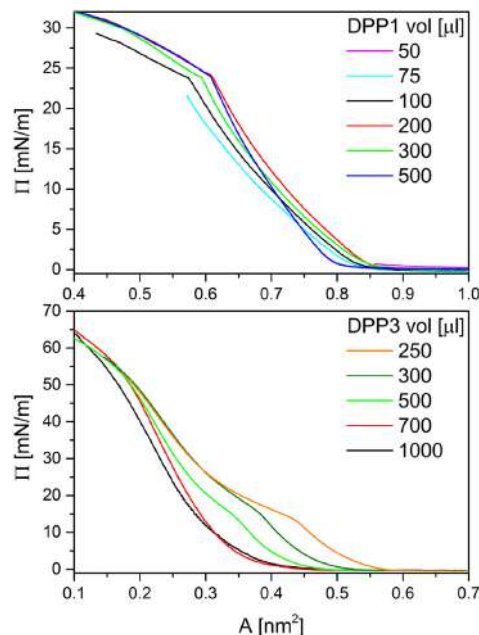


Fig. 2. The compression isotherms of DPP1 and DPP3 for different amounts of spreading solutions.

For clean water subphase C_s^{-1} was 0 and increased with amount of the spread material. According to the criterion of Rideal and Davies [23], three liquid phases can be observed for C_s^{-1} values in the range of 12.5–50 mN/m, 50–100 mN/m and 100–250 mN/m, i.e. the liquid expanded, liquid and liquid condensed phase, respectively. The C_s^{-1} values above 250 mN/m correspond to the solid state of the monolayer.

The excess free energy of mixing ΔG^{exc} can be used to analyze the interactions between the components that form the L layer and its value was calculated as [26]:

$$\Delta G^{\text{exc}} = A_{12} \int_{\Pi_0}^{\Pi} d\Pi - \left[x_1 A_1 \int_{\Pi_0}^{\Pi} d\Pi + x_2 A_2 \int_{\Pi_0}^{\Pi} d\Pi \right]$$

where: A_{12} represents the experimental values of mean area per molecule in the bicomponent monolayer, A_1 and A_2 represent the mean area per molecule of the first and second component monolayer, while x_1 and x_2 are the mole fractions of the components. In the case of ideal miscibility ΔG^{exc} is 0 (the interactions are the same as in the single-component layer) [26]. The values of $\Delta G^{\text{exc}} < 0$ are considered as a criterion of the system stability [20] and the more negative the ΔG^{exc} value, the stronger the attractive interactions between the molecules of the mixture. On the other hand, more positive ΔG^{exc} values indicate the stronger repulsive

interactions between the molecules of the mixture [20,26–28]. Usually, the repulsive or attraction interactions between the components of the L layers cause a change in the excess area A_E [7,20,25,28,29]:

$$A_E = A_{12} - (A_1 x_1 + A_2 x_2).$$

A_E equal to 0 suggests the ideal miscibility or immiscibility (phase separation) between the components of the layers. Deviation from linearity suggests miscibility and different types of interactions between molecules. The A_E analysis is insufficient to determine the miscibility of the components in the monolayer, it should be connected with the analysis of changes in Π_c .

The stability of the obtained monolayer was analyzed on the basis of A/A_0 ratio as a function of time, at a constant Π , where A and A_0 are the mean areas per molecule at a defined time and after reaching a defined surface pressure [30,31]. The Π value was selected on the straight line segment of the C_s^{-1} versus Π dependence, just before the maximum compressibility ($C_{s\text{max}}^{-1}$), to avoid transition through $C_{s\text{max}}^{-1}$ due to barrier movement. L layers were transferred via LB method onto p-type (boron doped) silicon plates (2.5 cm × 1.5 cm) with thermally grown oxide layer (300 nm). Before transferring, the L films relaxed at a specified Π (chosen during A/A_0 recording) for 10 min to stabilize the layer. The substrate was

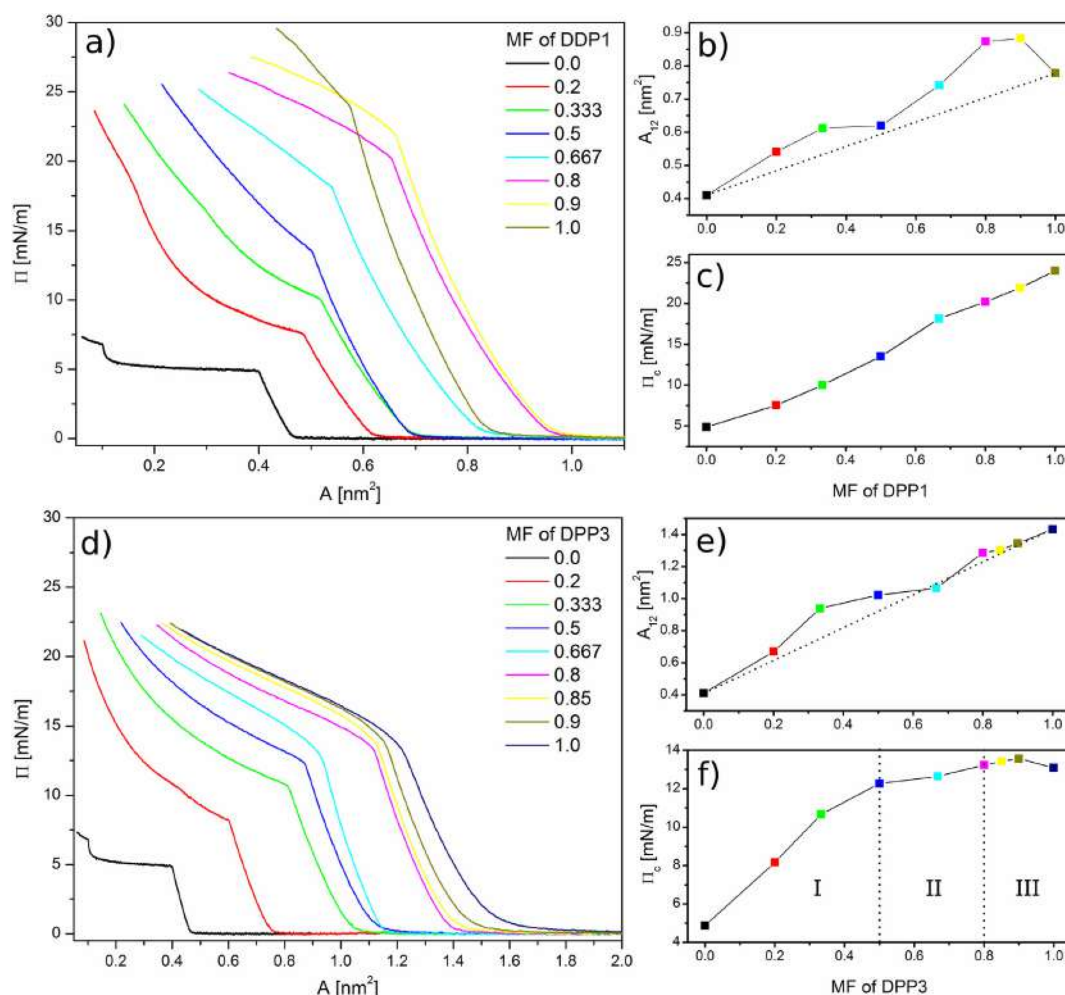


Fig. 3. Compression isotherms of DPP1 and DPP3 with 8CB (a, d), the mean area per molecule in the bicomponent monolayer (A_{12}) at surface pressure (Π) of 4 mN/m versus molar fractions (MF) of DPP1 and DPP3 (b, e), and Π at the point of monolayer collapse (Π_c) versus MF of DPP1 and DPP3 (c, f).

emerging at a constant speed of 1 mm/min. After deposition, the homogeneity of LB films was checked via confocal laser scanning microscope (Zeiss LSM710) in the material and fluorescent modes. In the material mode, an argon laser operating at 458 nm wavelength was used. In the fluorescence mode, an argon laser operating at 514 nm was used and fluorescence was observed in the range 524–799 nm.

For *in-situ* absorption spectra measurements, a silver mirror was placed in the water subphase about 1 mm below the interface. The *in-situ* electronic absorption spectra of the L layers were recorded in the range 200–900 nm using Ocean Optics QE65000 spectrometer, fiber reflection probe and Stellarnet halogen/deuterium light source.

For the purpose of photostability studies, DPPs (concentration of $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) and their mixtures with 8CB were irradiated in 1 cm quartz cuvette with monochromatic light obtained using an Oriel 66,070 lamp and a Carl Zeiss SPM2 monochromator with 10 nm half-width of the peak band. The irradiation wavelengths were adjusted to the maxima of the absorption bands, 503 nm and 514 nm for DPP1 and DPP3, respectively.

AFM images of L layer transferred on silicon substrate were obtained using Nanosurf Flex AFM combined with C3000 controller. The AFM was working in the dynamic force mode (additionally the phase shift between the cantilever vibration and a reference signal was measured).

The obtained data were processed with the Gwyddion software [32]. LB layers were susceptible to damage during measurements, therefore adjustable measurements parameters (PID gain, excitation amplitude of cantilever vibration and its reduction) were chosen carefully, to avoid the layer damage.

3. Results and discussion

Fig. 2 presents the plot of Π versus mean molecular area (A) for DPP1 and DPP3. Compression rate was set at 1 mm/min and 5 mm/min for DPP1 and DPP3, respectively. The amount of used solution varies from 50–500 μ l to 250–1000 μ l for DPP1 and DPP3, respectively and within these limits of the quantities of used solutions, the obtained results were reproducible. The compression isotherm starts with a long section of Π around 0 mN/m, which corresponds to 2D gas phase of the layer. For further compression the value of Π smoothly grows and then collapses at specific Π_c and A_c values (A_c versus MF see Fig. S1 Supplementary material (SM); Π_c versus MF see Fig. 3c, f). To sum up, the investigated DPP derivatives make compressible L layers at the air/water interface. However, differences in the molecular structures result in remarkably different behavior of L films when the volumes of initial solution, compression rate and initial film area change.

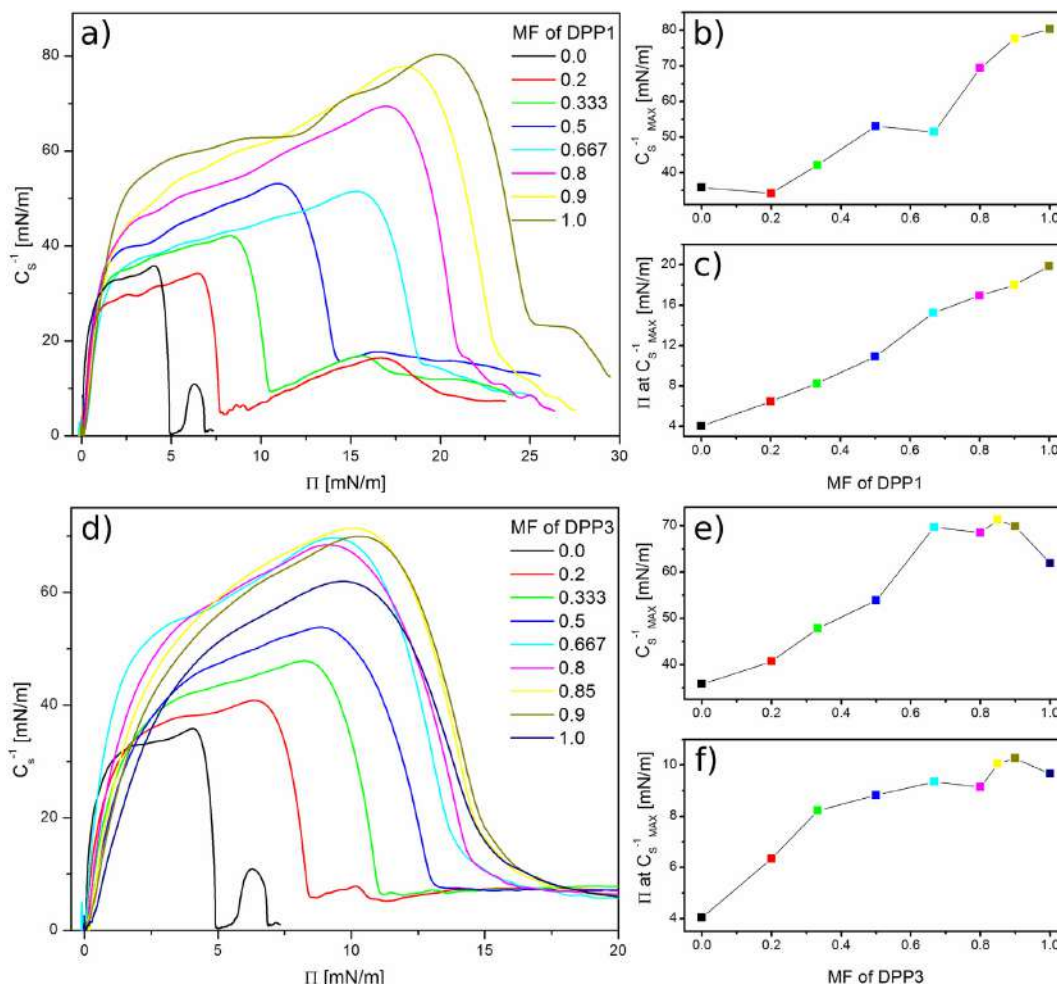


Fig. 4. Compression modulus (C_s^{-1}) versus surface pressure (Π) for DPP1 and DPP3 (a, d), C_s^{-1} maximum versus molar fractions (MF) of DPP1 and DPP3 (b, e), and Π at C_s^{-1} maximum versus MF (c, f).

For DPP3 a very strong dependence of the isotherm shape and its position on the x axis along on the amount of solution spread on to the sub-phase, was observed. As the amount of the solution increased, the compression start value of A decreased. After the molecule spreading on the water surface the 'flocs' or domains were formed and the molecules did not form a two-dimensional gas state. This effect suggests formation of the film including parts of the multilayer or merging of molecules into larger, agglomerated structures. This suggestion was confirmed by the gradual change in the shape of the curve Π -A with the loss of the inflection point, which occurred at Π of approximately 14 mN/m. The above results suggest that in order to obtain a monomolecular layer it is necessary to reduce the amount of the initial DPP3 material. Unfortunately, reduction of the amount of DPP3 material to 100 μ l results in the loss of repeatability in terms of A but with the curve shape is preserved regardless of the compression rate and initial film area (Fig. S2). On the other hand, for DPP1 a slight change in the isotherm shapes was observed along with a change in the used amount of the DPP1 material. However, the barrier speed (compression rate) and initial trough size had significant impact on the isotherm shape of DPP1 (Fig. S3). The sharpest growth at low pressure (<1 mN/m) was observed for 1 mm/min barrier speed and for trough size of 378.75 cm² (50.5 cm $\times$ 7.5 cm). The sharp growth at low pressure indicates that the compression speed was sufficient to allow molecular reorientation. On the other hand, too large trough area increased the measurement time, causing the effects associated with water evaporation to appear. On the basis of the determined isotherm for DPP1, the smallest volume of the initial solution, 100 μ l was selected at which the isotherm curve could be recorded using the applied measuring equipment. The same amount of solution was selected for DPP3 as well. On the basis of isotherms recorded for different speeds, the value of 1 and 5 mm/min compression rate was selected for DPP1 and DPP3, respectively. The isotherms recorded at these speeds were characterized by the largest compression modulus and the smallest A in the initial stage of isotherm growth. The above observations implied the following conclusions. Firstly, L layers of symmetrically substituted DPP3 were not repeatable. Secondly, the hydrophilic part of DPP1 was insufficient for rapid reorientation of the molecules at a high compression rate. Therefore we decided to use the molecular additives to increase the repeatability, homogeneity and stability of DPP films without the necessity of the molecular structure modification.

Preliminary investigation (not included in this paper) revealed the lack of miscibility of DPP derivatives with AA. On the other hand, 8CB liquid crystal shows the potential to stabilize the investigated films. Fig. 3 shows the isotherms for the mixtures of DPP1 and DPP3 with 8CB for different values of MF. The spreading volume for the result in Fig. 3 was shown in Table S1. The isotherms recorded for 8CB were in accordance with literature data [12–15].

In all curves recorded for the mixed systems, only one point of contraction [A_c , Π_c] of the curve was visible. This indicates a phase transition or collapse of the monolayer. For the mixtures with DPP1, the Π_c value changed almost linearly over the whole range of the MF of DPP1, complying with the principle of additivity $\Pi_{c12} = x_1\Pi_{c1} + x_2\Pi_{c2}$ [20,21]. According to the phase rule, one point of contraction occurs for miscible systems [20,26]. For DPP1/8CB mixtures the surface area A_{12} at Π of 4 mN/m changed gradually with changing composition of the mixture. The maximum surface area (A_{12}) is occupied by the mixture with a MF of the dye equal to 0.9. The value of excess surface area of A_E for all mixtures was positive, except for the one of 0.667 MF of DPP1, (above dashed line in Fig. 3), which suggests the repulsive forces between DPP1 and 8CB molecules. This effect was confirmed by the positive value of ΔG^{EXC} (see Fig. S4). Furthermore, equivalent MF (0.5) of DPP1 in relation to 8CB leads to a reduction in repulsive force, which was confirmed by the presence of a local minimum and two local maxima of surface area A_c .

On the other hand, for the mixtures with DPP3, three different regions were distinguished according to the different rates of changes in surface pressure (Fig. 3f). In the first region (I) DPP3/8CB mixture was described as miscible and the principle of additivity was satisfied.

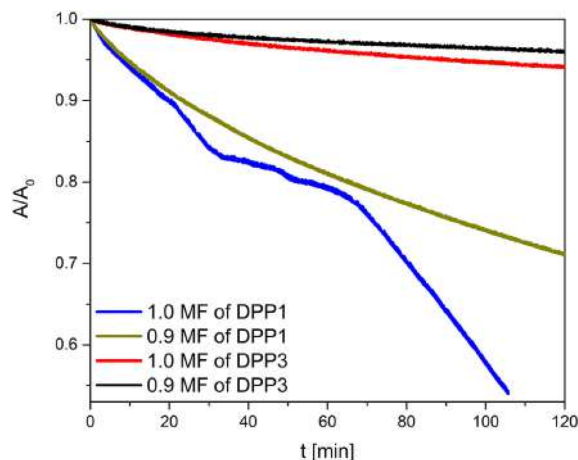


Fig. 5. Relaxation of DPPs and DPPs/8CB Langmuir layers recorded at surface pressure (Π) of 18.0, 16.0, 8.0 and 9.3 mN/m for DPP1, DPP1/8CB, DPP3 and DPP3/8CB, respectively; the Π values were chosen on the basis of the dependences shown in Fig. 4(a) and (d).

Moreover, the positive values of A_E and ΔG^{EXC} indicated the repulsive force between DPP3 and 8CB. In the third region (III) the Π_c value was almost constant and the DPP3/8CB mixture can be described as a miscible due to the absence of a second point of contraction (see Fig. 3). This almost constant Π_c results from an additional phase in this system, in the form of DPP3 agglomerates reducing the number of degrees of freedom to zero (the surface phase rule [20,26]). When increasing the MF of 8CB, the number of agglomerates was reduced (see Fig. 7). This was also confirmed by the positive values of the excess surface area A_E and negative excess free energy of mixing ΔG^{EXC} in this region [28]. This is due to the reduction of the aggregate form, which increases the surface area

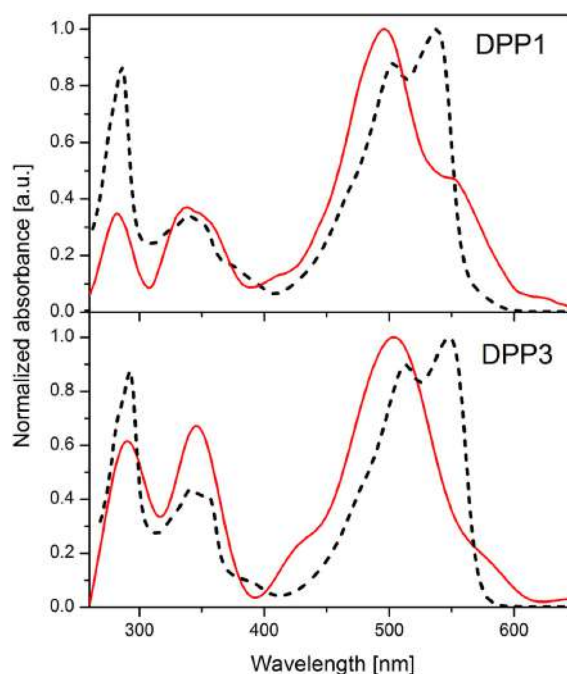


Fig. 6. UV-Vis spectra of investigated DPPs in chloroform solution of concentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l (dashed lines) and in the layers at air/water interface at surface pressure (Π) close to the maximum of compressibility modulus (C_s^{-1} maximum) (solid lines).

of the mixed phase. The second region (II) is described as a transition region in which some DPP3 agglomerates are still present, but the force of interaction between DPP3 and 8CB changes from attractive to repulsive with decreasing MF of DPP3.

On the basis of the isotherms obtained for DPP/8CB mixtures, the compression moduli C_s^{-1} were calculated and the obtained results are presented in Fig. 4. The maximum values of C_s^{-1} for both DPP1/8CB and DPP3/8CB mixtures corresponded to the phases of expanded liquid and liquid. For both mixtures local minima in Fig. 4(a) and (d) were observed, for MF of 0.0–0.5 and 0.0–0.3 for DPP1/8CB and DPP3/8CB, respectively. These points (corresponding to $[A_c, \Pi_c]$ points in compression isotherm) indicate the occurrence of phase transitions [20]. Above these MF, the L layer is collapsed.

We decided to investigate further DPP/8CB mixtures with 0.9 MF of DPPs. A well-defined layer has a significant advantage over the layers obtained by drop-coating or spin-coating methods for applications in organic electronics, sensors, etc. However, the addition of a chemical compound, which stabilizes the layer, reduces the number of active molecules (in volume, on a defined surface) and influences the work of a given device. Therefore, only 10% of 8CB was chosen to be added to DPP1 and DPP3. The target Π for the relaxation measurements and dipping process was set to 18.0, 16.0, 8.0 and 9.3 mN/m for pure DPP1, DPP1/8CB, pure DPP3 and DPP3/8CB, respectively.

Fig. 5 presents the relaxations of L layers. For pure DPP1 multiple points of contraction were observed and after about 105 min the minimum possible distance between the barriers was been reached. This

indicates that the L layer was very unstable. However, after the addition of 0.1 MF of 8CB, the layer stabilized and the value of A/A_0 after 120 min was 0.71. On the other hand, the L layer of pure DPP3 was much more stable than the L layer of DPP1/8CB mixture. After 120 min the A/A_0 values were 0.94 and 0.96, for DPP3 and DPP3/8CB, respectively.

The UV–Vis spectrum of unsubstituted dithiophene DPP chloroform solution contains three bands: a high energy band at around 280 nm attributed to the pyridyl moieties, middle band at about 350 nm related to thiophene bridges and a band with two clear maxima at around 530 nm assigned to the intramolecular charge transfer [6,33]. Addition of the external alkyl chains to the nitrogen atom in pyrrole unit results in a red shift of the whole spectrum. In the case studied, the unsymmetrical (DPP1) and symmetrical (DPP3) substitution effects in the first absorption maximum at 537 and 548 nm, respectively. The first absorption maximum related to the 0–0 transition comes from aggregated molecules. The second absorption band (transition 0–1) was attributed to the monomeric DPP and it can be found at 503 and 513 nm for DPP1 and DPP3 chloroform solutions, respectively (see Fig. S5 and Barszcz et al. [19]). The aggregated molecules of DPPs are characterized by very strong interactions, therefore we observe a double red band even at very low concentrations of DPP solutions [6,34]. The red shift of the absorption maxima assigned to the aggregates relative to the its position in the monomeric DPP spectrum suggests a ‘head to tail’ (J-type) aggregates arrangement [35]. The UV–Vis spectra recorded for the mixtures of chloroform solutions with varied MF of DPPs were shown in the Fig. S5. The spectra indicate that the absorbances of the mixture

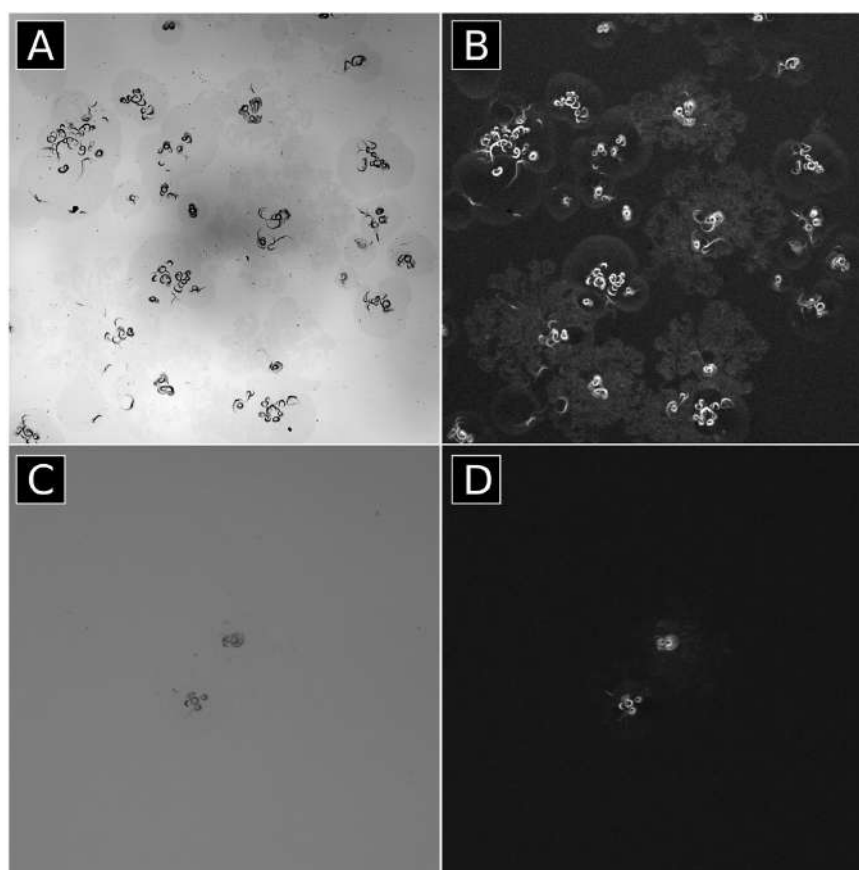


Fig. 7. Confocal microscopic images (0.424 mm × 0.424 mm): DPP3 reflection mode (a), DPP3 fluorescence mode (b), DPP3/8CB 9:1 reflection mode (c), DPP3/8CB 9:1 fluorescence mode (d).

components are additive (analysis not shown), which suggests the lack of 8CB influence on the DPPs electronic energy structures in chloroform solution.

Fig. 6 presents the normalized UV–Vis spectra of investigated DPP derivatives in chloroform solutions and in L layers. Comparing the maxima positions we can infer a significant reduction in the concentration of the J-aggregates and even possible formation of H-aggregates in DPP3 L layers (a weak band at 425 nm) [35]. Face to face DPP aggregates arrangement was observed only in solid state [35], therefore the band corresponding to the H-type aggregation appeared due to the presence of the DPP3 agglomerates in the L layers. The J-aggregates separation was caused by molecular reorientation at the air/water interface or by the presence of high polarity water in the vicinity of the DPP molecules. In our recent work a reduction in the number of the DPP aggregates in solution of high polarity solvents has been shown [36], although the mechanism of the aggregate number reduction in L layers was obviously different from the solvation effect.

The spectra of L layers of the mixtures with 0.9 MF of DPPs showed the clear absorption bands corresponding to J-aggregates (Fig. S6). For DPP1 mixture with 8CB, the 0–0 transition maximum occurs at about 560 nm with a deeper red shift than that in the spectrum of DPP1 chloroform solution. The first absorption maximum in the spectrum of DPP3/8CB L layer is at about 550 nm, which is similar to its position in the chloroform solution spectra. Analysis of the electronic absorption of the DPP/8CB mixtures suggests a J-type aggregation of DPP in L layers. However, the signal recorded for the DPP/8CB mixtures *in-situ* in L layer formation was much weaker than for pristine DPP layers and we were able to record the spectra only for the films at Π near the collapse point (see *in-situ* UV–Vis spectra for DPPs/8CB of possible broken and damaged layers in Fig. S6). The decrease in DPPs/8CB absorbance, when compared to that of DPPs L layers suggests a significant change in molecular arrangement, that is the onset of reorientations of dipole moments with respect to the electric field vector of incident light.

The photostability studies of DPPs and their mixtures with 8CB showed that DPP3 was more stable ($Abs_t / Abs_0 = 0.94$) over time than DPP1 ($Abs_t / Abs_0 = 0.97$), see Fig. S7. The influence of 8CB addition on DPPs photostability could be neglected within experimental error as for DPP1/8CB only 1% change was observed in comparison to the result for pure DPP1.

At the next stage, the DPPs and DPPs/8CB L layers were transferred onto the solid substrates (quartz and silicone). The obtained transfer during film deposition was 0.96, 0.96, 0.99 and 0.97 for DPP1, DPP1/8CB, DPP3 and DPP3/8CB, respectively. We were unable to deposit more than one layer at the desired transfer ratio. The images of DPP1 and DPP1/8CB LB films obtained in the reflection mode of the confocal microscope indicated homogeneous coverage of the substrate, which was confirmed by fluorescence images which presented homogeneous illumination of the entire surface with the layer (Fig. S8). No cracks or other surface imperfections were observed for DPP1 (Figs. S9 and S10). Microscopic observations at low magnification of pristine DPP3 LB layer show a homogenous film in the whole transferred area, similarly as for the DPP1 film. However, the magnified images in the reflection mode show randomly placed agglomerated structures with a rounded shape and dimensions up to a few dozen of micrometers (Figs. 7a and S11a). Fluorescence microscopy images indicate that DPP3 agglomerates are characterized by relatively strong emission (Figs. 7b and S11b). On the basis of AFM measurements, the DPP3 structures are characterized by terraces of reproducible height of (2.89 ± 0.17) nm, shown in Fig. 8. Therefore, the DPP3 LB films can be described as highly inhomogeneous despite the acceptable transfer ratio. Taking into account the poor repeatability of the DPP3 Π -A isotherms, we can conclude that the agglomerated structures are formed in random numbers and at random positions already in the L film formation. Addition of 8CB significantly reduced the number of these structures, which was confirmed by the microscopic images presented in Figs. 7(c, d) and S11(c, d). For this reason we can conclude that the addition of 0.1 MF

of 8CB to the DPP not only improves the L film stability (isotherm repeatability) but also prevents DPP3 agglomeration and result in a homogenous LB film.

On the basis of the results and discussion presented above in Fig. 9, the possible molecular organization of DPPs/8CB mixtures at the air/water interface was proposed. The area occupied by DPP1/8CB is much smaller than that occupied by the analogous MF of DPP3/8CB

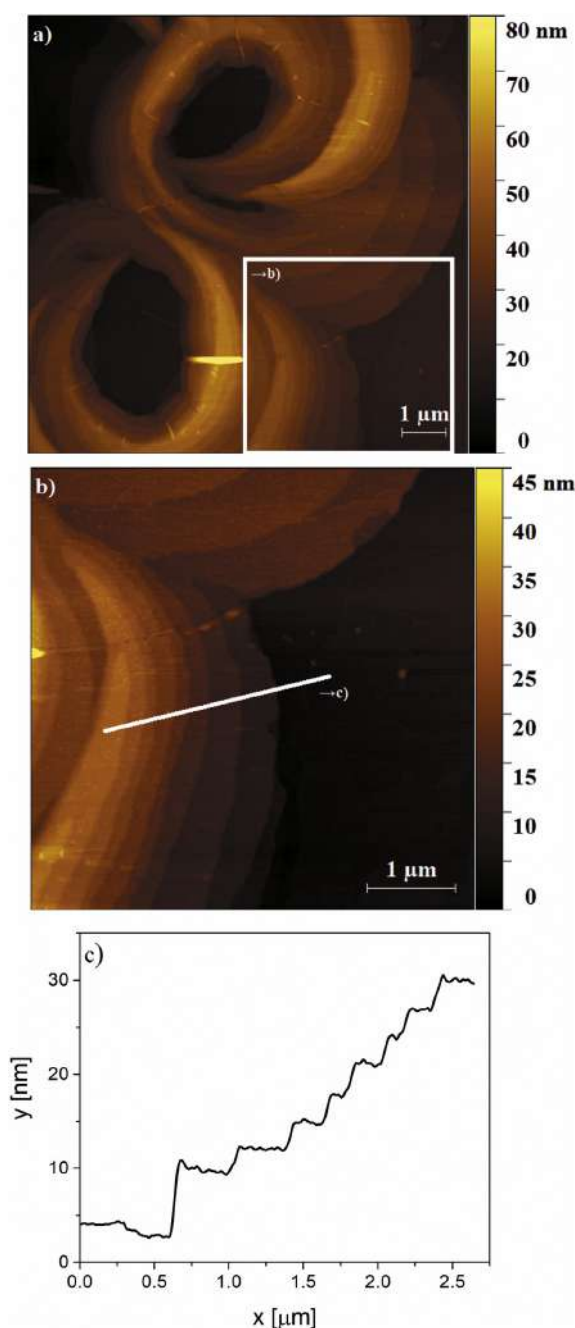


Fig. 8. AFM images of DPP3 LB layers deposited onto silicone substrates: (a) image of an exemplary structure, (b) enlarged fragment shown in panel (a), and (c) cross-section profile of panel (b).

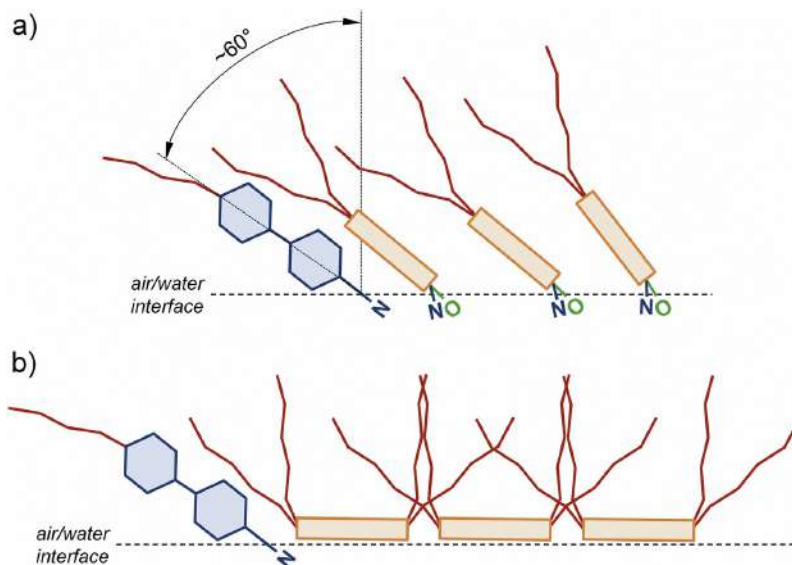


Fig. 9. Schematic illustration of the possible molecular organization of DPP1/8CB (a) and DPP3/8CB (b) mixtures at the air/water interface.

mixtures (see Fig. 3). At the air/water interface the biphenyl core of 8CB is tilted at an angle of 60° to the normal of the surface [37–40]. Polar -CN group in 8CB induces dipole-dipole or dipole-induced dipole interactions [38] and induces the orientation of DPP1 and DPP3 molecules. The angle of the orientation of DPP1 core with respect to the normal of the surface could be similar to that of 8CB, see Fig. 9a. When the dye molecules are oriented in such a way at the air/water interface, the mutual arrangement will favor the formation of J-aggregates in the layer (the angle is 30° with respect to the normal of the dyes), which was clearly seen in the absorption spectrum of the L layer in Fig. S6. In the absorption spectrum of DPP3/8CB mixtures, the band originating from the J type aggregates is more clearly visible than for pure DPP3 dye and this band has absorption maximum at the same wavelength as in chloroform solutions and the same absorption maximum ratio for the monomer and dimer.

