



UNIVERSIDAD DE JAÉN

**FACULTAD CIENCIAS
EXPERIMENTALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FÍSICA Y ANALÍTICA**

TESIS DOCTORAL
**SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS PI-
CONJUGADOS BASADOS EN TIOFENO. UN
ESTUDIO TEÓRICO**

**PRESENTADA POR:
GREGORIO GARCÍA MORENO**

**DIRIGIDA POR:
DR. D. MANUEL FERNÁNDEZ GÓMEZ
DRA. DÑA. AMPARO NAVARRO RASCÓN**

JAÉN, 31 DE MAYO DE 2012

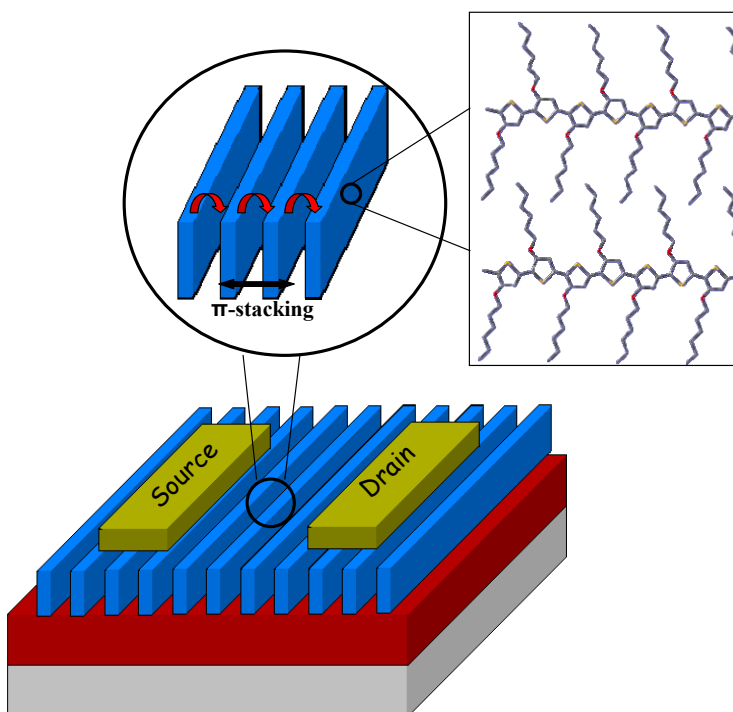
ISBN 978-84-8439-683-3



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Departamento de Química Física y Analítica

SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS
 π -CONJUGADOS BASADOS EN TIOFENO.
UN ESTUDIO TEÓRICO



Tesis Doctoral
Gregorio García Moreno
Jaén, 2012



UNIVERSIDAD DE JAÉN

Departamento de Química Física y Analítica

**SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS
 π -CONJUGADOS BASADOS EN TIOFENO.
UN ESTUDIO TEÓRICO**

Tesis Doctoral

Gregorio García Moreno

Jaén, 2012

SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS π -CONJUGADOS BASADOS EN TIOFENO. UN ESTUDIO TEÓRICO

Los directores

Dr. Manuel Fernández Gómez
Catedrático de Universidad
Departamento de Química Física
y Analítica
Universidad de Jaén

Dra. Amparo Navarro Rascón
Profesora Titular de Universidad
Departamento de Química Física
y Analítica
Universidad de Jaén

Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor en Química por la Universidad de
Jaén con Mención de Doctorado Internacional

Gregorio García Moreno

Jaén, Abril de 2012

Esta tesis supone el fin de una etapa que empezó hace unos cuatro años, la cual ha sido posible gracias a la ayuda de muchas personas. En las siguientes líneas quiero dar las gracias a todas aquellas personas que de una forma u otra han ayudado a la realización de la misma, y que me perdonen si me olvido de alguien.

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de tesis: Manuel Fernández Gómez y Amparo Navarro Rascón, por darme esta oportunidad, por depositar en mí vuestra confianza, y ayuda. Amparo, gracias por enseñarme a dar los primeros pasos en este mundo. Manolo, gracias por tu paciencia, por aguantar mis visitas diarias con "mis dudas" y por tener siempre la puerta de tu despacho abierta.

Gracias a Mónica, Chema y Andrés, por toda la ayuda prestada y por vuestra amistad. También quiero dar las gracias a Tomás y M^a Paz y, en general, a todo el Departamento de Química Física y Analítica.

Gracias a todos mis compañeros de la sala B3-078 y a los de fuera de ella: Lily, Lucía, Sergio, Rafa (Jaímíto), Ana (del Arco), Ana (Lerma), Ana (Belén), Ana (Isabel), Jaime, Inma, Juan Carlos y un largo etcétera. Gracias por los buenos ratos que hemos pasado dentro y fuera de la universidad.

A lo largo de mi etapa predoctoral he realizado dos estancias. La primera de ellas, en el grupo del profesor Alfonso Hernández-Laguna (IACT, CSIC-UGR): gracias a Alfonso y Vicente. La segunda, algo más lejos, en París, en el grupo del profesor Carlo Adamo (ENSCP, ParisTech): gracias Carlo e Iliaria por acogerme como uno más desde el primer día, por ayudarme a saltar la barrera del idioma, y ayudarme en todo lo posible.

Esta tesis ha sido posible gracias a una beca predoctoral del CSIC (programa JAE-Predoc, BOE 04-03-08, resolución: BOE 22-10-08) dentro de la unidad asociada "Instituto de Estructura de la Materia (CSIC) - Departamento de Química Física y Analítica (Universidad de Jaén). En este punto me gustaría dar las gracias al profesor Rafael Escribano. Gracias también a la Universidad de Jaén, por la concesión de una ayuda para estancias predoctorales dentro del plan de apoyo a la investigación.

Gracias a mis padres: Encarna y José, y a mi hermana, Paquí, porque, a pesar de no entender muy bien eso de realizar una tesis y dedicarse a la investigación, siempre lo han entendido como algo positivo y me han dado su apoyo y cariño. No creo que sea capaz de encontrar las palabras de agradecimiento para mis padres, pero sí esta tesis es una realidad, es gracias a ellos, por su educación y porque siempre me han transmitido que con esfuerzo todo es posible a pesar de los baches que puedan ir surgiendo. Y a tí Lara, gracias por aguantar mis idas y venidas, mis altibajos, por toda tu paciencia, apoyo, cariño y ayuda, y por todo lo bueno que pones en mi vida.

PREFACIO

Desde el descubrimiento en 1977 del efecto que el dopado con yodo tenía sobre la conductividad del poliacetileno, un amplio campo de investigación en torno al desarrollo de semiconductores orgánicos π -conjugados se ha ido configurando. Estos semiconductores presentan excelentes características tales como bajo coste de producción, fácil fabricación, flexibilidad mecánica y versatilidad en la modificación de sus propiedades mediante síntesis química. Dichas propiedades hacen que los semiconductores orgánicos sean cada vez más utilizados en aplicaciones tecnológicas tan relevantes como transistores de efecto campo (OFETs), diodos emisores de luz (OLEDs) y células fotovoltaicas (OPVs), compitiendo con los tradicionales dispositivos inorgánicos basados en silicio.

Para diseñar semiconductores orgánicos π -conjugados con unas propiedades mejoradas y/o determinadas, se necesita un profundo conocimiento a nivel molecular de los factores que gobiernan el transporte de carga y su relación con la estructura molecular. Las propiedades de estos sistemas obedecen a una mezcla de factores a menudo no bien descritos por los métodos teóricos, si bien éstos pueden contribuir al diseño racional de nuevos materiales. Los avances en los métodos teóricos y algoritmos de simulación han permitido la aplicación de la química computacional al diseño de materiales, con lo que los estudios teóricos pueden inducir síntesis de nuevos materiales que computacionalmente han mostrado las propiedades deseadas.

En esta memoria se expone un estudio predictivo de propiedades de transporte de carga a nivel molecular para una serie de semiconductores orgánicos basados en anillos de tiofeno haciendo uso de una metodología mecanocuántica (cálculos *ab initio*, DFT y semiempíricos). Los resultados aquí expuestos nos ayudarán a entender la relación estructura-propiedad y proponer modificaciones de estos semiconductores orgánicos para obtener materiales con propiedades “a la carta”.

En el trabajo aquí presentado, primero haremos una breve introducción sobre electrónica molecular y su historia, los tipos de semiconductores orgánicos más usados y sus aplicaciones. En los capítulos 2 y 3 se expondrán las teorías necesarias para evaluar el carácter semiconductor y los aspectos básicos de los métodos teóricos empleados. Por último, se muestran los resultados obtenidos (capítulo 4) y una discusión general de resultados juntos con las conclusiones más importantes (capítulo 5).

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	1
1.1. Electrónica molecular: Un poco de historia.....	3
1.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos	5
1.3. Estructura electrónica de semiconductores orgánicos π -conjugados.....	10
1.4. Principales aplicaciones de los semiconductores orgánicos	12
1.4.1. Transistores orgánicos de efecto campo: OFETs.....	13
1.4.2. Diodos orgánicos emisores de luz: OLEDs	15
1.4.3. Células Fotovoltaicas: PVCs.....	17
1.4.4. Aspectos comunes.....	19
1.5. Factores que afectan a la movilidad de carga	19
1.5.1. Empaquetamiento molecular y desorden	20
1.5.2. Impurezas y trampas	21
1.5.3. Campo eléctrico	22
1.5.4. Temperatura	22
1.5.5. Densidad de los portadores de carga.....	22
1.6 Objetivos	22
Bibliografía.....	26
CAPÍTULO II: CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE INYECCIÓN Y	
MOVILIDAD DE CARGA	33
2.1. Inyección de carga.....	35
2.1.1. Barrera a la inyección de carga.....	35
2.1.2. Modelos para explicar la inyección de carga	37
2.1.3. Tipos de electrodos	37
2.1.4. Potenciales de ionización y afinidades electrónicas.....	38
2.1.5. Evaluando la inyección de carga.....	39
2.2. Movilidad de los portadores de carga.....	39
2.2.1. Mecanismo de <i>Hopping</i> . Teoría semiclásica de Marcus.....	41
2.2.2. Energía de reorganización e integral de transferencia de carga	44
2.2.3. Evaluando la movilidad	47
Bibliografía.....	48

CAPÍTULO III: MÉTODOS TEÓRICOS	51
3.1. La química teórica como herramienta.....	53
3.2. Conceptos básicos sobre química cuántica.....	54
3.3. Métodos <i>ab initio</i>	57
3.3.1. El método de Hartree-Fock.....	57
3.3.2. Métodos Post-Hartree-Fock.....	60
3.3.3. Conjunto de funciones de base.....	61
3.4. Teoría del Funcional de la Densidad.....	66
3.4.1. Aproximaciones al potencial de correlación-intercambio.....	68
3.4.2. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo. Cálculo del <i>bandgap</i> óptico.....	77
3.5. Métodos Semiempíricos.....	79
3.6. Cálculos periódicos.....	81
3.6.1. El potencial periódico y el espacio recíproco.....	81
3.6.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico: Teorema de Bloch.....	83
3.6.3. Estructura de bandas.....	86
3.7. Detalles computacionales.....	89
3.7.1. Programas empleados.....	92
Bibliografía.....	95
 CAPÍTULO IV: RESULTADOS	 99
Bloque I : Derivados del politiofeno.....	101
Artículo I: “ <i>The Role of Linear Alkyl and Alkoxy Side Chains in the Modulation of the Structure and Electrical Properties of Bithiophene: a Theoretical Study</i> ”. <i>Aust. J. Chem.</i> , 2010 , 63, 1297.....	103
Artículo II: “ <i>Influence of the alkyl and alkoxy side chains on the Electronic Structure and Charge-Transport Properties of Polythiophene derivatives</i> ”. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2011 , 13, 10091.....	123

Bloque II : Poli(Aryletinil-tienoacenos).....	135
Artículo III: “ <i>Theoretical Study of Bis(Phenylethynyl)thienoacenes as Precursors of Molecular Wires for Molecular Electronics</i> ”. <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2010 , 314, 12325.....	137
Artículo IV: “ <i>Optoelectronic and Charge Transport Properties of Oligomers Base don Phenylethynylene Units linked to Thienoacenes: A DFT Study</i> ”. <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2011 , 115, 6922.....	161
Artículo V: “ <i>Poly(Arylethynyl-thienoacenes) as Precursors of Ambipolar Organic Semiconducting Materials</i> ”. Enviado a publicar, <i>J. Phys. Chem. C</i> , ID: jp-2012-022369, 2012	183
Bloque III : Sistemas Discóticos basados en Tiofeno.....	229
Artículo VI: “ <i>Thiophene-based Discotic Systems as Organic Semiconductors. A theoretical insight</i> ”. Enviado a publicar, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , ID: ja-20120-01429y, 2012	231
4.1. Discusión general de resultados	247
Bloque I : Derivados del politiofeno.....	247
Bloque II : Poli(Aryletinil-tienoacenos)	253
Bloque III : Sistemas Discóticos basados en Tiofeno.....	261
 CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	 265
 ENGLISH SUMMARY	 271
 ANEXO	 303
Glosario	305
Coste computacional aproximado	307
Publicaciones científicas	308

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

“Atendiendo a su comportamiento eléctrico, los materiales pueden dividirse en dos grupos: aquellos que conducen la electricidad y los que no lo hacen. Los primeros reciben el nombre de conductores, siendo los segundos los aislantes, también llamados dieléctricos. Los conductores se caracterizan por tener gran cantidad de cargas móviles, generalmente electrones, de modo que al situarlos en un campo eléctrico, éstos se ponen en movimiento. Es el caso de los metales”. (Física y Química, 1º de Bachiller, Ed. Anaya).