4. Conclusions

The above presented results permit drawing the following conclusions. The L layer of DPP1 was unstable over time. An additional alkyl group substituted symmetrically to the DPP core results in a significant increase in the L layer stability. The mean molecular area occupied by molecule during the layer compression was greater for DPP3 than for DPP1. The value A_{ext} varied in the range from 1.3 to 1.5 nm² due to the fact that after the molecules spreading on the water surface, the ‘flocs’ or domains were formed and the molecules did not form a two-dimensional gas state. After compression of ‘flocs’ or domains, the rigid layers were obtained. Microscopic studies of layers transferred on the solid substrates showed agglomerates formation, moreover, regularity of shape and reproducible terraces heights may be indicative of dye crystallization or polymerization.

This research indicates the miscibility of components in the layer and the stabilizing effect of 8CB on the DPP1 and DPP3. After adding a small amount of 8CB (10% of the mixture composition), the confocal microscope images show an almost complete removal of DPP3 agglomerate structures in the DPP3/8CB layers. For DPP1/8CB mixtures, a significant improvement in stability over time was achieved.

Furthermore, UV–Vis spectroscopic investigations indicate the appearance of DPPs J-type aggregates in chloroform solutions, which were not present in the pristine DPPs L films. The addition of relatively

small amount of 8CB results in reoccurrence of the J-type aggregation. Therefore, we can conclude that 8CB induced the reorientation of DPPs molecules in the monolayer. As follows from the presented results, it is possible to create stable L monolayers and transfer them onto the solid substrate without the need of unsymmetrical functionalization of the DPP core with groups of different affinity to water. Investigated dyes were not able to form multilayers on the solid substrates.

The results of the studies can be helpful to develop thin layers systems requiring a specific molecular organization such as sensors and field-effect transistors.

Acknowledgments

This research was financially supported by National Science Centre, Poland, as the research project No 2017/01/X/ST4/01247 (A.B.). A.A. acknowledges the support from the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. 8862/E-370/S/2018. M.K. acknowledges the Polish Ministry of Science and Higher Education grant No. 06/62/DSPB/2191.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.093>.

References

- [1] C.K. Lo, C.Y. Wang, S.D. Oosterhout, Z. Zheng, X. Yi, C. Fuentes-Hernandez, et al., Langmuir-Blodgett thin films of diketopyrrolopyrrole-based amphiphiles, *ACS Appl. Mater. Inter.* 10 (2018) 11995–12004.
- [2] P. Sonar, T.R.B. Foong, A. Dodabalapur, Synthesis of diketopyrrolopyrrole based copolymers via the direct arylation method for p-channel and ambipolar OFETs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 4275–4283.
- [3] A. Tang, C. Zhan, J. Yao, E. Zhou, Design of diketopyrrolopyrrole (DPP)-based small molecules for organic-solar-cell applications, *Adv. Mater.* 29 (2017).
- [4] B. Wang, P. Sonar, S. Manzhos, H. Haick, Diketopyrrolopyrrole copolymers based chemical sensors for the detection and discrimination of volatile organic compounds, *Sensors Actuators B Chem.* 251 (2017) 49–56.
- [5] S.F. Yang, X. Zhang, P.L. Chen, Z.T. Liu, J.W. Tian, G.X. Zhang, et al., Diketopyrrolopyrrole-based semiconducting polymer with both hydrophobic alkyl and hydrophilic tetraethylene glycol chains for monolayer transistor and sensing application, *Adv. Electron. Mater.* 3 (2017) 1–7.
- [6] R. Wawrzinek, X. Zhou, M. Ullah, E.B. Namdas, S.C. Lo, Aggregates of diketopyrrolopyrrole dimers in solution, *Dyes Pigments* 136 (2017) 678–685.

- [7] A. Biadasz, T. Martyński, R. Stolarski, D. Bauman, Molecular organization in binary mixtures of derivatives of naphthalenebicarboxylic acid and naphthylenebenzimidazole with a liquid crystal in two-dimensional layers II. Langmuir–Blodgett films, *Liq. Cryst.* 33 (2004) 307–319.
- [8] K. Dopierała, M. Rojewska, M. Skrzypiec, M. Dutkiewicz, H. Maciejewski, K. Prochaska, Preparation and characterisation of monolayers and Langmuir–Blodgett films of liquid crystal mixed with cubic silsesquioxanes, *Liq. Cryst.* 45 (2018) 351–361.
- [9] A. Modlińska, E. Piosik, J. Paluszkiwicz, T. Martyński, Aggregation properties of tetrachloroperylene-tetracarboxylic acid in binary Langmuir and Langmuir–Blodgett films, *J. Lumin.* 148 (2014) 44–54.
- [10] I. Ahmed, A. Haque, S. Bhattacharyya, P. Patra, J.R. Plaisier, F. Perissinotto, et al., Vitamin C/stearic acid hybrid monolayer adsorption at air–water and air–solid interfaces, *ACS Omega* 3 (2018) 15789–15798.
- [11] H. Awada, E. Assunção da Silva, V.J. Rodrigues de Oliveira, R.C. Hiorns, C. Lartigau-Dagron, M.L. Braunger, et al., Molecular organization relationship of low-bandgap polymers at the air–water interface and in solid films, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 114–121.
- [12] M. de Mul, J.M. Jr, Defects and molecular alignment in monolayers of thermotropic liquid crystals on water, *Langmuir* 11 (1995) 3292–3295.
- [13] J. Xue, C.S. Jung, M.W. Kim, Phase transitions of liquid–crystal films on an air–water interface, *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 474–477.
- [14] M.N.G. de Mul, J.A. Mann, Multilayer formation in thin films of thermotropic liquid crystals at the air–water interface, *Langmuir* 10 (1994) 2311–2316.
- [15] F.J. Knobler, Y.H. Layer growth in collapsed liquid crystal monolayers studied by scanning force microscopy, *Physica A* 244 (1997).
- [16] T. Martyński, A. Biadasz, D. Bauman, Molecular organization in Langmuir films of dichroic azo dyeliquid crystal mixtures. II. Surface potential measurements, *J. Phys. Sci.* 58 (2003) 97–102.
- [17] K. Inglot, A. Kaleta, T. Martyński, D. Bauman, Molecular aggregation in Langmuir–Blodgett films of azo dye/liquid crystal mixtures, *Dyes Pigments* 77 (2008) 303–314.
- [18] A. Modlińska, E. Chrzumnicka, T. Martyński, Self-aggregates formation of tetrachloroperylene acid esters in Langmuir and Langmuir–Blodgett films, *Opto-Electronics Rev* 25 (2017) 296–302.
- [19] B. Barszcz, K. Kędzierski, H.Y. Jeong, T.D. Kim, Spectroscopic properties of diketopyrrolopyrrole derivatives with long alkyl chains, *J. Lumin.* 185 (2017) 219–227.
- [20] P. Dynarowicz-Łatka, K. Kita, Molecular interaction in mixed monolayers at the air/water interface, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 79 (1999) 1–17.
- [21] P. Joos, R.A. Demel, The interaction energies of cholesterol and lecithin in spread mixed monolayers at the air–water interface, *BBA - Biomembr* 183 (1969) 447–457.
- [22] B. Gzyl-Malcher, M. Filek, G. Brezesinski, Mixed DPPC/DPTAP monolayers at the air/water interface: influence of indolilo-3-acetic acid and selenate ions on the monolayer morphology, *Langmuir* 27 (2011) 10886–10893.
- [23] J.T. Davies, E.K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, Academic Press, New York and London, n.d.
- [24] M. Broniatowski, M. Nieto-Suarez, N. Vila-Romeu, K. Hac-Wydro, P. Dynarowicz-Łatka, Two-dimensional miscibility between a semifluorinated hydrocarbon and hydrogenated alcohols, *Colloid. Surface A* 249 (2004) 3–9.
- [25] K. Makyla, M. Paluch, The linoleic acid influence on molecular interactions in the model of biological membrane, *Colloid. Surface B* 71 (2009) 59–66.
- [26] R. Maget-Dana, The monolayer technique: a potent tool for studying the interfacial properties of antimicrobial and membrane-lytic peptides and their interactions with lipid membranes, *Biochim. Biophys. Acta* 1462 (1999) 109–140.
- [27] M. Rojewska, M. Skrzypiec, K. Prochaska, Surface properties and morphology of mixed POSS–DPPC monolayers at the air/water interface, *Colloid. Surface B* 150 (2017) 334–343.
- [28] K. Hac-Wydro, P. Wydro, P. Dynarowicz-Łatka, A study of the interaction between dialkyldimethylammonium bromides and tri-n-octylphosphine oxide (topo) in mixed monolayers at the air/water interface, *J. Colloid Interf. Sci.* 278 (2004) 206–214.
- [29] R. Seoane, J. Miñones, O. Conde, M. Casas, E. Iribarnegaray, Molecular organisation of amphotericin B at the air–water interface in the presence of sterols: a monolayer study, *BBA-Biomembranes* 1375 (1998) 73–83.
- [30] A. Biadasz, B. Bursa, B. Barszcz, A. Bogucki, B. Laskowska, A. Graja, et al., Thermodynamics and in-situ absorption of Langmuir monolayers of selected copper phthalocyanine substituted with different peripheral groups, *Dyes Pigments* 89 (2011) 86–92.
- [31] R.D. Smith, J.C. Berg, The collapse of surfactant monolayers at the air–water interface, *J. Colloid Interf. Sci.* 74 (1980) 273–286.
- [32] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Cent. Eur. J. Phys.* 01 (2012) 181–188.
- [33] A.K. Palai, H. Cho, S. Cho, T.J. Shin, S. Jang, S.U. Park, et al., Non-functionalized soluble diketopyrrolopyrrole: simplest p-channel core for organic field-effect transistors, *Org. Electron.* 14 (2013) 1396–1406.
- [34] Y. Zhou, C.X. Guzman, L.C. Helguero-Kelley, C. Liu, S.R. Peurifoy, B. Captain, et al., Diketopyrrolopyrrole assembly into J-aggregates, *J. Phys. Org. Chem.* 29 (2016) 689–699.
- [35] M. Kirkus, L. Wang, S. Mothy, D. Beljonne, J. Cornil, R.A.J. Janssen, et al., Optical properties of oligothiophene substituted diketopyrrolopyrrole derivatives in the solid phase: joint J- and H-type aggregation, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 7927–7936.
- [36] B. Barszcz, K. Kędzierski, W.T. Oh, T.D. Kim, Influence of the spatial substituents on self organization and spectral properties of diketopyrrolopyrrole derivatives, *J. Lumin.* 203 (2018) 208–215.
- [37] T. Martyński, J. Miyake, Molecular organization in Langmuir films of a dichroic azo dye–liquid crystal mixture. I. Thermodynamic data and bam observations, *Zeitschrift Fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* 58 (2003) 23–32.
- [38] P. Viswanath, K.A. Suresh, Polar head group interactions in mixed Langmuir monolayers, *Phys. Rev. E* 67 (2003) 061604–061611.
- [39] Z. Zhang, D.S. Zheng, Y. Guo, H.F. Wang, Water penetration/accommodation and phase behaviour of the neutral Langmuir monolayer at the air/water interface probed with sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 991–1002.
- [40] S.A. Mitchell, Nonlinear susceptibility of a cyanobiphenyl derivative at the air/water interface: improved measurement of molecular orientation by optical second harmonic generation, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 883–890.

Supplementary Material (SM)

for

The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer

*Andrzej Biadasz^{*a}, Karol Rytel^a, Kamil Kędzierski^a, Adrian Adamski^{a,b}, Michał Kotkowiak^a, Alicja Stachowiak^a, Bolesław Barszcz^c, Hee Yeon Jeong^d, Tae-Dong Kim^d*

^aFaculty of Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

^bDepartment of Molecular Physics, Lodz University of Technology, 90-924 Lodz, Poland

^cInstitute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, 60-179 Poznan, Poland

^dDepartment of Advanced Materials, Hannam University, 305-811 Daejeon, South Korea

*Corresponding Author

andrzej.biadasz@put.poznan.pl

Table S1. Spreading volumes for the results shown in Figure 3.

MF of DPPs	Volume of DPPs in mixture [μl]	Spreading volume DPPs/8CB [μl]
0.0	0	700
0.2	100	500
0.33	100	300
0.5	100	200
0.67	100	150
0.8	100	125
0.85	100	118
0.9	100	111
1.0	100	100

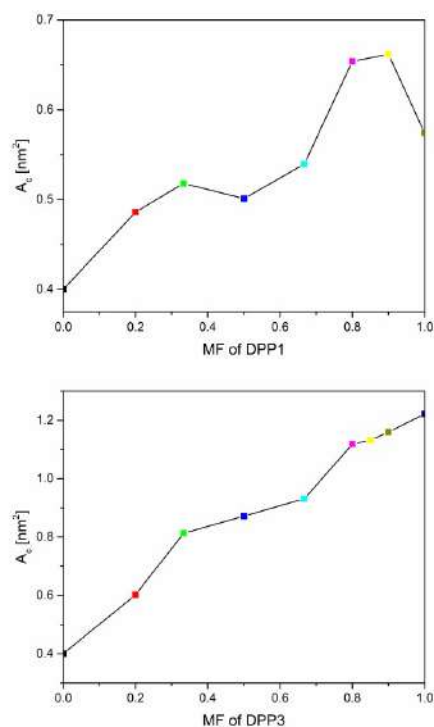


Fig. S1. Mean area per molecule at collapse point (A_c) (phase transitions) *versus* molar fractions (MF) for DPP1/8CB (a), DPP3/8CB (b).

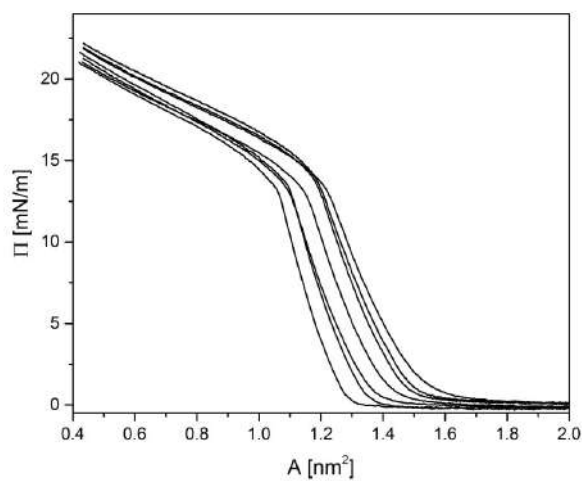


Fig. S2. Independent measurements of compression isotherms of DPP3 for constant spreading volume equals to 100 μl .

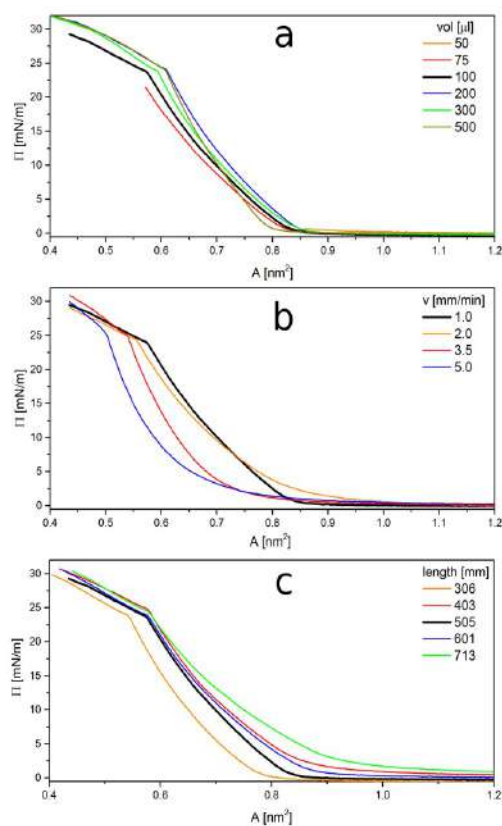


Fig. S3. Compression isotherms of DPP1 for different: spreading volume (a), compression speed (b) and distance between barriers (c).

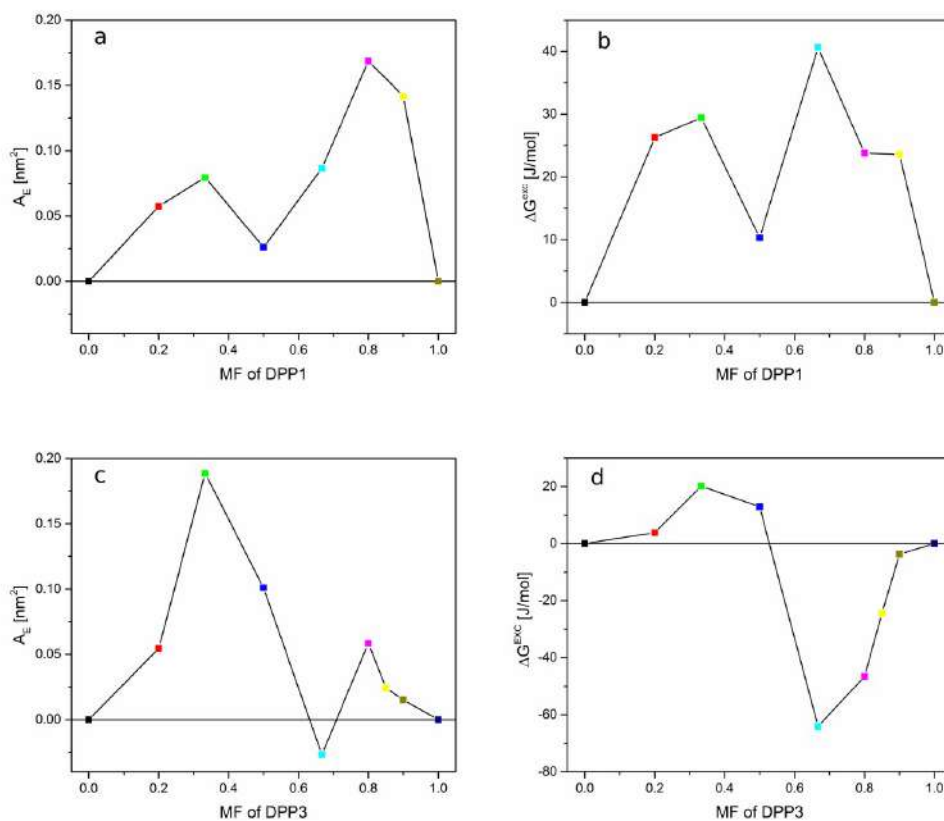


Fig. S4. Excess area (A_E) at surface pressure (Π) equals to 4 mN/m *versus* molar fractions (MF) for DPP1/8CB (a), DPP3/8CB (c) and excess free energy of mixing ΔG^{exc} for DPP1/8CB (b), DPP3/8CB (d).

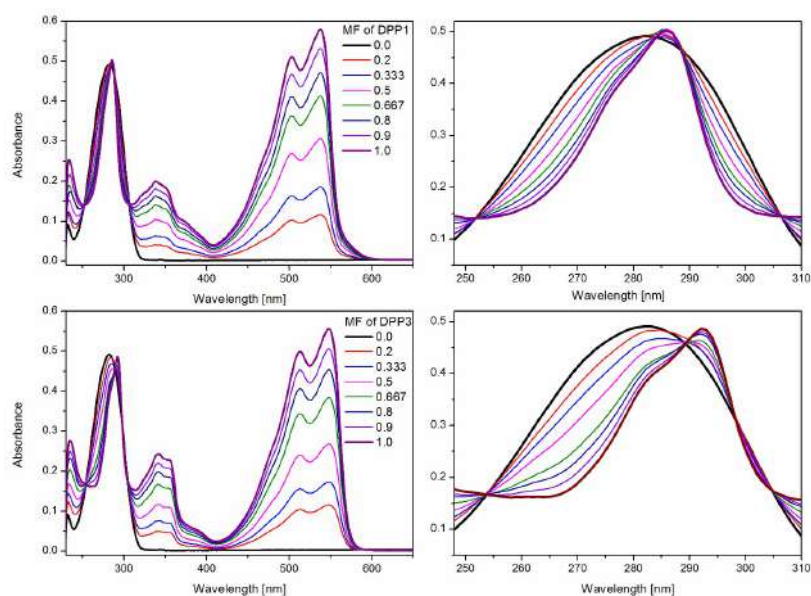


Fig. S5. Electronic absorption spectra of DPPs for different molar fractions (MF) of 8CB in chloroform solution. Initial DPPs concentration - 5×10^{-5} mol/L.

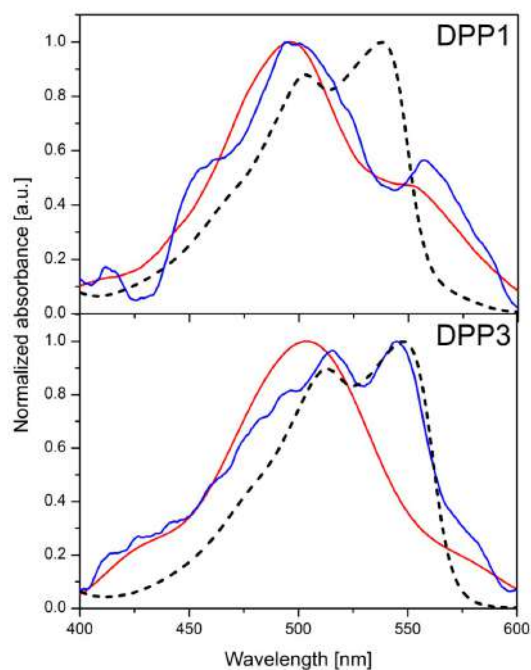


Fig. S6. UV-Vis spectra of DPP1 and DPP3 in chloroform solution of concentration $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (black dashed lines) and in the layers at air/water interface at surface pressure (Π) about maximum of the compressibility modulus (C_s^{-1} maximum) (red solid lines) and DPP/8CB mixture (0.9 MF of DPPs) in the layers at air/water interface at Π about collapse (Π_c) point (blue solid lines).

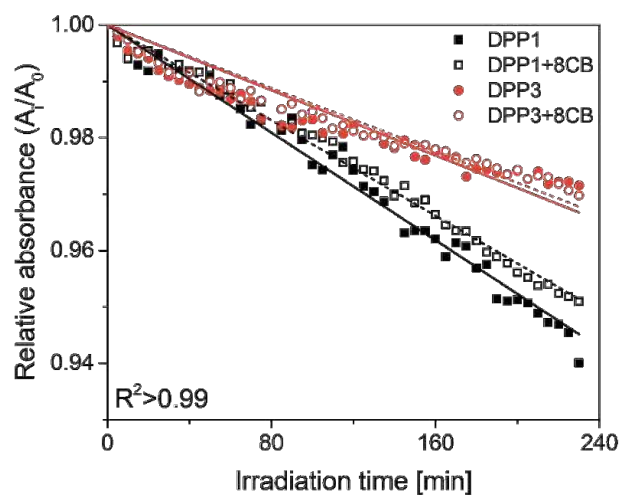


Fig. S7. Relative changes in the absorbance over time for DPPs and their mixtures with 10% molar fractions of 8CB (calculated for maximum absorption) upon irradiation.

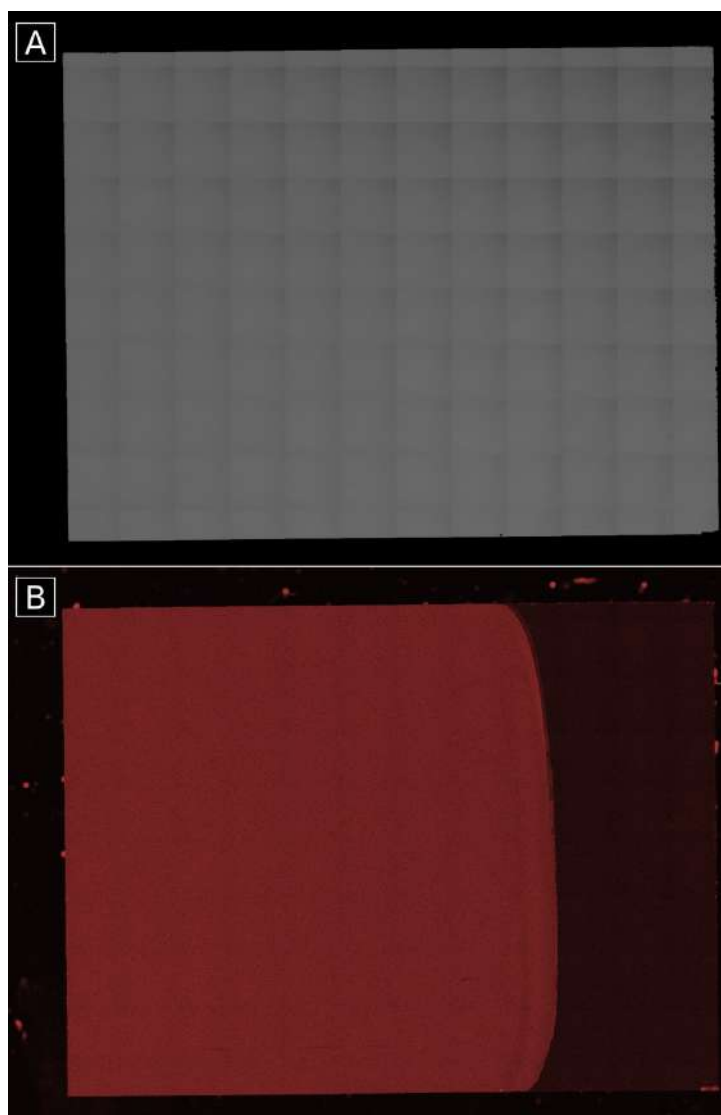


Fig. S8. Microscopic images of silicone substrate (2.5 cm x 1.5 cm) with deposited DPP1/8CB LB film (MF of DPP1 = 0.9): reflection mode (**a**), fluorescence mode (**b**).

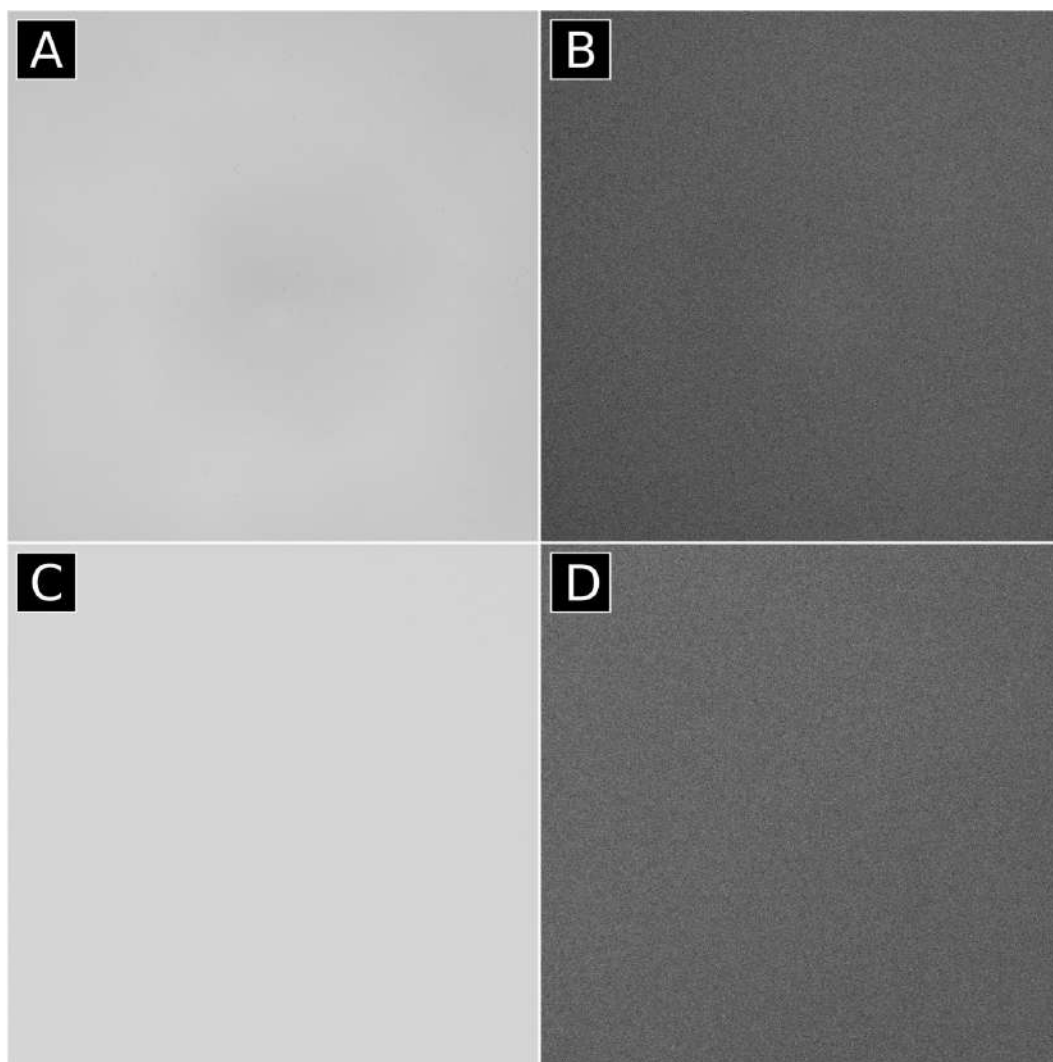


Fig. S9. Confocal microscopy images (0.424 mm x 0.424 mm): DPP1 reflection mode (**a**), DPP1 fluorescence mode (**b**), DPP1/8CB 9:1 reflection mode (**c**), DPP1/8CB 9:1 fluorescence mode (**d**).

The images were collected using Z-stack mode (registration of the series of images at different heights of sample) and those of highest light intensities were shown.

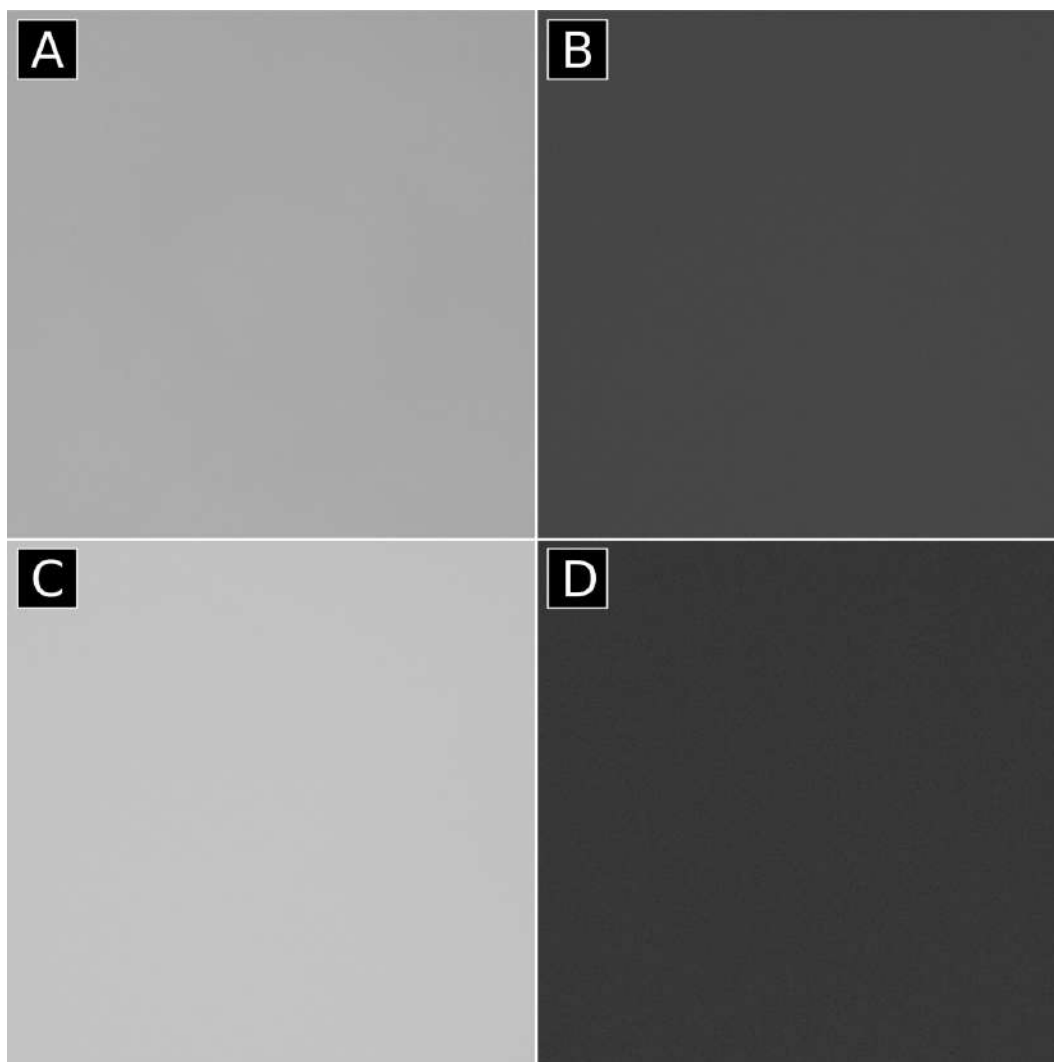


Fig. S10. Confocal microscopy images (1.7 mm x 1.7 mm): DPP1 reflection mode (**a**), DPP1 fluorescence mode (**b**), DPP1/8CB 9:1 reflection mode (**c**), DPP1/8CB 9:1 fluorescence mode (**d**).

The images were collected using Z-stack mode (registration of the series of images at different heights of sample) and those of highest light intensities were shown.

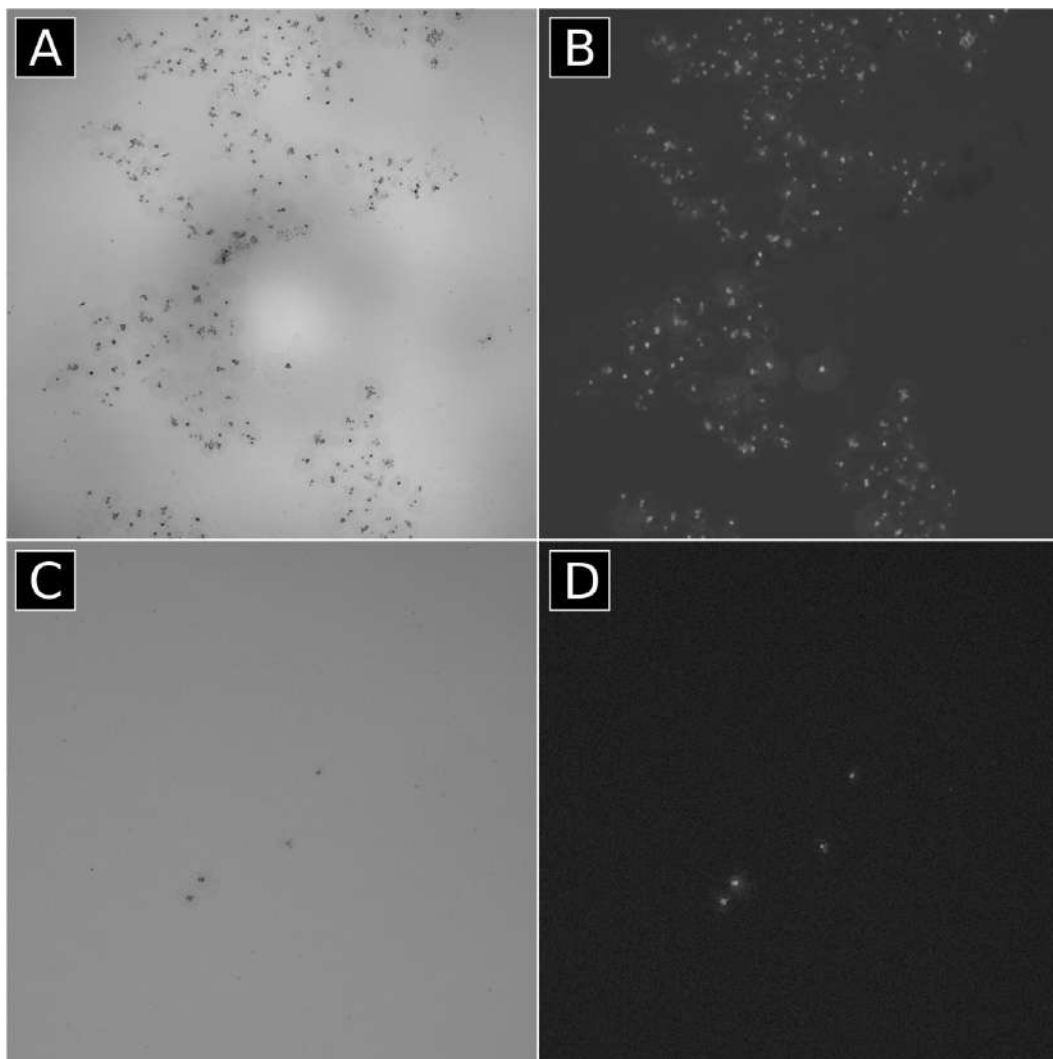
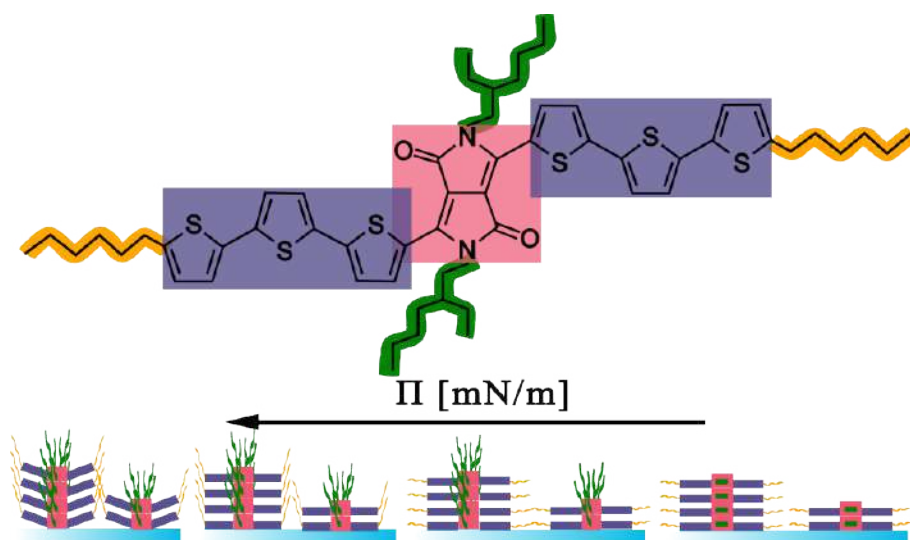


Fig. S11. Confocal microscopy images (1.7 mm x 1.7 mm): DPP3 reflection mode (a), DPP3 fluorescence mode (b), DPP3/8CB 9:1 reflection mode (c), DPP3/8CB 9:1 fluorescence mode (d).

The images were collected using Z-stack mode (registration of the series of images at different heights of sample) and those of highest light intensities were shown.

Przedruk publikacji [AS3]





Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study

Alicja Stachowiak^{*}, Kamil Kędzierski, Karol Rytel^{*}, Alina Dudkowiak

Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Diketopyrrolopyrrole
Langmuir technique
Air–water interface
Surface potential
Molecular organization
Density functional theory

ABSTRACT

Slight changes in the dye structures may cause significant differences in molecular organization and aggregation ability of the dyes that determine their properties and usefulness for particular applications. The objects of our study were the dyes from the oligothiophene-substituted diketopyrrolopyrrole (DPP) group with alkyl chains in the terminal and side positions. The subject of our interest was to check the effect of the spatial structure (straight or branched) of DPP's side alkyl chains on the dyes' behavior in two-dimensional systems, the process of creating Langmuir layers at the air–water interface and the properties of Langmuir–Schaefer layers on a solid substrate. The course of isotherms of the dyes recorded during the compression process of Langmuir layers showed notable differences, and for the dye with a branched side alkyl chain, an isotherm inflection below 10 mN/m was observed. The process of layer formation was also thoroughly investigated using a Brewster angle microscope and measurements of changes in surface potential. Analysis of isotherms supported by density functional theory calculations suggests that the layers formed at the air–water interface are not monomolecular, consisting of monomers, but are built of aggregated (dimeric or tetrameric) dye forms. More stable layers were formed for the straight than branched alkyl side chains attached to the dyes. Morphologies of Langmuir–Schaefer layers transferred onto quartz were studied using confocal microscopy. The results confirmed that even a slight change in the spatial structure of the side alkyl chains of the investigated dyes determines their thermodynamic properties and organization of the thin film. Finally, a model of the arrangement of DPP dye molecules in thin layers was proposed.

1. Introduction

Diketopyrrolopyrrole (DPP) is a broad group of organic dyes that are characterized by π -conjugated dilactam, which is a feature typical of these compounds. They can be modified through aromatic ring changes, N-alkylation and N-arylation, π -extension of the DPP core, and attachment of peripheral groups [1,2]. Abundant possibilities of changes in molecular structure open a wide range of prospective modifications of DPP properties, including in particular the creation of donor–acceptor–donor molecules (DAD), where the DPP core is an acceptor [3–6].

Due to the versatility of properties of DPP dyes, their applications in photovoltaic (PV) [7,8], organic field-effect transistors (OFET) [5,9], organic light-emitting diodes (OLED) [10], or light-emitting electrochemical cells are intensively studied [11]. It has been shown that many parameters, such as fluorescence yield or photovoltaic cell efficiency, are significantly influenced by the state of aggregation and mutual orientation of the dye molecules [12–15]. Several studies have shown a

need for a deeper understanding of molecular organization of the dyes, and an explanation of DPP's structure–aggregation relationship in a thin film [16–18].

Very useful experimental techniques for creating thin films, allowing control of the process and insightful analysis during the formation of layers, are the Langmuir ones [19–21]. The Langmuir layer is created at the interface of gas and liquid (usually air–water) and can be transferred onto a solid substrate by the Langmuir–Blodgett (LB) or Langmuir–Schaefer (LS) methods [22]. Recently, there has been an increasing interest in studying Langmuir layers of DPP dyes [23–27]. The ongoing knowledge about the behavior of DPP dyes in Langmuir layers is very limited and the information collected are mostly focused on the transfer of molecules using the LB or LS technique and creating the layers for OFET devices or layers with amphiphiles that force the arrangement of dye molecules in a layer [23–27].

Yang et al. have presented the use of an LS layer of amphiphilic-modified DPP in field-effect transistors [23]. The LB technique was

^{*} Corresponding authors.

E-mail addresses: alicja.k.stachowiak@doctorate.put.poznan.pl (A. Stachowiak), karol.rytel@put.poznan.pl (K. Rytel).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123236>

Received 14 June 2023; Received in revised form 28 September 2023; Accepted 2 October 2023

Available online 4 October 2023

0167-7322/© 2023 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

applied to construct mono- and multilayer for PV and OFET devices using DPP-based amphiphiles with oligoether side chains [24]. For DPPs with di-*tert*-butyl benzyl substituent groups and alkyl chains, Barszcz et al. have provided spectroscopic, electrochemical, and theoretical data using quantum chemical methods, including density functional theory (DFT), taking also into account the dyes in the Langmuir layers [25]. Biadasz et al. have shown that the addition of liquid crystal into bithiophene DPP thin layers has a significant impact on their quality and stability over time [26]. Also the possibility of changing the aggregation form of aliphatic functionalized DPP through modification of surface pressure and subphase acidity has been reported [27].

However, the effect of aliphatic groups on the formation of DPP aggregates at the water–air interface remains unknown. Understanding the influence of functional groups on the formation of DPP aggregates is particularly important because of two perspectives. The first is the optimization of the dye structure to produce uniform, well-defined layers and, consequently, to improve the performance of the devices built employing them. Secondly, the formation of different DPP aggregates and agglomerates makes it possible to study and get information about their specific interaction and electronic structure.

There is an ongoing debate in the scientific community on the effect of aggregate type on spectroscopic properties and on the accurate identification of their type in the light of recent reports [28–31]. One of the challenges in experimental verification of the postulated hypotheses is to obtain precise information on the molecular organization (aggregation) of dyes in layers. Furthermore, previous studies have primarily

been focused on theoretical approaches, simulations, and studies of dyes in solutions, without examining them in thin layers [30–33], which makes it difficult to determine which factors influence the aggregate type and the results obtained. To address this challenge, it is reasonable to start with a thorough investigation of molecular arrangement in thin layers, before examining the aggregation-related properties.

The aim of the study presented in this paper is to analyze the impact of spatial structure of the alkyl side chains on the formation of Langmuir layers. For this purpose, the DPP dyes with identical atomic compositions but differ in the spatial structure of the side chains were chosen. We have shown that a slight change in the molecular structure of DPP may have a significant influence on the organization, arrangement and thermodynamic properties of Langmuir layers. Based on isotherm analysis, the presence of four stages of compression was observed. Moreover, on the basis of measurements of surface pressures and surface potentials as well as analysis of microscopic images and DFT simulations, the changes occurring in the molecular organization of DPPs during their compression were examined and conclusions about the presence of aggregation forms of dyes in thin layers were drawn.

2. Materials and methods

The two dyes: 2,5-diethyl-3,6-bis-(5'-*n*-hexyl-[2,2',5',2'']terthiophen-5-yl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPPO) and 2,5-di-(2-ethylhexyl)-3,6-bis-(5'-*n*-hexyl-[2,2',5',2'']terthiophen-5-yl)-pyrrolo[3,4-*c*]pyrrole-1,4-dione (DPPEH) were purchased from Sigma-Aldrich. DPPO and

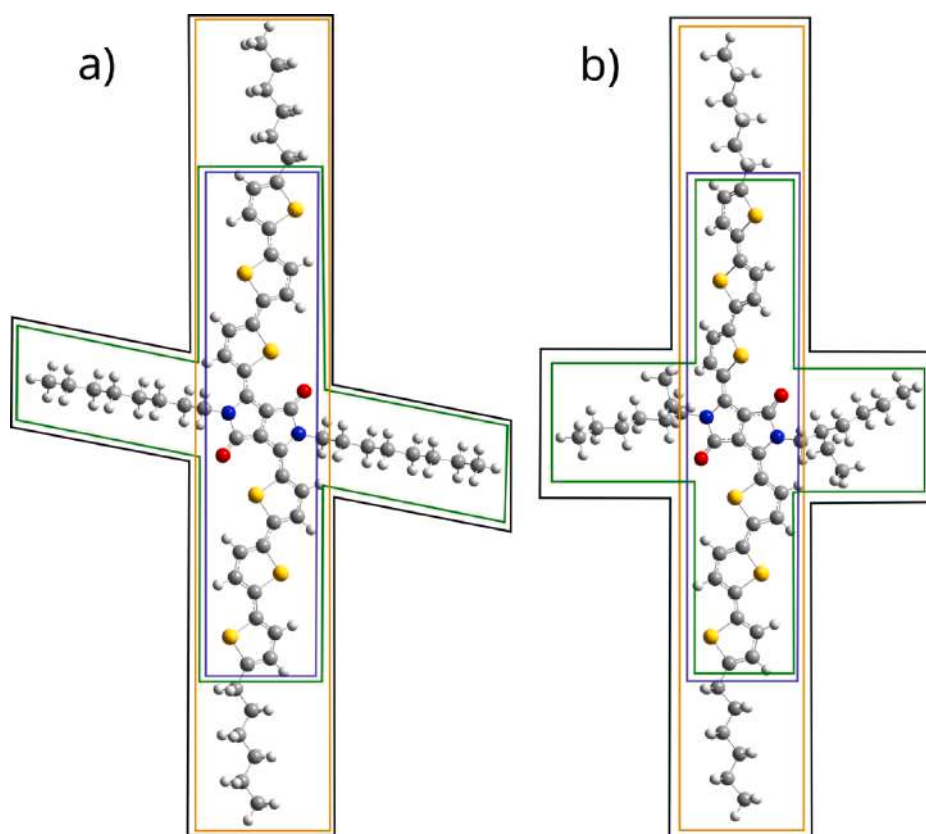


Fig. 1. Optimized geometries of DPPO (a) and DPPEH (b) molecules based on DFT calculations (B3LYP/6-311G), where red spheres represent oxygen atoms, blue spheres represent nitrogen atoms, yellow spheres represent sulfur atoms, grey spheres represent carbon atoms and white spheres represent hydrogen atoms. Schematically marked parts of DPPO and DPPEH molecules: DPP core with thiophene groups (blue, P1), DPP core with thiophene groups and terminal chains (yellow, P2), DPP core with thiophenes and alkyl side groups (green, P3), area of a cross containing all parts of molecule (black, P4).

DPPEH contain in their molecular structure six thiophenes, C_6H_{13} terminal group, and C_8H_{17} side chain. The dyes differ only in the spatial structure of the alkyl side chains, which are straight in DPPO and branched in DPPEH (Fig. 1).

Density functional theory (DFT) methods were used to determine the energy, dipole moment, and surface area occupied by an isolated dye molecule (monomer). Calculations using DFT methods used the B3LYP hybrid functional (Becke 3- parameter exchange functional combined with Lee-Yang-Parr correlation functional) [34–36] and were executed in the Gaussian 09 program [37]. Molecular vibration frequencies for each geometry optimization were calculated to confirm that the result corresponded to the minimum energy of the dye molecule.

Solutions of the dyes for investigation by Langmuir techniques were prepared in concentrations of $5 \cdot 10^{-5}$ M using spectroscopically pure chloroform ($CHCl_3$) purchased from Merck (Supelco Uvasol®).

Langmuir layers were made using a 2000 KSV instruments Ltd. system equipped with hydrophobic (PTFE) troughs of 750 cm^2 work area ($50 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$) and hydrophilic (POM) symmetrically sliding barriers. Ultrapure water (electrical resistivity $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ at 25°C) obtained with a Milli-Q water purification system (Millipore Corp.) was used as a subphase whose temperature was controlled by a PCB 150 Water Peltier System (PerkinElmer). Surface pressure (Π) was measured with a platinum Wilhelmy's plate placed perpendicularly to the barriers. Surface potential (ΔV) was measured with a Surface Potential Sensor (KSV NIMA SPOT). The solution of a given dye was spread onto the air–water interface followed by compression started after 15 min. To obtain the Langmuir layer (L), the dye at the subphase was compressed with a 5 mm/minute barrier speed. At different surface pressures, Langmuir layers were observed using a Brewster angle microscope (BAM, KSV NIMA MicroBAM). Langmuir-Schaefer (LS) technique was chosen to transfer the compressed DPP layer from the subphase onto a quartz substrate. The substrate was arranged horizontally and emerged from the water at 1 mm/minute speed. Quartz substrates were cleaned using the RCA-1 procedure.

The morphology of LS layers was studied using a scanning confocal microscope (Zeiss LSM 710) worked in reflection mode and equipped with a HeNe laser (543 and 633 nm).

3. Results and discussion

3.1. DPPs structures

The structures of the investigated dyes consist of a DPP core containing polar $C=O$ and $C-N$ bonds as well as non-polar functional groups. Alkyl side groups and thiophene units terminated by the alkyl group are attached to the core of the dyes. The only difference between the dyes is the spatial structure of side chains, which in DPPO are straight chains and in DPPEH are branched, but both kinds of side chains contain the same number of carbon atoms. Straight alkyl chains are well known for their hydrophobicity which increases with a growing number of carbon atoms [38,39]. Branched alkyl chains are also acknowledged as hydrophobic [40,41], but studies at air–water interfaces have shown that the alkyl chains containing the same number of carbons are more hydrophobic when straight than when branched [42,43]. The thiophene rings are considered hydrophobic due to the relatively nonpolar carbon-hydrogen ($C-H$) bonds. The only hydrophilic part of both tested molecules is the DPP core, thus it acts as an anchor at the air–water interface, and due to the symmetry of the $C=O$ and $C-N$ bonds it is located in the plane of the water subphase.

The geometry of the dye molecules optimized via DFT calculations permitted estimation of the area of the whole molecule and its parts, the entire molecule can be described to have a planar cross-like shape. Four characteristic areas can be distinguished, marked in Fig. 1 and Table 1 as P1–P4. The area of P4 (black) corresponds to the undeformed molecule, whereas areas P1–P3 correspond to deformations of the functional groups in the direction perpendicular to the plane of the DPP core, i.e. P3

Table 1

Characteristic area of DPPO and DPPEH molecules and their parts, value (μ) and the z-component (μ_z) of the dipole moment vector, total energy (E) calculated using optimized geometry based on DFT studies (B3LYP/6-311G). ΔE is energy needed to bend functional groups.

		P1 (blue)	P2 (yellow)	P3 (green)	P4 (black)
DPPO	Area [$\text{\AA}^2$]	175*	281	209	313
	μ [D]	1.0468	0.4307	0.5041	0.1778
	μ_z [D]	1.0468	0.4141	0.5041	−0.1611
	E [eV]	−133	−133	−133	−133
		404.35	404.34	404.29	404.29
DPPEH	ΔE [eV]	0.06	0.058	0.007	
	Area [$\text{\AA}^2$]	150*	243	220	314
	μ [D]	0.5577	0.2697	0.5665	0.5436
	μ_z [D]	0.2920	−0.1734	−0.3533	−0.4530
	E [eV]	−133	−133	−133	−133
		404.06	403.92	404.01	403.86
	ΔE [eV]	0.2	0.056	0.144	

* The difference in the P1 area of DPPO and DPPEH is a result of the slight rotation of thiophene rings, which led to a lowering of the P1 area for DPPEH.

(green) corresponds to the terminal group bending, P2 (yellow) corresponds to the side group bending and P1 (blue) corresponds to the bending of both side and terminal groups. The DFT calculations also provided the values and orientations of dipole moment and energy of DPPs taking into account the considered types of the molecules deformations. Analysis of the obtained results indicated that even though both dyes appear to be symmetrical, their optimized geometry (P4) shows a dipole moment whose component is perpendicular to the plane of DPP core. According to the results, the value of the dipole moment is most influenced by the deformation of the functional groups near the DPP core (Table 1). However, these deformations also cause the greatest change in the total energy of the molecule.

The calculations were performed for 4 different conformations (P1–P4, see Fig. S1 and Table 1) for both dyes studied. In order to perform optimization of the molecular structure, the appropriate calculations were performed for molecular conformations modified by bending the alkyl chains and thiophene groups. The calculated molecular structures of the systems corresponded to the following local minima: P1 a local minimum for bending of both, the side and the terminal chains, P2 - for bending of the terminal chains, P3 - for bending of the side chains, and P4 represents the geometry with the lowest energy. Following this approach, the energies and dipole moments of the molecules for the conformations corresponding to local energy minima were computed, as presented in Table 1. The optimized geometries for the obtained states can be found in the supplementary materials (see Fig. S1). Based on the results obtained, several conclusions can be drawn. The orientation of the alkyl chains significantly influences the direction and value of the dipole moment (μ), especially its component perpendicular to the plane of the DPP core (μ_z). For DPPO, the terminal chain bend results in the smallest change in the total energy. For DPPEH, the side chains bend results in the lowest change in the total energy of the system. The branching of the side chain mainly affects the orientation of the thiophene groups, which, in turn, increases the energy of the local minimum observed for the bending of terminal chains. Additionally, the bending of the thiophene groups resulted in the most pronounced alterations in the molecules' total energies, with changes exceeding 2 eV based on single-point calculations. It is worth emphasizing that, for such a deformation, no local energy minimum exists. When optimizing the geometry following this deformation, the structure inevitably reverts back to its position corresponding to the global energy minimum. This suggests the inherent stability of the molecular configuration and its natural inclination to return to its most energetically favourable state.

3.2. Films at air–water interface

Fig. 2 shows the relationship between the surface pressure (Π), compressibility modules (C_s^{-1}) and effective dipole moments (μ_e) of the DPPO and DPPEH molecules as a function of the mean area per molecule (A) during the compression of the dyes and the formation of Langmuir layers. Both isotherms start at Π values around 0 mN/m and up to a certain value of the mean area per molecule, no change is observed, which corresponds to the 2D gas phase at the air–water interface. With further compression, the surface pressure starts to increase, at significantly different A values for the two dyes, at around $70 \text{ \AA}^2$ and $100 \text{ \AA}^2$ for DPPO and DPPEH layers, respectively. Furthermore, the isotherms of DPPO and DPPEH are different in shape. The isotherm of DPPO rises monotonically, whereas a visible inflection point in the DPPEH isotherm can be observed at around 8 mN/m, which does not occur for DPPO, and both isotherms seem to collapse at Π of around 45 mN/m. Moreover, the slopes of the isotherms are significantly different, which is particularly noticeable when the compressibility modulus (C_s^{-1}) defined by formula (1) is analyzed (blue lines in Fig. 2).

$$C_s^{-1} = -A \frac{d\Pi}{dA} \quad (1)$$

The plot of C_s^{-1} versus the mean area per molecule calculated for the DPPO layer exhibits a distinct maximum at $49 \text{ \AA}^2$ of 123 mN/m. In contrast, for the DPPEH layer, the analogous plot of C_s^{-1} shows two maxima at $93 \text{ \AA}^2$ and $39 \text{ \AA}^2$ of 75 mN/m and 52 mN/m, respectively. According to Rideal and Davies criterion [22], the values of C_s^{-1} maxima indicate that Langmuir layers are in the liquid condensed phase for DPPO and in the liquid phase for DPPEH. Furthermore, the presence of two maxima suggests that there are two phases present during the compression of the DPPEH layer. Detailed values of crucial parameters from the analysis of results presented in Fig. 2 are collected in Table 2 (Fig. S2 shows the method of determining the areas A_1 and A_2 of the beginning of surface pressure rising). Differences in the behavior of DPPO and DPPEH at the water interface can also be confirmed by analyzing changes in the surface potential (ΔV) as a function of the area per molecule (see Fig. S3) and resulting from it the effective dipole moment (μ_e) defined based on the Helmholtz equation [44]:

$$\mu_e = \Delta V A \epsilon_0 \quad (2)$$

The effective dipole moment of the monolayer at the water–air interface originates from the sum of three dipole moments related to: (i) the reoriented water dipoles, (ii) the dipoles at the water–layer interface and (iii) the dipoles at layer–air interface [45]. Analysis of the μ_e - A dependencies (red lines in Fig. 2) allows distinction of four stages in the layer compression process.

Stage I (Fig. 2) in the compression process occurred till the surface area reached $115 \text{ \AA}^2$ and $111 \text{ \AA}^2$ for DPPO and DPPEH, respectively. Random fluctuations of μ_e value are observed for both dyes, while there is no change in Π values. This is the first step of compression when islands of molecules move around the area where the surface potential is measured. In stage II of compression, the area per molecule reached $75 \text{ \AA}^2$ and $98 \text{ \AA}^2$ for DPPO and DPPEH, respectively. Slight changes in Π values (below 1 mN/m) are observed for DPPEH, while there are no changes in Π values for DPPO. The DPPEH molecules begin to interact with each other at this stage, while the interactions between DPPO molecules are negligible. A decrease in μ_e value is observed for DPPO, while for DPPEH μ_e maintains a constant value. Stage III can be distinguished up to the area per molecule of $57 \text{ \AA}^2$ for both DPP dyes. For DPPO, a slight increase in Π value is observed, while μ_e value is constant. However, for DPPEH, a significant change in Π values is recorded, with a visible inflection point on the isotherm and a linear decrease in μ_e value. Finally, in stage IV of the compression process, Π reaches a maximum value. The monotonous increase in Π values for both DPP dyes is accompanied by a linear decrease in μ_e . It is worth noting that the difference between stages III and IV is more clearly seen on the plot of

surface potential as a function of the area per molecule (see Fig. S3).

3.3. Layers morphology

The morphology of the DPP layers was studied based on images of the layers at the water–air interface recorded using BAM microscopy (see Fig. S4). To improve the resolution, the layers were also transferred onto quartz substrates (LS layers), and then the images were taken using confocal microscopy (Fig. 3). Layers of both dyes were transferred on solid substrates at 4.5 mN/m and higher surface pressures 1 mN/m below the collapse point of isotherms (the value of surface pressure corresponding to $C_s^{-1} \text{ MAX}$), i.e. 16 mN/m for DPPO and 27 mN/m for DPPEH, respectively.

BAM images (Fig. S4) revealed that both DPPEH and DPPO do not create homogeneous monolayers at the air–water interface, but the layers have a more complex structure. Significant differences between the images of DPPEH and DPPO can also be observed. The DPPO layer is more homogeneous and created of one type of morphological structure which thickens (becomes densely packed) during the compression process, while the morphology of the DPPEH layer visibly changes with increasing surface pressure. The BAM images of DPPEH taken at very low surface pressure reveal separated densely packed islands, and with further compression, the layer morphology is changed (see Fig. S4). At $\Pi = 4.5 \text{ mN/m}$, the coexistence of the DPPEH islands, smooth structure, and uncovered spots is observed. When surface pressure increases, the spots are covered by a smooth layer.

The images obtained on a confocal microscope of the LS layers on quartz substrates (Fig. 3) reveal their structures with better resolution. In the DPPO layers transferred at $\Pi = 4.5 \text{ mN/m}$ (compare Fig. 3 a and c), three kinds of morphological structures can be distinguished in the images (particularly noticeable in the insert in Fig. 3 a): black patches, lighter foam-like structure, and rare very bright spots. The black patches may correspond to the sites with no DPPO (the empty “holes”) or to those with a very thin dye layer invisible in confocal images. The BAM images recorded of the DPPO layer for similar surface pressure reveal no empty “holes” which confirms the presence of the dye in the black patches seen in the confocal images. The foam-like structures in the images correspond to a different (thicker) molecular structure of DPPO. The very bright spots are most likely agglomerated larger structures. The DPPO layer transferred at higher surface pressure (17 mN/m) is characterized by very similar morphological structures and only the size of black patches and the distances between them decrease, which proves that the layer gets thickened (densely packed dye molecules) with increasing surface pressure (see Fig. 3 c and Fig. S4). The confocal images of the DPPEH layer (Fig. 3 b and d) show significant changes in its morphology with increasing surface pressure. In the layer transferred at 4.5 mN/m, DPPEH creates a morphological structure very similar to that of DPPO in which three phases can be distinguished (compare Fig. 3 a and c). However, the DPPEH layer transferred at 28 mN/m forms a fibrous (sponge-like) structure with no uncovered spots and black patches (Fig. 3 d). The very bright spots that come from agglomerated molecular structures are still visible but their contribution to the layer is negligible.

3.4. Layers stability

In the relaxation experiment, the surface pressure was maintained at a fixed Π value, and the relative changes in the area per molecule ($A(t)/A(0)$) were recorded as a function of time. Relaxation curves showed significant differences between the stability of the DPPO and DPPEH layers at both, a low pressure of about 5 mN/m and a pressure corresponding to the maximum of C_s^{-1} ($C_s^{-1} \text{ max}$). The DPPO layers exhibit relatively high stability even at low surface pressure, reaching the $A(t)/A(0)$ value of approximately 0.95 ± 0.01 after 40 min of relaxation (Fig. 4). This value is typical of layers of amphiphilic molecules [25,46] and is most likely related to small fluctuations of the layer in time. In

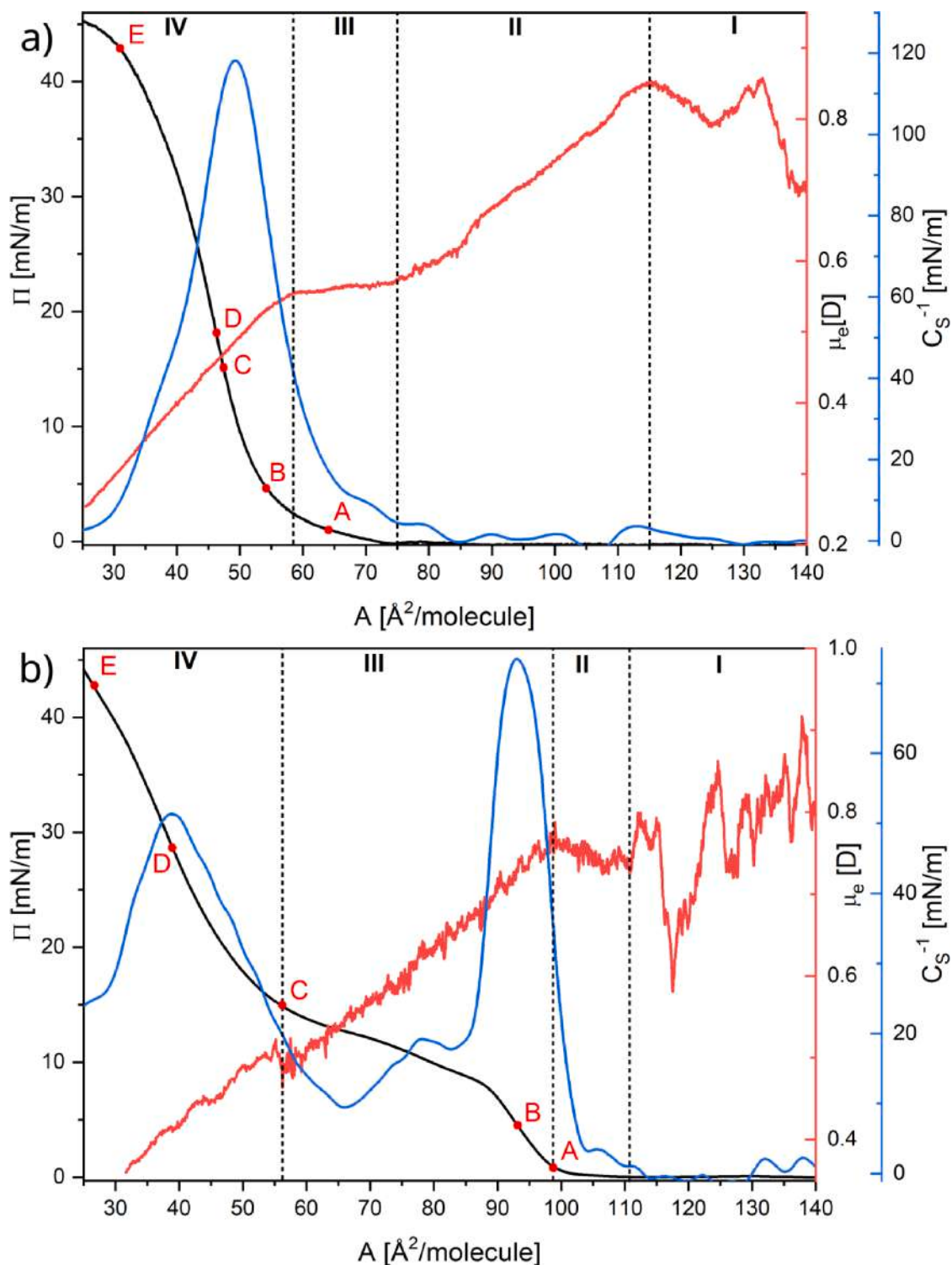


Fig. 2. Surface pressure, Π (black), compressibility modules, C_S^{-1} (blue), and effective dipole moments, μ_e (red) versus the mean area per molecule of a) DPPO and b) DPPEH obtained at 20 °C; A-E points indicated the parameters at which BAM images were taken.

Table 2

Crucial parameters of the analysis of isotherms and compressibility modulus (A_1 - the mean area per molecule at the beginning of compression, A_2 - the mean area per molecule correlated with the beginning of the monotonous increase in Π after the inflection of the isotherm, $C_s^{-1} \max$ - a maximum value of the compressibility modulus and Π ($C_s^{-1} \max$) - surface pressure corresponding to a maximum value of C_s^{-1}).

	A_1 [$\text{\AA}^2/\text{molecule}$]	A_2 [$\text{\AA}^2/\text{molecule}$]	$C_s^{-1} \max$ [mN/m]		Π ($C_s^{-1} \max$) [mN/m]	
DPPO	53	–	118	17		
DPPEH	98	61	73	51	4.5	28

contrast, the parameter $A(t)/A(0)$ for the DPPEH layers decreases to 0.62 and 0.66 (at the low and high pressure, respectively) within 40 min of the relaxation process, indicating that the branched alkyl chain has a significant negative impact on the stability of the Langmuir layer.

In addition, a significant difference was observed in the course (slope) of the relaxation curves recorded for DPPEH layers at a surface pressure of 5 and 28 mN/m (see green and blue lines in Fig. 4). It can be explained by the occurrence of different forms and/or organization of

dye on water surface, therefore, different kinetics of the relaxation process and stability of the layer are observed below and above the inflection point on the isotherm. Considering that the changes observed in the BAM images (see Fig. S4) for the surface pressure range of 1–15 mN/m are mainly attributed to the reduction of the distance between DPP molecules, two types of kinetics of the relaxation curve for DPPEH at 5 mN/m can be distinguished related to possible reorientation and poor packing of molecules in the layer. The kinetics of the relaxation curve at higher surface pressures observed for DPPEH is related to the stability of sponge-like structures (see Fig. S4) visible at and above $C_s^{-1} \max$, which can undergo plastic deformation.