1.1. Electrónica molecular: Un poco de historia

Tradicionalmente los materiales orgánicos se han considerado aislantes de la electricidad, idea que empezó a cambiar a medida que iban apareciendo los primeros trabajos sobre semiconductores orgánicos. Esto ha provocado que en los últimos años se hayan producido grandes avances en el desarrollo de semiconductores orgánicos como una posible alternativa al silicio cristalino y amorfo.

Los primeros trabajos acerca de semiconductores orgánicos se remontan a 1948, cuando se encontró que cristales de ftalocianinas y sus derivados mostraban carácter semiconductor.¹ Fue a principios de la década de los 50 y de los 60, cuando se observó que cristales orgánicos tales como el naftaleno o el antraceno presentaban propiedades fotoconductoras y electroluminiscentes.²⁻⁶ Sin embargo, no fue hasta comienzos de la década de los 70 cuando comienza la verdadera revolución científica en el área de los materiales orgánicos semiconductores. En 1973 se obtuvo el primer material molecular con conductividad metálica (valor máximo de 10^4 S/cm, $T = 59$ K) formado por el compuesto de transferencia de carga entre el aceptor electrónico tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y el dador tetratiofulvaleno (TTF).⁷ Poco después, en 1977, Alan G. Heeger, Alan G. MacDiarmid y Hideki Shirakawa descubrieron que la conductividad del poliacetileno (PA) podía modularse desde un carácter aislante hasta conductor mediante el dopado con especies electrón atrayentes como I_2 , Br_2 o Cl_2 .^{8,9} Debido al enorme interés científico suscitado a nivel mundial, se les otorgó el premio Nobel de Química en el año 2000, “*por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores*”.¹⁰ Todo ello supuso la creación de un nuevo campo de investigación interdisciplinar en el que actualmente participan químicos, físicos, ingenieros, etc.

Este nuevo campo de investigación, conocido como electrónica molecular, tiene como objetivo el uso de semiconductores orgánicos π -conjugados (basados en pequeñas moléculas y/o polímeros) en lugar de los semiconductores basados en silicio tradicionalmente usados para la fabricación de dispositivos con aplicaciones

electrónicas.^{11,12} Además, el uso de semiconductores orgánicos presenta ventajas como:¹³⁻¹⁶

- Bajo coste: En estos dispositivos la capa activa de material se presenta en forma de láminas delgadas (“*thin films*”) del material sólido. Los semiconductores inorgánicos se generan mediante deposición desde la fase vapor, lo cual conlleva un mayor gasto económico. En el caso de semiconductores orgánicos dichas láminas delgadas pueden ser generadas utilizando distintos *procedimientos en disolución*, lo cual permite una producción a gran escala más económica.
- Interesantes propiedades mecánicas, así se podrían obtener dispositivos flexibles sin pérdida de eficiencia.
- Una de las características más importantes que presentan los semiconductores orgánicos π -conjugados es que se puede hacer uso de la síntesis química para diseñar nuevos sistemas con propiedades “*a la carta*”. Así, las propiedades electrónicas pueden modularse fácilmente mediante la funcionalización con anillos aromáticos, enlaces dobles o triples, añadiendo determinados grupos funcionales, etc.

Sin embargo, los semiconductores orgánicos también poseen algunos inconvenientes, como puede ser una elevada inestabilidad ambiental, lo cual requiere una encapsulación de los dispositivos y, en algunas ocasiones, estos compuestos presentan bajas movilidades de carga en comparación con los dispositivos inorgánicos.^{6,13,15-17}

Todos los trabajos realizados desde el descubrimiento del primer semiconductor orgánico han hecho crecer la idea de que los compuestos orgánicos presentan conductividades dentro de un rango tan extenso como en el caso de los materiales inorgánicos (ver Figura 1.1).

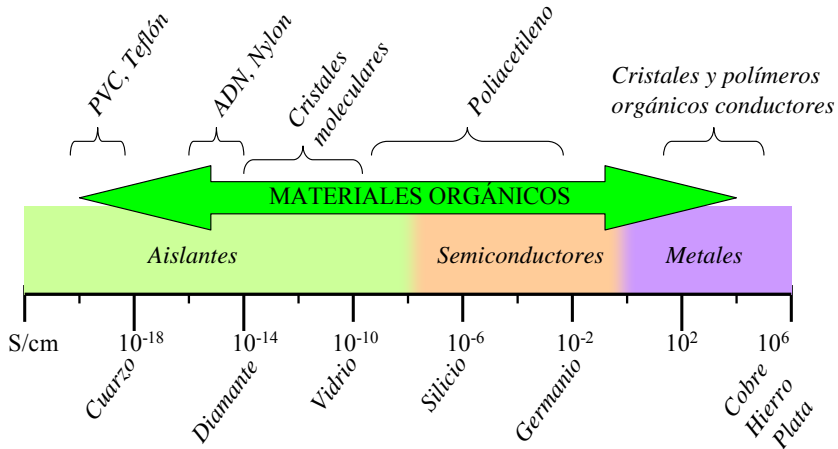


Figura 1.1. Comparación de los valores de conductividad eléctrica entre semiconductores orgánicos (arriba) y a varios materiales inorgánicos.

Optimizar el rendimiento de dispositivos electrónicos basados en semiconductores orgánicos, tales como diodos emisores de luz (OLEDs), transistores de efecto campo (OFETs) y células solares (OPVCs) necesita de un profundo conocimiento de las propiedades físicas y químicas de estos materiales.

En las siguientes secciones se expone una breve clasificación de los semiconductores orgánicos, se explica brevemente su estructura electrónica, principales aplicaciones y factores que afectan al rendimiento de los dispositivos electrónicos. Por último, también se dedicará un apartado a exponer los objetivos propuestos para esta Tesis.

1.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos

Existe una gran variedad de semiconductores orgánicos, por lo que su clasificación no es una tarea fácil, ya que estos pueden clasificarse en base a su tamaño, aplicaciones, propiedades reológicas, etc. La clasificación aquí mostrada no pretende ser exhaustiva sino proporcionar una idea general de los distintos sistemas empleados como semiconductores orgánicos basándose en familias de

compuestos: pequeñas moléculas, polímeros, sistemas discóticos, complejos de transferencia de carga, y fullerenos, nanotubos y grafenos.^{6,13,15-19}

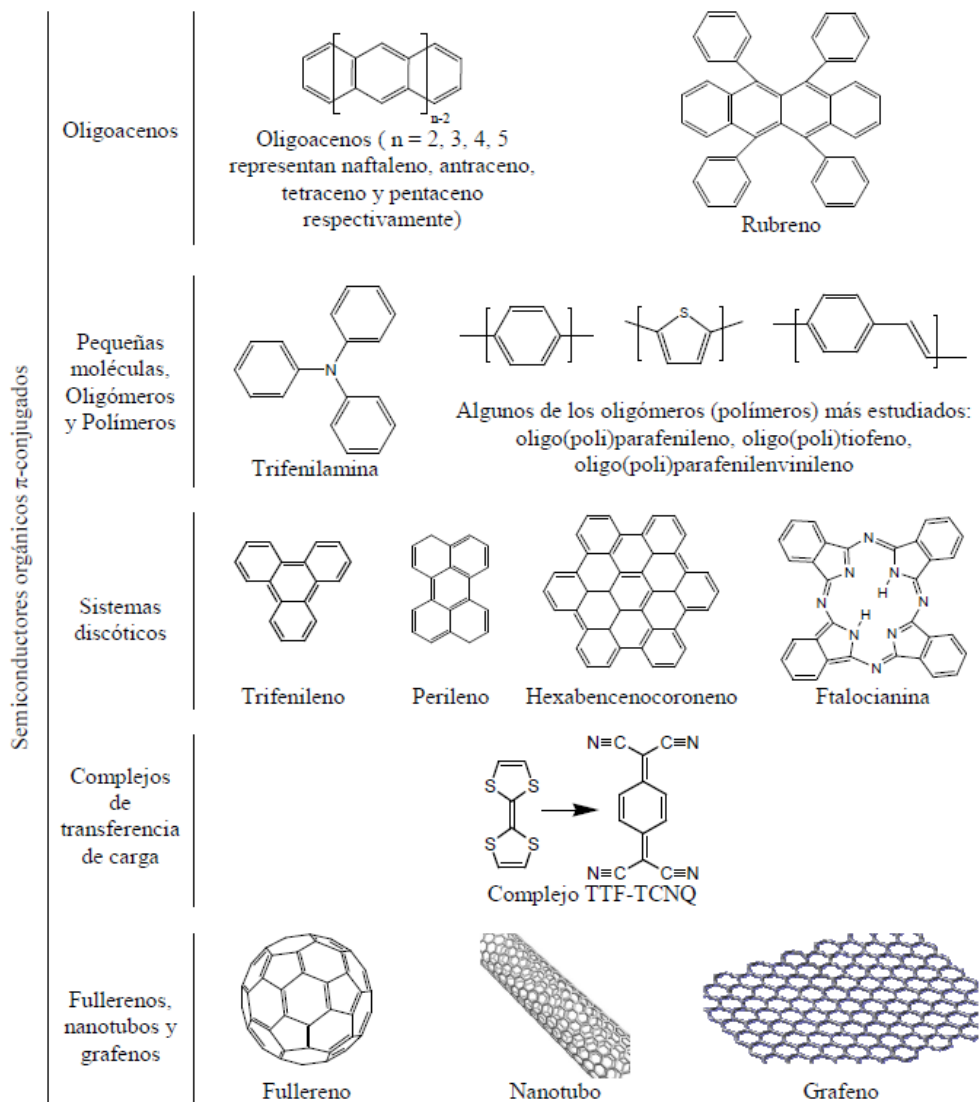


Figura 1.2. Clasificación de los semiconductores orgánicos π -conjugados junto con algunos ejemplos.

Hay que indicar que compuestos como los oligoacenos y oligómeros también se podrían considerar pequeñas moléculas, pero que se tratan aparte debido al gran interés que éstos han recibido. A continuación se detallan algunas propiedades de dichas familias.

a) Oligoacenos: Moléculas como el pentaceno ($n = 5$, siendo n el número de unidades repetitivas) o el tetraceno ($n = 4$), así como sus derivados, cuyas estructuras cristalinas están bien definidas, son uno de los principales focos de atención dentro de esta familia. En estos sistemas las interacciones π -stacking influyen considerablemente en las propiedades de transporte de carga. Así, por ejemplo, el pentaceno presenta distintos cristales polimórficos, con distintas interacciones π -stacking, lo cual puede resultar útil para investigar la relación entre la estructura y las propiedades de transporte de carga.^{13,20-27}

b) Oligómeros y polímeros: Los oligómeros y polímeros están formados por la repetición de un número variable de unidades idénticas (monómeros). En estos sistemas, su estructura electrónica y sus propiedades dependen del grado de conjugación a lo largo del esqueleto molecular o *backbone*. Las propiedades moleculares de los oligómeros convergen en un valor límite al aumentar la longitud de la cadena, por lo que podemos aproximarnos al estudio del polímero infinito a través de sus oligómeros. Entre los oligómeros y polímeros más estudiados estarían los oligotiofenos y politiofenos. El interés en estos sistemas ha ido creciendo desde que se desarrollara el primer dispositivo OFET basado en α -sextiofeno. Los oligo- y politiofenos ofrecen una gran versatilidad ya que sus propiedades físicas y químicas pueden modificarse fácilmente. Así, por ejemplo, los derivados de poli(alquil-tiofeno) presentan altas movilidades de huecos (hasta $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) debido a su estructura cristalina perfectamente ordenada.²⁸⁻³³

Una modificación a los oligotiofenos serían los tienoacenos (también conocidos como tioacenos), que consisten en anillos de tiofeno fusionados, los cuales se podrían considerar análogos tiofénicos de los oligoacenos. Estos sistemas presentan un incremento de la deslocalización π con respecto a los oligotiofenos, lo cual también favorece mayores interacciones π -stacking, dando lugar a elevadas movilidades.^{34,35}

Los denominados Poli(arilnetinilenos), PAE, cuya estructura general sería $-(\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}'-\text{C}\equiv\text{C})_n-$, donde Ar y Ar' son unidades aromáticas iguales o distintas, también han sido centro de atención debido a sus propiedades de transporte de carga, transferencia de energía y luminiscencia. Estas propiedades son debidas entre otras, a la simetría axial del triple enlace, lo cual permite mantener, en parte, la conjugación π entre los grupos arilo con diferentes grados de rotación.³⁶⁻⁴⁰

c) Pequeñas moléculas. Como ya se ha mencionado, dentro de este grupo también se podrían incluir los oligómeros y oligoacenos. Pero aquí pretendemos englobar otros sistemas como, por ejemplo, los derivados de trifenilamina, las cuales han sido ampliamente utilizadas en OLEDs.⁴¹

d) Sistemas discóticos: Estos sistemas, formados por un núcleo aromático funcionalizado por varias cadenas laterales, tienen la capacidad de organizarse en columnas prácticamente monodimensionales que permiten un transporte de carga en una sola dirección, el cual estará altamente influenciado por las interacciones π -*stacking* entre moléculas vecinas. Algunos sistemas representativos serían aquellos basados en trifenileno, perileno, hexabenzocoroneno, ftalocianina, etc. Estos sistemas pueden llegar a alcanzar movilidades del orden de $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^{17,42}

e) Complejos y sales de transferencia de carga: Son aquellos en los que se produce una transferencia de carga parcial entre una molécula dadora y otra aceptora, formando un compuesto de tipo iónico, en el que ambos iones son sistemas químicos de alguna complejidad. El ejemplo clásico de complejo de transferencia de carga conductor es el TTF-TCNQ, donde las unidades de TTF y TCNQ se disponen paralelamente formando pilas separadas de moléculas dadoras yceptoras. El solapamiento entre las nubes π de moléculas adyacentes conduce a una ruta de deslocalización que permite una elevada movilidad de los electrones desapareados a través de los apilamientos.^{7,43-45} Dicho complejo presenta conductividades de tipo metálico, que varían desde 500 S cm^{-1} a temperatura ambiente hasta 10^4 S cm^{-1} a 59 K.⁷

f) Fullerenos, Nanotubos y Grafenos: Los fullerenos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, junto con el grafito y el diamante. Dentro de la familia de fullerenos, el más conocido es el fullereno C_{60} , formado por 60 átomos de carbono situados sobre una superficie esférica, en la que cada átomo está unido a tres vecinos mediante orbitales híbridos tipo sp^2 . El C_{60} y sus derivados, como grupos electrón-atrayentes, se consideran buenos conductores tipo n , (conducen electrones a través del LUMO, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), debido a que estos materiales presentan bajos niveles de energía LUMO, lo cual facilita la inyección de carga y les confiere estabilidad ambiental y con movilidades de $0.5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴⁶ Además la familia de derivados del C_{60} presenta el fenómeno de la superconductividad.⁴⁶⁻⁴⁸