The stabilities of the DPPO and DPPEH layers are likely due to differences in the interactions of the dye molecules. These interactions can be checked by recording the Π -A isotherms during both the compression and expansion process of the Langmuir layer to obtain hysteresis of isotherms (Fig. S5), whose area shows how strong the interactions between molecules in the layer are. The area between the isotherms informs about the amount of energy used for irreversible changes in the layer resulting from the dye molecules interactions.

For DPPO (Fig. S5 a), the compression and expansion isotherms show almost the same course, and the area between them is negligibly small.

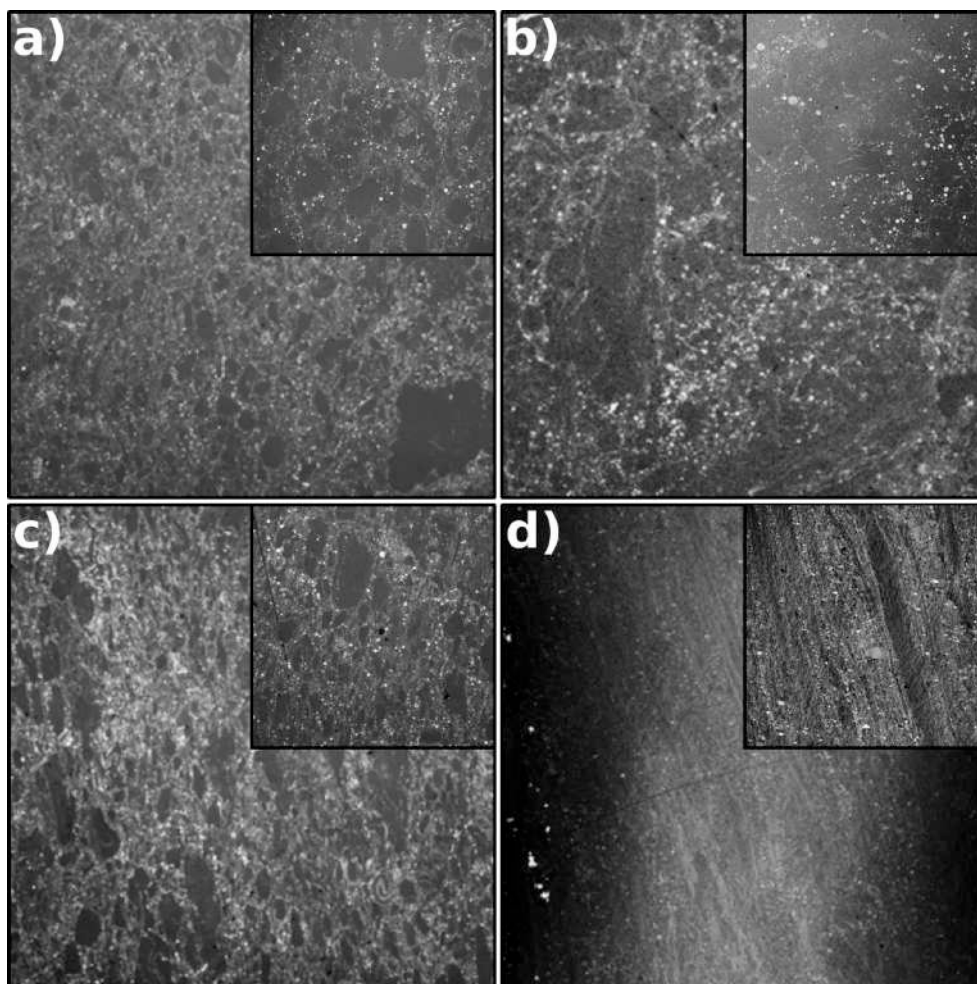


Fig. 3. Confocal images of DPPO (a, c) and DPPEH (b, d) layers; images were collected at x5 (main images) and x20 (inserts) magnifications, and layers were transferred on solid substrates at 4.5 mN/m (a, b), at 17 mN/m (c) and 28 mN/m (d). Sizes of the images are $1700.38 \times 1700.38 \mu\text{m}$ and $425.10 \times 425.10 \mu\text{m}$ for magnifications of x5 and x20, respectively.

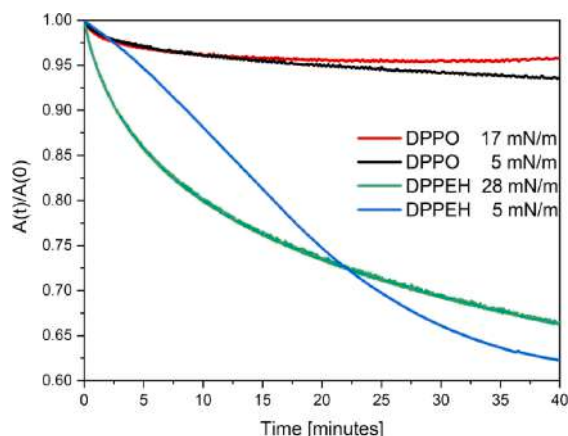


Fig. 4. Relaxation curves of DPPEH and DPPO layers on water subphase recorded at different surface pressures (5 mN/m and at C_s^{-1} max).

An increase in the surface area available for the dye molecule (during the expansion process) causes its return to the initial form of DPPO observed at low pressure (before the compression process) and means that the interactions in the layer between the molecules are reversible and forced by the limited surface area per molecule. The hysteresis of the isotherms recorded for DPPEH (Fig. S5 b) shows that at even low surface pressure some irreversible changes in the layer structure occur. The integral areas for DPPEH equal 4.13 eV/molecule and 29.14 eV/molecule for low and high surface pressure, respectively. The lack of an inflection point on the expansion isotherm of DPPEH (black expansion curve in Fig. S5 b) indicates that the changes occurring at low pressures are irreversible. The strong interaction between DPPEH molecules could maintain such a state even at low-pressure conditions when the area occupied by dye increases. Moreover, different shape of the expansion isotherms in comparison with that of the compression isotherms suggest the presence of two different types of molecular organization.

3.5. Molecular arrangement

Comparative analysis of the area per molecule in the subsequent stages of the compression of the layers for the two dyes (Fig. 2 and Table 2) and the calculated area of the molecules and their parts (see Table 1 and Fig. 1) permits proposing a model of molecular arrangement in the layers. Assuming a model of a rigid molecule of area (P4) of about $313 \text{ \AA}^2$ (Table 1) with none of the DPPs elements undergoing deformation during layer formation, it is possible to determine the angle of inclination of the plane of the molecules to the normal of the air–water interface. The angles are 9.8° for DPPO molecules (at A_1 value) and 11.2° and 18.2° for the compression stage at values of A_1 and A_2 of DPPEH, respectively. The model of a rigid molecule can be used for the explanation of the molecular arrangement at the air–water interface [27] however, for the molecules containing side and terminal hydrophobic groups, it is not suitable. It is possible to consider a molecule model with a rigid core (area P1 in Table 1) with the DPP part with thiophene rings lying in the plane and peripheral alkyl groups tilted out of the interface plane [24]. In this case, the angles of inclination of the core plane to the normal of the air–water interface equal 17.6° for DPPO (at A_1 area) and 23.9° and 40.8° for the compression stage at areas of A_1 and A_2 for DPPEH, respectively. However, there are several limitations in this model that must be considered. The hydrophilic properties resulting from the presence of oxygen groups in the cores of investigated DPP imply another model of molecules arrangement with the molecules' cores planes parallel to the interface.

The second model assumes that the DPP cores lie in the subphase

plane, while the peripheral groups bend during compression. In stage I of the compression process, the investigated dyes' molecules lie in the subphase plane and the alignment of the peripheral groups is not forced in any way (Fig. 5). Based on microscopic studies (see BAM images taken at 1 mN/m, Fig. S4) the dyes' molecules are clustered in separated islands which suggests attraction interaction between them even before the increase in surface pressure. Taking into account the course of the μ_e -A dependence, the end of stage II of the layer compression process was set at about $115 \text{ \AA}^2$ (see Fig. 2). The obtained mean area per molecule was slightly less than one-third of the theoretical area of DPP molecules (P1 at Fig. 1 and Table 1) which may support the idea that the layers consist of DPP trimers. However, considering the presence of two morphological structures in BAM images, and the fact that DPP dyes form dimers in solutions even at very low concentrations [32,33,47], the layer most likely consists of a mixture of tetramers and/or dimers. When the mean area per molecule reaches values close to $115 \text{ \AA}^2$ (border between stage I and II) as a result of compression, the terminal (alkyl) groups of thiophenes may start to bend (Fig. 5).

In stage II, noticeable differences in compression parameters appear between the layers of the two investigated dyes. In stage II of the DPPO compression process, the experimentally determined mean area per molecule reaches a value similar to the $1/3$ of the P3 theoretical value ($75 \text{ \AA}^2$ vs $69.6 \text{ \AA}^2$), which corresponds to the area of the molecule with bent terminal groups (Fig. 5). Upon the layer compression, the surface pressure does not increase, because the energy required to bend the terminal groups is negligible (see ΔE in Table 1). According to the results of theoretical studies, for an isolated molecule, the z-component perpendicular to the core of the dipole moment increases and its increase is the greater the stronger the bending of the terminal groups. The perpendicular component of the dipole moment has a direction consistent with the orientation of the terminal groups. However, the experimental value of the dipole moment decreases. This observation can be explained by an effective dipole moment decay that would occur if the layer consisted of dimers and/or tetramers, then the thickening of the aggregated structure with simultaneous deformation of the molecular structure may result in such a decay.

Stage II of DPPEH layer compression ends (Fig. 5) when the mean area per molecule reaches $98 \text{ \AA}^2$ and this value does not correlate well with $1/3$ of the P3 theoretical area of the molecule with bent terminal groups ($73 \text{ \AA}^2$). On the other hand, in comparison to the surface area of $1/3$ of P2, the result is much better ($98 \text{ \AA}^2$ vs $81 \text{ \AA}^2$). Therefore, it is difficult to determine which peripheral (alkyl) groups undergo bending during this stage. The slight changes in surface pressure and significantly lower energy required to bend the side groups compared to that needed for bending the terminal groups, suggest the bending of the former. Moreover, the DPPEH dipole moment dependence on mean area per molecule is different than that obtained for the DPPO layer and the mean area per molecule closer to the theoretical value for peripheral groups, suggest bending of the side ones (Fig. 5). Regardless of the type of theoretical surface ($1/3$ P2 or $1/3$ P3) the experimental results are compared to, the differences are significant. The theoretical value represents 74 % or 82 % of the experimental value for P3 and P2 surfaces, respectively. Such large discrepancies cannot be explained by measurement uncertainty (estimated to be below 10 %) or the presence of empty spaces in the layer.

Comparing the percentage result (calculated as a ratio of the theoretical area of molecule to the experimental area per molecule) from stage II to stage I, in which the value of around 90 % was obtained, it can be concluded that a certain additional factor must exist and cause an increase in the experimental surface area. This factor may be for example, a conversion of tetramers into dimers, or an increase in the area of empty spaces, or a molecular rotation that occurs within dimers and/or tetramers as their alkyl chains bend. However, the possibility of formation of dimers from tetramers should be discarded. Compression of the layer should have the opposite effect (i.e. formation of tetramers from dimers), but if dimers were to form from tetramers, then the ratio A

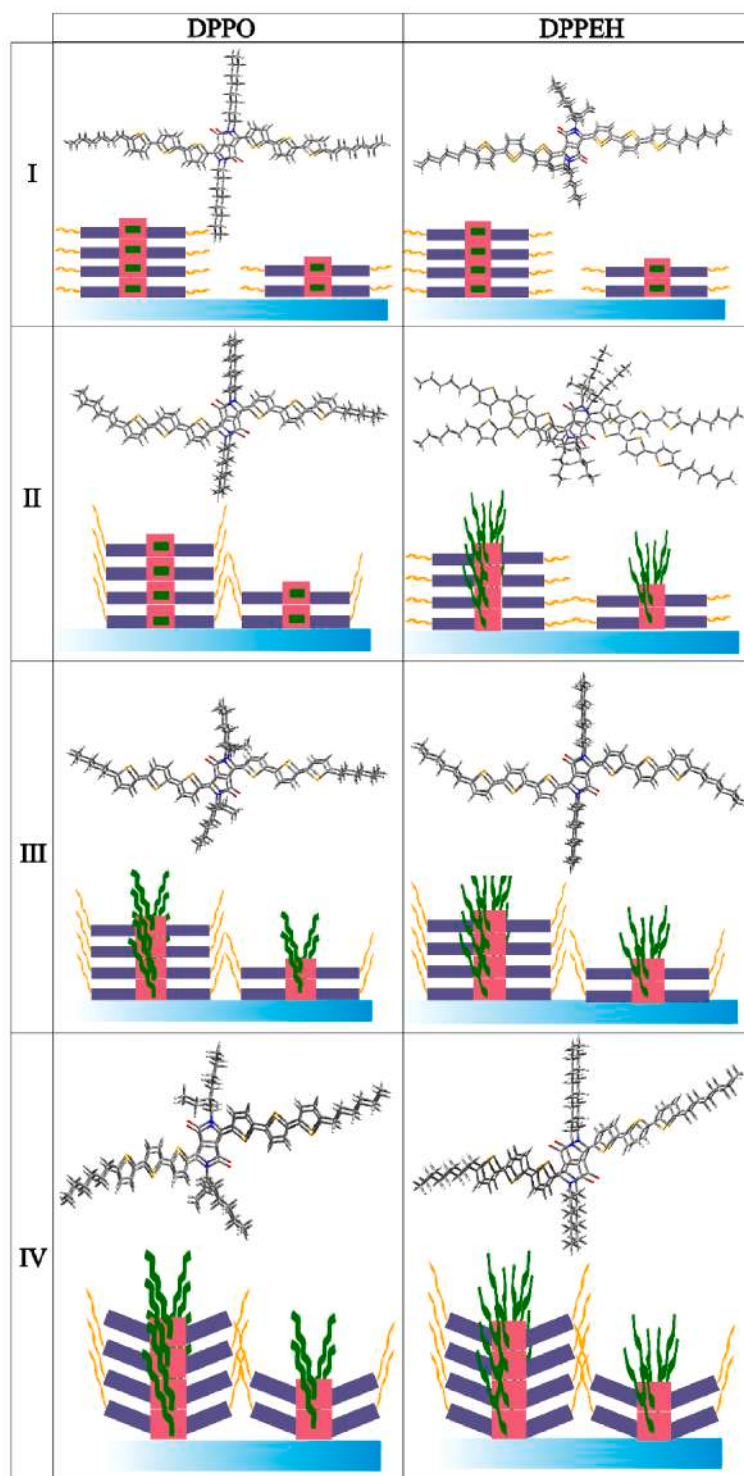


Fig. 5. Schematic representation of the proposed model of molecular organization for DPPO and DPPEH at certain stages of the layer compression process on the air-water interface.

(t)/A(0) in the relaxation experiment (Fig. 4) should be above 1, which was not observed. Another explanation of the processes occurring during this stage is the elimination of empty spaces. The difference between the experimental and theoretical values at the end of stage I is very similar to the change in surface area in stage II ($7 \text{ \AA}^2$ vs. $13 \text{ \AA}^2$). However, it should be noted that the explanation involving the elimination of empty spaces is a simple and logical explanation of the observed phenomena. Another possible explanation can be a rotation of molecules in dimers (tetramers) in stage II, which cannot be excluded when looking at the complex processes occurring on compression of the DPPEH monolayer.

In the case of DPPEH, regardless of the processes occurring in stage II, at the end of stage III, all alkyl groups are bent out of the interface (Fig. 5). This is confirmed by a comparison of the experimental area per molecule at the end of this stage with 1/3 of the P1 area ($57 \text{ \AA}^2$ vs $50 \text{ \AA}^2$) and a clearly linear dependence of the dipole moment on the mean area per molecule (Fig. 2 b and Table 1). Assuming that both peripheral alkyl groups are bent simultaneously, a significant reorientation of the molecules in the plane of the layer is necessary. The occurrence of a compressibility maximum at this stage of compression is caused by the fact that the molecules must significantly change their orientation. This fact is confirmed by BAM images obtained for surface pressures ranging from 1 to 10 mN/m (Fig. S4). The BAM images show clear changes in morphology of the layer that should be visible in the case of significant reorientation of the molecules in the plane. However, if only one alkyl group is bent at this stage of compression, the existence of a maximum modulus of compressibility can be explained by the rotation of molecules of dimers and/or tetramers back to the positions in which the surface area occupied by the dimer or tetramers corresponds to the surface area of one molecule. In this case, twisting of the molecules requires exceeding a certain value of stress in the layer. After exceeding this value, the internal stresses decrease, leading to a decrease in the rate of the surface pressure increase.

At the end of stage III of DPPO compression (Fig. 5), the side groups are bent. A comparison of the experimental area per molecule at the end of this stage with 1/3 of the P1 area ($57 \text{ \AA}^2$ vs $58 \text{ \AA}^2$) shows that they are the same. This bending is accompanied by no change in the value of the dipole moment. DFT calculations for isolated molecules indicate that bending of the side groups should have the same effect on the change in the dipole moment component as in the case of bending of the terminal groups. However, it should be remembered that in the case of dimers or tetramers, the effect of these bends may be less significant than for an isolated molecule.

In stage IV of compression, for both types of dyes, the thiophene groups are also bent (Fig. 5), which is accompanied by a further decrease in the dipole moment values and which agrees with the theoretical values. Upon compression, darker areas (black spots) in the BAM images decrease, suggesting that dimers are more deformed than tetramers. After exceeding the maximum compressibility modulus, the binding energy of the molecules with the water surface cannot compensate for the internal stresses, causing the overlapping of dimers and/or tetramers. The differences observed in the confocal microscopy images between DPPO and DPPEH can be correlated with the shift of the DPPEH compressibility maximum towards higher surface pressures, which is due to the stronger binding of DPPEH molecules to the water surface.

4. Conclusions

The theoretical and experimental studies have shown that, despite the similarities in molecular structures, DPPO and DPPEH behave differently in a thin layer at the air–water interface. Based on the changes in the surface pressure, compressibility modulus, surface potential and effective dipole moment during the layer compression, a model of organization of DPP layers composed of dimers and/or tetramers was proposed. In the analysis of the results and the development of the layer model, it was discovered that the compression process of DPPO

and DPPEH take place along different pathways. In the proposed model, the DPP core lies in the subphase plane, while the outer groups bend upon compression. The whole process can be divided into four stages. In stage I, the investigated dye molecules lie in the subphase plane and the alignment of the outer groups is not affected. In stage II of the DPPO compression process, the terminal groups of the molecule bend, while in the case of DPPEH, the side groups bend. Additionally, it is possible for the molecules of DPPEH in dimers (tetramers) to undergo twists during stage II. By the end of stage III, all alkyl groups are bent out of the interface for both DPPO and DPPEH. In stage IV of compression, the thiophene groups of both dyes are also bent. BAM images have revealed that DPPEH and DPPO do not form homogeneous monolayers at the air–water interface, and confocal imaging has confirmed the presence of at least three different types of texture in the Langmuir and Langmuir-Schaefer layers. The presented model may suggest that the DPPO layer is made of H-type aggregates, while the aggregation type of DPPEH is changing during the formation of the layer, although to confirm these propositions insightful spectroscopic studies are required. It has been shown that DPP with a branched alkyl chain forms a much less stable layer than that with a straight alkyl chain. These conclusions are of great significance in the field of layer engineering and serve as a starting point for further research on the electronic structure of these dyes.

CRedit authorship contribution statement

Alicja Stachowiak: Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Project administration, Resources, Supervision, Visualization, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Kamil Kędzierski:** Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Resources, Visualization, Writing – review & editing, Funding acquisition. **Karol Rytel:** Conceptualization, Methodology, Data curation, Formal analysis, Investigation, Visualization, Writing – review & editing. **Alina Dudkowiak:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Project administration, Supervision, Visualization, Writing – review & editing, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors acknowledge the support of the Ministry of Education and Science of Poland (Project no 0512/SBAD/6213 (A.S.) and 0512/SBAD/2320).

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123236>.

References

- [1] N. Luo, G. Zhang, Z. Liu, Keep glowing and going: Recent progress in diketopyrrolopyrrole synthesis towards organic optoelectronic materials, *Org. Chem. Front.* 8 (2021) 4560–4581, <https://doi.org/10.1039/d1qo00613d>.
- [2] M. Grzybowski, D.T. Gryko, Diketopyrrolopyrroles: Synthesis, reactivity, and optical properties, *Adv. Opt. Mater.* 3 (2015) 280–320, <https://doi.org/10.1002/adom.201400559>.

[AS3] Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study

A. Stachowiak et al.

Journal of Molecular Liquids 391 (2023) 123236

- [3] A.B. Tamayo, X.D. Dang, B. Walker, J. Seo, T. Kent, T.Q. Nguyen, A low band gap, solution processable oligothiophene with a dialkylated diketopyrrolopyrrole chromophore for use in bulk heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 94 (2009) 1–3, <https://doi.org/10.1063/1.3086897>.
- [4] S.P. Ponnappa, S. Arumugam, S. Manzhos, J. MacLeod, H.J. Spratt, A.P. O'Mullane, P. Sonar, Investigation of thiophene flanked diketopyrrolopyrrole monomers with straight and branched alkyl chains and their electropolymerization study, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 2707–2718, <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.158>.
- [5] Z. Deng, X. Hao, P. Zhang, L. Li, X. Yuan, T. Ai, W. Bao, K. Kou, Donor-acceptor-donor molecules based on diketopyrrolopyrrole, benzodipyrrolidone and naphthodipyrrolidone: Organic crystal field-effect transistors, *Dye. Pigment.* 162 (2019) 883–887, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.028>.
- [6] Q. Liu, S.E. Bottle, P. Sonar, Developments of Diketopyrrolopyrrole-Dye-Based Organic Semiconductors for a Wide Range of Applications in Electronics, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–46, <https://doi.org/10.1002/adma.201903882>.
- [7] S. Qu, H. Tian, Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3039–3051, <https://doi.org/10.1039/c2cc17886a>.
- [8] D. Molina, M.J. Alvaro-Martins, Á. Sastre-Santos, Diketopyrrolopyrrole-based single molecules in photovoltaic technologies, *J. Mater. Chem. C* 9 (2021) 16078–16109, <https://doi.org/10.1039/d1tc01872b>.
- [9] S. Fusco, M. Barra, L. Gontrani, M. Bonomo, F. Chianese, S. Galliano, R. Centore, A. Cassinese, M. Carbone, A. Carella, Novel Thiophene DPP derivatives Functionalized with Terminal Electron-Acceptor Groups: Synthesis, Optical Properties and OFET Performance, *Chem. – A Eur. J.* 28 (2022) 1–12, <https://doi.org/10.1002/chem.202104552>.
- [10] A. Shukla, V. Entoma, S.K.M. McGregor, M. Hasan, M. Mamada, E.G. Moore, C. Adachi, S.C. Lo, E.B. Nardas, Low Light Amplification Threshold and Reduced Efficiency Roll-off in Thick Emissive Layer OLEDs from a Diketopyrrolopyrrole Derivative, *Macromol. Rapid Commun.* 43 (2022) 1–9, <https://doi.org/10.1002/marc.202200115>.
- [11] Q. Liu, K. Kanahashi, K. Matsuki, S. Manzhos, K. Feron, S.E. Bottle, K. Tanaka, T. Nanseki, T. Takenobu, H. Tanaka, P. Sonar, Light-Emitting Electrochemical Cells: Triethylene Glycol Substituted Diketopyrrolopyrrole- and Isoindigo-Dye Based Donor–Acceptor Copolymers for Organic Light-Emitting Electrochemical Cells and Transistors (Adv. Electron. Mater. 5/2020), *Adv. Electron. Mater.* 6 (2020) 1–9, <https://doi.org/10.1002/aeml.202070025>.
- [12] B. Wang, N. He, B. Li, S. Jiang, Y. Qu, S. Qu, J. Hua, Aggregation-induced emission and large two-photon absorption cross-sections of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 387–394, <https://doi.org/10.1071/CH11410>.
- [13] M. Más-Montoya, R.A.J.J. Janssen, The Effect of H- and J-Aggregation on the Photophysical and Photovoltaic Properties of Small Thiophene-Pyridine-DPP Molecules for Bulk-Heterojunction Solar Cells, *Adv. Funct. Mater.* 27 (2017) 1–12, <https://doi.org/10.1002/adfm.201605779>.
- [14] M. Li, A.H. Balawi, P.J. Leenaers, L. Ning, G.H.L. Heintges, T. Marszałek, W. Pisula, M.M. Wienk, S.C.J. Meskers, Y. Yi, F. Laquai, R.A.J. Janssen, Impact of polymorphism on the optoelectronic properties of a low-bandgap semiconducting polymer, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–11, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10519-z>.
- [15] T.G. Hwang, J.P.J.Y. Kim, J.W. Namgoong, J.M. Lee, S.B. Yuk, S.H. Kim, J.P.J.Y. Kim, Aggregation induced emission of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives for highly fluorescent red films, *Photochem. Photobiol. Sci.* 18 (2019) 1064–1074, <https://doi.org/10.1039/c8pp00403j>.
- [16] Y.F. Huang, S.T. Chang, K.Y. Wu, S.L. Wu, G.T. Ciou, C.Y. Chen, C.L. Liu, C. L. Wang, Influences of Conjugation Length on Organic Field-Effect Transistor Performances and Thin Film Structures of Diketopyrrolopyrrole-Oligomers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 8869–8876, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b15983>.
- [17] V.S. Gevaerts, E.M. Herzig, M. Kirkus, K.H. Hendriks, M.M. Wienk, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, R.A.J. Janssen, Influence of the position of the side chain on crystallization and solar cell performance of DPP-based small molecules, *Chem. Mater.* 26 (2014) 916–926, <https://doi.org/10.1021/cm4034484>.
- [18] M. Stolte, S.L. Suraru, P. Diemer, T. He, C. Burschka, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, Diketopyrrolopyrrole Organic Thin-Film Transistors: Impact of Alkyl Substituents and Tolerance of Ethylhexyl Stereoisomers, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 7415–7422, <https://doi.org/10.1002/adfm.201602994>.
- [19] O.N. Oliveira, L. Caseli, K. Ariga, The Past and the Future of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films, *Chem. Rev.* 122 (2022) 6459–6513, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00754>.
- [20] A. Biadasz, R. Hertmanowski, T. Martyniński, K. Inglot, D. Bauman, Langmuir films of dichroic dyes with fluorescent properties, *Dye. Pigment.* 56 (2003) 209–217, [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00156-0).
- [21] M. Kotkowiak, J. Łukasiewicz, A. Dudkowiak, Photophysical and thermodynamic parameters of hematoporphyrin in solutions and monolayers, *Int. J. Thermophys.* 34 (2013) 588–596, <https://doi.org/10.1007/s10765-012-1324-8>.
- [22] E.K.R. J.T. Davies, *Interfacial Phenomena*, Elsevier, New York and London, 1961. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-206056-4.X5001-2>.
- [23] S.F. Yang, X. Zhang, P.L. Chen, Z.T. Liu, J.W. Tian, G.X. Zhang, D.Q. Zhang, Diketopyrrolopyrrole-Based Semiconducting Polymer with Both Hydrophobic Alkyl and Hydrophilic Tetraethylene Glycol Chains for Monolayer Transistor and Sensing Application, *Adv. Electron. Mater.* 3 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1002/aeml.201700120>.
- [24] C.K. Lo, C.Y. Wang, S.D. Oosterhout, Z. Zheng, X. Yi, C. Fuentes-Hernandez, F. So, V. Coropceanu, J.L. Brédas, M.F. Toney, B. Kippelen, J.R. Reynolds, Langmuir-Blodgett Thin Films of Diketopyrrolopyrrole-Based Amphiphiles, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 11995–12004, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18239>.
- [25] B. Barszcz, K. Kedzierski, W.T. Oh, T.D. Kim, Influence of the spatial substituents on self organization and spectral properties of diketopyrrolopyrrole derivatives, *J. Lumin.* 203 (2018) 208–215, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.055>.
- [26] A. Biadasz, K. Rytel, K. Kedzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T.D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 598–606, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.093>.
- [27] M.L. Hupfer, B. Koszarna, S. Ghosh, D.T. Gryko, M. Presselt, Langmuir-Blodgett Films of Diketopyrrolopyrroles with Tunable Amphiphilicity, *Langmuir* 37 (2021) 10272–10278, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01113>.
- [28] M. Kirkus, L. Wang, S. Mothy, D. Beljonne, J. Cornil, R.A.J. Janssen, S.C.J. Meskers, Optical properties of oligothiophene substituted diketopyrrolopyrrole derivatives in the solid phase: Joint J- and H-type aggregation, *J. Phys. Chem. A* 116 (2012) 7927–7936, <https://doi.org/10.1021/jp305097q>.
- [29] A. Punzi, D. Blasi, A. Operamolla, R. Comparelli, G. Palazzo, G.M. Farinola, Peripheral thioether functionalization induces J-aggregation in bithiophene-DPP films and nanoparticles, *RSC Adv.* 11 (2021) 11536–11540, <https://doi.org/10.1039/D1RA01253C>.
- [30] X. Chang, M. Balooch Qarai, F.C. Spano, HJ-aggregates of donor–acceptor–donor oligomers and polymers, *J. Chem. Phys.* 155 (2021) 1–5, <https://doi.org/10.1063/5.0054877>.
- [31] X. Chang, M. Balooch Qarai, F.C. Spano, Intermolecular Charge Transfer in H- and J-Aggregates of Donor–Acceptor–Donor Chromophores: The Curious Case of Bithiophene-DPP, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 18784–18795, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05910>.
- [32] Y. Zhou, C.X. Guzman, L.C. Helguero-Kelley, C. Liu, S.R. Peurifoy, B. Captain, A. B. Braunschweig, Diketopyrrolopyrrole assembly into J-aggregates, *J. Phys. Org. Chem.* 29 (2016) 689–699, <https://doi.org/10.1002/poc.3548>.
- [33] R. Wawrzinek, X. Zhou, M. Ullah, E.B. Nardas, S.C. Lo, Aggregates of diketopyrrolopyrrole dimers in solution, *Dye. Pigment.* 136 (2017) 678–685, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.064>.
- [34] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [35] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [36] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627, <https://doi.org/10.1021/j100096a001>.
- [37] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, J. V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Edigi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, K. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, J.E. Paralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, (2016). <https://gaussian.com/>.
- [38] F. MacRitchie, Theoretical Concepts I, in: F. MacRitchie (Ed.), *Chem. Interfaces*, Elsevier, San Diego, 1990: pp. 4–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092442-7.50006-X>.
- [39] W. Chen, V. Karde, T.N.H. Cheng, S.S. Ramli, J.Y.Y. Heng, Surface hydrophobicity: effect of alkyl chain length and network homogeneity, *Front. Chem. Sci. Eng.* 15 (2021) 90–98, <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2003-0>.
- [40] J. Qin, G. Liu, H. Fan, W. Tan, The hydrophobic mechanism of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid to hemimorphite flotation, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 545 (2018) 68–77, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.02.058>.
- [41] N.F. Kizim, E.N. Golubina, Hydrophobic Materials Based on Salts of Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid, *Russ. J. Phys. Chem. A* 92 (2018) 565–569, <https://doi.org/10.1134/S003602441803010X>.
- [42] R.E. Kurtz, M.F. Toney, J.A. Pople, B. Lin, M. Meron, J. Majewski, A. Lange, G. G. Fuller, Langmuir monolayers of straight-chain and branched hexadecanol and eicosanol mixtures, *Langmuir* 24 (2008) 14005–14014, <https://doi.org/10.1021/la802467e>.
- [43] G.T. Gavranovic, R.E. Kurtz, K. Golemanov, A. Lange, G.G. Fuller, Interfacial rheology and structure of straight-chain and branched hexadecanol mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 6880–6884, <https://doi.org/10.1021/ie050965x>.
- [44] P. Schmitz, H. Gruler, Phase Transition of Liquid-Crystal Films at the Air-Water Interface Detected by Surface Potential Measurements, *Europhys. Lett.* 29 (1995) 451–456, <https://doi.org/10.1209/0295-5075/29/6/004>.
- [45] A. Cavalli, P. Dynarowicz-Latka, O.N. Oliveira, E. Feitosa, Using an effective surface charge to explain surface potentials of Langmuir monolayers from dialkylmethylammonium halides with the Gouy-Chapman theory, *Chem. Phys. Lett.* 338 (2001) 88–94, [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00272-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00272-X).
- [46] A. Biadasz, B. Bursa, B. Barszcz, A. Bogucki, B. Laskowska, A. Graja, D. Wróbel, Thermodynamics and in-situ absorption of Langmuir monolayers of selected copper phthalocyanine substituted with different peripheral groups, *Dye. Pigment.* 89 (2011) 86–92, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.09.008>.
- [47] D. Qian, B. Liu, S. Wang, S. Himmelberger, M. Linares, M. Vagin, C. Müller, Z. Ma, S. Fabiano, M. Berggren, A. Salleo, O. Inganäs, Y. Zou, F. Zhang, Modulating

[AS3] Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study

A. Stachowiak et al.

Journal of Molecular Liquids 391 (2023) 123236

molecular aggregation by facile heteroatom substitution of diketopyrrolopyrrole

based small molecules for efficient organic solar cells, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 24349–24357, <https://doi.org/10.1039/c5ta06501a>.