Los nanotubos poseen unas excelentes propiedades eléctricas y mecánicas, siendo así candidatos idóneos para formar parte de dispositivos electrónicos de escala nanométrica. Sus elevadas movilidades (del orden de $80000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) se deben a un transporte balístico a lo largo del nanotubo. Un transporte balístico es aquel que se produce sin colisiones entre los electrones, es decir, el recorrido libre medio de los electrones es mayor que la longitud del nanotubo.⁴⁹

El grafeno consiste en una sola capa de átomos de carbono formando un teselado hexagonal plano (similar a un panal de abeja). Esta estructura presenta una gran aromaticidad, que permite que los electrones π se deslocalicen a lo largo de toda la capa de grafeno. Dicha aromaticidad es la responsable de que el grafeno presente excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas.^{50,51} Aunque el grafeno se describió por primera vez hace varias décadas, no fue hasta 2004 cuando empezaron a proliferar las investigaciones en torno al mismo. Así en 2010, A. Geim y K. Novoselov recibieron el premio Nobel de Física por sus revolucionarios descubrimientos sobre este material.⁵² El grafeno presenta propiedades tan importantes como un comportamiento ambipolar en OFETs, efecto Hall Cuántico a temperatura ambiente o altas movilidades de carga.^{50,51}

Las moléculas orgánicas π -conjugadas tradicionalmente se han utilizado como semiconductores tipo p (conducen huecos) a través del HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Así, otra clasificación de los semiconductores orgánicos podría establecerse en base a su carácter p o n .^{6,15,17,53-56} La mayoría de los semiconductores orgánicos no sustituidos tienden a comportarse como materiales tipo p , o transportadores de huecos. Estos sistemas poseen bajos niveles de energía HOMO para permitir una fácil inyección de huecos y alta movilidad de los mismos. Por el contrario, los semiconductores tipo n serían aquellos con bajos niveles de energía LUMO y alta movilidad para los electrones. Sin embargo, el principal problema en la búsqueda de materiales semiconductores tipo n es que la mayoría de los sistemas estudiados presentan altos niveles de energía LUMO, que como veremos más adelante, dificulta el proceso de inyección de carga desde el electrodo de trabajo y aumenta su inestabilidad ambiental. Sin embargo, es conocido que grupos funcionales electrón-atrayentes (como F, Cl, CN, CF₃, etc.) pueden favorecer la obtención de materiales conductores de electrones.⁵⁷⁻⁶⁷ Finalmente, dentro de esta clasificación se encontrarían los materiales ambipolares, que son aquellos que presentan una eficiente inyección de carga y altas movilidades para huecos y electrones.^{6,15,17,53-55}

1.3. Estructura electrónica de semiconductores orgánicos π -conjugados

Las características más notables de los semiconductores orgánicos surgen de la deslocalización electrónica a lo largo de la estructura π -conjugada. Independientemente del tipo de semiconductor orgánico que consideremos, todos ellos presentan un esqueleto aromático, en el cual cada átomo de carbono presenta hibridación sp^2 . Los tres orbitales sp^2 se distribuyen dentro del mismo plano alrededor del átomo de carbono. Además, cada átomo de carbono también posee un orbital p_z , el cual es perpendicular al plano de los orbitales sp^2 (ver Figura 1.3). Así, la estructura básica de dicho esqueleto aromático consiste en enlaces σ entre

los átomos de carbono debidos al solapamiento entre los orbitales sp^2 , y enlaces π debido al solapamiento de los orbitales p_z . Este solapamiento entre los orbitales p_z , da lugar a un orbital enlazante π (de menor energía) y un orbital antienlazante π^* (de mayor energía) que son los que dan lugar a la formación de la banda de valencia (HOMO) y a la banda de conducción (LUMO), respectivamente.

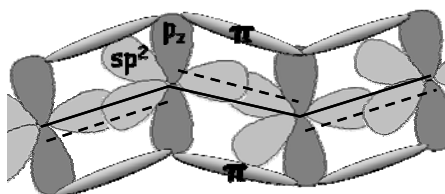


Figura 1.3. Representación de dos átomos de carbono con hibridación sp^2 y orbitales p_z mostrando la formación de los enlaces σ y π debido al solapamiento de los orbitales sp^2 y p_z .

La diferencia de energía entre estas dos bandas es lo que se conoce como hueco de banda o *bandgap*.^{6,13,15} La figura 1.4 muestra la evolución de los orbitales HOMO y LUMO con el tamaño del sistema para un polímero π -conjugado. Con frecuencia, se asimila el *gap* óptico (la diferencia de energía entre el orbital HOMO y LUMO) calculado a partir de medidas espectroscópicas con la energía correspondiente al hueco de banda o *bandgap* (E_g).⁶⁸

El hueco de banda de un polímero π -conjugado neutro generalmente oscila entre 1.5 y 4.0 eV. Además el *bandgap* de un polímero π -conjugado depende tanto de la separación de los niveles de energía HOMO y LUMO, como de la anchura de ambas bandas (de valencia y conducción). El valor del *bandgap* también depende de varios factores estructurales como la longitud de la cadena (en el caso de sistemas poliméricos), la planaridad, la alternancia de la longitud de enlace y la presencia de unidades dadoras yceptoras de electrones.⁶⁹ Considerando todos estos factores, es posible obtener sistemas con bajos *bandgap* ($E_g < 1.8$ eV).⁷⁰ En este punto cabe mencionar que las propiedades electrónicas están relacionadas con el *bandgap*. Así, en OLEDs éste controla la naturaleza de la señal electroluminiscente y en células fotovoltaicas controla la eficiencia de la absorción de luz.⁷¹

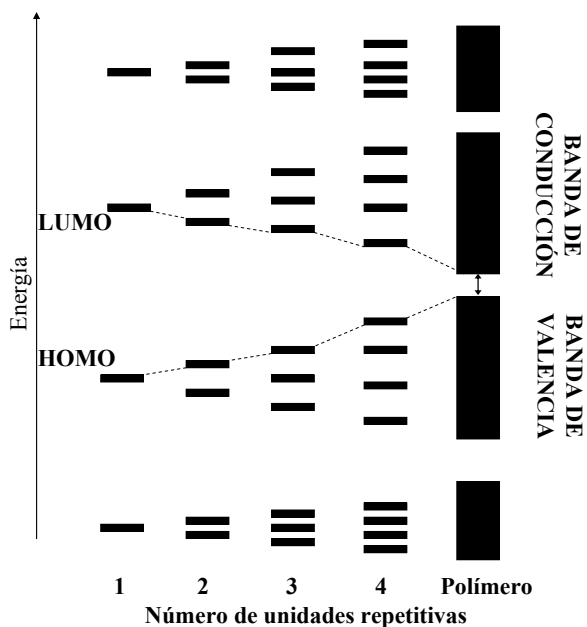


Figura 1.4. Proceso de formación de bandas en un polímero π -conjugado en función del número de unidades repetitivas.

1.4. Principales aplicaciones de los semiconductores orgánicos

Los semiconductores orgánicos π -conjugados constituyen una nueva generación de materiales funcionales con numerosas propiedades (fácil procesabilidad, buenas movilidades de carga, elevada electroluminiscencia y flexibilidad mecánica) lo cual ha permitido la aparición de nuevos materiales plásticos con aplicaciones muy diversas, como pueden ser las pantallas flexibles, las células solares o músculos artificiales.¹⁶ Estas aplicaciones, entre otras, de los dispositivos orgánicos están estrechamente relacionadas con su estructura química. Esto permite modular las propiedades del compuesto final a través de la síntesis química. En los siguientes apartados se exponen algunos ejemplos de las aplicaciones tecnológicas más relevantes, así como la descripción de algunos

dispositivos, incluyendo una visión global de las semejanzas y diferencias entre los mismos.

1.4.1. Transistores orgánicos de efecto campo: OFETs

Un transistor puede definirse como un dispositivo electrónico semiconductor que cumple funciones de amplificador (amplifica la magnitud de la señal), oscilador (transforma la corriente continua en una corriente periódica), conmutador (permite modificar el camino que deben seguir los electrones) o rectificador (permite convertir una señal eléctrica alterna en continua). El primer transistor fue desarrollado en 1948 por Bardeen, Shockley y Brattain, por lo que se les concedió el premio Nobel de Física en 1956,⁷² pero no fue hasta la década de los 80 cuando apareció el primer transistor fabricado con un semiconductor orgánico.¹⁵ En lugar de competir con los transistores tradicionales basados en silicio y germanio, los OFETs tienen un amplio rango de aplicaciones en sensores,^{15,73,74} emisión de luz^{15,75} y dispositivos optoelectrónicos integrados, por ejemplo como matriz activa en pantallas.^{15,76,77}

Los transistores de efecto campo, que actualmente son los más comunes, constan de tres electrodos (puerta, sumidero y fuente, también conocidos como *gate*, *drain* y *source*, respectivamente), una capa dieléctrica o aislante y otra del material semiconductor.¹⁵ El semiconductor orgánico conecta los electrodos fuente y sumidero, formando lo que se conoce como canal (ver Figura 1.5). Si no se aplica ningún voltaje entre la puerta y la fuente, la corriente que fluye entre la fuente y el sumidero es prácticamente nula y se dice que el transistor se encuentra apagado. Como consecuencia de la aplicación de un voltaje entre la puerta y la fuente (V_{SG}) se genera una polarización del semiconductor que provoca la inyección de carga en el mismo. A continuación, aplicando un voltaje entre los electrodos fuente y sumidero (V_{SD}) se consigue el movimiento de la carga a lo largo del canal. Ahora el transistor se encontraría en su estado encendido. Cuando el OFET es activo bajo la aplicación de voltajes negativos/positivos V_{SG} y V_{SD} , en este caso el HOMO/LUMO del semiconductor entra en resonancia con el nivel de Fermi de los electrodos y los

huecos/electrones pasan a ocupar la región entre los electrodos fuente y sumidero, se dice que el semiconductor tiene carácter p/n .³³

Podemos distinguir dos configuraciones principales a la hora de diseñar un OFET (ver Figura 1.5):

- De contacto en la parte superior (*top contact*): Los electrodos puerta y sumidero son depositados sobre el semiconductor. Permite obtener las mejores prestaciones, ya que hay un mejor contacto entre el semiconductor orgánico y los electrodos fuente y sumidero, así como por la película formada sobre la superficie del dieléctrico, libre de defectos.
- De contacto en la parte inferior (*bottom contact*). Ahora el semiconductor se localiza sobre los electrodos, siendo esta arquitectura la más conveniente para los semiconductores procesados en disolución.

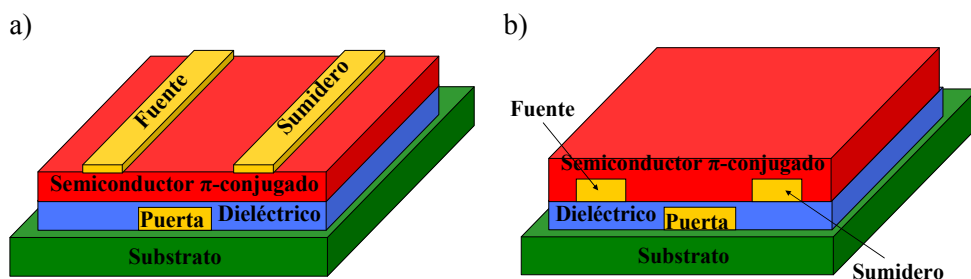


Figura 1.5. Estructura de un OFET de a) contacto en la parte superior y de b) contacto en la parte inferior.

Los parámetros más importantes en FETs son *i*) la movilidad de los portadores de carga, definida como velocidad (cm s^{-1}) por unidad de campo eléctrico (cm V^{-1}); *ii*) la corriente de encendido/apagado ($I_{ON/OFF}$) que es la relación de la corriente fuente/sumidero entre los estados encendido y apagado; y *iii*) el voltaje umbral (V_t), al cual los portadores se acumulan entre los electrodos fuente y sumidero (momento en el que el transistor comienza a entrar en estado encendido) y es un indicador de la calidad de la interfase entre el semiconductor orgánico y el aislante puerta.

Para obtener altas movilidades de carga, es necesario que las películas de semiconductor orgánico presenten un cierto orden estructural, lo que permite fuertes interacciones entre moléculas vecinas. Este efecto es el responsable de la elevada movilidad obtenida en OFETs fabricados con poli(3-hexiltiofeno)⁷⁸ ($0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y pentaceno ($0.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).⁷⁹ Hay que tener en cuenta que se necesitan movilidades de $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para competir con los semiconductores inorgánicos.^{80,81}

La mayoría de estos dispositivos constan de un único material semiconductor, que puede ser *p* o *n*. También existe la posibilidad de combinar dos sustancias diferentes dentro del mismo dispositivo, lo que permitiría tanto el funcionamiento tipo *p* como el tipo *n*. Esto es lo que se conoce como un dispositivo ambipolar. Alternativamente se pueden crear OFETs ambipolares basados en un único material.⁵⁵ Estos semiconductores ambipolares presentan importantes aplicaciones como pueden ser los transistores emisores de luz.^{54,55}

1.4.2. Diodos orgánicos emisores de luz: OLEDs

En la década de los sesenta se descubrió el efecto de la electroluminiscencia, es decir, la generación de luz bajo la aplicación de una excitación eléctrica.^{5,82} Así entre 1987 y 1990 se desarrollaron los primeros OLEDs basados en pequeñas moléculas orgánicas y polímeros como sustancias electroluminiscentes.^{83,84} Desde entonces se han producido innumerables mejoras en el desarrollo de OLEDs, los cuales se encuentran en todo tipo de dispositivos electrónicos (pantallas planas, móviles, portátiles, etc.). En la actualidad se dispone de semiconductores orgánicos emisores de luz en toda la gama del visible.⁶

En un OLED la capa de material orgánico se encuentra intercalada entre dos finos electrodos, un cátodo generalmente de calcio o aluminio (encargado de inyectar electrones) y un ánodo de óxido de indio y estaño (ITO, encargado de inyectar huecos). En la Figura 1.6. a) se representa la arquitectura básica de un OLED. El fenómeno de la electroluminiscencia consta de una serie de etapas

(Figura 1.6 b): *i*) Inyección de cargas positivas y negativas desde el ánodo y cátodo, respectivamente; *ii*) transporte de la carga en el semiconductor bajo la influencia de un campo eléctrico, donde los huecos se desplazan hacia el cátodo y los electrones se desplazan hacia el ánodo; *iii*) recombinación de las cargas negativas y positivas para formar un excitón; *iv*) relajación radiativa hacia el estado fundamental mediante la emisión de un fotón.

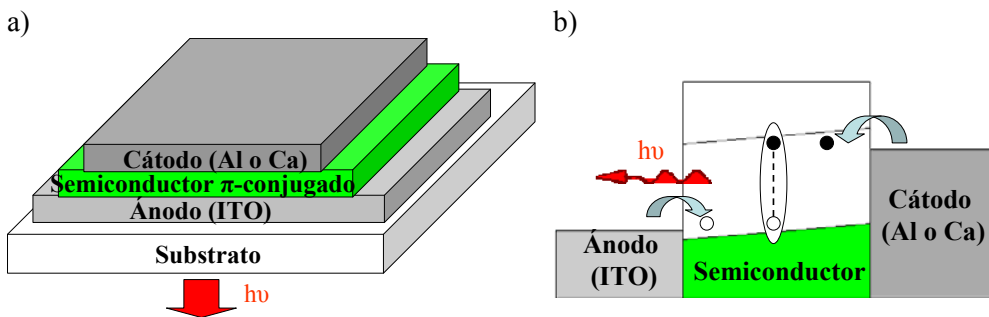


Figura 1.6. Representación de a) de la estructura de un OLED y b) del proceso de recombinación de carga en OLEDs.

Una eficaz inyección de huecos y electrones es el parámetro clave en estos dispositivos para obtener una alta eficiencia. En estos dispositivos se define la eficiencia cuántica como el número de fotones emitidos por número de huecos o electrones inyectados. En el primer dispositivo OLED la eficiencia cuántica fue menor del 0.05%. No obstante, actualmente se han llegado a alcanzar eficiencias cuánticas en torno al 13%, que se pueden considerar valores muy buenos para la aplicación en dispositivos comerciales. También es importante el balance entre el transporte de huecos y electrones. La generación de luz requiere la recombinación de ambos tipos de carga, y el dominio de uno sobre otro podría conducir a una recombinación no radiativa. En un dispositivo ideal, deben recombinarse el mismo número de cargas positivas y negativas en la zona central del semiconductor para emitir luz. Sin embargo, en muchos casos, la movilidad de los huecos y electrones es muy distinta. Una solución a esto podría ser la utilización de dispositivos OLED Multicapa (*Multilayer OLED device*), en los que se coloca una fina película de material orgánico transportador y/o inyector de huecos entre el ánodo y el

semiconductor. Igualmente, se coloca una fina película de material orgánico transportador y/o inyector de electrones entre el cátodo y el semiconductor. La presencia de ambas películas favorece la inyección y el transporte de huecos y electrones dentro de la lámina de material electroluminiscente facilitando el balance entre ambos tipos de cargas.^{6,15,16,85,86}

1.4.3. Células fotovoltaicas: PVCs

El descubrimiento del efecto fotovoltaico, como obtención de energía eléctrica a partir de la luz, trajo consigo el desarrollo de la primera célula solar de silicio, y supuso el punto de partida en el uso de paneles solares como fuente de energía alternativa. El modo de operar de las células solares sería opuesto al visto para OLEDs. Las etapas fundamentales en la conversión de energía solar en energía eléctrica son (Figura 1.7): *i*) absorción de luz en la capa de material orgánico generando excitones; *ii*) migración de los excitones hacia la región interfacial; *iii*) proceso de separación de carga como resultado del proceso de transferencia electrónica entre las capas dadoras yceptoras; *iv*) transporte de carga a los electrodos; *v*) almacenamiento de las cargas en los electrodos. En estos dispositivos se define la eficiencia fotovoltaica como la relación entre el número de cargas recogidas en los electrodos y el número de fotones absorbidos en el dispositivo. Al igual que en los OLEDs se necesita que haya un balance entre la movilidad de las cargas positivas y negativas, para evitar la aglomeración de carga, lo cual podría dificultar la extracción hacia los electrodos de más portadores de carga.^{6,15,16,87}

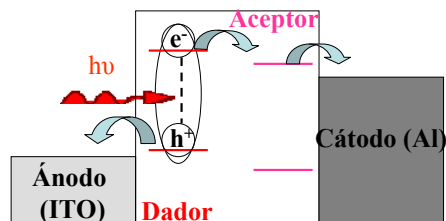


Figura 1.7. Representación del proceso de generación de carga responsable de la corriente eléctrica.

Existen distintos tipos de arquitecturas de dispositivos fotovoltaicos (Figura 1.8):^{6,15,16,87}

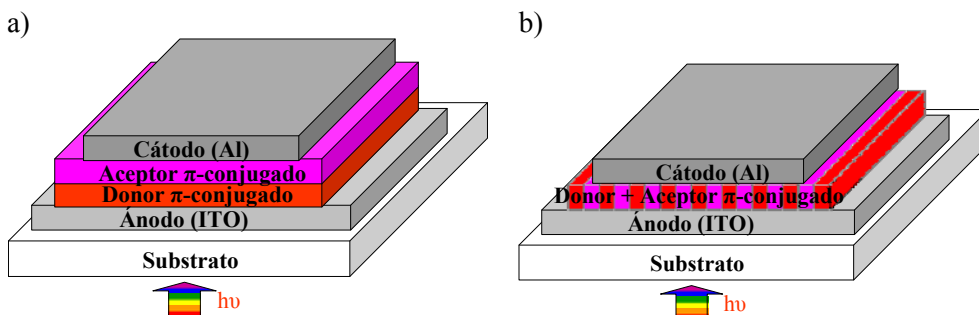


Figura 1.8. Representación de célula solar con estructura a) bicapa p-n y b) de heterounión masiva.

- Dispositivos monocapa o tipo Schottky: Las primeras células solares estaban únicamente formadas por una monocapa de semiconductor orgánico (presentado así una estructura similar a los OLEDs), siendo las eficiencias de estos equipos muy bajas.
- Dispositivos de heterounión bicapa p - n y diodos de heterounión masiva: Permiten mayores eficiencias combinando dos componentes, un electrón donador y un electrón aceptor. En estas estructuras, el excitón se genera tanto en el seno del donador como del aceptor y las cargas, electrones/huecos, son transferidas desde el donador/aceptor hasta el aceptor/donador. En los dispositivos bicapa (Figura 1.8. a)) tenemos dos láminas, una con carácter tipo n (aceptor) y otra con carácter tipo p (donador), mientras que en los de heterounión masiva (Figura 1.8. b)), el donador y el aceptor se encuentran mezclados dentro de la misma capa, siendo estos últimos los que ofrecen mayores rendimientos.

En estas dos últimas estructuras se requiere que las moléculas donadoras yceptoras de electrones estén muy próximas entre sí y bien orientadas para favorecer la transferencia electrónica y obtener elevadas eficacias de conversión. Dentro del área de las células solares, los derivados de fullereno (C_{60}) han adquirido mayor importancia como sistemas aceptores. Una interesante perspectiva

de futuro sería la construcción de células solares orgánicas que presenten el grupo donador y aceptor en la misma unidad, como por ejemplo, sistemas constituidos por C_{60} y oligómeros π -conjugados, o los polímeros de doble cable.⁸⁸

1.4.4. Aspectos comunes

Si nos fijamos en las condiciones necesarias para que los dispositivos explicados en los apartados anteriores posean una elevada eficacia, la inyección de carga desde el electrodo al semiconductor y la movilidad de los portadores de carga, son los parámetros más importantes a tener en cuenta.

- En OFETs, para una configuración dada, será la movilidad la que determine la corriente entre los electrodos fuente y sumidero. Además una inyección de carga eficiente, facilitará la existencia de portadores de carga suficientes.
- En OLEDs/PVCs la eficiencia de la recombinación/separación de los portadores de carga se maximiza cuando la movilidad de los portadores de carga es similar. Además, altas movilidades conllevan que ambas cargas se encuentren/separen rápidamente en el centro del semiconductor, lo cual también contribuye a aumentar la eficiencia del dispositivo.^{85,86}

Por ello, comprender los mecanismos de inyección de carga y movilidad de los portadores de carga en semiconductores orgánicos constituyen dos de los objetivos fundamentales para el desarrollo de nuevos materiales. En el capítulo II se expondrán los parámetros que controlan la inyección y la movilidad de los portadores de carga en los semiconductores orgánicos π -conjugados.

1.5. Factores que afectan a la movilidad de carga

Un transporte de carga eficiente requiere que las cargas puedan moverse de una molécula a otra rápidamente y no queden atrapadas o sean dispersadas. Trabajos recientes demuestran que la movilidad está altamente condicionada por

los defectos estructurales, ya que hay grandes diferencias entre las movilidades calculadas teóricamente usando modelos libres de defectos y aquellas medidas experimentalmente.⁸⁹ Además, la movilidad de los portadores de carga se encuentra afectada por muchos otros factores como puede ser el empaquetamiento molecular, impurezas, temperatura, campo eléctrico, etc. En los siguientes apartados se exponen brevemente los principales factores que afectan al transporte de carga en un semiconductor orgánico.¹⁷

1.5.1. Empaquetamiento molecular

Las moléculas orgánicas interactúan entre sí principalmente mediante fuerzas de van der Waals (esencialmente π -stacking) e interacciones coulombicas debido a la presencia de pequeños momentos de dipolo y/o cuadrupolo dentro de las moléculas. Podemos distinguir dos tipos fundamentales de empaquetamiento: *herringbone* (o raspa de pescado) y apilamientos π -stacking (ver Figura 1.9). El primero de ellos es más común en pequeñas moléculas y oligómeros, como pentaceno u oligotiofenos, mientras que el último es más común en polímeros y sistemas discóticos. Como veremos más adelante, todos los sistemas seleccionados para esta Tesis presentan empaquetamientos moleculares mediante π -stacking. Independientemente del tipo de empaquetamiento molecular, el acoplamiento electrónico entre moléculas es un parámetro clave en la movilidad, el cual está muy relacionado con la fortaleza de las interacciones entre moléculas vecinas.¹⁷ Como también veremos más adelante, en estas moléculas predomina la conducción mediante *hopping*, por lo que en el caso de sistemas π -apilados sería recomendable que la dirección de π -stacking sea la misma que la dirección entre los electrodos.⁵⁴

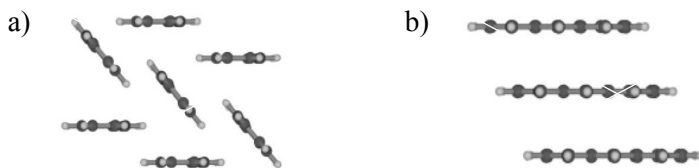


Figura 1.9. Representación de las distintas formas de empaquetamiento para el antraceno: a) *herringbone* y b) π -stacking.

Los defectos provocarían empaquetamientos moleculares no perfectos. Podemos distinguir dos tipos de defectos: diagonales y no diagonales. Los defectos diagonales dan cuenta de las fluctuaciones en los niveles energéticos (HOMO y LUMO) de moléculas distintas dentro del material, y están relacionados con la presencia de impurezas o trampas. En el caso de moléculas flexibles se facilita que haya defectos diagonales ya que hay un mayor número de grados de libertad. Por ejemplo, en el caso de cadenas poliméricas, la torsión entre unidades adyacentes provocaría un defecto diagonal dando lugar a segmentos de un tamaño determinado con diferente longitud y por tanto con diferentes niveles energéticos HOMO y LUMO.