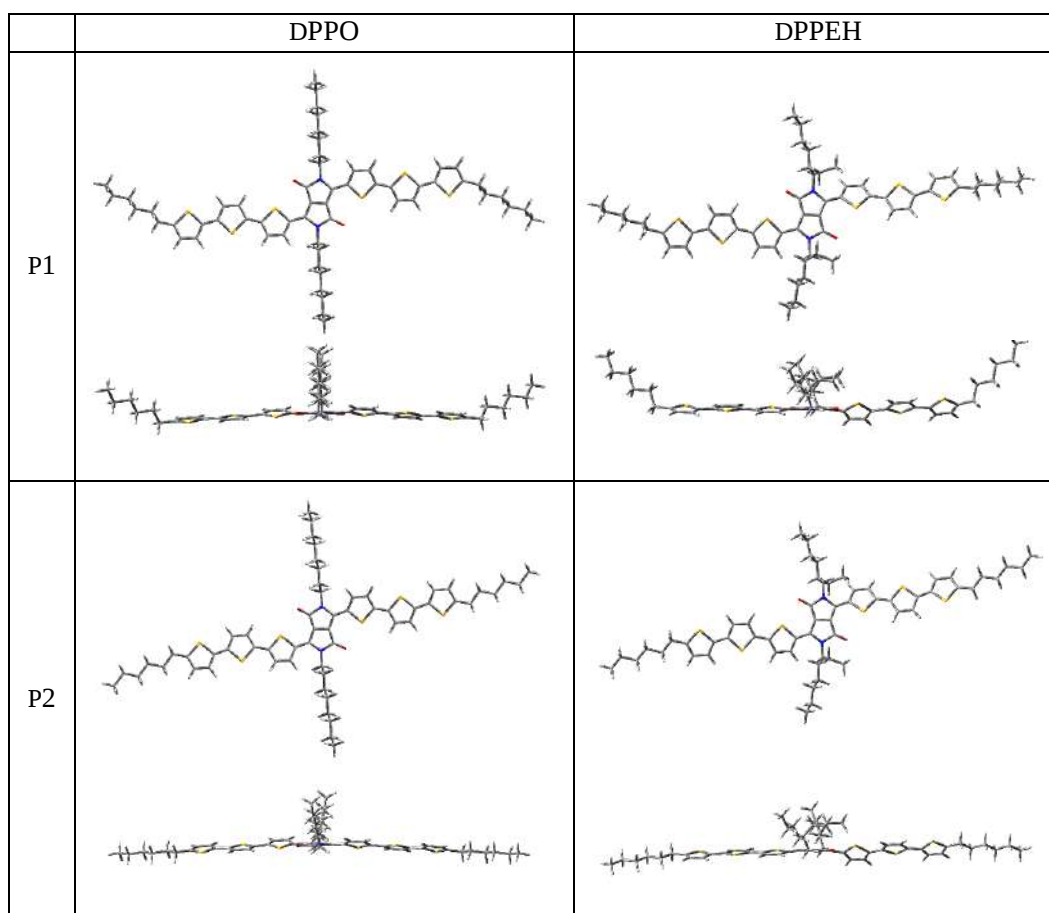
Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I - Langmuir layer study

Alicja Stachowiak*, Kamil Kędzierski, Karol Rytel*, Alina Dudkowiak

Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

*alicja.k.stachowiak@doctorate.put.poznan.pl

*karol.rytel@put.poznan.pl,



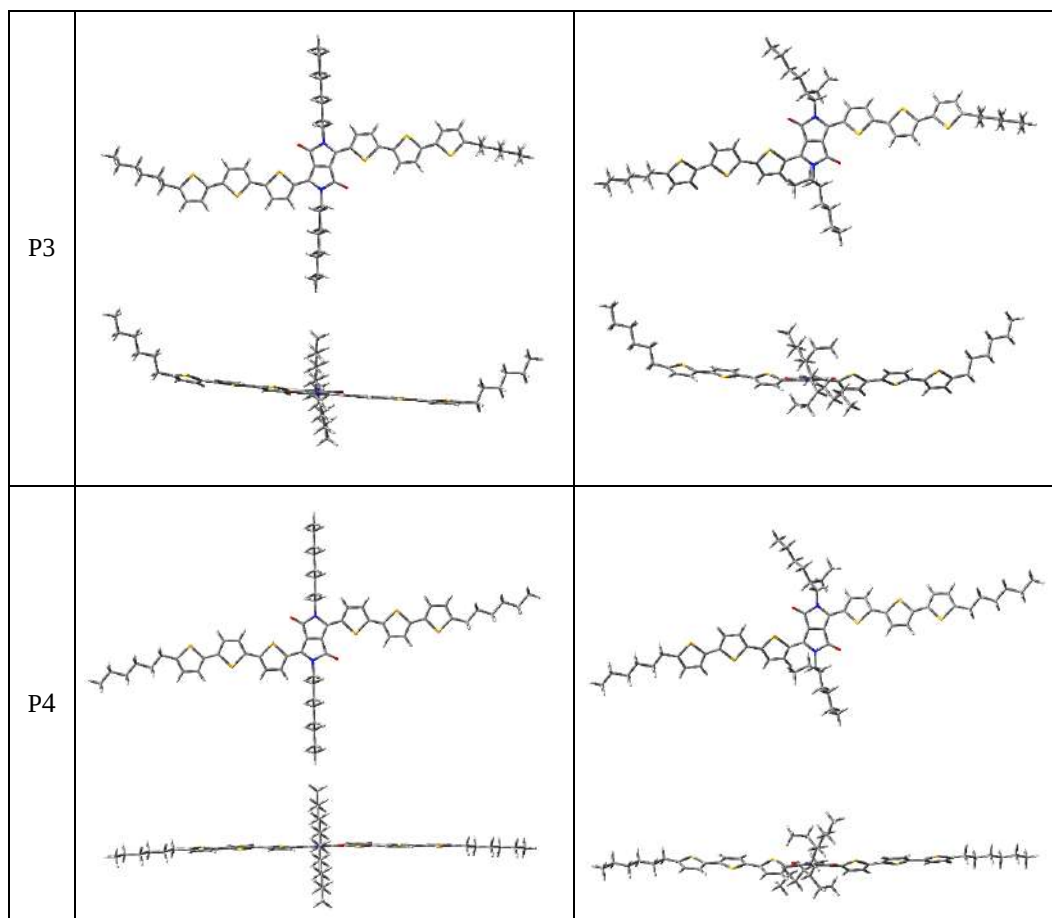


Figure S 2. Optimized geometries of P1-P4 states of DPPO and DPPEH (view from front and side).

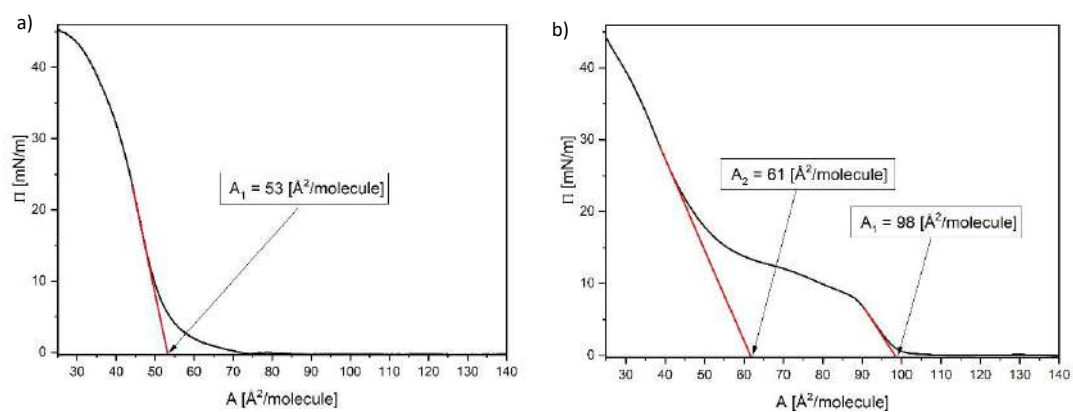


Figure S 1. Isotherm of DPPO (a) and DPPEH (b), where A_1 - the mean area per molecule at the beginning of compression, A_2 - the mean molecular area correlated with the beginning of monotonous increase of Π after the inflection of isotherm.

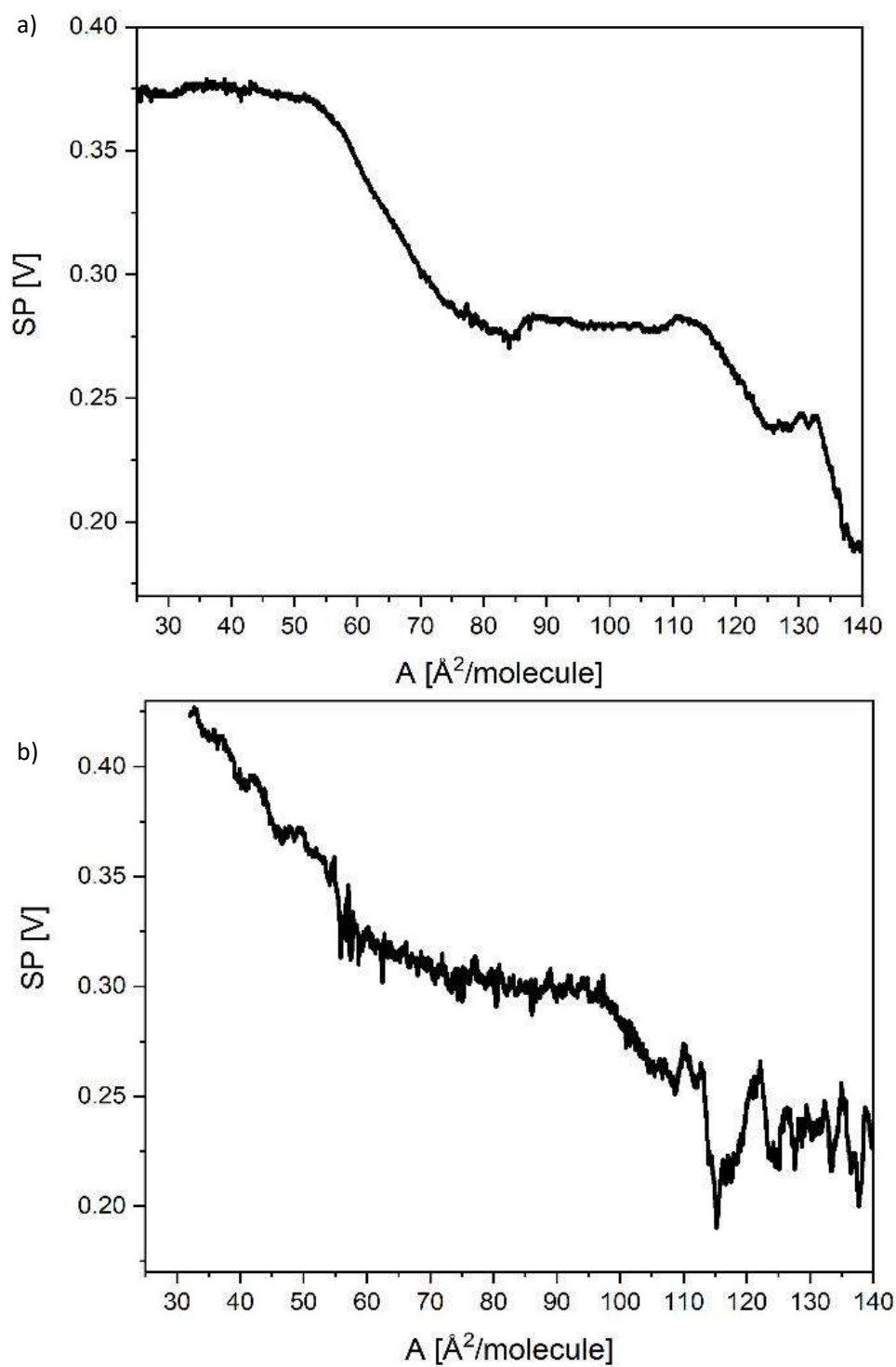


Figure S 3. Surface potential of DPPO (a) and DPPEH (b) on water subphase.

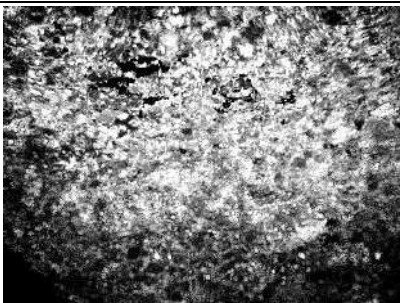
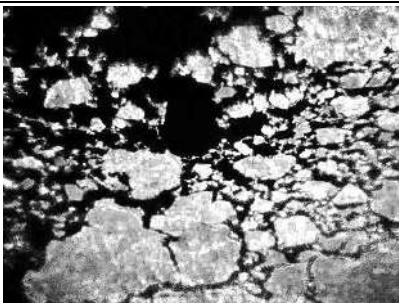
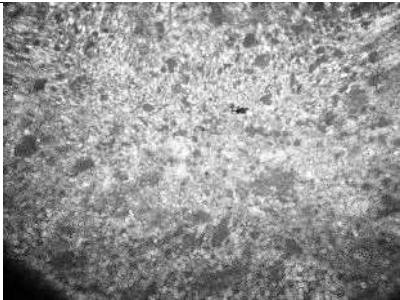
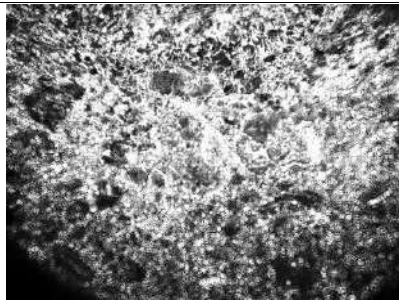
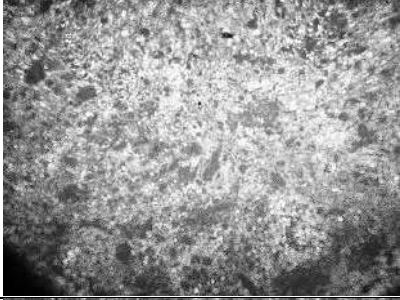
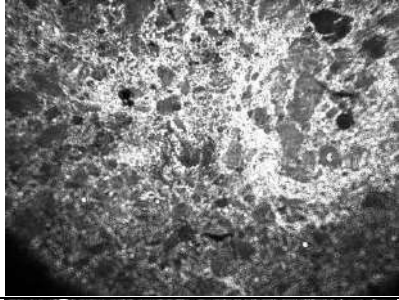
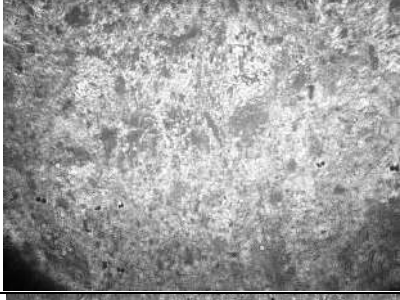
Points marked on Figure 2	Π [mN/m]	DPPO	DPPEH
A	<1		
B	4.5		
C	15		
D	$C_S^{-1} \text{ MAX}$		
E	>40		

Figure S 4. Brewster angle microscope (BAM) images of DPPO (at 22°C) and DPPEH (at 20°C) layers at different surface pressures (points A-E marked in Figure 2).

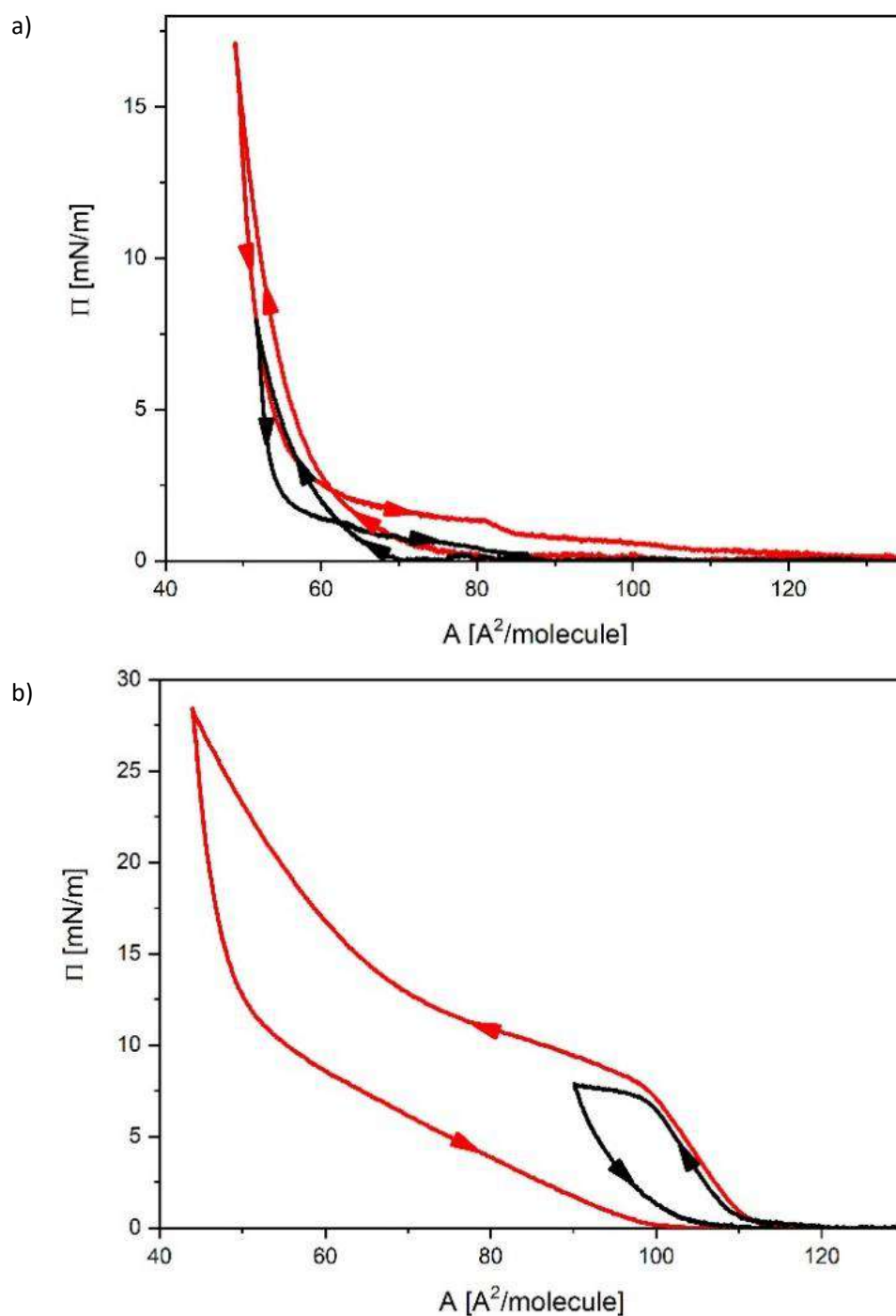
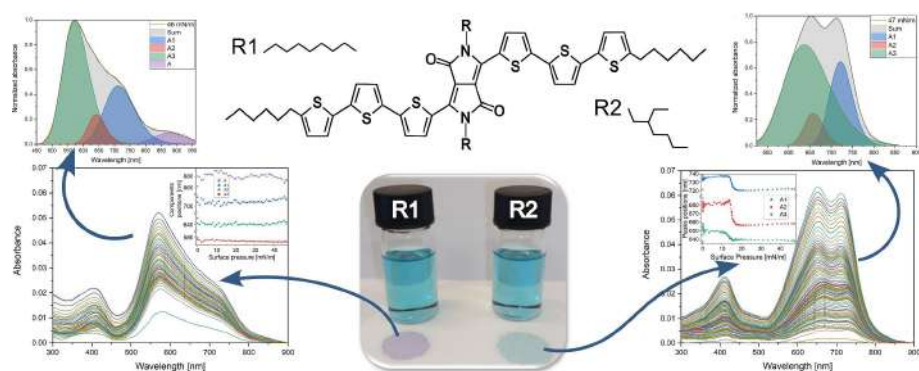


Figure S 5. Hysteresis of isotherms of DPPO (a) and DPPEH (b); the layers were compressed to 8 mN/m (black) and to the value of surface pressure corresponding to CS^{-1}_{MAX} (red line).

Przedruk publikacji [AS4]





Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II – Spectroscopic study

Alicja Stachowiak^{*}, Kamil Kędzierski^{*}, Karol Rytel, Alina Dudkowiak

Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965 Poznan, Poland

ARTICLE INFO

Keywords:

Air-water interface
Time-dependent density functional theory
Diketopyrrolopyrrole
Langmuir-Schaefer layer
Spectroscopy

ABSTRACT

The study concerns the impact of a difference in geometry of the side alkyl chains of oligothiophene derivatives of diketopyrrolopyrrole (DPP) on their spectroscopic properties and aggregation in solutions, in Langmuir layers, and thin films. Using a combination of theoretical and experimental approaches, this study aims to explain the aggregating behaviour of thiophene-substituted DPP derivatives. Various methods were used to characterise the dyes, including absorption spectroscopy also with polarized light, fluorescence spectroscopy, Langmuir techniques, and time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations. The presented results emphasise a significant impact of side alkyl chains on DPP's molecular behaviour, notably evident in thin-layer structures. Interestingly, the deconvolution of the absorption spectra revealed three bands in the red region. Insightful analysis of temperature-dependent absorption, excitation, and emission fluorescence spectra indicates the co-existence of monomer, dimer, and a higher aggregate forms, most likely a tetrameric structures. Moreover, such a complexity of molecular organisation of dyes appears already in the solution. Differences in spectral properties of the dyes studied are robustly visible in changes in the spectra of the air–water interface, where the dye with the branched side group changes the mutual orientation in dimeric structures, leading to the formation of H-type aggregates, which was observed as an almost 20-nm spectral blue shift during Langmuir layer compression. The results presented highlight the need for care in interpretation of the intensity ratio of DPP spectra and spectral shift as the sole determinants of the aggregation state.

1. Introduction

Diketopyrrolopyrroles (DPPs) are an outstanding group of organic dyes that generate unceasing interest as materials used in photovoltaics, organic field transistors, chemical sensors, and photodynamic therapy [1–12]. The diversity of DPP applications stems from, on the one hand, by the π -conjugated structure of the DPP core (1,4-diketopyrrolo [3,4-c] pyrrole) and, on the other hand, from numerous possibilities of substitution of its core. Moreover, it has been shown that the properties of DPPs can change dramatically as a result of molecular aggregation, leading to the occurrence of phenomena such as aggregation-induced emission or two-photon absorption [13,14]. Molecular aggregation has been proved to have a positive impact on optoelectronic devices [15–17]. Although the effect of DPP aggregation on its properties has been widely discussed, the phenomenon of DPPs' aggregation is not fully understood. Aside from the classical Kasha theory of molecular aggregates, an attempt has been made to explain spectroscopic properties of DPPs in terms of molecular and crystal polymorphism, Davydov

splitting and proposed by Hestand and Spano approach, expanding the Kasha theory and taking into account long-range Coulomb coupling with short-range interactions such as vibronic coupling and intermolecular charge transfer [18–24]. In this study, we analyse in detail the spectroscopic properties in solution, Langmuir layers, and thin films of two DPP derivatives that contain side alkyl chains of different spatial structures. The deconvolution applied to all the spectra helped to understand and explain the significance of the influence of the straight and branched alkyl side chains on DPP spectroscopic properties.

2. Materials and methods

The two dyes studied are isomers described by the same formula ($C_{58}H_{72}N_2O_2S_6$) and have a similar spatial molecular structure containing central dilactam (DPP core), six thiophenes, and the same alkyl terminal group (C_6H_{13}). They differ in the geometry of the side alkyl group (C_8H_{17}), which is a straight or branched chain in DPPO or DPPEH, respectively. The dyes were purchased from Merck. Their molecular

^{*} Corresponding authors.

E-mail addresses: alicja.stachowiak@put.poznan.pl (A. Stachowiak), kamil.kedzierski@put.poznan.pl (K. Kędzierski).

<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125422>

Received 23 January 2024; Received in revised form 5 April 2024; Accepted 30 June 2024

Available online 4 July 2024

0167-7322/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

structures are presented in Fig. 1.

Time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations were performed to simulate the absorption spectra. TD-DFT calculations were performed in the Gaussian 09 programme [25] using two hybrid functionals B3LYP [26–28] and CAM-B3LYP [29]. In the calculation, the basis set 6-311 G was applied. To assess the accuracy of the calculation results, we have determined the molecular vibrational frequencies for each optimised geometry. Based on the results of the TD-DFT calculation, the absorption spectra were plotted using the GaussSum programme [30] with Full Width at Half Maximum (FWHM) equal to 0.35 eV (2800 cm⁻¹) for all transitions, which corresponds to the FWHM of the main absorption band in the experimental spectra.

Spectroscopic studies were conducted on dyes dissolved in spectroscopically pure chloroform (CHCl₃) in concentrations ranging from 3.125×10^{-6} M to 1×10^{-4} M. The effect of solvents on the spectroscopic properties was also studied using spectroscopically pure toluene (C₆H₅CH₃) and dichloromethane (CH₂Cl₂). The solvents were purchased from Merck (CHCl₃) and POCH Poland (CH₂Cl₂ and C₆H₅CH₃).

Langmuir in situ studies were performed with the KSV 2000 mini-trough (KSV Instruments Ltd.) with a trough area of 2325 mm² (310 mm × 75 mm). Ultrapure water (electric resistivity 18.2 MΩ·cm at 25 °C) obtained with a Mili-Q water purification system (Millipore Corp.) was used as a subphase. Surface pressure (Π) was measured with the Wilhelmy platinum plate placed perpendicular to the barriers. Dyes dissolved in CHCl₃ at concentrations of 5×10^{-5} M were spread on the air–water interface and compression started after 15 min. Langmuir layers were compressed with a barrier speed of 5 mm/minute. The Langmuir-Schaefer (LS) technique was used to transfer layers onto the quartz substrate. The substrate emerged from the water perpendicularly at a speed of 1 mm/minute. The quartz substrates were previously cleaned using the RCA-1 procedure.

UV–vis absorption spectra of dyes and thin films on a quartz substrate were recorded with Carry 4000 (Varian) at room temperature. Spectroscopic studies of the LS thin film under polarised light were performed with a polariser placed in front of the sample and a depolariser placed behind the sample. The absorption of Langmuir layers in situ during compression was measured using a SL5 deuterium halogen lamp (StellarNet) and a QE65000 spectrometer (OceanOptics) at 20 °C. Fluorescence studies were performed with a Hitachi F-4500 spectrofluorometer. Absorption spectra were deconvoluted with the Fityk software [31] using the Gaussian function. The number of functions used was determined based on the calculation of the second derivative (Figures S1–4) of the spectra and varied between 3 and 4 for the absorption and the excitation spectra, and fluorescence spectra were fitted with two Gaussian functions. All spectra were normalised before deconvolution, additionally for each experiment, integral intensities of every component were normalized to the value of the first result in the experiment to emphasise trends of changes. The spectroscopic measurements as a function of temperature were recorded with the use of Hanon instruments, a water-filled automatic thermostat, and a custom-made cuvette holder.

3. Results and discussion

The optimised geometry and visualisation of the LUMO and HOMO orbitals are presented in Fig. 2. It can be observed that, for both dyes, molecular orbitals show the same distribution. HOMOs and LUMOs are localised over the DPP core and thiophene groups. Alkyl chains (side and terminal) do not participate in the excitation of the molecule. Similarities are also visible in the energy values of HOMO, LUMO, and the energy gap is presented in Table 1. Based on the differences in energies of the frontier orbitals calculated separately for the donor and acceptor parts of the molecules (ΔH and ΔL), it can be concluded that DPPO and DPPEH are I-type chromophores [32].

Time-dependent calculations were used to simulate the absorption spectra depicted in Fig. 3. The B3LYP functional is known for its tendency to incorrectly predict excitations. In response, CAM-B3LYP was developed to rectify this issue. CAM-B3LYP employs a B3LYP functional in conjunction with a long-range correction proposed by Tsuneda et al. [29], effectively addressing electron self-interaction within charge densities. The simulation data are displayed along with the experimental spectra for a comprehensive comparison. The two dyes studied showed similar results in terms of simulated absorption spectra. The most substantial differences were related to the use of different functionals; the maximum absorption calculated with B3LYP had a lower energy than that determined experimentally, while that calculated with CAM-B3LYP exhibited a higher energy. The experimental absorption spectra for both dyes bear remarkable similarities, comprising two principal bands: one peaking around 400 nm (blue region) and another one with a maximum around 600 nm (red region).

The band located at around 400 nm is associated with the absorption of light mainly by thiophene groups (see Table S1 and Figures S5,7). According to simulations, this band is made up of multiple components. As predicted, the CAM-B3LYP basis set more accurately represents this range compared to the B3LYP one. The band in the red region is related to absorption primarily by the DPP core in the HOMO–LUMO transition (see Fig. 2 and Table S1). The calculation results suggest that a single component should be observed in this range, however, it contradicts the experimental results (Fig. 3 black lines). In literature [23], it was hypothesized that the red band of DPP dyes consisted of two components. However, the asymmetry observed in the red bands of the DPP suggests a more complex composition, with more than two components contributing to the red region of the spectrum. It is worth recalling that the time-dependent DFT calculations were performed for isolated molecules; therefore, the more complex structure of the experimental red band may originate from DPP aggregation or intermolecular interactions.

The absorbance of the dyes investigated in solutions increases linearly with their increasing concentration. In the concentration range studied, the Lambert-Beer law is fulfilled (see inserts in Fig. 4) and the change in absorbance at the main maximum as a function of concentration is linear. The values of molar extinction coefficient (ε_{max}) calculated for the maximum peak at 650 nm and 648 nm are $(9.1 \pm 0.1) \times 10^5$ [(M·cm)⁻¹] and $(8.83 \pm 0.06) \times 10^5$ [(M·cm)⁻¹], for DPPO and DPPEH, respectively. The blue and red bands present in the absorption spectra can be separated and analysed individually, as literature data

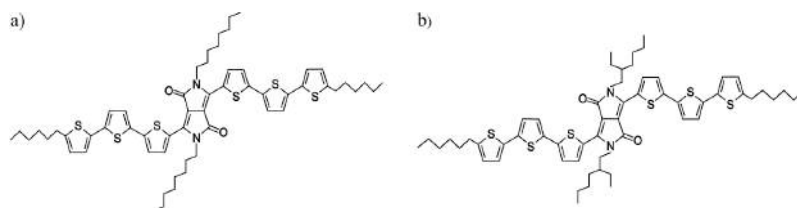


Fig. 1. Molecular structure of DPPO (a) and DPPEH (b).

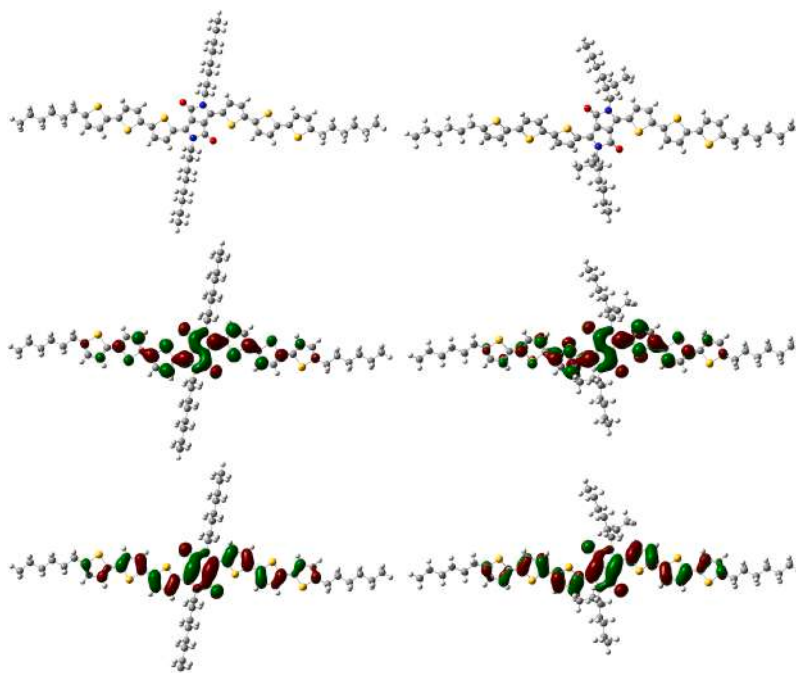


Fig. 2. Optimized geometry (top row) with visualizations of LUMO (middle row) and HOMO (bottom row) orbitals of DPPO and DPPEH, based on DFT calculations (B3LYP/6-311G).

Table 1

Energy of HOMO, LUMO, energy gap (Δ), difference between HOMO (ΔH) and LUMO (ΔL) of the donor and acceptor parts of the molecules.

	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ [eV]	ΔH [eV]	ΔL [eV]
DPPO	-4.97	-3.03	1.94	0.394	0.483
DPPEH	-5.05	-3.01	2.04	0.376	0.477

and the TD-DFT studies show that the bands in the red region are a result of transitions occurring in the DPP core, while the bands in the blue region are connected with $\pi-\pi^*$ transitions in the thiophene groups [2,33,34]. For both dyes, no noticeable changes were observed in the red absorption band for the investigated dye concentration range, and the ratio of the two visible maxima was also constant (see Figure S8). This suggests that changing concentration does not affect the energy of transitions associated with the DPP core. In the blue region of the absorption band, no changes in the shape of spectral curve for both dyes were noted, but a small decrease in the absorbance of DPPO was

detected. This subtle change might indicate some reorientation of the DPPO thiophene groups (see Fig. 4 and Figure S8).

Both DPPO and DPPEH have the main red absorption band of similar shape, featuring two visibly separated peaks and some asymmetry, especially on the higher-energy side of the band for DPPO. However, the spectrum of DPPO dissolved in chloroform is intriguing, as a distinct additional shoulder is noticeable on the right side of the band. This shoulder disappears when the solvent changes to toluene or dichloromethane (see Figure S9), strongly suggesting that its appearance is a result of the solvation effect. Moreover, the spectra of both DPPO and DPPEH dissolved in toluene show a clearer separation of the maxima in the red absorption band.

For a deeper understanding of the origin of the band, the spectral properties of the dyes as a function of temperature in the range of 5–60 °C were investigated and the resulting normalized absorption spectra are shown in Fig. 5 (spectra before normalization are shown in Figure S10). Spectroscopic measurements as a function of temperature are performed to get information on structural, conformational and aggregational changes in molecules [35–38]. When examining the dyes,

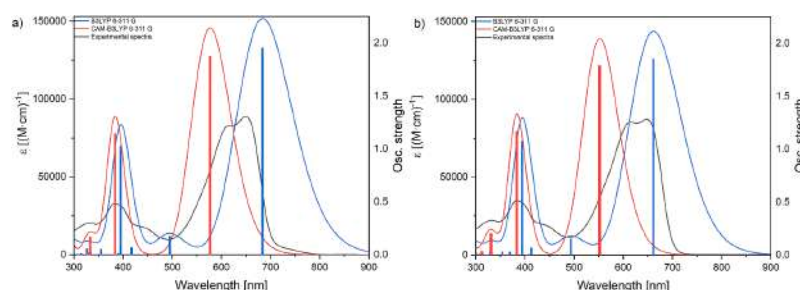


Fig. 3. Simulated absorption spectra of DPPO (a) and DPPEH (b), based on TD-DFT calculations (B3LYP/6-311G and CAMB3LYP/6-311G) compared to experimental spectra in dichloromethane.

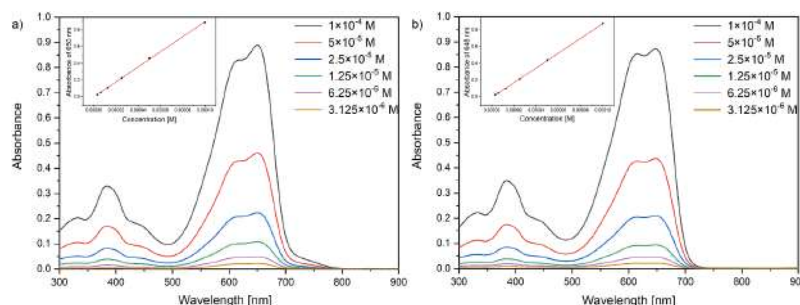


Fig. 4. Absorption of DPPO (a) and DPPEH (b) at different concentrations in chloroform.

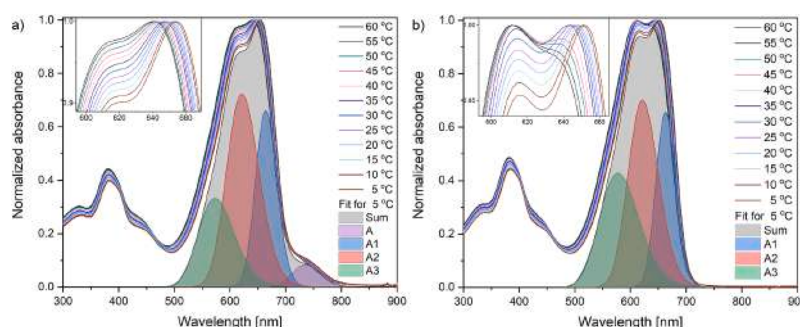


Fig. 5. Normalized absorption of DPPO (a) and DPPEH (b) in CHCl_3 solution at different temperatures. Deconvolution on four Gaussian curves is presented for spectra recorded at 5 °C.

a hypsochromic shift was observed in the absorbance maximum of the red band with increasing temperature, noting a shift of 14 nm (DPPO) and 16 nm (DPPEH) throughout the entire tested temperature range. The observed alterations in spectral characteristics were consistent with temperature variations, manifesting notable shifts in peak intensities (see insert in Fig. 5). The ratio of the intensity of the two most intense absorption bands read directly from the spectrum decreases with increasing temperature. Specifically in DPPO, the ratio changes from 1.05 to 0.98, and in DPPEH from 1.11 to 1.03 with a temperature change from 5 °C to 60 °C. At the same time, only minor changes within the blue absorption bands were identified. An example of spectra deconvolution on Gaussian components named A (visible only in the DPPO spectra in chloroform), A1, A2 and A3 is presented in Fig. 5. It turned out that the shift of the red absorption band (Figure S11) is attributed to a displacement between 4 and 8 nm of the band components and

alterations in their integral intensities (Figure S12). The integral intensity of the Gaussian components at the long wavelength red band of absorption shows interesting dependence with temperature changes when normalized to the value of integral intensity area at 5 °C (Fig. 6). For DPPO the area of A1 component decreases gradually, whereas the contribution of A2 and A3 components increases and A fluctuates around a constant value with increasing temperature. The fluctuation of A component could be a result of a very low intensity of the band (see Figure S12). The minimal contribution of A component to the spectra and its variable integral intensity confirms that this component is related to the solvation effect observed in chloroform only and does not influence the overall interpretation of the spectral data. It should be noted that the increase in integral intensity of A2 component is much lower than that of A3 component (Fig. 6a). For DPPEH, the contribution of A3 component gradually increases at the expense of decreasing

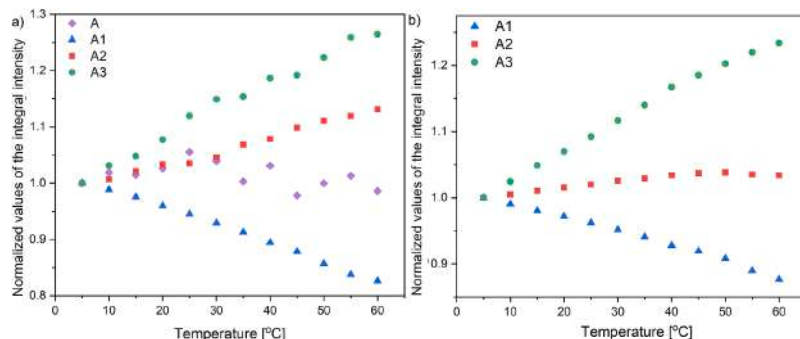


Fig. 6. Integral intensity normalized to value at 5 °C for each Gaussian components of the normalized red absorption band for DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures in chloroform. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

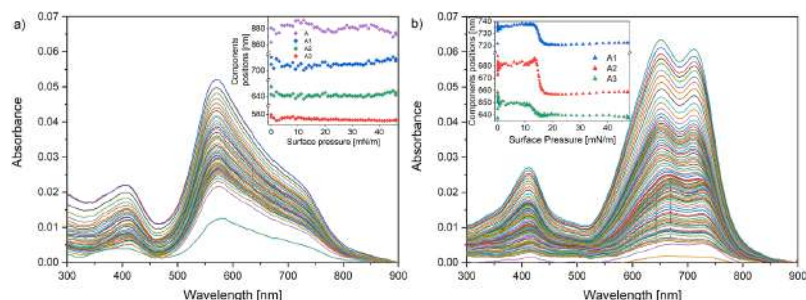


Fig. 7. Integral intensity of the Gaussian components of the red absorption band for DPPO (a) and DPPEH (b) at different surface pressure. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

contribution of A1 component, whereas the integral intensity of A2 component remains unchanged in the temperature range studied. Over this temperature range, the DPPO absorption spectra are predominantly characterised by the impact of A2 component, whereas in DPPEH below 35 °C, A3 component assumes a predominant role (see Figure S12).

A detailed study of the dyes at the air–water interface revealed significant differences between DPPO and DPPEH in the way of forming Langmuir layers [39]. While DPPO isotherms grow monotonically, in the case of DPPEH there is a visible inflection at around 8 mN/m. In our previous work, it was postulated that the inflection was a result of a rotation of molecules relative to each other in the aggregated structures.

When comparing the absorption spectra of dyes in solution and at the air–water interface, for DPPO (Fig. 5a and Fig. 8a), the well-resolved double maxima of the red band disappear, and the pronounced maximum of absorption (at 572 nm) appears in the short wavelength region of this band. On the other hand, the absorption spectra of the DPPEH Langmuir layer (Fig. 8b) have a shape similar to the absorption spectra of this dye in chloroform (Fig. 5b), although the spectra are broader and bathochromically shifted compared to those in chloroform. As before, to study the changes in spectroscopic properties during compression, all of the spectra presented in Fig. 8 were deconvoluted with the use of Gaussian shapes (Figure S13).

The deconvolution revealed that the spectra of both dyes measured at the air–water interface are dominated by A3 component (Fig. 7). However, changes in integral intensities of particular spectra components differ between DPPO and DPPEH. Changes in surface pressure

during DPPO layer compression did not significantly influence A3 component (Figure S14). The character of integral intensity changes is similar to that in the changes in compression modulus [39]. Integral intensities of A and A1 components reach their minimum values for the maximum value of compression modulus (17 mN/m) and at collapse point (45 mN/m). At the same points, A2 component reaches its minimum values. During compression of the DPPEH layer, the changes in integral intensities of the components (Fig. 7b) are well correlated with the course in the compression isotherms. In the DPPEH isotherm an inflection point at 8 mN/m was observed [39], at the same surface pressure significant changes in both position and the integral intensities of spectral components were started (insert in Fig. 8b and Fig. 7b). At 8 mN/m, a rapid increase in A1 and A3 integral intensities, accompanied by some decrease in A2 component begin. After reaching 14 mN/m, this trend is reversed. Upon crossing 17 mN/m, a plateau is observed in A1, A2, and A3 integral intensities as functions of compression. Significant differences between the two dyes are also visible in the trends of changes of component positions as a function of surface pressure (insert in Fig. 8). The positions of components in the DPPO spectra do not change significantly at different pressures (insert in Fig. 8a), A1 shifts less than 2 nm (after a blue shift of 5 nm caused by solvent evaporation), changes in the centre of A2 component do not show any trend and its position fluctuates (± 7 nm) around the beginning position of 688 nm, while the position of A3 component is red shifted due to solvent evaporation and a visible local minimum of wavelength at surface pressure of 22 mN/m. Meanwhile, the positions of the components of DPPEH spectra show

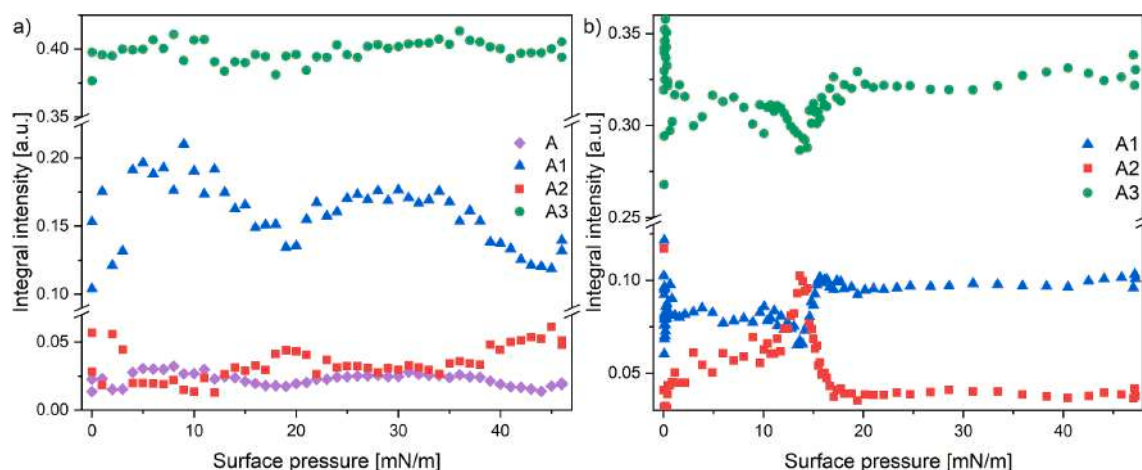


Fig. 8. In situ absorption spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) during compression of Langmuir layers. Insert presents the change in positions of the red band absorption components as a function of surface pressure (SP). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

significant changes during compression (in Fig. 8b). A1 and A2 components of the DPPEH spectra change positions according to the same scheme as the integral intensity: after the initial chaotic fluctuations below 1 mN/m, the change in surface pressure from 1 mN/m to 14 mN/m results in the red shift 3 nm (A1) and 7 nm (A2), between 14 mN/m and 17 mN/m a spectacular blue shift of 17 nm (A1) and 22 nm (A2) takes place, further compression leads to a 2 nm red shift for both components at the end of compression. Although the changes in A3 component position appear similar to those in A1 and A2 components, in the first stage, which finishes at around 10 mN/m, the position is constant, and the blue shifts of 10 nm happen between 10 mN/m and 16 mN/m surface pressure and above this value they remain unchanged.

The Langmuir layers of the investigated dyes were transferred to quartz substrates using the LS technique at a surface pressure of 16 mN/m and 28 mN/m, for DPPO and DPPEH, respectively. To compare the influence of methods and forces that affect layer organisation and aggregation, the dyes were also deposited on solid substrates using the drop casting (DC) method. Fig. 9 shows that the absorption spectra of the LS layers correspond to those at the water–air interface, while the spectra of the DC films exhibit a more complex nature.

The DPPO absorption spectra of the LS layer were deconvoluted into three layers and the DC layers into four components (Figure S15a and c). In the case of DC layers, compared to LS layer spectra, A1 and A2 components were shifted towards longer wavelengths (A2 and A1 – 15 nm), while A3 components representing the highest energy transition, were shifted toward shorter wavelengths by 9 nm. For DPPO LS and DC films, the integral intensity contributions of individual components to the absorption spectra change significantly. The dominant component in both spectra is A3, and a comparison of the LS and DC layers shows a noticeable increase in the contribution of A2 component at the expense of A1.

The DPPEH absorption spectra of the layers can be fitted with three Gaussian curves (Figures S15b and d). The spectrum of the DC layer is visibly broader than that of the LS layer, which is also evident in the positions of the components. When comparing the LS layer spectrum with the DC one, a shift of 9 nm towards longer wavelengths is observed for A1 and A2 components, while A3 component is shifted in the opposite direction by more than 18 nm. Distinct differences are also observed in the integral intensity contributions of individual components in the absorption spectra of the layers. For the LS film spectrum, the dominant component is A3, while for DC one A1 component dominates.

In order to experimentally determine the direction of the transition dipole moment, the absorption of LS layers was studied in polarized light (Figure S16). The polarisation of light did not influence the shape of the absorption spectra (Figure S17). The highest absorption values were observed for the samples perpendicular to the light path (0°), which implies that the vector of transition dipole moment is in the plane of the sample. The absorption of the DPPEH sample in the horizontally oriented holder is visibly higher compared to that of the vertically oriented

sample, whereas the alignment of the DPPO sample did not influence the value of absorption. The slight anisotropy of the absorption properties is a result of the movement of the barrier during compression of the layer, resulting in the forced orientation of molecules in the layer.

4. Discussion

In recent literature, the presence of vibrational coupling, excitonic coupling, or simultaneous occurrence of both effects has been widely studied to explain the absorption and aggregation process [40–42]. According to the theoretical approach proposed by Hestand and Spano, aggregation tendencies can be inferred by examining the ratio of intensities between the first and second maxima in the UV–Vis spectrum (A_{S1}/A_{S2}) [24]. The absorption spectra of the dyes studied exhibited distinct characteristics either in support of or against the vibrational coupling hypothesis. Evidence for vibrational coupling includes the observation of double maxima in the absorption spectra in solutions, i.e. the varying ratios of their intensities depending on different solvent polarities (see Figure S9). Furthermore, various experimental and theoretical studies concluded that the characteristic “split” of maximum absorption is a result of vibronic coupling in similar structural derivatives of diketopyrrolopyrroles [23]. On the contrary, the spectral deconvolution revealed that the red-region dual maximum of the absorption band consisted of three absorption transitions. This fact also stands against the classical Kasha theory, according to which the spectrum of monomers should be formed by one component whose position and full width at half-maximum would change as a result of aggregation. Notably, discrepancies are evident between the maxima of the bands and the contributions of individual components derived from Gaussian deconvolution. In the case of vibronic coupling, these bands are supposed to be evenly separated (or tight up) on the energy scale; in reality, each following band is placed further in energy (Table S2). The alterations observed in the intensity ratio of the two maxima in solvents of different polarity deviate notably from the expected trend correlated with polarity changes (Table S2 and Figure S9), implying different underlying mechanisms governing their behaviour. Considerable dissimilarities are evident between the absorption and excitation spectra, compare Fig. 5 and Figure S18. These distinctions suggest intricate differences between the two phenomena under consideration. In the fluorescence spectrum (Figure S18), there are two distinct bands, in contrast to the expected three according to the absorption and excitation spectrum, adding complexity to understanding the mechanisms underlying this process.

Analysis of the integral intensities of the absorption, emission and fluorescence spectra of the components of DPPO and DPPEH and their changes with increasing temperature showed that the following approaches should be taken into consideration: (i) A1 (E1) component represents the band related to higher aggregated forms; (ii) A2 (E2) component denotes the band assigned to monomers, whereas (iii) A3 (E3) one describes the band corresponding to lower forms of aggregates

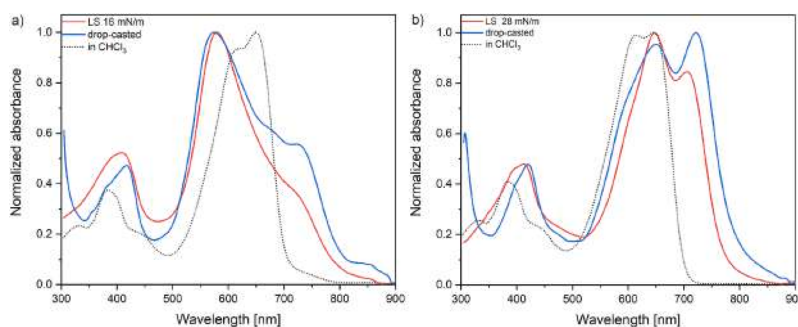


Fig. 9. Absorption of DPPO (a) and DPPEH (b) in chloroform, Langmuir-Schaefer (LS) and drop-casting (DC) layers deposited on quartz substrates.

(H-like dimers).

Furthermore, components A2 and A3 correspond to I1 and I2 ones, respectively, in the fluorescence emission spectrum (Figures S24–25). Additionally, in the excitation spectra (Figures S19–21), components E1 and E3 describe the opposite although mirroring actions. On these assumptions, an increase in temperature causes a decrease in the population of higher aggregated forms, simultaneously augmenting the population of monomers. For DPPEH, the population of the lower aggregated forms remains stable, whereas, in the case of DPPO, it exhibits a modest increase. It can be explained by the decomposition of the higher aggregated forms into lower aggregated forms and/or monomers. Furthermore, with DPPO, a slight rise in the lower aggregated forms population is observed, suggesting that this form might be more stable than its counterpart, DPPEH.

This explanation is uncommon in molecular systems, but the term ‘solution-state aggregate structure’ is well known in copolymers, also those based on a DPP core containing thiophenes [43]. Furthermore, Park et al. [43] have observed that side groups have a significant impact on thiophenes, inducing variations in their torsion. They also reported that the planar structure of the copolymer favoured formation of ‘highly crystalline 2D sheet aggregates’ in solution. Taking into account these findings, the divergence in properties between DPPO and DPPEH could potentially arise from the differential torsional effects induced by dissimilar groups (linear and branched) appended to thiophenes, which could alter the planarity of the molecule, as indicated by DFT simulations for DPPEH [39].

These findings seem to agree with the conclusions from previously published results, that during the formation of a layer on the air–water interface, two predominant forms of aggregates, namely dimers and tetramers, are generated [39]. These structures arise from the stacking of DPP molecules. In particular, these aggregates are classified as H-type ones. The formation of H-type aggregates also occurs when DPP molecules approach each other in such a manner that the planes of their DPP cores are in lateral contact, specifically along the sides of their alkyl side chains. However, it is crucial to consider that even when the alkyl side chains are oriented perpendicularly to the water surface, the distance between the DPP cores becomes significantly larger than in the situation where molecules are stacked upon each other. This increased distance may pose challenges in the formation of such aggregates.

In our previous work [39], through the analysis of the average molecular area, surface potentials, and compressibility modules, we postulated that within the pressure range of 0 to 17 mN/m, two distinct rotational motions occur in the molecular aggregates of DPPEH. The first rotation was suggested to take place at pressures below 1 mN/m, and the second was to start at a surface pressure of approximately 14 mN/m. These rotational motions within the aggregates are a manifestation of a dynamic structural adaptation in response to varying surface pressures. The initial rotation at lower pressures likely leads to a less constrained molecular arrangement, resulting in aggregates occupying a larger surface area. As the surface pressure increases to around 17 mN/m, the aggregates undergo a second rotational transition, characterized by a more compact layer structure. This hypothesis was supported by changes observed in the spectral data near these surface pressures (Fig. 8 and Fig. 7), which seem to confirm the conclusions drawn earlier. In the study of dyes at the air–water interface and within the air–quartz interface, a striking congruence emerges, notably demonstrated by the similarity between the spectra obtained via in situ techniques and those derived from LS layers. Further investigations employing polarised light (Figure S16) to scrutinize these layers confirm the flat orientation of the molecule cores on the substrate, corroborating our earlier theory posited in previous research [39]. This reaffirms the necessity, in the case of Langmuir layers of DPP, to consider the potential anchoring of the core, thus transcending the simplistic model of a rigid molecule. Furthermore, discernible shifts in the band positions observed in the in situ analysis of DPPEH substantiate the conclusions drawn from previous studies [39], elucidating that compression induces alterations in molecular alignment

within these layers. This insight contributes significantly to the nuanced understanding of molecular behaviours at interfaces, emphasising the dynamic nature of molecular organisation under compression and underscoring the importance of accounting for core anchoring effects in the Langmuir layers of these dyes. The elucidation of spectral differences between DPPO and DPPEH within layers suggests a potentially intricate underlying process governing their distinct behaviours. Plausible speculation arises regarding the spectral dissimilarities attributed to the varying distances between cores; notably, in DPPEH, the core distances mirror those in solution, while DPPO presents different or larger inter-core distances, potentially promoting the dominance of disparate effects.

5. Conclusions

The experimental results allowed to conclude that the absorption spectra of DPPO and DPPEH are a result of three forms of dyes: monomer, dimer, and higher aggregation structures (most likely tetramer) co-existence in solution. Moreover, in all systems studied, the dominant type of aggregate is that of H-type. Spectra components originating from the three forms present in solution are still visible while the dye is spread on the air–water interface and compressed during layer formation. An important attribute visible in the in situ spectrum of a material containing a branched alkyl side group is a strong blue shift of all components while passing through the first maximum of compressibility. These observations reinforce previous findings that during the compression of DPPEH molecules at the water–air interface, the molecules in the aggregate undergo a double twist. The first twist is observed at surface pressures below 1 mN/m as a result of the bending of terminal alkyl groups, while the second occurs around between 8 and 14 mN/m and due to applied forces form the H-aggregate. Three components responsible for the three described forms are also visible in the spectra of dyes in form of thin films on a solid substrate. Fluorescence studies revealed that one of the forms visible in the absorption spectrum is non-emissive. The positions of two maxima in the red region absorption band were presented to be not overlap with the positions of deconvoluted components, as they are a result of not two but three bands. This leads to the need to take special caution while analysing absorption spectra of dyes from the diketopyrrolopyrrole family, in which aggregate types are often determined based on the intensity ratio of the two most intense absorption maxima. The results confirm that the thin films of DPPO and DPPEH are indeed polymorphic, but instead of structures made of H- and J-type aggregates as proposed in literature, those films are composed of monomers, dimers, and tetramers.

CRedit authorship contribution statement

Alicja Stachowiak: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Kamil Kędzierski:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Karol Rytel:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **Alina Dudkowiak:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

[AS4] Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II- Spectroscopic study

A. Stachowiak et al.

Journal of Molecular Liquids 409 (2024) 125422

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgments

The authors acknowledge the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Poland (Project No. 0512/SBAD/6213 (A.S.) and 0512/SBAD/2420).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125422>.

References

- [1] S. Qu, H. Tian, Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics, *Chem. Commun.* 48 (2012) 3039–3051, <https://doi.org/10.1039/c2cc17886a>.
- [2] S. Wood, J. Wade, M. Shahid, E. Collado-Fregoso, D.D.C. Bradley, J.R. Durrant, M. Heeney, J.S. Kim, Natures of optical absorption transitions and excitation energy dependent photostability of diketopyrrolopyrrole (DPP)-based photovoltaic copolymers, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 3222–3232, <https://doi.org/10.1039/c5ee01974e>.
- [3] H. He, X. Zheng, S. Liu, M. Zheng, Z. Xie, Y. Wang, M. Yu, X. Shuai, Diketopyrrolopyrrole-based carbon dots for photodynamic therapy, *Nanoscale* 10 (2018) 10991–10998, <https://doi.org/10.1039/c8nr02643b>.
- [4] L. Wang, B. Lai, X. Ran, H. Tang, D. Cao, Recent advances of diketopyrrolopyrrole derivatives in cancer therapy and imaging applications, *Molecules* 28 (2023), <https://doi.org/10.3390/molecules28104097>.
- [5] J. Mei, K.R. Graham, R. Stalder, S.P. Tiwari, H. Cheun, J. Shim, M. Yoshio, C. Nuckolls, B. Kippelen, R.K. Castellano, J.R. Reynolds, Self-assembled amphiphilic diketopyrrolopyrrole-based oligothiophenes for field-effect transistors and solar cells, *Chem. Mater.* 23 (2011) 2285–2288, <https://doi.org/10.1021/cm1036869>.
- [6] P. Heinrichová, J. Pospíšil, S. Strěteský, M. Vala, M. Weiter, P. Toman, D. Rais, J. Pfeleger, M. Vondráček, D. Šimek, L. Fekete, P. Horáková, L. Dokládlová, L. Kubáč, I. Kratochvílová, Diketopyrrolopyrrole-based organic solar cells functionality: the role of orbital energy and crystallinity, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 11447–11463, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01328>.
- [7] W. Shin, T. Yasuda, G. Watanabe, Y.S. Yang, C. Adachi, Self-organizing mesomorphic diketopyrrolopyrrole derivatives for efficient solution-processed organic solar cells, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2549–2556, <https://doi.org/10.1021/cm401244x>.
- [8] B. Yadagiri, K. Narayanaswamy, R. Srinivasa Rao, A. Bagui, R. Datt, V. Gupta, S. P. Singh, D-π-A-π-D Structured diketopyrrolopyrrole-based electron donors for solution-processed organic solar cells, *ACS Omega* 3 (2018) 13365–13373, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01515>.
- [9] M. Stoltz, S.L. Suraru, P. Diemer, T. He, C. Burschka, U. Zschieschang, H. Klauk, F. Würthner, Diketopyrrolopyrrole organic thin-film transistors: impact of alkyl substituents and tolerance of ethylhexyl stereoisomers, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 7415–7422, <https://doi.org/10.1002/adfm.201602994>.
- [10] Q. Liu, S.E. Bottle, P. Sonar, Developments of diketopyrrolopyrrole-dye-based organic semiconductors for a wide range of applications in electronics, *Adv. Mater.* 32 (2020) 1–46, <https://doi.org/10.1002/adma.201903882>.
- [11] Z. Deng, X. Hao, P. Zhang, L. Li, X. Yuan, T. Ai, W. Bao, K. Kou, Donor-acceptor-donor molecules based on diketopyrrolopyrrole benzodipyrrolidone and naphthodipyrrolidone: Organic crystal field-effect transistors, *Dye. Pigment.* 162 (2019) 883–887, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.028>.
- [12] Y. Patil, R. Misra, Rational molecular design towards NIR absorption: efficient diketopyrrolopyrrole derivatives for organic solar cells and photothermal therapy, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 13020–13031, <https://doi.org/10.1039/c9tc03640g>.
- [13] T.G. Hwang, J.Y. Kim, J.W. Namgoong, J.M. Lee, S.B. Yuk, S.H. Kim, J.P. Kim, Aggregation induced emission of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives for highly fluorescent red films, *Photochem. Photobiol. Sci.* 18 (2019) 1064–1074, <https://doi.org/10.1039/c8pp00403j>.
- [14] B. Wang, N. He, B. Li, S. Jiang, Y. Qu, S. Qu, J. Hua, Aggregation-induced emission and large two-photon absorption cross-sections of diketopyrrolopyrrole (DPP) derivatives, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 387–394, <https://doi.org/10.1071/CH11410>.
- [15] M. Li, A.H. Balawi, P.J. Leenaers, L. Ning, G.H.L. Heintges, T. Marszalek, W. Pisula, M.M. Wienk, S.C.J. Meskers, Y. Yi, F. Laquai, R.A.J. Janssen, Impact of polymorphism on the optoelectronic properties of a low-bandgap semiconducting polymer, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–11, <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10519-z>.
- [16] R. Heuvel, F.J.M. Colberts, J. Li, M.M. Wienk, R.A.J. Janssen, The effect of side-chain substitution on the aggregation and photovoltaic performance of diketopyrrolopyrrole-alt-dicarboxylic ester bithiophene polymers, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 20904–20915, <https://doi.org/10.1039/C8TA05238G>.
- [17] D. Qian, B. Liu, S. Wang, S. Himmelberger, M. Linares, M. Vagin, C. Müller, Z. Ma, S. Fabiano, M. Berggren, A. Salleo, O. Inganäs, Y. Zou, F. Zhang, Modulating molecular aggregation by facile heteroatom substitution of diketopyrrolopyrrole based small molecules for efficient organic solar cells, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 24349–24357, <https://doi.org/10.1039/c5ta06501a>.
- [18] A. Punzi, D. Blasi, A. Operamolla, R. Comparelli, G. Palazzo, G.M. Farinola, Peripheral thioester functionalization induces J-aggregation in bithiophene-DPP films and nanoparticles, *RSC Adv.* 11 (2021) 11536–11540, <https://doi.org/10.1039/d1ra01253c>.
- [19] G.K. Dutta, S. Kasthuri, G. Marappan, S.V. Jayaraman, Y. Sivalingham, C. Di Natale, V. Nutalapati, Aggregation behavior in naphthalene-appended diketopyrrolopyrrole derivatives and its gas adsorption impact on surface potential, *J. Mater. Chem. C* 7 (2019) 9954–9965, <https://doi.org/10.1039/c9tc02226k>.
- [20] V.S. Gevaerts, E.M. Herzig, M. Kirkus, K.H. Hendriks, M.M. Wienk, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, R.A.J. Janssen, Influence of the position of the side chain on crystallization and solar cell performance of DPP-based small molecules, *Chem. Mater.* 26 (2014) 916–926, <https://doi.org/10.1021/cm4034484>.
- [21] G. Wiosna-Salyga, M. Gora, M. Zagorska, P. Toman, B. Luszczynska, J. Pfeleger, I. Glowacki, J. Ulanski, J. Mieczkowski, A. Pron, Diketopyrrolopyrroles disubstituted with alkylated thiophenes: Effect of the donor unit size and solubilizing substituents on their redox, photo- And electroluminescence properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 59616–59629, <https://doi.org/10.1039/c5ra06811h>.
- [22] M. Kirkus, L. Wang, D. Beljonne, S.C.J. Meskers, Optical Properties of Oligothiophene Substituted Diketopyrrolopyrrole Derivatives in the Solid Phase: Joint J- and H – Type Aggregation, 116 (2012) 7927–7936. DOI: DOI: [10.1021/jp305097q](https://doi.org/10.1021/jp305097q).
- [23] X. Chang, M. Balooch Qarai, F.C. Spano, Intermolecular charge transfer in h- and j-aggregates of donor-acceptor-donor chromophores: the curious case of bithiophene-DPP, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 18784–18795, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c05910>.
- [24] N.J. Hestand, F.C. Spano, Expanded theory of h- and j-molecular aggregates: the effects of vibronic coupling and intermolecular charge transfer, *Chem. Rev.* 118 (2018) 7069–7163, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00581>.
- [25] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, J. V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Edigi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, K. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision E.01, (2016). <https://gaussian.com/>.
- [26] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* 38 (1988) 3098–3100, <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [27] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785–789, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- [28] P.J. Stephen, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, Ab initio calculation of vibrational absorption, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11623–11627.
- [29] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004) 51–57, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [30] N.M. O'boyle, A.L. Tenderholt, K.M. Langner, cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms, *J. Comput. Chem.* 29 (2008) 839–845, <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.
- [31] M. Wojdyr, Pity: A general-purpose peak fitting program, *J. Appl. Crystallogr.* 43 (2010) 1126–1128, <https://doi.org/10.1107/S0021889810030499>.
- [32] X. Chang, M. Balooch Qarai, F.C. Spano, HJ-aggregates of donor-acceptor-donor oligomers and polymers, *J. Chem. Phys.* 155 (2021) 1–5, <https://doi.org/10.1063/5.0054877>.
- [33] A. Riaño, P. Mayorga Burrezo, M.J. Mancheño, A. Timalina, J. Smith, A. Facchetti, T.J. Marks, J.T. López Navarrete, J.L. Segura, J. Casado, R. Ponce Ortiz, The unusual electronic structure of ambipolar dicyanovinyl-substituted diketopyrrolopyrrole derivatives, *J. Mater. Chem. C* 2 (2014) 6376–6386, <https://doi.org/10.1039/c4tc00714j>.
- [34] R. Wawrzinek, X. Zhou, M. Ullah, E.B. Namdas, S.C. Lo, Aggregates of diketopyrrolopyrrole dimers in solution, *Dye. Pigment.* 136 (2017) 678–685, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.064>.
- [35] Z. Chen, Y. Liu, W. Wagner, V. Stepanenko, X. Ren, S. Ogi, F. Würthner, Near-IR Absorbing J-aggregate of an amphiphilic BF 2 -azadipyrromethene dye by kinetic cooperative self-assembly, *Angew. Chemie* 129 (2017) 5823–5827, <https://doi.org/10.1002/ange.201701788>.
- [36] F. Panzer, M. Sommer, H. Bässler, M. Thelakktat, A. Köhler, Spectroscopic signature of two distinct H-aggregate species in poly(3-hexylthiophene), *Macromolecules* 48 (2015) 1543–1553, <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00129>.
- [37] L. Lu, J. Wu, L. Wei, W. Fang, Temperature dependence of aggregated structure of β-carotene by absorption spectral experiment and simulation spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 169 (2016) 116–121, <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.06.029>.

- [38] M. Dakiky, I. Nemcova, Aggregation of o, o'-dihydroxyazo dyes-1. Concentration temperature, and solvent effect, *Dye. Pigment.* 40 (1999) 141–150, [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(98\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(98)00037-0).
- [39] A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I - Langmuir layer study, *J. Mol. Liq.* 391 (2023), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.123236>.
- [40] S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, J.E.M. Haverkort, J.H. Wolter, Relaxation of photo-excitations in films of oligo- and poly(para-phenylene vinylene) derivatives, *Chem. Phys.* 260 (2000) 415–439, [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00252-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00252-4).
- [41] F.C. Spano, C. Silva, H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65 (2014) 477–500, <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103639>.
- [42] S.C.J. Meskers, R.A.J. Janssen, B.W.H. Saes, M. Lutz, M.M. Wienk, Tuning the optical characteristics of diketopyrrolopyrrole molecules in the solid state by alkyl side chains, *J. Phys. Chem. c* 124 (2020) 25229–25238, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07334>.
- [43] K.S. Park, X. Luo, J.J. Kwok, A. Khasbaatar, J. Mei, Y. Diao, Subtle molecular changes largely modulate chiral helical assemblies of achiral conjugated polymers by tuning solution- state aggregation, (2023). DOI: [10.1021/acscentsci.3c00775](https://doi.org/10.1021/acscentsci.3c00775).

Supplementary Information

Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II - Spectroscopic study

Alicja Stachowiak*, Kamil Kędzierski*, Karol Rytel, Alina Dudkowiak

Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznan University of Technology, 60-965

Poznan, Poland

*alicja.k.stachowiak@doctorate.put.poznan.pl

*kamil.kedzierski@put.poznan.pl

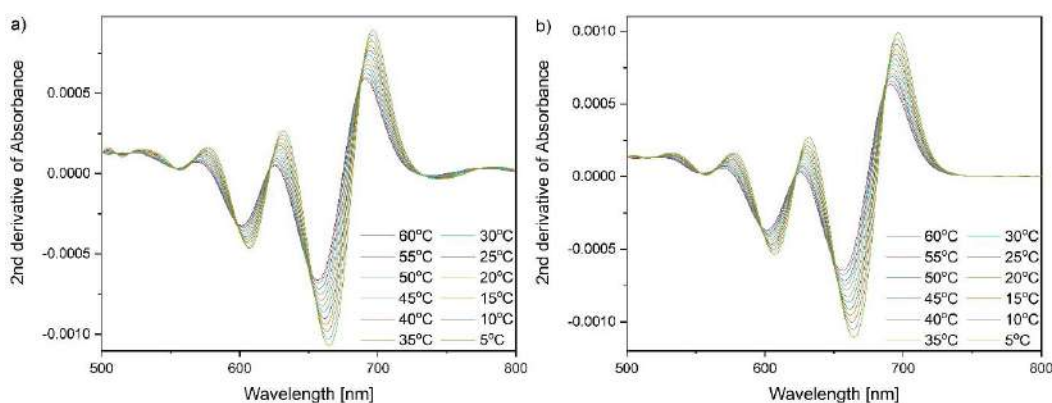


Figure S1. Second derivative of absorption spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

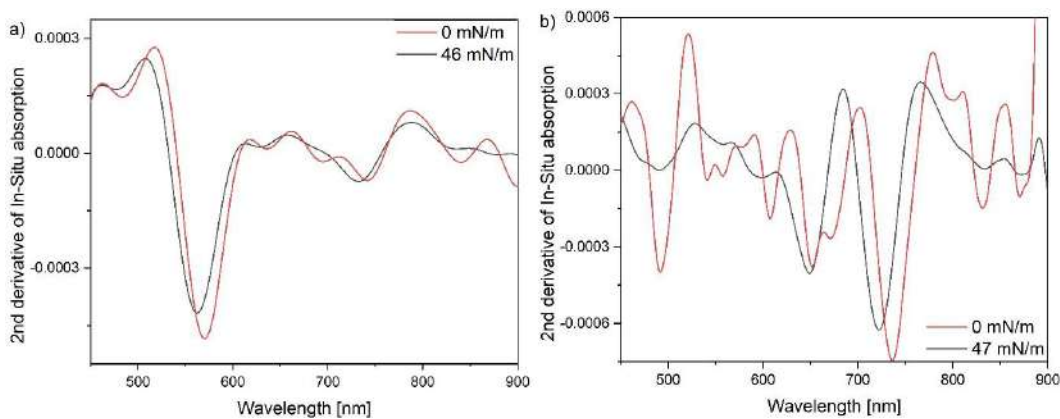


Figure S2. Second derivative of in-situ absorption spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) at the beginning and end of compression.