Por el contrario, los defectos no diagonales dan cuenta de las fluctuaciones en la fortaleza de las interacciones intermoleculares, las cuales dependen de la disposición relativa de las moléculas. En función de la magnitud de estas interacciones intramoleculares, estos defectos no diagonales pueden conducir a los portadores de carga a caminos de alta o baja, e incluso nula, conductividad.

1.5.2. Impurezas y trampas

Como ya hemos visto, las impurezas y trampas pueden influir en la aparición de defectos diagonales. La definición de trampa depende de la naturaleza del portador de carga. Para huecos/electrones, la presencia de un lugar caracterizado por altos/bajos niveles de energía HOMO/LUMO con respecto a la banda de valencia/conducción en el sólido es lo a que se conoce como trampa. Además, estos niveles suponen situaciones termodinámicamente más estables, lo que hace que dichas trampas tiendan a ser ocupadas. Sin embargo, el tiempo de vida media de estas trampas depende de la profundidad de las mismas, considerándose trampas débiles aquellas con una profundidad del orden de $k_B T$.

Las impurezas a menudo provienen de productos de reacción no deseados. La presencia de impurezas puede afectar el empaquetamiento molecular y/o crear regiones con unos niveles energéticos distintos.

1.5.3. Campo eléctrico

La dependencia con el campo eléctrico es distinta en función del orden del sistema. En el caso de sistemas monocristal, a bajas temperaturas, la movilidad decrece al aumentar el campo eléctrico. Sin embargo en sistemas desordenados, se produce un aumento de la movilidad a campos eléctricos elevados.

1.5.4. Temperatura

En cristales ultrapuros, la movilidad de la carga disminuye con la temperatura según T^{-n} , siendo n un número positivo. Esta dependencia es más típica en aquellos sistemas que presentan una conducción en régimen de bandas. Por el contrario en sistemas altamente desordenados, el transporte ocurre por un mecanismo de *hopping* térmicamente activado. Por ello, altas temperaturas proporcionan la energía necesaria para superar la barrera energética creada por el desorden conduciendo a una mayor movilidad.

1.5.5. Densidad de los portadores de carga

El paso previo a la movilidad de las cargas es la generación de éstas, es decir la inyección de las cargas en el semiconductor orgánico. Si el proceso de inyección de cargas es poco efectivo, se inyectarán pocas cargas en el semiconductor, lo cual originaría bajas movilidades.

1.6. Objetivos

En esta memoria se expone un estudio predictivo de propiedades relacionadas con el transporte de carga a nivel molecular para una serie de semiconductores orgánicos basados en tiofeno haciendo uso de una metodología mecanocuántica (*ab initio*, DFT y semiempíricos) como paso previo al diseño racional de semiconductores orgánicos π -conjugados, lo cual nos permitirá proponer modificaciones en la composición/estructura que produzcan nuevos materiales con propiedades mejoradas. El interés del tema de estudio reside en el

papel que los semiconductores orgánicos π -conjugados, base de la electrónica molecular, desempeñan actualmente como alternativa a los semiconductores inorgánicos. Para dicho trabajo se han seleccionado tres familias de compuestos: derivados del politiofeno, poliariletinil-tienoacenos y, por último, sistemas discóticos.

Es bien conocido que los derivados de oligotiofeno y politiofeno son materiales que presentan un gran interés debido a su aplicación en una gran variedad de dispositivos.^{16,90} Estos compuestos presentan multitud de posibilidades a la hora de diseñar derivados con unas propiedades determinadas. El mayor desarrollo de los semiconductores basados en oligo- y politiofenos se debió, entre otros, al aumento de procesabilidad conseguido con la incorporación de sustituyentes en la posición tres del anillo de tiofeno. Además, es conocido que la incorporación de grupos laterales con propiedades estructurales y electrónicas apropiadas podría facilitar la obtención de compuestos con propiedades mejoradas.⁹¹ Dentro de la familia de los derivados de politiofeno, los poli(3-alquiltiofenos) (ver Figura 1.10. a) han sido ampliamente utilizados como semiconductores tipo *p*.⁹² Además se sabe que las cadenas alcoxílicas podrían facilitar la inyección de huecos en politiofenos debido a su carácter electrón-donante.⁹³ Por ello, los poli(3-alcoxítiofenos) (ver Figura 1.10. b) también se seleccionaron como sistemas de estudio. En una primera aproximación se evaluó el efecto de la longitud de la cadena lateral alquil y alcoxi sobre el bitiofeno, el cual puede entenderse como unidad básica de politiofenos. A continuación, mediante cálculos en fase condensada, se han estudiado los efectos de las cadenas alquílicas y alcoxílicas sobre el empaquetamiento cristalino, estructura electrónica y propiedades de transporte de carga.

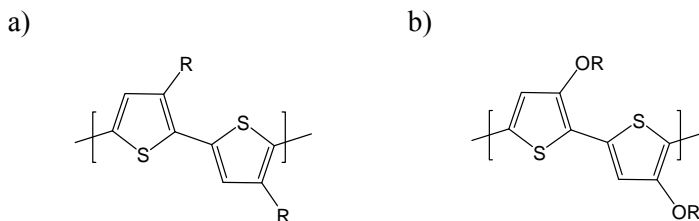


Figura 1.10. Estructura química de a) poli(3-alciltiofeno) y b) poli(3-alcokitiofeno). R = Cadena alquílica

Al igual que los poli(alcuil/alcoxi-tiofeno) derivados, la mayoría de los semiconductores orgánicos se comportan como materiales tipo *p*, lo cual ha provocado un retraso en el desarrollo de los semiconductores tipo *n*, debido principalmente a su inestabilidad en aire causada por altos niveles de energía LUMO. Así, los poliariletinilenos (PAE) se seleccionaron como precursores de semiconductores tipo *n*. Como unidad central se seleccionaron unidades formadas por heterociclos aromáticos que contenían desde uno hasta cuatro anillos de tiofeno fusionados y como unidad Ar una serie de arenos que contenían desde uno hasta cuatro anillos de benceno (ver Figura 1.11). Entre otras propiedades, los tienoacenos se seleccionaron debido a que los átomos de S facilitan las interacciones intermoleculares S \cdots S, lo cual mejora el transporte de carga.⁹⁴ En una primera aproximación, se abordó el estudio de algunos de estos sistemas (donde Ar = Ph) como precursores de materiales tipo *n*. A continuación, y teniendo en cuenta que: *i*) la mayoría de los semiconductores orgánicos tienen tendencia a comportarse como conductores tipo *p*; *ii*) estos poli(feniletinil-tienoacenos) habían mostrado ser válidos como semiconductores tipo *n*; *iii*) un importante foco de atención en este área es la búsqueda de conductores ambipolares; *iv*) varios trabajos habían demostrado que los tienoacenos podían servir como precursores de semiconductores ambipolares,³⁴ se amplió la serie poli(ariletinil-tienoacenos) (ver Figura 1.11). Todos estos compuestos se estudiaron como precursores de materiales ambipolares.





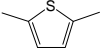
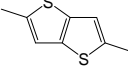
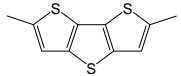
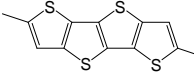
		Ar				
		Fenileno (Ph)	Naftaleno (Np)	Antraceno (An)	Pireno (Py)	
-(Ar-C≡C-Ar'-C≡C)-						
Ar'	Tiofeno (T ₁)		PhEtT ₁	NpEtT ₁	AnEtT ₁	PyEtT ₁
	Tieno[3,2-b] tiofeno (T ₂)		PhEtT ₂	NpEtT ₂	AnEtT ₂	PyEtT ₂
	Ditieno [3,2-b;2',3'-d] tiofeno (T ₃)		PhEtT ₃	NpEtT ₃	AnEtT ₃	PyEtT ₃
	3,4,7,8- Tetratio- diciopenta [a,e]pentaleno (T ₄)		PhEtT ₄	NpEtT ₄	AnEtT ₄	PyEtT ₄

Figura 1.11 Estructura química de las unidades Ar y Ar' de los diferentes poliariltienoacenos estudiados en esta memoria.

Por último, se seleccionaron una serie de sistemas discóticos basados en tiofeno (ver Figura 1.12). Como se dijo anteriormente, estos sistemas presentan carácter de cristal líquido, resultante de las interacciones π entre moléculas adyacentes, las cuales favorecen el carácter cristalino, y de las interacciones entre cadenas alquílicas, las cuales favorecen el carácter líquido. Esto permite la formación de apilamientos unidireccionales, donde las cadenas actúan como aislantes entre cada uno de estos apilamientos. En esta estructura las propiedades de transporte de carga están muy condicionadas por la estructura aromática del núcleo de los sistemas discóticos y las interacciones π entre ellos.^{42,95,96} Hasta donde sabemos existen muy pocos trabajos acerca de sistemas discóticos basados en anillos de tiofeno como semiconductores orgánicos. Por ello, se seleccionaron una serie de núcleos aromáticos mostrados en la Figura 1.12, cuyas síntesis son conocidas.^{90,97-102}

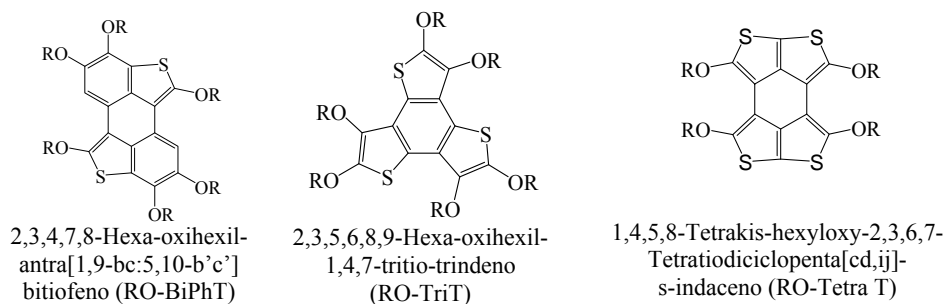


Figura 1.12 Estructura química de los sistemas discóticos seleccionados

Una vez expuestos los sistemas seleccionados, los objetivos generales estarían relacionados con el estudio teórico mecanocuántico (*ab initio*, DFT y semiempírico) de la estructura molecular y cristalina, y todos aquellos parámetros relacionados con la inyección de huecos/electrones (como la energía de los niveles HOMO/LUMO y potenciales de ionización/afinidades electrónicas) y transporte de carga a nivel molecular (como la energía de reorganización y la integral de acoplamiento electrónico, constante de transferencia de carga, movilidad). Todo ello nos llevaría a un conocimiento más profundo de las propiedades de transporte de carga de estos materiales a nivel molecular y su relación con la estructura química. Los resultados obtenidos podrían ayudar a los experimentalistas en la obtención de nuevos materiales, o a modificar los ya existentes, pero con unas propiedades de transporte de carga mejoradas.

Bibliografía

1. D. D. Eley, *Nature*, **1948**, *162*, 819.
2. H. Mette, *Z. Phys.*, **1953**, *14*, 566.
3. R. G. Kepler, *Phys. Rev.*, **1960**, *119*, 1226.
4. O. H. Le Blanck, *J. Chem. Phys.*, **1960**, *119*, 1226.
5. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042.
6. G. Hadziioannou, G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers*. Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

7. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948.
8. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578.
9. C. K. Chiang, J. C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, J. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, *40*, 1472.
10. <http://www.nobelprize.org/chemistry/laureates/2000/index.html>
11. M. A. Reed, J. M. Tour, *Scientific American*, **2000**, *June*, 86.
12. R. L. Carrol, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4378.
13. M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2nd Edition, Oxford, New York, **1999**.
14. T. Blythe, D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*, 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, **2005**.
15. S. S. Sun, L. R. Dalton, *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, New York, **2005**.
16. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*; Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, **2007**.
17. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. S. Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926.
18. Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 024313.
19. J. Sworakowski, J. Ulanski, *Annu. Rrep. Promg. Chem., Sect. C*, **2003**, *99*, 87.
20. W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B*, **1985**, *32*, 1172.
21. R. W. I. de Boer, M. e. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A*, **2004**, *201*, 1302.
22. I. M. Rutengerg, O. A. Scherman, R. H. Grubss, W. R. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4062.
23. R. Zeis, C. Bernard, T. Siegrist, C. Scholockermann, X. L. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 244.

24. V. C. Sundar, J. Zumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science*, **2004**, *303*, 1644.
25. V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, 086602.
26. V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, v. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 3504.
27. C. C. Matteus, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Plastra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6323.
28. D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 571.
29. P. C. Chang, J. Lee, D. Huang, Subramanian, V. A. R. Murphy, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4783.
30. F. Garnierd, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, **1994**, *265*, 1684.
31. Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, f. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8138.
32. M. H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *128*, 5792.
33. C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva, J. L. Brédas, P. C. Ewback, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
34. R. Ponce-Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 531.
35. K. Takimiya, S. Shinamura, Itaru Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Materials*, **2011**, *23*, 4347.
36. U. W. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*. 1605.
37. J. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3015.
38. T. Yamamoto, W. Yamda, M. Tagaki, K. Kizu, T. Maruyama, N. Ooba, S. Tomaru, S. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota, *Macromolecules*, **1944**, *27*, 6620.