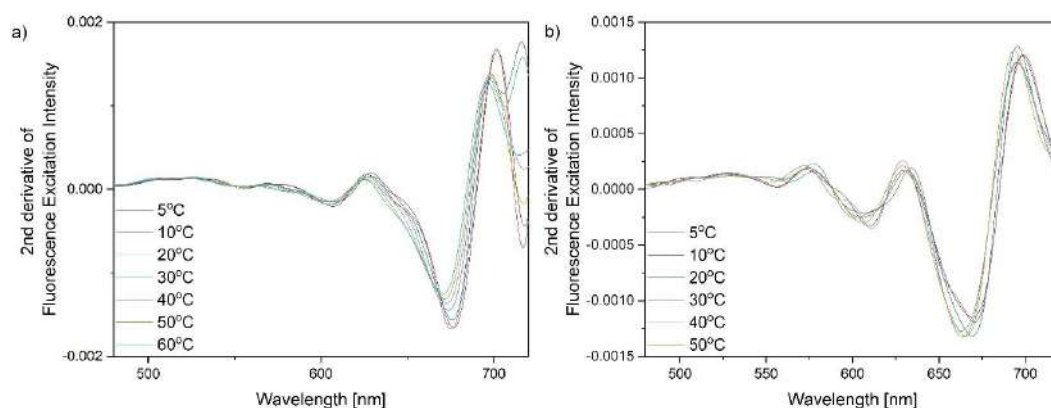


Figure S3. Second derivative of excitation spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

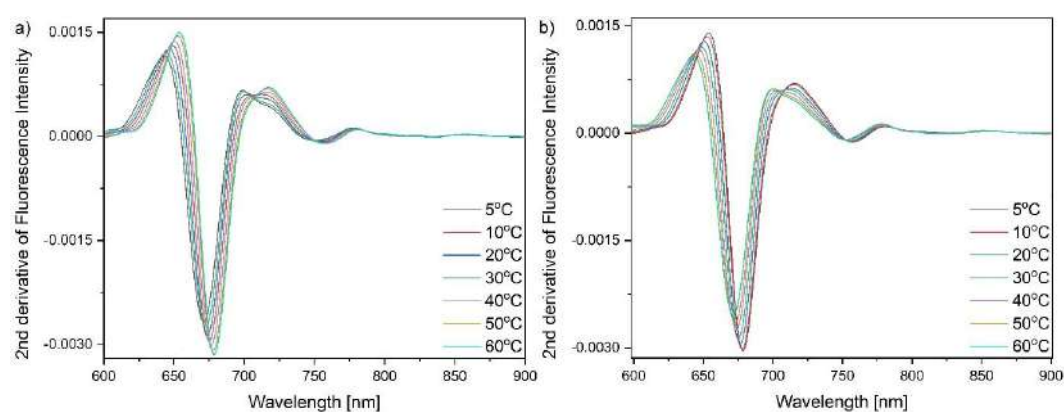


Figure S4. Second derivative of fluorescence spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

Table S1. TD-DFT calculated transitions limited to those with oscillator strength higher than 0.1.

Wavenumber (cm ⁻¹)	Wavelength (nm)	Oscillator strength	Major contributions
DPPO B3LYP 6-311G			
14 626	684	1.9557	HOMO->LUMO (100%)
20 207	495	0.1752	H-2->LUMO (88%), HOMO->L+2 (11%)
25 324	395	1.025	H-1->L+1 (71%), HOMO->L+2 (18%)
DPPO CAM-B3LYP 6-311G			
17 338	577	1.8771	HOMO->LUMO (92%)
26 058	384	1.1458	H-2->LUMO (71%), H-1->L+1 (16%)
30 015	333	0.1688	H-2->LUMO (10%), H-1->L+1 (11%), HOMO->L+2 (55%)
34 713	288	0.1336	H-12->LUMO (11%), H-10->LUMO (12%), H-8->LUMO (20%), H-3->LUMO (33%)
40 113	249	0.1134	H-12->LUMO (15%), H-7->LUMO (12%)
42 388	236	0.1909	H-4->L+1 (46%)
43 859	228	0.1143	H-14->LUMO (12%), H-5->L+1 (35%), H-3->L+2 (17%), H-2->L+2 (11%)
52 818	189	0.1281	H-2->L+4 (13%)
53 792	186	0.1382	H-6->L+1 (16%)
DPPEH B3LYP 6-311G			
15 124	661	1.8524	HOMO->LUMO (100%)
20 268	493	0.1535	H-2->LUMO (89%)
25 383	394	1.0759	H-1->L+1 (75%), HOMO->L+2 (17%)
DPPEH CAM-B3LYP 6-311G			
18 121	552	1.79	HOMO->LUMO (91%)
26 086	383	1.1633	H-2->LUMO (70%), H-1->L+1 (16%)
30 215	331	0.1992	H-2->LUMO (12%), H-1->L+1 (14%), HOMO->L+2 (54%)
42 330	236	0.1319	H-3->L+1 (22%)

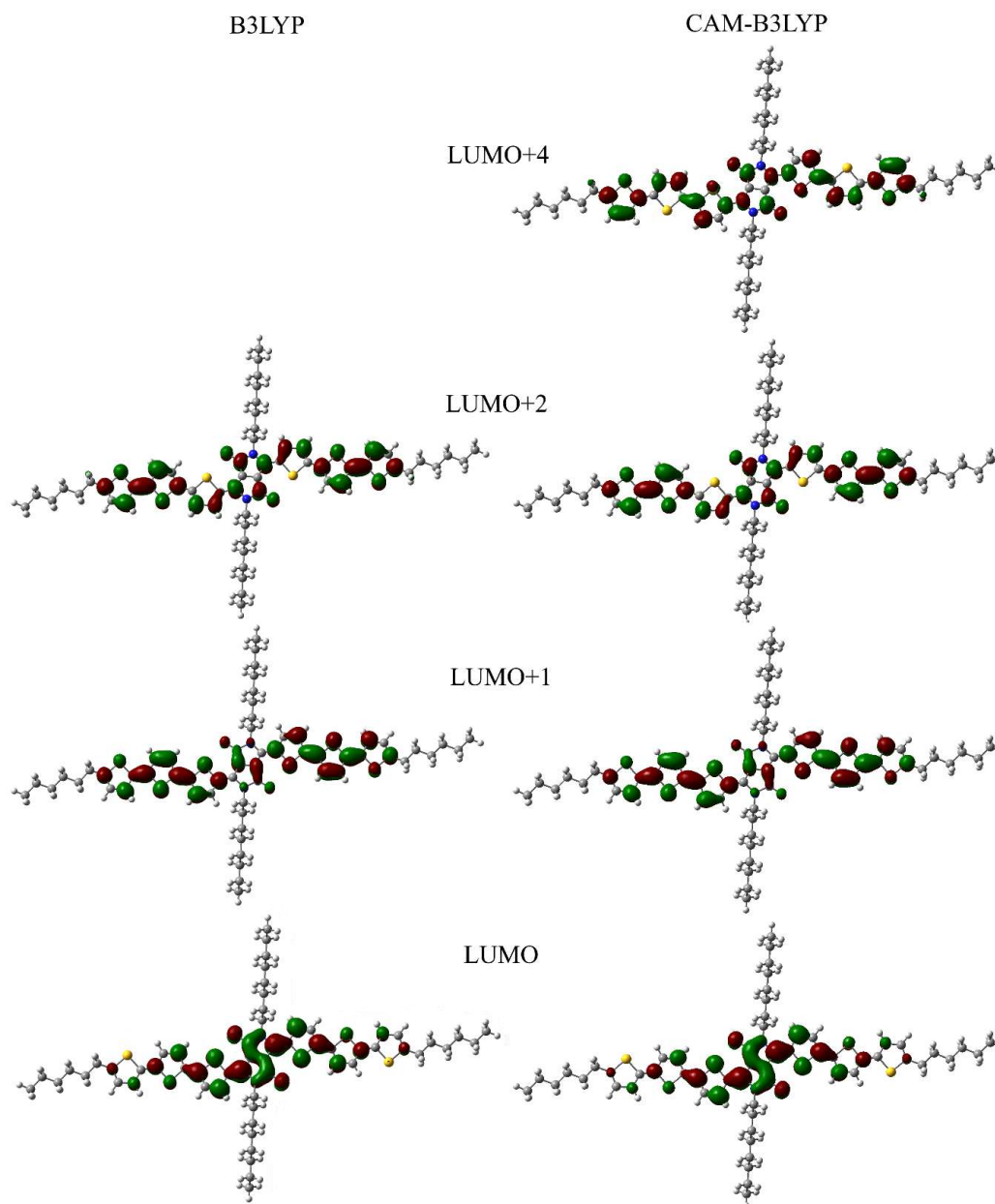


Figure S5. Visualization of molecular orbitals of DPPO calculated with B3LYP and CAM-B3LYP.

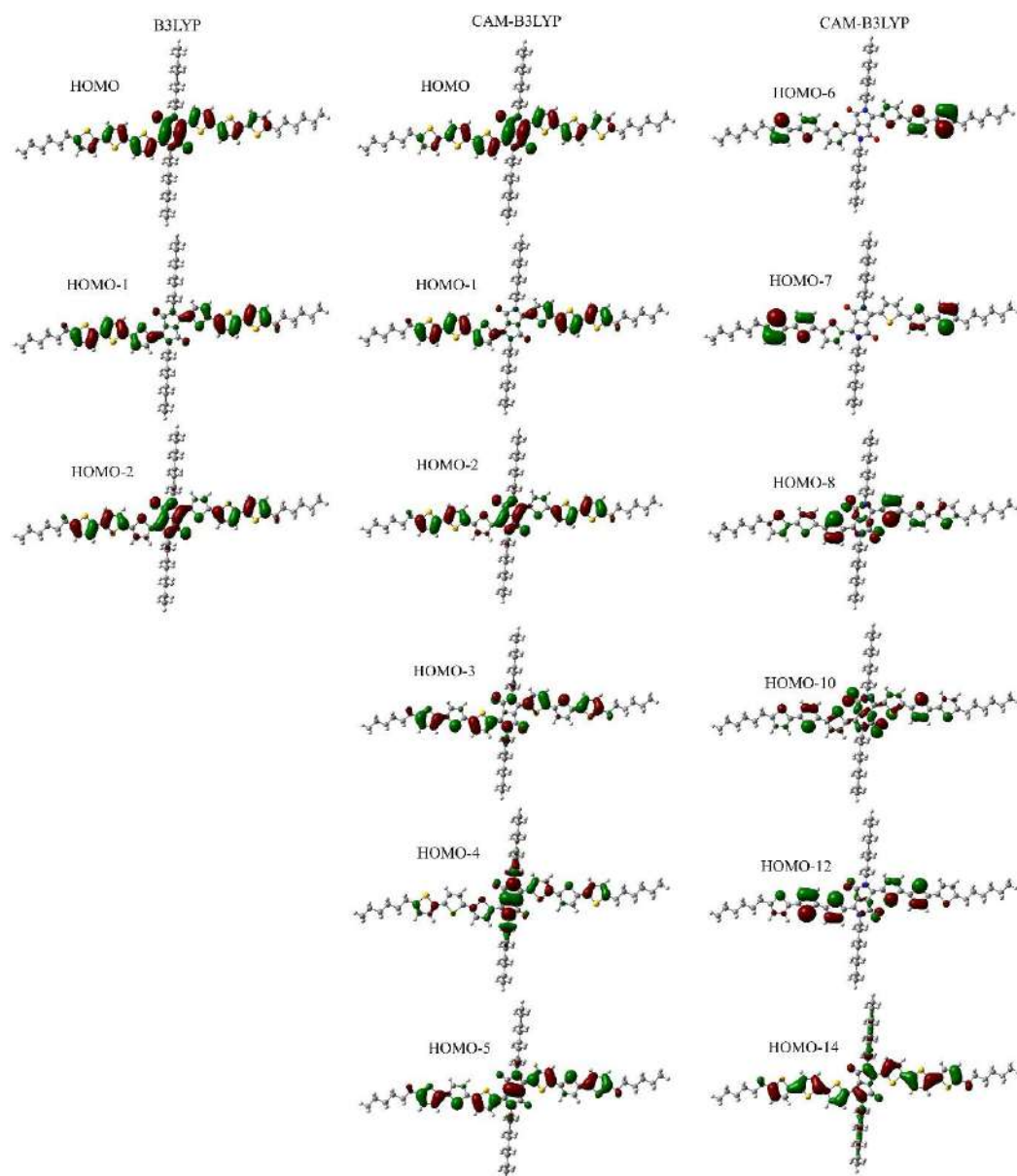


Figure S6. Visualizations molecular orbitals of DPPO calculated with B3LYP and CAM-B3LYP.

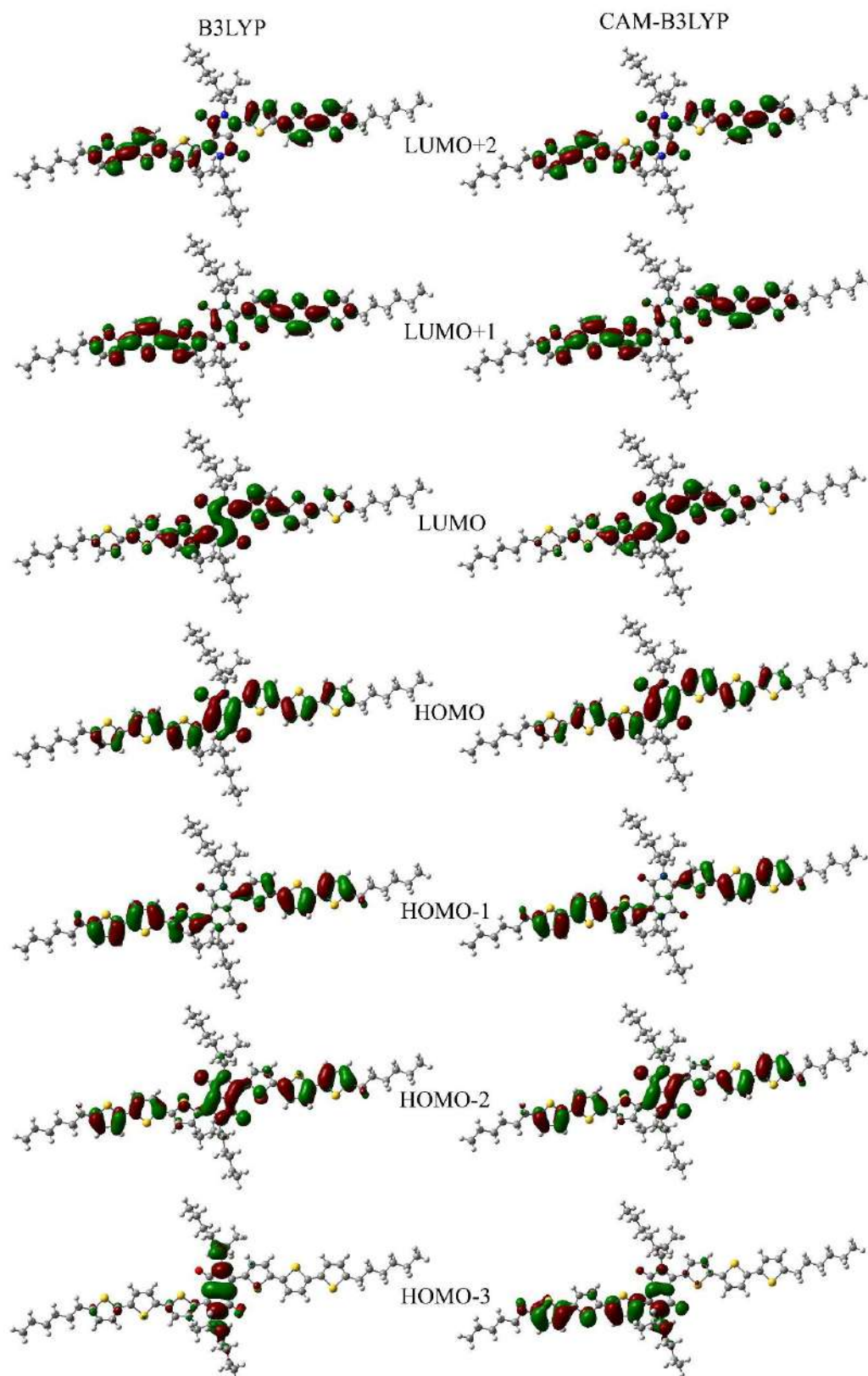


Figure S7. Visualizations of molecular orbitals of DPPEH calculated with B3LYP and CAM-B3LYP.

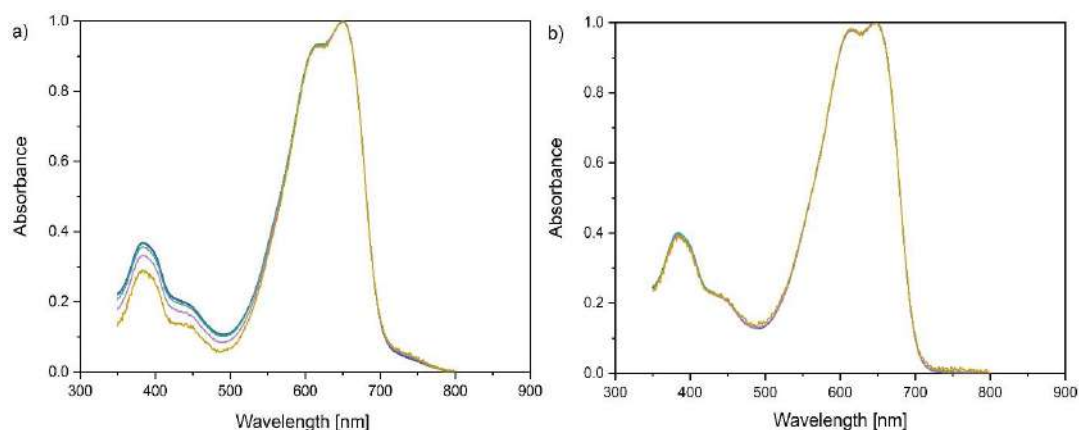


Figure S8. Normalized absorption of DPPO (a) and DPPEH (b) dissolved in chloroform for different dye concentrations.

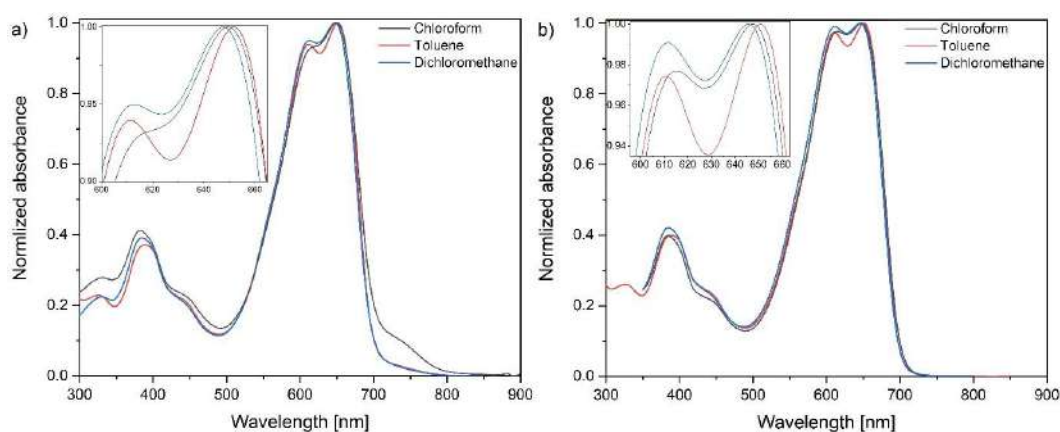


Figure S9. Normalized absorption of DPPO (a) and DPPEH (b) dissolved in different solvents.

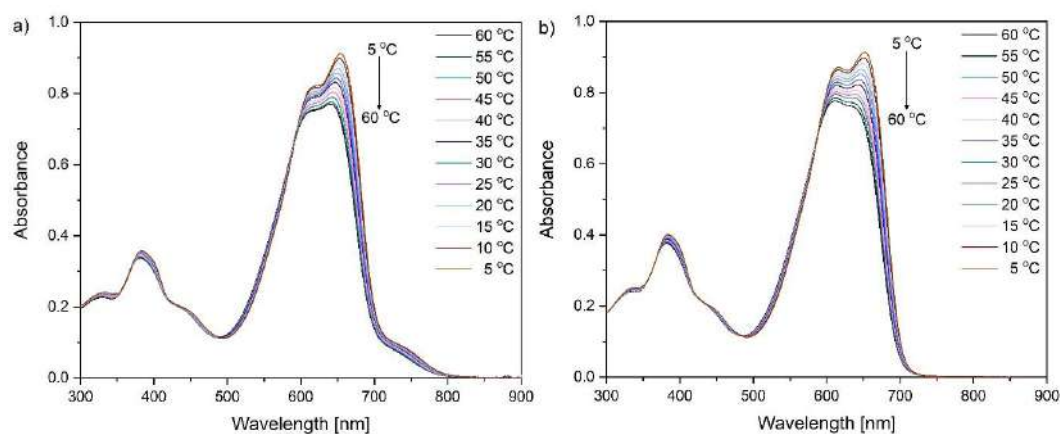


Figure S10. Absorption spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

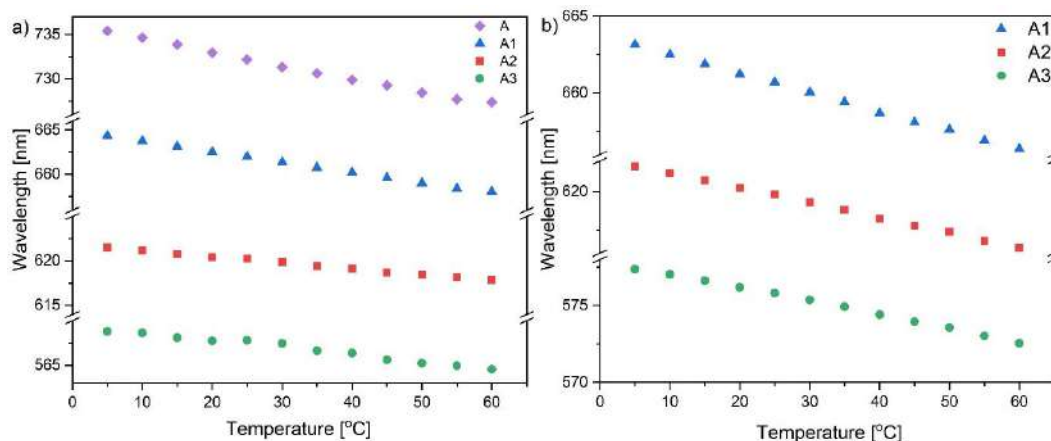


Figure S11. Positions of absorption (Gaussian) components of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

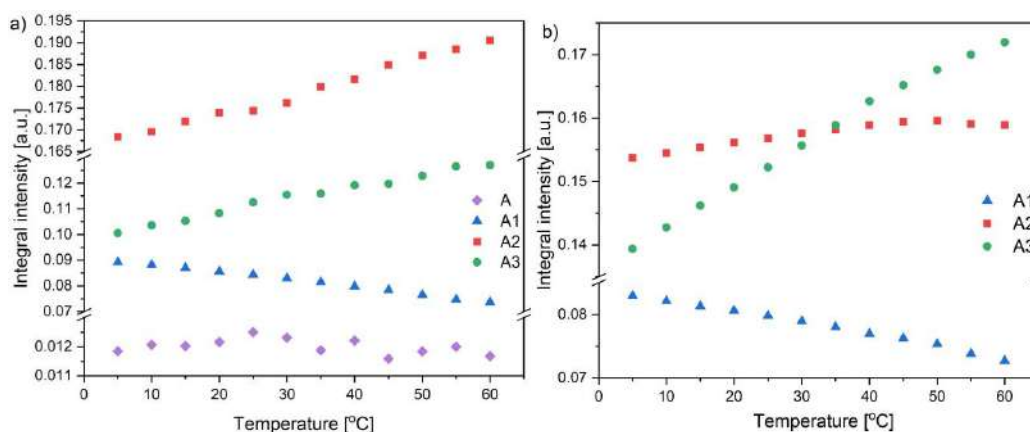


Figure S12. Integral intensity of absorption (Gaussian) components of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

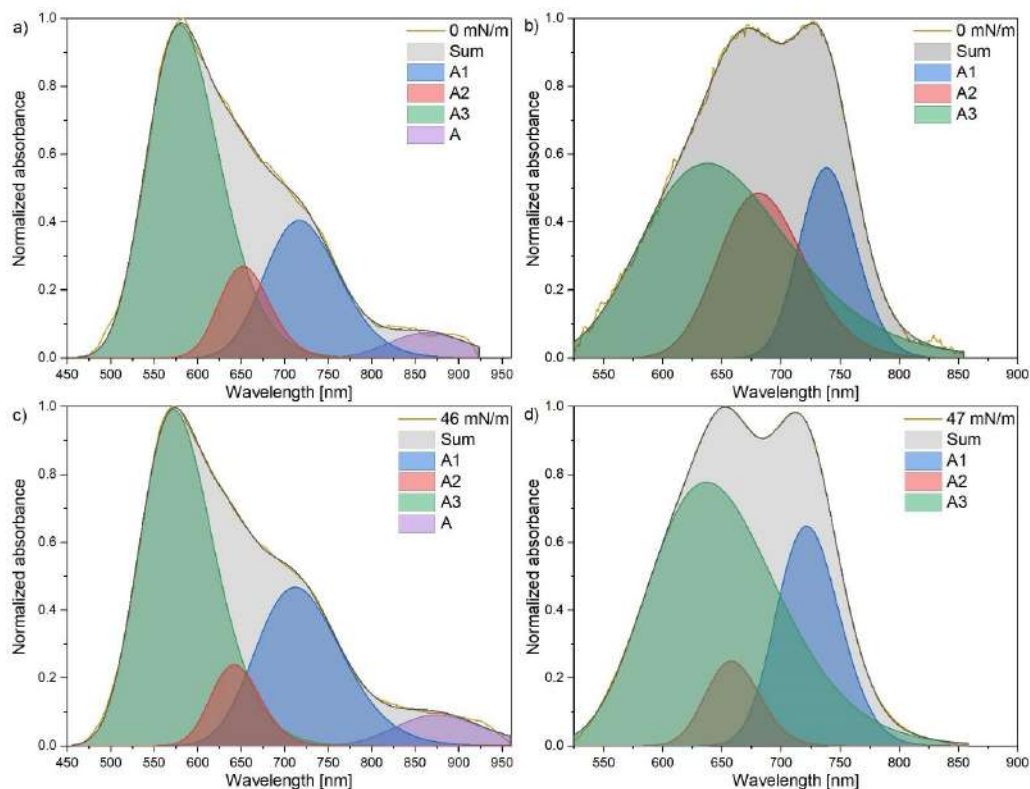


Figure S13. Deconvolution of in-situ absorption spectra at minimum (a, b) and maximum (c, d) compression of DPPO (a, c) and DPPEH (b, d).

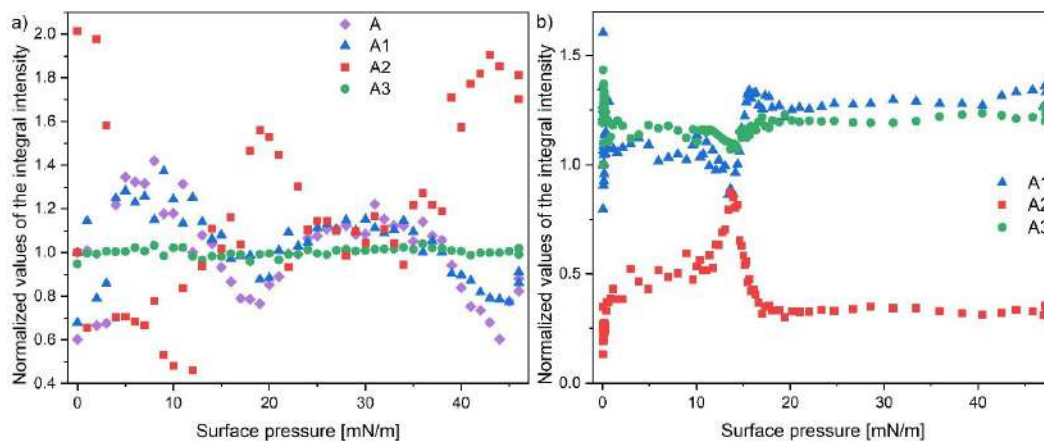


Figure S14. Integral intensity of the Gaussian components for the red band of absorption normalized to values at 0 mN/m for DPPO (a) and DPPEH (b) at different surface pressures.

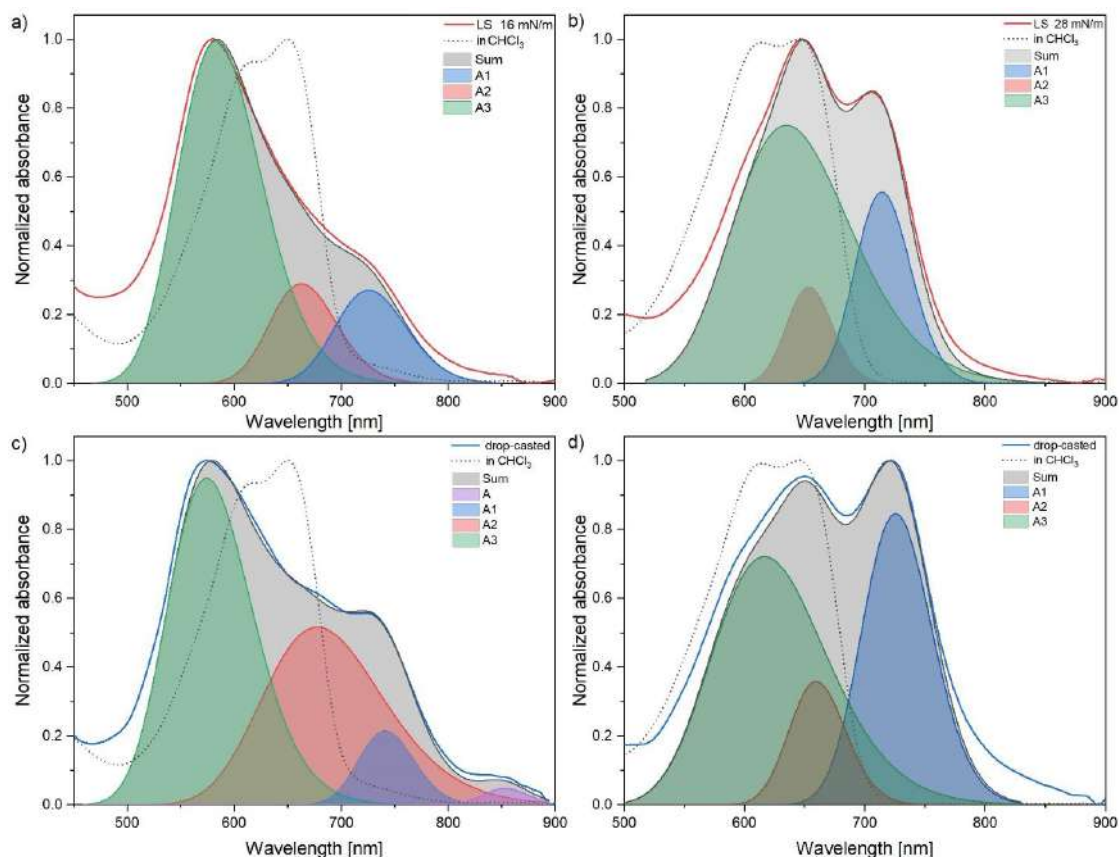


Figure S15. Experimental and deconvoluted absorption spectra of DPPO (a, c) and DPPEH (b, d) of Langmuir-Shaefer (a, b) and drop-casted (c, d) films.

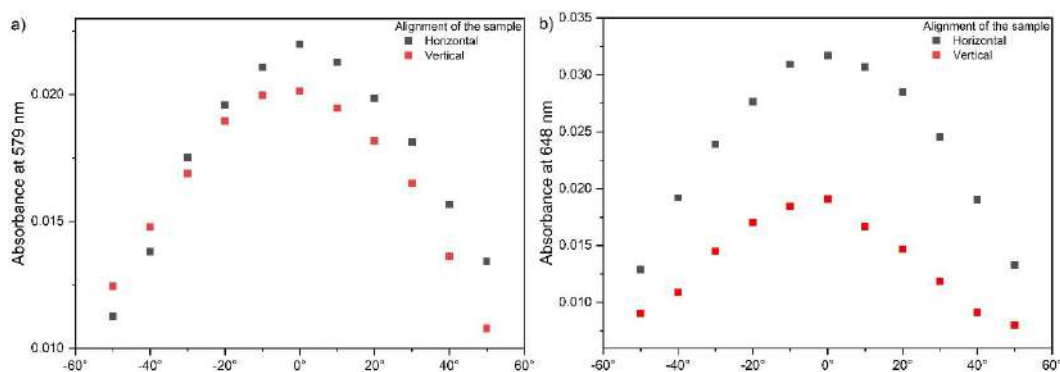


Figure S16. The intensity of maximum absorption in polarized light for the rotated sample of the DPPO (a) and DPPEH (b) LS layers transferred at 28 mN/m and 16 mN/m, respectively.