39. J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 234907.
40. A. Garzón, J. M. Granadino Roldán, M. Moral, G. García, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*,064901.
41. Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 75.
42. S. Sergejev, W. Pisula, Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902.
43. C. Rovira, *Chem. Rev.*, **2004**,*104*, 5289.
44. M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, x. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 984.
45. M. Mas-Torrent, P. Hadley, s. t. Bromly, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovida, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 012110.
46. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Mat.*, **2001**, *11*, 15.
47. R. C. Haddon, A. S. Perel, R. C. Morris, T. T. M. Palstra, A. F. Hebard, R. M. Fleming, *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, *67*, 121.
48. E. Frankevich, Y. Maruyama, H. Ogata, Y. Achiba, K. Kikuchi, *Solid State Commun.*, **1993**, *88*, 177.
49. T. Durkop, B. M. Kim, M. S., Fuhrer, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2004**, *16*, R553.
50. M. J. Allen, V. C Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 132.
51. X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, M. S. Dresselhaus, *Nanoscale*, **2011**, *3*, 86.
52. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/index.html.
53. J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971.
54. M. J. Malachowski, J. Zmija, *Opto-Electron. Rev.*, **2010**, *18*, 121.
55. J. Zumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296.
56. J. Filo, M. Putala, *J. Elec. Eng.* **2010**, *61*, 314.

57. R. Schmidt, M. M. Ling, J. H. Oh, M. Winkler, M. Könemann, Z. N. Bao, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692.
58. R. Schmidt, J. H. Oh, Y. S. Sun, M. Deppisch, A. M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6215.
59. Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *120*, 207.
60. J. Casado, V. Hernández, M. C. Ruiz-Delgado, R. P. Ortiz, J. T. López-Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13364.
61. S. Salman, M. C. Ruiz-Delgado, V. Coropceanu, J. L. Brédas, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3593.
62. M. C. Ruiz-Delgado, E. G. Kim, D. A. S. Filho, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3375.
63. B. A. Jones, M. J. Ahrens, M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6363.
64. H. E. Katz, A. J. Lovinger, J. Johnson, c. Kloc, T. Siegrist, W. Li, Y. Y. Lin, A. Dodabalapur, *Nature*, **2000**, *404*, 478.
65. A. Facchetti, M. Mushrush, H. e. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 33.
66. M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3733.
67. M. L. Tang, Z. Bao, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 446.
68. C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, *11*, 10757.
69. G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Marks, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 3126.
70. A. S. Özen, C. Atilgan, g. Sonmez, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 16362.
71. J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaaf, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 173
72. <http://www.nobel.se/physics/laureates/1956/indes.html>.
73. N. Noma, T. Tsuzuki, Y. Shirota, *Adv. Mater.*, **1995**, *7*, 647.
74. C. Videlot, A. El Kassmi, f. Fichou, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells.*, **2000**, *63*, 69.

75. Y. Liu, t. H. Cui, K. Varahramyan, *Solid-State Electron.*, **2003**, *47*, 1543.
76. M. Halik, K. Hagen, U. Zschieschang, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1717.
77. G. Gelinck, H. Huitema, E. V. Veenendaal, *Nat. Mater.*, **2004**, *3*, 106-110.
78. H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. de Leeuw, *Nature*, **1999**, *401*, 685.
79. D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, D. G. Schlom, *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 87.
80. Z. Bao, *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 227.
81. A. R. Murphy, J. M. J. Frechet, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1066.
82. W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.*, **1965**, *14*, 229.
83. C. W. Tang, S. A. Van Slyky, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, *51*, 913.
84. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature*, **1990**, *347*, 539.
85. N. Chopra, J. Lee, Y. Zheng, S. H. Eom, J. Xue, F. So, *Appl. Materials & Interfaces*, **2009**, *6*, 1169.
86. X. Zhao, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3278.
87. J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London, **2003**.
88. S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, *1324*, 1338.
89. X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Adrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nature Materials*, **2009**, *8*, 421.
90. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Synthesis, characterization and properties of regio-regular polythiophene-based materials. Handbook of Thiophene-Based Materials*. Wiley, Chichester, UK, **2009**.
91. E. G. Kim, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16880.
92. Y. A. Berlin, G. R. Hutchison, P. Rempala, M. A. Ratner, J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3970.
93. R. D. McCulough, R. D. Lowe, M. Jayaramn, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 904.

94. K. Takahashi, T. Nihura, K. Akiyama, Y. Ikegami, E. Kukuyo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 620.
95. V. Lemaur, D.A.S. Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A.M.V. Craats, K. Senthilkumar, L.D.A. Siebbeles, J.M. Warman, J.L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3271.
96. Tracz, A.; Jeszka, J.K.; Watson, M.D.; Pisula, W.; Müllen, K.; Pakula, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *125*, 1682.
97. F. Wudl, R. C. Haddon, E. T. Zellers, F. B. Bramwell, F.B. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1491.
98. T. Otsubo, Y. Kono, M. Hozo, H. Miyimoto, Y. Aso, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1993**, *66*, 2033.
99. Kono, Y.; Miyamoto, H.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F.; Tanaka, T.; Sawada, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1222.
100. Hart. H.; Sasaoka, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 4326-4327.
101. S. M. H. Kabir, M. Miura, S. Sasaki, G. Harada, Y. Kuwatani, M. Yoshida, M. Iyoda, *Heterocycles*, **2000**, *52*, 761.
102. A. Demenev, S. Holfer-Eichhorn, T. Teurum, D. F. Perepicka, S. Patwardhan, F. Grozema, L. D. A. Siebbeles, R. Klenkler, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1420.

CAPÍTULO II: CONCEPTOS BÁSICOS SOBRE INYECCIÓN Y MOVILIDAD DE CARGA

“En esencia todos los modelos están equivocados, pero algunos son útiles”

George Box

Como se ha expuesto en el capítulo anterior, dos de los procesos de mayor interés en el desarrollo de semiconductores orgánicos son la inyección de carga desde el electrodo de trabajo y la movilidad de los portadores de carga.

2.1. Inyección de carga

Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, y su aplicación a dispositivos como OFETs y OLEDs, se sabe que la inyección de carga desde el electrodo al semiconductor es uno de los procesos más importantes que puede afectar a las características finales del dispositivo.

2.1.1. Barrera a la inyección de carga

Se define la barrera a la inyección de huecos/electrones como la diferencia de energía entre el nivel de Fermi del metal (E_F) y el nivel HOMO/LUMO del semiconductor. Así, podemos concluir que la condición ideal para la inyección de huecos/electrones en el orbital HOMO/LUMO es la condición de resonancia entre el nivel de Fermi del metal y el orbital HOMO/LUMO del semiconductor (ver Figura 2.1).¹⁻⁵ En el caso de OFETs, la aplicación de un voltaje (*gate*) entre los electrodos puerta y fuente (V_{SG}) es lo que permite la alineación entre el nivel de Fermi del metal y el orbital HOMO/LUMO del semiconductor.

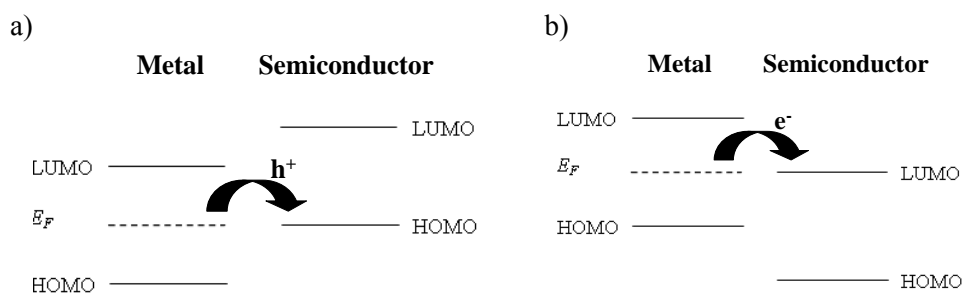


Figura 2.1. Condición de resonancia necesaria para la inyección de carga para a) huecos y b) electrones.

La Figura 2.2.a muestra la posición de los orbitales HOMO y LUMO de un semiconductor orgánico respecto a los niveles de Fermi de los electrodos fuente y sumidero, cuando no se aplica ningún potencial entre ellos ($V_{SD} = 0$). La aplicación de un V_{SG} negativo/positivo produce un campo eléctrico fuerte en la interfase metal – semiconductor, lo cual provoca que la energía de los orbitales HOMO y LUMO aumente/disminuya con respecto al nivel de Fermi del metal. Si el potencial aplicado en el electrodo puerta es suficientemente alto, el HOMO/LUMO llegará a ser resonante con dicho nivel de Fermi, lo cual permitirá la inyección de huecos/electrones (Figura 2.2. b,c). Finalmente, la aplicación de V_{SD} (Figura 2.2. d,e) dará lugar a una corriente eléctrica entre los electrodos fuente y sumidero.¹

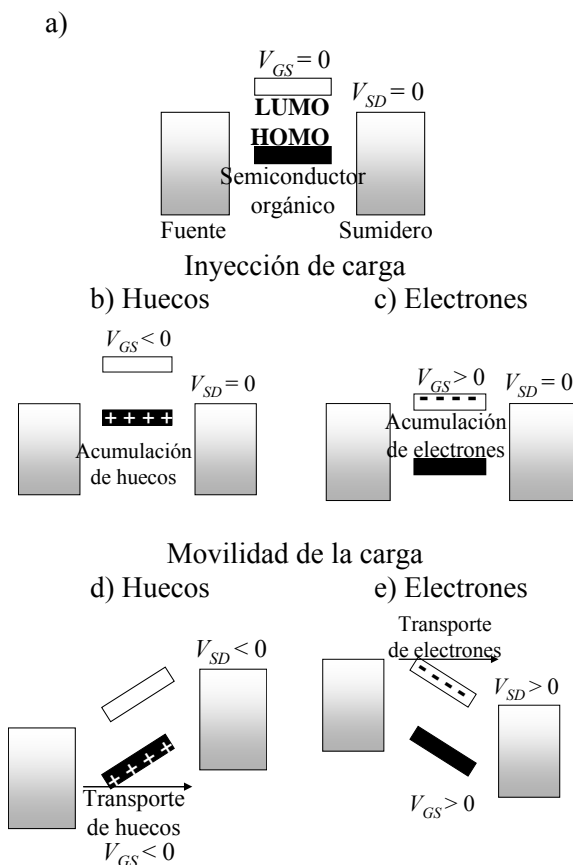


Figura 2.2. a) Niveles de Energía de un OFET en ausencia de voltaje. b-c) Acumulación de carga y d-e) transporte de los misma.

2.1.2. Modelos para explicar la inyección de carga

La inyección de carga se explica haciendo uso de diversos modelos, en función de la altura de la barrera al proceso de inyección de carga.^{6,7} Para barreras bajas, se espera un contacto óhmico,¹ lo cual significa que se pueden suministrar tantas cargas por unidad de tiempo como el semiconductor pueda transportar. En este caso las características del dispositivo estarían dominadas por la movilidad de los portadores de carga del semiconductor, no por la inyección de carga. Se necesitan diferencias de energía entre los niveles HOMO/LUMO y la función de trabajo del metal del electrodo menores de 0.3 eV para permitir un contacto óhmico. Para barreras altas será el proceso de inyección de carga el que domine las características finales del dispositivo. En este caso existen dos modelos:^{6,7} *i*) el modelo de Fowler-Nordheim (FN), el cual supone un efecto túnel a través de la barrera; y *ii*) el modelo de Richardson-Schottky (RS), que describe el proceso de inyección como un salto térmicamente activado sobre la barrera.

2.1.3. Tipos de electrodos

A partir del esquema mostrado en la Figura 2.2 podría deducirse que cualquier material puede transportar huecos o electrones en función del potencial aplicado. Sin embargo, algunos materiales son más proclives a la inyección de huecos, mientras que otros lo son a la inyección de electrones. En la Tabla 2.1 se recogen los principales metales usados como electrodos de trabajo clasificados en función de su uso como inyector de huecos (ánodo) o electrones (cátodo).^{2,8}

Tabla 2.1. Principales metales usados como electrodo de trabajo y su función de trabajo, Φ (eV).