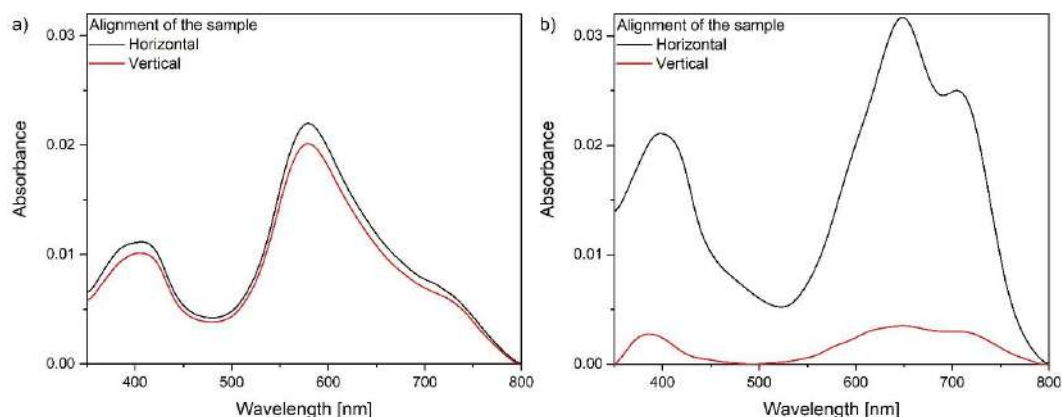


Figure S17. Absorption spectra in polarized light for the rotated sample of the DPPO (a) and DPPEH (b) LS layers transferred at 28 mN/m and 16 mN/m, respectively.

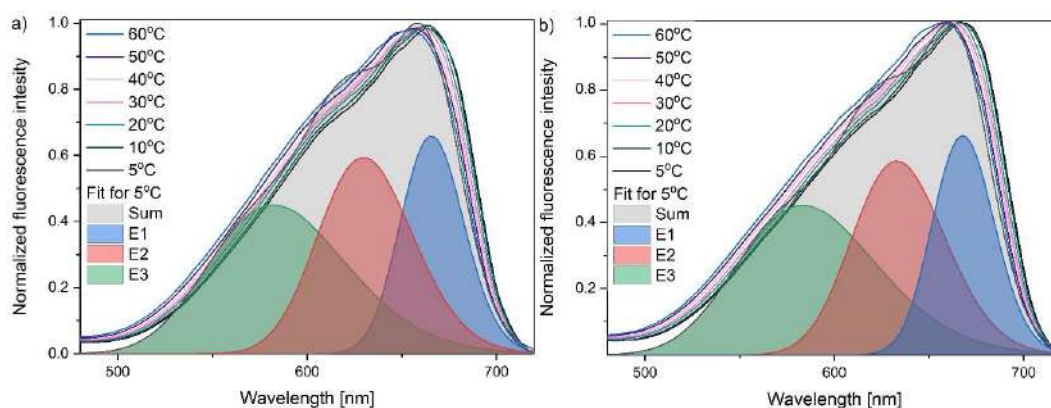


Figure S18. Excitation spectrum of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures in chloroform with the fit for spectra recorded at 5 °C (after background cut) and resulted band components.

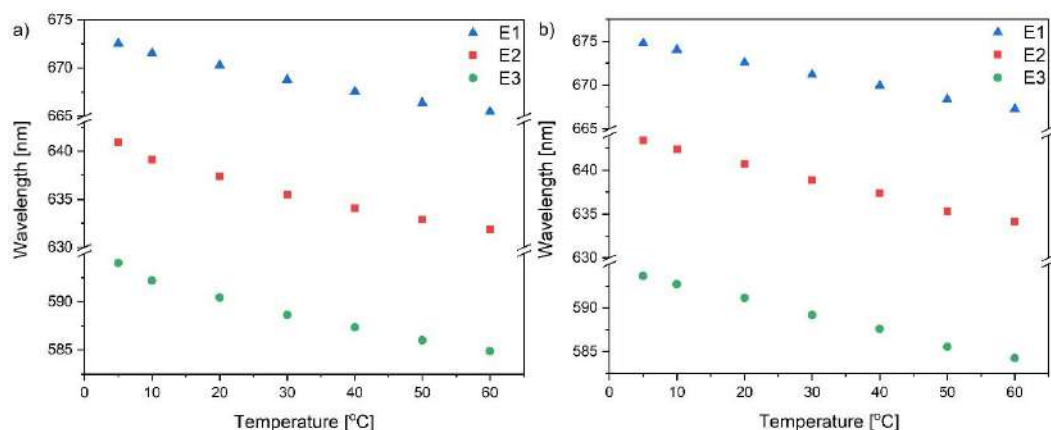


Figure S19. Positions of Gaussian components in excitation spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) in solvent at different temperatures.

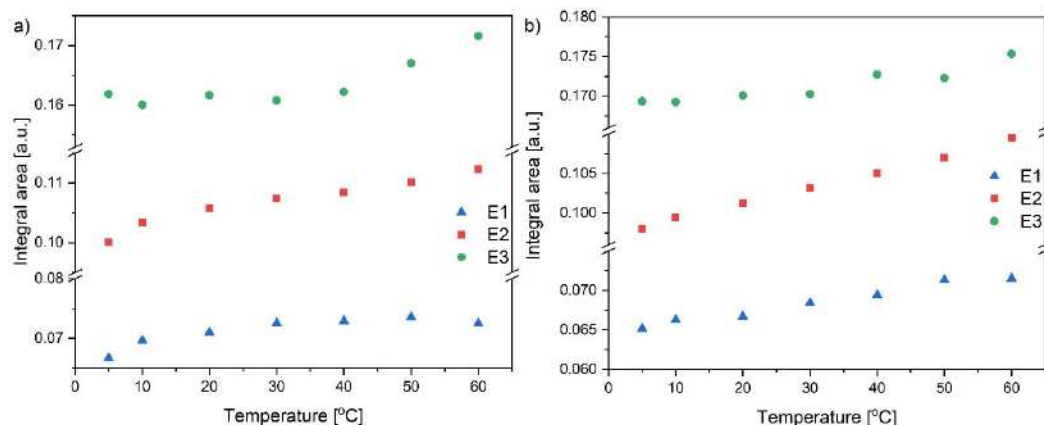


Figure S20. Integral intensity of Gaussian components in excitation spectra of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures in chloroform.

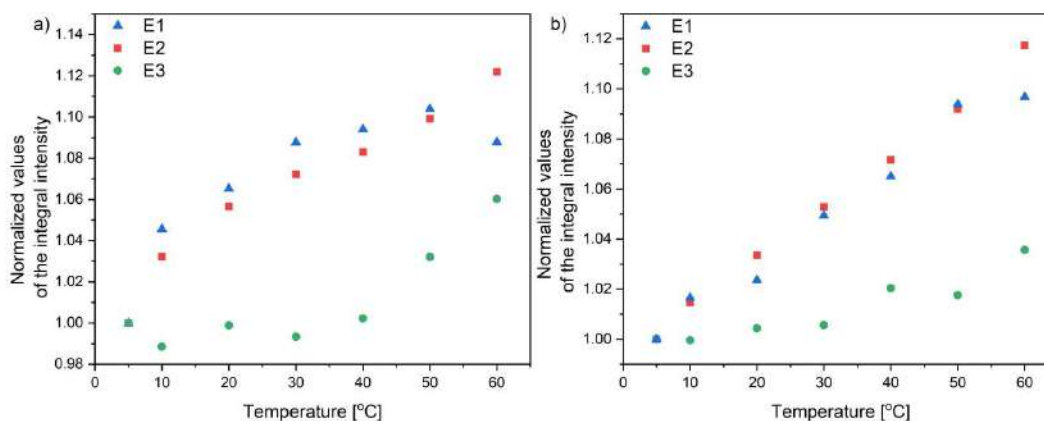


Figure S21. Integral intensity of Gaussian components in excitation spectra normalized to values at 5 °C for DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures in chloroform.

The fluorescence intensity was recalculated according to the formula:

$$I_c(\lambda) = I(\lambda) \cdot 10^{A(\lambda)/2}$$

where:

I_c – corrected intensity value,

I – normalized fluorescence intensity value,

A – normalized absorbance value,

λ – wavelength (nm).

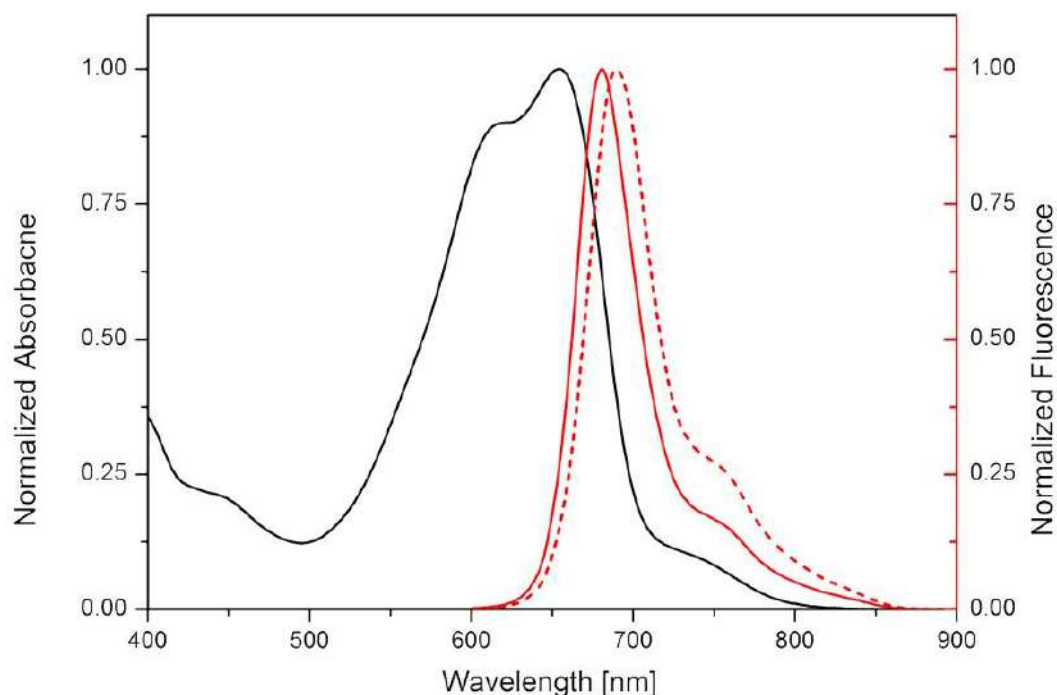


Figure S22. Example of the spectra overlap before correction: normalized absorption (black) and fluorescence recorded (dashed red) and corrected (solid red) spectra of DPPO in chloroform at 5 °C.

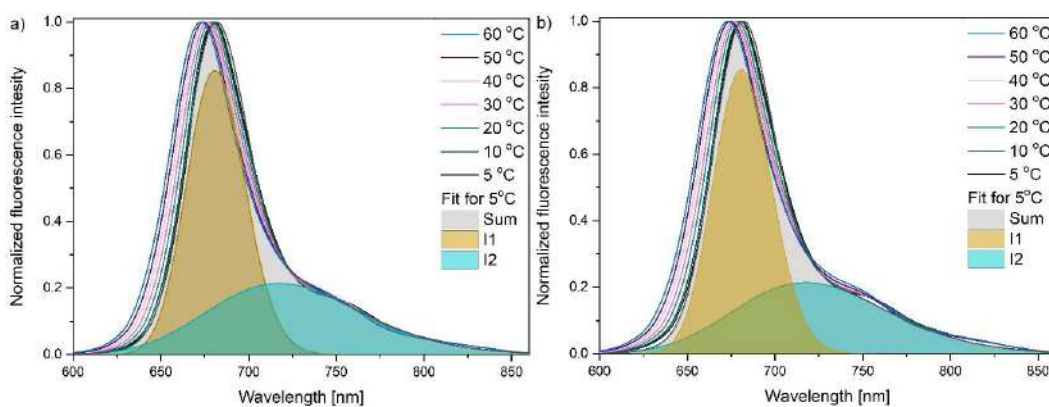


Figure S23. Emission spectrum of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures in chloroform with Gaussian components fit for spectra recorded at 5 °C (after background cut) and resulted band components.

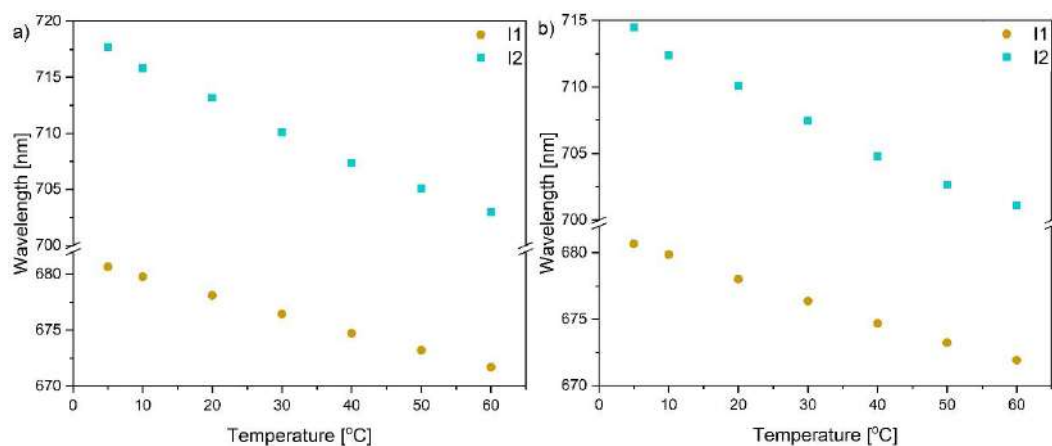


Figure S24. Positions of fluorescence (Gaussian) components of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

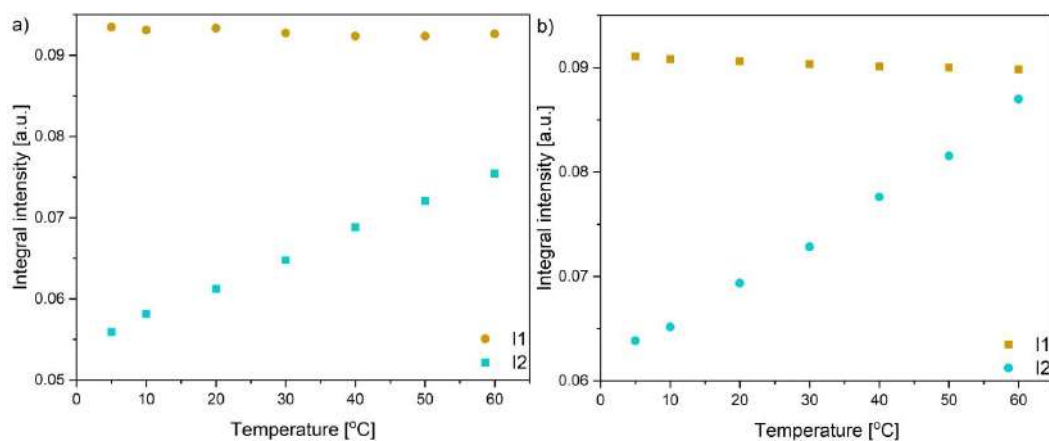


Figure S25. Integral intensity of fluorescence (Gaussian) components of DPPO (a) and DPPEH (b) at different temperatures.

Table S2 Position of components maximums of DPPO and DPPEH absorption, emission and fluorescence spectrum at 20°C and crucial parameters of the absorption spectra (λ_{max} - wavelength of maximum absorption, $\lambda_{\text{a.e}}$ – absorption edge of the right slope of the maximum absorption peak, ΔOPT is optical energy gap calculated using equation $\Delta\text{OPT}=h\cdot c/\lambda_{\text{a.e}}$, $A1/A2$ - the ratio of the integral intensity of deconvoluted bands of absorption, A_{s1}/A_{s2} - the ratio of the intensity of the two most intense absorption bands read directly from spectra).

		Component maximum [nm]				Crucial parameters of the absorption spectra				
		A	A1	A2	A3	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{a.e.}}$ [nm]	ΔOPT [eV]	A1/A2	A_{s1}/A_{s2}
DPPO	Solution	733	663	620	568	650/614	701	1.767	0.48	1.082
	in-situ (0 mN/m)	881	717	643	576	576	812	1.530	5.44	0.547
	in-situ (46 mN/m)	872	714	645	573	580	810	1.527	2.75	0.586
	LS layer		726	663	583	583	804	1.543	0.94	0.353
	DC layer	853	741	677	574	581	809	1.532	0.42	0.559
			E1	E2	E3					
	Solution		670	637	590					
			I1	I2						
	Solution		678	713						
DPPEH		Component maximum [nm]				Crucial parameters of the absorption spectra				
		A	A1	A2	A3	λ_{max} [nm]	$\lambda_{\text{a.e.}}$ [nm]	ΔOPT [eV]	A1/A2	A_{s1}/A_{s2}
	Solution		661	620	576	648/615	699	1.772	0.51	1.023
	in-situ (0 mN/m)		736	682	658	719/667	806	1.538	4.23	0.966
	in-situ (14 mN/m)		736	685	642	720/665	792	1.566	0.66	0.960
	in-situ (47 mN/m)		722	658	637	711/652	759	1.634	2.48	0.958
	LS layer		714	654	635	706/647	770	1.611	1.98	0.845
	DC layer		725	660	617	722/650	792	1.564	2.36	1.049
			E1	E2	E3					
	Solution		672	641	591					
			I1	I2						
	Solution		678	710						

Oświadczenia współautorów

Poznań, 28 lipca 2025 r.

Prof. dr hab. Alina Dudkowiak
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej I Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań
e-mail: alina.dudkowiak@put.poznan.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że w niniejszych publikacjach :

1. A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study*, *Journal of Molecular Liquids*, 391 (2023) 123236
2. A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II- Spectroscopic study*, *Journal of Molecular Liquids*, 409 (2024) 125422

Mój udział polegał na nadzorowaniu prac badawczych, analizie i dyskusji końcowej wersji manuskryptu oraz pracach redakcyjnych.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. prac przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 8 kwietnia 2025 r.

Dr inż. Kamil Kędzierski
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań
e-mail: kamil.kedzierski@put.poznan.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że w niniejszych publikacjach:

1. A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T-D. Kim, *The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer*, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606
2. A. Stachowiak, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel, *Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations*, Journal of Molecular Liquids, 341 (2021) 116800
3. A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study*, Journal of Molecular Liquids, 391 (2023) 123236
4. A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II- Spectroscopic study*, Journal of Molecular Liquids, 409 (2024) 125422

Mój udział polegał na:

- Ad 1. konsultacji koncepcji pracy i przygotowaniu tekstu artykułu,
- Ad 2. konsultacji koncepcji pracy, przygotowaniu i analizie danych i przygotowaniu tekstu artykułu,
- Ad 3. konsultacji koncepcji pracy, asyście przy badaniach warstw Langmuira, analizie danych i przygotowaniu tekstu artykułu,
- Ad 4. konsultacji koncepcji pracy, wykonaniu uzupełniających badań spektroskopowych, analizie danych i przygotowaniu tekstu artykułu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. prac przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 11 kwietnia 2025 r.

dr inż. Karol Rytel
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
61-138 Poznań
e-mail: karol.rytel@put.poznan.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że w niniejszych publikacjach:

1. A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y Jeong, T-D. Kim, *The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer*, *Journal of Molecular Liquids*, 285 (2019) 598-606
2. A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I – Langmuir layer study*, *Journal of Molecular Liquids*, 391 (2023) 123236
3. A. Stachowiak, K. Kędzierski, K. Rytel, A. Dudkowiak, *Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II- Spectroscopic study*, *Journal of Molecular Liquids*, 409 (2024) 125422

Mój udział w pracach przedstawionych w powyższych publikacjach:

- Ad 1. Obrazowanie mikroskopowe z wykorzystaniem mikroskopu konfokalnego oraz przygotowanie manuskryptu.
Ad 2. Analiza i interpretacja danych pomiarowych oraz przygotowanie manuskryptu.
Ad 3. Analiza i interpretacja danych pomiarowych oraz przygotowanie manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. prac przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 16 września 2024 r.

Dr inż. Bolesław Barszcz
Instytut Fizyki Molekularnej
Polska Akademia Nauk
ul. Smoluchowskiego 17
60-179 Poznań
e-mail: barszcz@ifmpan.poznan.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że w niniejszych publikacjach :

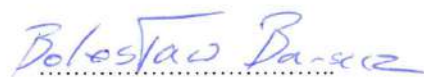
1. A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y Jeong, T-D. Kim, *The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer*, *Journal of Molecular Liquids*, 285 (2019) 598-606
2. A. Stachowiak, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel, *Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations*, *Journal of Molecular Liquids*, 341 (2021) 116800

Mój udział polegał na:

ad 1. Dyskusji i częściowej analizie uzyskanych wyników. Ponadto miałem nieznaczny udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

ad 2. Dyskusji i częściowej analizie uzyskanych wyników. Przeprowadzeniu niektórych obliczeń uzupełniających. Brałem też udział w przygotowaniu tekstu artykułu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. prac przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 21 listopada 2024 r.

Dr Kamil Kotwica
Instytut Chemii Fizycznej
Polska Akademia Nauk
Kasprzaka 44/52
01-224 Warszawa
e-mail: kkotwica@ichf.edu.pl

Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że w niniejszej publikacji:

1. A. Stachowiak, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel, Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations, Journal of Molecular Liquids, 341 (2021) 116800

Mój udział polegał na udzieleniu instruktarzu stanowiskowego, kontroli merytorycznej w tym interpretacji wyników podczas wykonywanych pomiarów w zakresie charakterystyki elektrochemicznej.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. pracy przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 8 kwietnia 2025 r.

Dr inż. Andrzej Michał Biadasz
Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Fizyki
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań
e-mail: andrzej.biadasz@put.poznan.pl

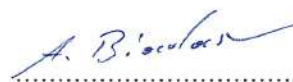
Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że w niniejszej publikacji:

1. A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y Jeong, T-D. Kim, *The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer*, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji prowadzonych badań, wykonaniu warstw Langmuira, przeniesieniu ich na podłoże stałe i obrazowaniu mikroskopem konfokalnym, przygotowaniu manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. pracy przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 2 września 2024 r.

Dr inż. Adrian Adamski
Katedra Fizyki Molekularnej
Wydział Chemiczny
Politechnika Łódzka
Ul. Stefana Żeromskiego 114
90-543 Łódź
e-mail: adrian.adamski@p.lodz.pl

Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że w niniejszej publikacji:

A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y Jeong, T-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606

mój udział polegał na wykonaniu obrazowania powierzchni dostarczonych próbek z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych (AFM) oraz na konsultacjach przy opracowaniu wyników otrzymanych z tego pomiaru.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. pracy przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.



(Podpis współautora)

Poznań, 10 kwietnia 2025 r.

dr inż. Michał Kotkowiak
Instytut Fizyki
Wydział Inżynierii Materiałowej I Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań
e-mail: michal.kotkowiak@put.poznan.pl

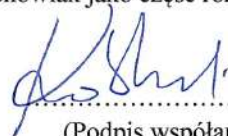
Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że w niniejszej publikacji:

A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606

Mój udział polegał na wykonaniu badań fotostabilności barwników oraz przygotowaniu manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. pracy przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.


.....
(Podpis współautora)

Poznań, 15 września 2024 r.

Prof. Tae-Dong Kim
Hannam University
Department of Advanced Materials
461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu
Daejeon 305-811, Korea
e-mail: tdkim@hnu.kr

Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że w niniejszej publikacji:

1. A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606

Mój udział polegał na syntezie badanych barwników oraz korekcie manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. pracy przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.

Declaration of co-author of scientific article

I declare that in these publication:

1. A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606

My contribution involved the synthesis of the studied dyes and the revision of the manuscript.

I consent to submitting the above-mentioned work by Alicja Stachowiak, M.Sc., as part of her doctoral dissertation in the form of a coherent set of scientific articles.



(Podpis współautora)

(Co-author's signature)

Poznań, 15 września 2024 r.

Dr. Hee-Yeon Jeong

Department of Advanced Materials

461-6 Jeonmin-dong, Yuseong-gu

Daejeon 305-811, Korea

Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że w niniejszej publikacji:

1. *A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606*

Mój udział polegał na syntezie badanych barwników oraz korekcie manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie ww. pracy przez mgr inż. Alicję Stachowiak jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego zbioru artykułów naukowych.

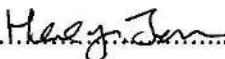
Declaration of co-author of scientific article

I declare that in this publication:

1. *A. Biadasz, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, A. Stachowiak, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T-D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, Journal of Molecular Liquids, 285 (2019) 598-606*

My contribution involved the synthesis of the studied dyes and the revision of the manuscript.

I consent to submitting the above-mentioned work by Alicja Stachowiak, M.Sc., as part of her doctoral dissertation in the form of a coherent set of scientific articles.

.....

(Podpis współautora)

(Co-author's signature)

Dorobek naukowy doktorantki

Publikacje naukowe:

1. E. Chłopocka*, M. Szybowicz, I. Szafraniak-Wiza, **A. Stachowiak**, W. Koczorowski, M. Robakowska, The influence of synthesis method on LaFeO₃ and LaMnO₃ powder properties, *Ceramics International* 51 (2025) 25552–25559. [IF=5,6; 100 pkt]
2. **A. Stachowiak***, K. Kędzierski*, K. Rytel, A. Dudkowiak, Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part II - Spectroscopic study, *J. Mol. Liq.* 409 (2023) 125422. [IF=5,2; 100 pkt]
3. E. Nowak*, M. Szybowicz, P. Sędzicki, **A. Stachowiak**, D. Piechowiak, M. Trzcinski, W. Koczorowski, B. Derkowska-Zielinska, A. Miklaszewski, E. Chłopocka, Spectroscopic study on the influence of post-processing annealing on ZnO films produced with a sol-gel method, *Thin Solid Films* 788 (2024) 140154. [IF=2,0; 70 pkt]
4. **A. Stachowiak***, K. Kędzierski*, K. Rytel, A. Dudkowiak, Impact of the spatial structure of alkyl chains on properties of thiophene-substituted diketopyrrolopyrroles: Part I - Langmuir layer study, *J. Mol. Liq.* 391 (2023) 123236. [IF=5,3; 100 pkt]
5. E. Nowak*, E. Chłopocka, M. Szybowicz, **A. Stachowiak**, W. Koczorowski, D. Piechowiak, A. Miklaszewski, The Influence of Aminoalcohols on ZnO Films' Structure, *Gels* 8 (2022) 1–19. [IF=4,6; 20 pkt]
6. **A. Stachowiak**, K. Kędzierski, B. Barszcz, K. Kotwica, D. Wróbel*, Determination of phthalocyanines energy gaps based on spectroscopic and electrochemical studies and DFT calculations, *J. Mol. Liq.* 341 (2021) 116800. [IF=6,633; 100 pkt]
7. E. Nowak*, M. Szybowicz, **A. Stachowiak**, D. Piechowiak, A. Miklaszewski, M.E. Witkowski, M. Makowski, W. Drozdowski, K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Łoś, M. Trzcinski, The influence of recrystallization on zinc oxide microstructures synthesized with sol-gel method on scintillating properties, *Crystals* 11 (2021) 11050533. [IF=2,67; 70 pkt]
8. K. Rytel*, K. Kędzierski, B. Barszcz, M. Widelicka, **A. Stachowiak**, A. Biadasz, Ł. Majchrzycki, E. Coy, D. Wróbel, The influence of diameter of multiwalled carbon nanotubes on mechanical, optical and electrical properties of Langmuir-Schaefer films, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 22380–22389. [IF=3,676; 100 pkt]

9. E. Nowak*, M. Szybowicz, **A. Stachowiak**, W. Koczorowski, D. Schulz, K. Paprocki, K. Fabisiak, S. Los, A comprehensive study of structural and optical properties of ZnO bulk crystals and polycrystalline films grown by sol-gel method, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 126 (2020) 1–12. [IF=2,584; 70 pkt]
10. A. Biadasz*, K. Rytel, K. Kędzierski, A. Adamski, M. Kotkowiak, **A. Stachowiak**, B. Barszcz, H.Y. Jeong, T.D. Kim, The liquid crystal induced J-type aggregation of diketopyrrolopyrrole derivatives in monolayer, *J. Mol. Liq.* 285 (2019) 598–606. [IF=5,065; 100 pkt]

* – autor korespondencyjny, IF i pkt – Impact Factor i punkty Ministerstwa dla czasopisma na podstawie Systemu Informacji Naukowej (SIN) Politechniki Poznańskiej;

Udział w projektach badawczych:

Kierownik projektu:

1. Badanie wpływu geometrii alkilowej grupy funkcyjnej na właściwości spektroeletrochemiczne diketopirolopiroli w postaci cienkich warstwach Langmuira – 0512/SBAD/6213 (2022)
2. Badania właściwości struktury elektronowej wybranych barwników ftalocyjaninowych w postaci roztworów i cienkich warstw – 06/62/DSMK/6207 (2018)

Wykonawca:

1. Analiza przejść fazowych ZnO, ZnO:Cu i ZnO:Pb wytwarzanych metodą sol-gel pod kątem zastosowań w elektronice neuromorficznej-0511/SBAD/0018 (2021)
2. Wytwarzanie i charakteryzacja cienkich warstw tlenku cynku domieszkowanego donorowo metodą spin-coatingu molekularnych-06/65/DSMK/0010 (2018)

Staże naukowe:

1. Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemii, Politechnika Warszawska (2018, 3 tygodnie)

Wystąpienia konferencyjne:

Konferencje międzynarodowe:

1. *Impact of Side Alkyl Chain Geometry on Diketopyrrolopyrrole Derivatives: Spectroscopic Properties, Aggregation, and Thin Film Organization*, IWASOM 2024, Polska, 7-12.07.2024 – prezentacja ustna
2. *The Influence of the Geometry of the Alkyl Group on the Properties of Diketopyrrolopyrrole in Solution and Langmuir Thin Film*, IEEE NAP, Kraków, Polska, 11-16.08.2022 – prezentacja plakatu
3. *Experimental and theoretical determination of energy gap of selected organic dyes*, 12th Workshop on Current Problems In Physics, Zielona Góra, Polska, 14-17.10.2019 – prezentacja ustna

4. *Determination of energy gap of selected organic dyes*, 13th Interregional Workshop on Advanced Nanomaterials (IWAN'13), Poznań, Polska, 15-16.11.2017 – prezentacja plakatu

Konferencje krajowe:

1. *Wpływ struktury przestrzennej łańcuchów alkilowych na właściwości diketopirolopiroli*, VII Ogólnopolska konferencja naukowa Kryształki Molekularne 2023, Poznań, 13-15.09.2023 – prezentacja plakatu
2. *The Influence of the Geometry of the Alkyl Group on the Properties of Diketopyrrolopyrrole in Solution and Langmuir Thin Film*, Sympozjum Technolutions, Warszawa, 28-29.09.2022 – prezentacja plakatu
3. *Wpływ geometrii grupy alkilowej na właściwości diketopirolopiroli w formie cienkich warstw Langmuira*, Nanotechnologia wobec oczekiwań XXI w., Lublin, 21.05.2022 – prezentacja plakatu
4. *Wyznaczanie przerwy energetycznej wybranych barwników organicznych*, Nowe Wyzwania dla Polskiej Nauki – Edycja II, Poznań, Polska, 20.01.2018 – prezentacja ustna
5. *Wyznaczanie przerwy energetycznej wybranych barwników ftalocyjaninowych*, II Doktoranckie Sympozjum Nanotechnologii – NanoMat, Łódź, Polska, 21.06.2018-22.08.2018 – prezentacja plakatu

Podziękowania

If I have seen further it is by standing on the shoulders of Giants.

Sir Isaac Newton

Pragnę wyrazić moją głęboką wdzięczność prof. dr hab. Alinie Dudkowiak za nieocenione wsparcie, cenne wskazówki merytoryczne oraz cierpliwość i zrozumienie podczas realizacji niniejszej rozprawy. Jej zaangażowanie, rzetelność i inspirujące podejście do nauki były dla mnie nie tylko drogowskazem w pracy badawczej, ale także źródłem motywacji do dalszego rozwoju.

Szczególne podziękowania kieruję również do prof. dr hab. Danuty Wróbel za wprowadzenie mnie na ścieżkę badań naukowych, dzielenie się wiedzą i doświadczeniem oraz stworzenie inspirującej atmosfery sprzyjającej naukowemu rozwojowi. To dzięki Jej pasji i zaangażowaniu zainteresowałam się fizyką molekularną, co stało się fundamentem mojej dalszej pracy naukowej.

Wyrazy serdecznej wdzięczności składam dr. inż. Kamilowi Kędzierskiemu za cenne wskazówki, merytoryczne dyskusje oraz gotowość do dzielenia się swoją wiedzą i doświadczeniem. Jego rady, wsparcie i konstruktywna krytyka pozwoliły mi udoskonalać wyniki badań i pogłębiać ich analizę. Jego życzliwość i otwartość były dla mnie nieocenione.

Dziękuję również dr. inż. Karolowi Rytłowi, którego pomoc, inspirujące rozmowy i poczucie humoru okazały się niezwykle cenne podczas całego okresu przygotowywania doktoratu.

Serdeczne podziękowania kieruję do dr. inż. Bolesława Barszcza za wprowadzenie mnie w zagadnienia obliczeń kwantowo-mechanicznych. Jego fachowa wiedza, gotowość do dzielenia się doświadczeniem oraz chęć pomocy na każdym etapie współpracy znacząco poszerzyły moje umiejętności i pozwoliły na rozwinięcie części obliczeniowej niniejszej pracy.

Pragnę także podziękować wszystkim członkom Zakładu Fizyki Molekularnej za stałe wsparcie, motywowanie do pracy oraz stworzenie wyjątkowej, inspirującej atmosfery. W szczególności dziękuję mgr inż. Annie Martin za nieocenioną pomoc na ostatniej prostej.

Chciałabym również podziękować dr inż. Ewelinie Nowak i mgr inż. Edycie Chłopockiej za wspólne chwile spędzone w laboratorium, pełne pasji i zaangażowania, które poszerzały moje naukowe horyzonty.

Serdecznie dziękuję prof. Adamowi Proniowi, prof. Małgorzacie Zagórskiej oraz dr. inż. Kamilowi Kotwicy za ciepłe przyjęcie i wsparcie w trakcie mojego stażu w Katedrze Chemii i Technologii Polimerów na Politechnice Warszawskiej.

Najgłębszą wdzięczność pragnę przekazać mojej rodzinie – rodzicom, bratu oraz wszystkim bliskim – za nieustające wsparcie, cierpliwość i wiarę we mnie. Wasza miłość, zrozumienie i obecność dodawały mi siły w trudnych chwilach oraz radości z osiągniętych sukcesów.

Szczególne podziękowania składam dr. inż. Marcie Przychodni za wsparcie od pierwszego do ostatniego dnia studiów. Dziękuję, że byłaś ze mną od pierwszego wykładu, aż do ostatniej kropki w rozprawie doktorskiej.