Tipo <i>p</i> (ánodo)	Tipo <i>n</i> (cátodo)
ITO, $\Phi \simeq 4.7$ eV	Cs, $\Phi \simeq 2.1$ eV
Pt, $\Phi \simeq 5.7$ eV	Na, $\Phi \simeq 2.6$ eV
Au, $\Phi \simeq 5.0$ eV	Sm, $\Phi \simeq 2.7$ eV
	Ca, $\Phi \simeq 2.8$ eV
	Mg, $\Phi \simeq 3.2$ eV
	Ag, $\Phi \simeq 4.2$ eV

Los electrodos de trabajo usados para la inyección de huecos poseen niveles de Fermi cercanos a la energía típica de los orbitales HOMO de los

semiconductores orgánicos (aproximadamente entre -4.9 y -5.6 eV),⁹⁻¹¹ mientras que la energía de los orbitales LUMO (aproximadamente entre -2.0 y -3.5 eV) es muy alta comparada con el nivel de Fermi de los metales usados como cátodo.⁹⁻¹¹ Ello ha provocado que el desarrollo de los semiconductores tipo *p* siempre haya ido por delante de los semiconductores tipo *n*. Respecto al electrodo de oro, hay que mencionar que no solo se usa para inyectar huecos en semiconductores tipo *p*, sino que es el más comúnmente utilizado en los dispositivos ambipolares, donde huecos y electrones deben inyectarse desde el mismo electrodo.^{9,11}

2.1.4. Potenciales de ionización y Afinidades electrónicas

El potencial de ionización (IP)/ la afinidad electrónica (EA) se define como la energía necesaria/desprendida en el proceso de sustracción/adición de un electrón. Además, si tomamos como referencia el nivel del vacío, IP/EA se definiría como la diferencia de energía entre el nivel del vacío y el orbital HOMO/LUMO. Así, la energía HOMO/LUMO y IP/EA están íntimamente relacionadas entre sí mediante el teorema de Koopmans, según el cual la energía del orbital HOMO/LUMO en valor absoluto sería igual al potencial de ionización /afinidad electrónica.¹² Para una inyección de huecos/electrones eficiente, se necesitarían por tanto altos/bajos niveles de energía HOMO/LUMO y bajos/altos potenciales de ionización (IPs)/afinidades electrónicas (EAs).^{1,2}

Además, el potencial de ionización y la afinidad electrónica están relacionados con la estabilidad del material. Como se dijo anteriormente, para una eficiente inyección de carga se necesita que el potencial de ionización sea bajo. Sin embargo, IPs demasiado bajos pueden dar lugar al denominado *dopping* no intencionado, dando bajas ratios *ON/OFF* y poca estabilidad ambiental.^{13,14} Respecto a la EA, se necesita que ésta sea mayor que 3.0 eV para una eficiente inyección de electrones, pero no mayor de 4 eV, ya que la molécula sería muy electrofílica, lo que la haría inestable en condiciones ambientales en presencia de oxígeno.¹ En el caso de compuestos con potenciales de ionización y afinidades

electrónicas bajas, la incorporación de grupos electrón-atrayentes aumentaría ambas propiedades aumentando la estabilidad del semiconductor.^{15,16}

2.1.5 Evaluando la inyección de carga

Cuantificar la eficiencia del proceso de inyección de carga es una tarea difícil que depende en gran medida de la estructura del dispositivo. Por ello, en esta Tesis la eficiencia de la inyección de carga (huecos/electrones) se ha evaluado mediante la comparación entre la energía del nivel de Fermi del electrodo de trabajo y niveles HOMO y/o LUMO e IPs/EAs de los sistemas en estudio.

2.2. Movilidad de los portadores de carga

La movilidad de los portadores de carga (μ) se define como la ratio entre la velocidad de los portadores de carga y el campo eléctrico.¹⁷ Existen dos mecanismos fundamentales para explicar el transporte de carga en sólidos: el transporte en régimen de bandas, el cual ocurre principalmente en sistemas altamente ordenados y donde la carga se deslocaliza a lo largo de todo el cristal, y el transporte mediante *hopping*, en el cual la carga se encuentra localizada y va “saltando” entre moléculas adyacentes mediante un proceso térmicamente activado. Así, la movilidad total de un sistema (μ) puede expresarse como suma de dos contribuciones (Modelo de Holstein):^{3,8,17-20}

$$\mu = \mu_{\text{tun}} + \mu_{\text{hop}} \quad (2.1)$$

donde el primer término daría cuenta de la conducción mediante bandas (o *tunnelling*), el cual domina el transporte a bajas temperaturas, y el segundo término estaría relacionado con una conducción mediante *hopping*, dominante a temperatura ambiente. La contribución de cada uno de estos mecanismos depende de propiedades como el acoplamiento electrón-fonón, la anchura de las bandas, la energía de los fotones o la temperatura.¹⁹ En el capítulo I se dio una breve

descripción de la dependencia entre la movilidad y la temperatura. La Figura 2.3 ilustra la dependencia de la movilidad con la temperatura en función de la magnitud de los acoplamientos electrón-fonón. Así, para acoplamientos electrón-fonón débiles, la movilidad ocurre principalmente mediante un régimen de bandas presentando una dependencia con la temperatura tal que $\mu \sim T^n$ ($n > 0$). Para acoplamientos electrón-fonón intermedios, aumenta la contribución por *hopping*, haciendo que disminuya la dependencia con la temperatura. Finalmente para acoplamientos electrón-fonón fuertes se distinguen tres regímenes en función de la temperatura: *i*) a bajas temperaturas se da una conducción en régimen de bandas; *ii*) a temperaturas intermedias se da una conducción mediante *hopping* y *iii*) a temperaturas muy elevadas se produce la disociación del polarón (el cual se define como la carga en movimiento más el campo de polarización asociado), por lo que el electrón se dispersa mediante fonones provocando la disminución de la conductividad con la temperatura.

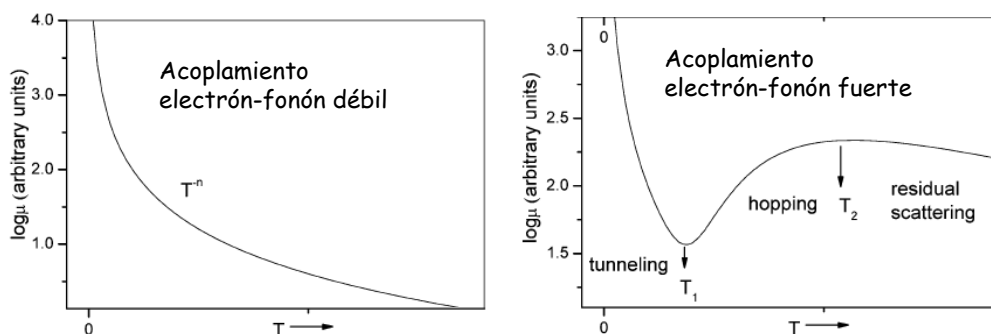


Figura 2.3. Dependencia de la movilidad con la temperatura en función de la magnitud del acoplamiento electrón-fonón. Figura tomada de *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926 (Ref. 19).

La conducción en régimen de bandas se favorece a bajas temperaturas y en sistemas altamente ordenados, donde las interacciones entre las unidades que forman el sistema son fuertes, lo cual da lugar a acoplamientos electrón-fonón débiles y anchuras de banda elevadas. Este sería el caso de los sólidos inorgánicos y los metales. De acuerdo con la teoría de bandas, la conducción mediante *tunnelling* se puede obtener como:^{3,8,19,20}

$$\mu_{\text{tun}} = \frac{e\tau}{m_{\text{eff}}} \quad (2.2)$$

donde e es la carga del electrón, τ es el tiempo de relajación medio de las bandas (relacionado con el recorrido libre medio de las cargas) y m_{eff} es la masa efectiva de los portadores de carga. Según esta ecuación, la movilidad está gobernada por la masa efectiva del electrón, la cual puede considerarse como una medida indirecta de la conductividad mediante *hopping*, ya que altos valores de masa efectiva supondrían pequeñas contribuciones de μ_{tun} .

Al contrario que en los semiconductores inorgánicos, las moléculas orgánicas π -conjugadas interactúan entre sí mediante interacciones débiles, tipo van der Waals, lo cual conduce a notables deformaciones del sólido debido al movimiento térmico. Estas interacciones débiles dificultan la deslocalización de la carga a lo largo de toda la banda y además dan lugar a pequeñas anchuras de banda (< 1 eV). Todo ello hace que a temperaturas útiles para aplicaciones tecnológicas el mecanismo de *hopping* sea el predominante. Así, dicho mecanismo parece el más adecuado para describir el transporte de carga en los semiconductores orgánicos.^{3,7,8,17-21}

2.2.1 Mecanismo de *hopping*. Teoría semiclásica de Marcus

Según el mecanismo de *hopping*, el portador de carga se deslocaliza en las moléculas individuales el tiempo suficiente para que ésta relaje su geometría. Debido a las interacciones por fuerzas de van der Waals, los materiales orgánicos poseen poca rigidez en su estructura; así, cuando la carga se desplaza a través del material interactúa con las cargas cercanas, provocando una redistribución de las cargas y una reorganización estructural. Esto conlleva modificaciones en las interacciones entre las cargas existentes en el material, las fuerzas que las mantienen en su posición original y los portadores de carga (se produce una polarización en el material). El transporte de carga junto con la deformación que suele acompañarlo es lo que se conoce como *polarón*. Los *polarones* pueden ser

grandes o pequeños, en función del tamaño de la nube de polarización comparado con el espaciado interatómico del material.^{3,7,8,17-21}

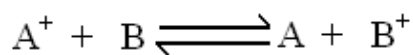
El transporte de carga por *hopping* se caracteriza por un proceso difusivo en el que las cargas saltan entre moléculas adyacentes. Así en el límite de campos débiles, la movilidad se relacionaría con el coeficiente de difusión D a través de la ecuación de Einstein.^{3,8,17-20}

$$\mu_{hop} = \frac{eD}{k_B T} \quad (2.3)$$

El coeficiente de difusión, D , estaría relacionado con la dimensionalidad del sistema. En el caso de los sistemas seleccionados en esta Tesis, donde la conducción se da solo en una dirección (dirección del apilamiento π , paralela a la dirección fuente – sumidero en los OFETs) solo consideramos una molécula vecina, por lo que el coeficiente de difusión vendría dado por:

$$D = k_{ET} l^2 \quad (2.4)$$

l es la distancia entre las dos moléculas implicadas en el salto de la carga, y k_{ET} la velocidad de transferencia de carga entre ambas moléculas. Desde un punto de vista microscópico, el proceso de *hopping* entre dos moléculas adyacentes se podría describir como una reacción de intercambio electrónico. Puesto que la mayoría de los semiconductores orgánicos estudiados solo poseen un tipo de molécula, dicho proceso podría entenderse como una reacción de auto-intercambio electrónico. Así, por ejemplo, para el caso de huecos:



reacción para la cual podemos describir la constante de transferencia de carga (k_{ET}) de la Eq. (2.4) mediante la teoría de Marcus.^{7,18-20,22-24}

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (2.5)$$

donde los parámetros claves son la energía de reorganización (λ), relacionada con el impacto de la inyección de carga sobre la geometría molecular, y la integral de transferencia de carga o acoplamiento electrónico (t) que da cuenta de la fortaleza de las interacciones entre moléculas. Como hemos dicho anteriormente, la mayoría de los materiales se encuentran formados por un solo tipo de moléculas, así que en el caso de reacciones de auto-intercambio electrónico la variación en la energía libre de Gibbs durante el proceso sería cero, $\Delta G^0 = 0$, quedando la ecuación (2.5) como:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4k_B T}\right] \quad (2.6)$$

Esto es lo que se conoce como ecuación semiclásica de Marcus, desarrollada en 1964, y por la que se lo concedió el premio Nobel de Química en 1992.²⁵ Esta ecuación sólo es un modelo aproximado, ya que desprecia efectos como el *tunneling*. Otros modelos, por ejemplo el de Marcus-Levich-Jortner han sido desarrollados para tener en cuenta tales efectos.²⁶⁻³² Sin embargo, en todos estos modelos la constante de transferencia de carga también depende principalmente de la energía de reorganización y la integral de transferencia de carga, lo cual justificaría el uso de la ecuación de Marcus como una primera aproximación para evaluar el proceso de *hopping*.^{31,32}

Finalmente, mediante las ecuaciones 2.4 y 2.6 podríamos evaluar la movilidad mediante *hopping* en los semiconductores orgánicos π -conjugados:

$$\mu_{hop} = \frac{e t^2}{k_B T} \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4k_B T}\right] \quad (2.7)$$

2.2.2 Energía de reorganización e integral de transferencia de carga

Como ya hemos visto, hay dos parámetros clave que controlan la constante de transferencia de carga: la energía de reorganización y la integral de transferencia de carga. La energía de reorganización es suma de dos componentes: la energía de reorganización interna (o intramolecular) que da cuenta del impacto de la inyección de carga sobre la geometría molecular y la contribución externa debida a la polarización de las moléculas adyacentes. Esta contribución externa depende del momento dipolar permanente de la molécula, y es muy difícil de evaluar ya que su valor suele ser muy pequeño respecto a la energía de reorganización intramolecular por lo que en muchos casos esta contribución externa se desprecia.^{3,17-19,22,23,33} Así, el valor de la energía de reorganización se deberá principalmente a la contribución interna.

La energía de reorganización intramolecular (λ_i) se puede evaluar como la suma de dos términos: *i*) λ_1 que corresponde a la diferencia de energía para la molécula neutra con la geometría del estado cargado ($E^0(G^*)$) y la del estado neutro ($E^0(G^0)$); *ii*) λ_2 debida a la diferencia de energía para la molécula cargada con las geometrías neutra ($E^*(G^0)$) y cargada ($E^*(G^*)$).^{3,17-19,22,23}

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (2.8)$$

$$\lambda_1 = E^0(G^*) - E^0(G^0) \quad (2.9)$$

$$\lambda_2 = E^*(G^0) - E^*(G^*) \quad (2.10)$$

La energía de reorganización para huecos y electrones se calcula para las moléculas cargadas positiva y negativamente. Las ecuaciones 2.9 y 2.10 se corresponden con una consecuencia directa del principio de Frank-Condon, el cual requiere que las configuraciones nucleares del sistema antes e inmediatamente después de la transferencia de energía coincidan (Figura 2.4). Además, a partir de estos términos podemos obtener el potencial de ionización y la afinidad electrónica adiabáticos.³

$$AEA = E^0(G^0) - E^-(G^-) \quad (2.11)$$

$$AIP = E^+(G^+) - E^0(G^0) \quad (2.12)$$

Una vez calculados AIP y AEA, podemos calcular el potencial de ionización y la afinidad electrónica verticales:

$$VEA = AEA - \lambda_2^- \quad (2.13)$$

$$VIP = AIP + \lambda_2^+ \quad (2.14)$$

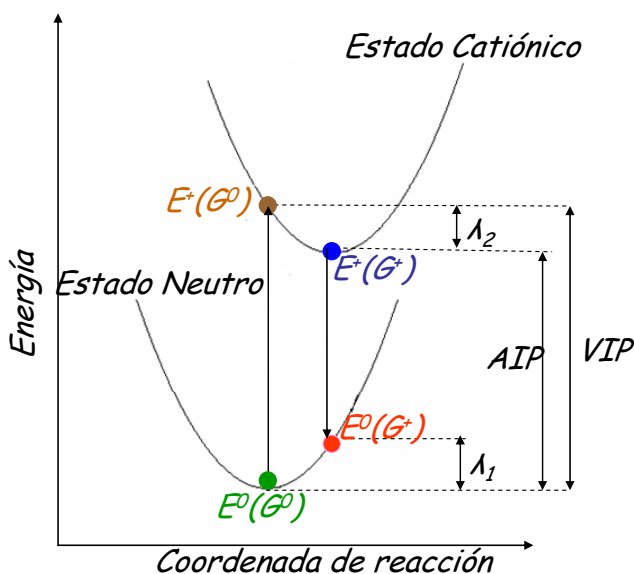


Figura 2.4. Representación de las superficies de energía potencial para las moléculas neutras y cargadas positivamente con respecto a la coordenada de reacción.

La integral de transferencia de carga está relacionada con la fortaleza de las interacciones electrónicas entre moléculas vecinas, y da cuenta de la probabilidad de un intercambio electrónico entre dos moléculas adyacentes. Por ello, t está muy influenciada por el solapamiento entre los orbitales de moléculas vecinas y la orientación relativa entre éstas. La integral de transferencia de carga entre dos moléculas vecinas se define como:^{3,17-19,22,23}

$$t = \langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle \quad (2.15)$$

H es el operador Hamiltoniano electrónico del sistema formado por las moléculas a y b , y Ψ_a y Ψ_b son las funciones de onda de las moléculas a y b en el hipotético caso de ausencia de interacción entre ellas.

Se han propuesto varios modelos para evaluar t a partir de dímeros moleculares,^{17-19,22} es decir, clústeres formados por dos moléculas entre las cuales se producirá la reacción de intercambio electrónico. El modelo más sencillo y común es a partir de la energía de *splitting*. Haciendo uso de la aproximación de Koopman, el *splitting* se definiría como la mitad de la diferencia de energía de los orbitales HOMO y HOMO-1/LUMO+1 y LUMO para el transporte de huecos/electrones. Dicho modelo se basa en suponer que en el estado de transición, el exceso de carga está igualmente deslocalizado sobre ambas moléculas. Si nos referimos a dos moléculas que tienen posiciones no equivalentes en el cristal, éstas poseerán diferentes energías de sitio (e_1 y e_2) debido a los diferentes entornos. En estos casos el *splitting* sería igual a $\sqrt{(e_1 - e_2)^2 + 4V^2}$, donde V es la verdadera integral de transferencia de carga. En el caso de los sistemas poliméricos apilados mediante π -stacking, ambas energías de sitio son prácticamente iguales,¹⁷ con lo que el valor de la integral de acoplamiento electrónico vendría dado por:

$$V = |t_{HOMO[LUMO]}| = \frac{E_{HOMO[LUMO+1]} - E_{HOMO-1[LUMO]}}{2} \quad (2.16)$$

donde $E_{HOMO[LUMO]}$ y $E_{HOMO-1[LUMO+1]}$ son las energías de los orbitales HOMO [LUMO] y HOMO-1 [LUMO+1] tomadas a partir de un dímero. Rigurosamente hablando, la aplicación de este método requiere el uso de la geometría en el estado de transición del dímero cargado. En la práctica, los cálculos se simplifican considerando la geometría de un dímero neutro.¹⁹

Otra forma de evaluar t sería usando la matriz de densidad no perturbada del operador de Fock:

$$t = \langle \Psi_a | F | \Psi_b \rangle \quad (2.17)$$

El operador de Fock, F , viene dado por $F = SC\varepsilon C^{-1}$, donde S es la matriz de solapamiento, y C y ε representan los orbitales de los coeficientes de Kohn-Sham y las energías obtenidas a partir de una diagonalización de la matriz sin considerar la interacción entre moléculas.¹⁷

Por último, otro método utilizado para evaluar t sería el denominado método proyectivo.^{34,35} Este método se basa en la aproximación de Zerner (*Zerne's Independent Neglect of Differential Orbital, ZINDO*³⁶). Mediante este Hamiltoniano ZINDO y algunas aproximaciones podremos calcular t sin realizar ciclos SCF sobre el dímero, sólo mediante un ciclo SCF de la molécula aislada. Este método permite reescribir la matriz de Fock a partir del método ZINDO en términos de orbitales localizados mediante la proyección orbital. Para resolver la ecuación 2.17, proyectamos los orbitales moleculares OMs de nuestro dímero sobre un conjunto de base definido por los orbitales moleculares de las moléculas individuales. Así, conociendo los valores de energía de los OMs de nuestro dímero podemos reconstruir la matriz de Fock en base a los OMs de nuestras moléculas independientes. Estos cálculos se realizaron mediante el código *J-from-g03*.^{34,35}

2.2.3. Evaluando la movilidad

Un paso previo a la evaluación de la movilidad mediante *hopping* sería evaluar la constante de transferencia de carga, k_{ET} . Así, para la calcular la energía de reorganización intramolecular necesitamos optimizar los estados neutros y cargados del sistema en estudio. Para la evaluación de la integral de transferencia de carga, podemos construir un dímero de dos moléculas y estudiar como evoluciona t en función de la disposición relativa entre moléculas, o bien a partir de la estructura cristalina (que puede provenir de medidas experimentales o de cálculos teóricos) podemos extraer un clúster de dos moléculas y calcular t .

Bibliografía

1. C. R. Newman, C. D. Brisbie, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
2. J. Sworakowski, J. Ulanski, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **2003**, *99*, 87.
3. M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2nd Edition, Oxford, New York, **1999**.
4. N. Koch, E. Zojer, A. Rajagopal, J. Ghijsen, R. L. Johnson, G. Leising, J. Pircaux, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2000**, *598*, 11.
5. L. Lindell, A. Burquel, F. L. E. Jakobsson, V. Lemaour, M. Berggren, R. Lazzaroni, J. Cornil, W. R. Salaneck, X. Crispin, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4246.
6. S. V. Yampolskii, Y. A. Genenko, C. Melzer, K. Stegmaier, H. V. Seggern, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 073719.
7. G. Hadziioannou, G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers*. Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
8. S. S. Sun, L. R. Dalton, *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, New York, **2005**.
9. M. L. Tang, A. D. Reichardt, P. Wei, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5264.
10. H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Deliomeroğlu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5586.
11. Y. Zhang, X. Cai, Y. Bian, J. Jiang, *Struct. Bond*, **2010**, *135*, 275.
12. T. Tsuneda, J. W. Song, S. Suzuki, K. J. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 174101.
13. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Synthesis, characterization and properties of regio-regular polythiophene-based materials. Handbook of Thiophene-Based Materials*. Wiley, Chichester, UK, **2009**.

14. L. Reséndiz, M. Estrada, A. Cerdeira, B. Iñiguez, M. J. Deen, *Organic Electronics*, **2010**, *11*, 1920
15. J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. S. Filho, J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2002**, *114*, 2334.
16. Y. Wu., Y. Li, P. Liu, H. Pan, B. S. Ong, *ECS Trans.*, **2008**, *11*, 35.
17. L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 423.
18. J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971.
19. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Bredas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926.
20. X. Yang, Q. Li, Z. Shuai, *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 424029.
21. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization.*; CRC Press: Boca Raton, FL, **2007**.
22. G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2339.
23. Y. A. Berlin, G. R. Hutchison, P. Rempala, M. A. Ratner, J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3970.
24. M. D Hanwell, T. A. Madison, G. R. Hutchison, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 20417.
25. http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1992/index.html.
26. M. Bixon, M. Jortner, *Adv. Chem. Phys.*, **1999**, *106*, 35.
27. V. G. Levich, *Adv. Electrochem. Electrochem.Eng.*, **1966**, *4*, 429.
28. J. Ulstrup, M. Bixon, *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 4358.
29. S. Egrima, M. Bixon, *Chem. Phys.*, **1976**, *13*, 447.
30. N. P. Redmore, I. V. Rubtsov, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 8769.
31. V. Lemaur, D. A. S. Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A. M. van de Craats, K. Senthilkumar, L. D. A.

- Siebbeles, J. M. Warman, J. L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3271.
32. A. Troisi, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *40*, 2743.
33. P. McMahon, A. Troisi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 941.
34. J. Kirkpatrick, *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, *108*, 51.
35. B. Baumeier, J. Kirkpatrick, D. Andrienko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11103.
36. J. Ridley, M. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **1973**, *33*, 111.

CAPÍTULO III: MÉTODOS TEÓRICOS

“Las leyes básicas necesarias para entender el conjunto de la química se conocen. La dificultad radica en que la aplicación exacta de estas leyes requiere la utilización de ecuaciones demasiado complicadas para ser resueltas. Es deseable que se desarrollen métodos aproximados que sean prácticos para aplicar la mecánica cuántica y que permitan explicar los rasgos principales de los sistemas atómicos complejos sin necesidad de grandes cálculos”

Paul Dirac

3.1. La química teórica como herramienta

Según la R.A.E. la química es la ciencia que estudia la estructura, propiedades y transformaciones de la materia a partir de su composición química. Una de las ramas de la química es la química teórica, en la que los métodos matemáticos se emplean con el fin de estudiar aquellos procesos de interés químico. Como parte de la química teórica, la química cuántica trata de aplicar las leyes de la mecánica cuántica a los sistemas químicos. Actualmente, la química teórica se identifica como sinónimo de química cuántica.¹

El objetivo de la química cuántica es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, calcular teóricamente propiedades de las moléculas: geometría, energía, cargas, etc. Si bien solo aquellos sistemas formados por una o dos partículas pueden ser calculados de forma exacta, mientras que para el resto de sistemas solo podemos llegar a resultados aproximados.

Actualmente, la química teórica se usa para determinar la estructura de las moléculas, calcular espectros, estudiar mecanismos de reacción o caracterizar productos. Aunque también se puede utilizar como herramienta predictiva, lo cual nos permitiría “experimentar” con una sustancia y así conocer muchas de sus propiedades sin necesidad de sintetizarla, de modo que podría guiar la síntesis en la búsqueda de moléculas con unas propiedades determinadas. Por ello, la química teórica aborda un gran número de líneas de investigación, como la modelización de moléculas bioactivas con aplicaciones farmacológicas, el diseño de nuevos catalizadores, el estudio de la química interestelar o la electrónica molecular.

De acuerdo con lo expuesto en el capítulo II, los principales parámetros a tener en cuenta para estudiar teóricamente semiconductores orgánicos π -conjugados serían:

- La energía de los niveles moleculares HOMO y LUMO para evaluar la inyección de carga.

- La geometría y energía de los estados neutro y cargado (con lo que podríamos evaluar los cambios en la estructura debido al impacto de la inyección de carga) para calcular la energía de reorganización intramolecular.
- Conocer la evolución de la integral de transferencia de carga en función de la orientación relativa entre moléculas, o bien la estructura cristalina del compuesto para poder extraer dímeros moleculares. La evaluación de la integral de transferencia de carga junto con la energía de reorganización sería el primer paso para conocer la constante de transferencia de carga y, por tanto, la movilidad mediante *hopping* de los portadores de carga.

El estudio de todas estas propiedades es “accesible” desde la química teórica. Por ello, podemos evaluar multitud de sistemas y modificaciones químicas de estos sin necesidad de que hayan sido previamente sintetizados. Así, como hemos dicho antes, gracias a la química teórica podemos hacer un estudio predictivo de propiedades de semiconductores orgánicos y proponer la síntesis de nuevos materiales.

3.2. Conceptos básicos sobre química cuántica

En mecánica cuántica, la descripción de las propiedades de un sistema en estado estacionario, descrito por una función de ondas Ψ se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:¹⁻³

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.1)$$

donde \hat{H} es el operador Hamiltoniano asociado a la energía del sistema, E es la energía total del sistema y Ψ es la función correspondiente que contiene toda la información del sistema. El Hamiltoniano no relativista independiente del tiempo para una molécula con n electrones y m núcleos viene dado por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2}_A - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_A^m \frac{1}{M_A} \nabla_A^2}_B - \underbrace{\sum_i^n \sum_A^m \frac{Z_A e^2}{r_{iA}}}_C + \underbrace{\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{r_{ij}}}_D + \underbrace{\sum_A^m \sum_{B>A}^m \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}}}_E \quad (3.2)$$

siendo ∇_i^2 y ∇_A^2 los operadores Laplaciana asociados a los electrones y los núcleos, respectivamente, M_A la masa relativa del núcleo A , Z_A el número atómico del núcleo A , y r_i y R_A los vectores posición del electrón i y el núcleo A . En dicha ecuación, los dos primeros términos están asociados a las energías cinéticas (A) de los electrones y (B) de los núcleos, el tercer término (C) corresponde a la atracción electrostática entre electrones y núcleos, el cuarto término (D) da cuenta de la repulsión interelectrónica y el último término (E) está asociado a la repulsión internuclear. Resolviendo la ecuación de Schrödinger se pueden obtener todos los valores de energía cuantizados. Sin embargo, ésta solo tiene solución exacta para sistemas atómicos hidrogenoides (H, He⁺, Li²⁺, etc.) o moléculas como H₂⁺ (ión molecular del hidrógeno), por lo que es necesario el uso de aproximaciones para sistemas de mayor tamaño.

La química cuántica trata de desarrollar métodos que resuelvan de forma aproximada esta ecuación.¹⁻³ Estos métodos se pueden clasificar en métodos *ab initio* (que a su vez pueden ser variacionales o perturbacionales), en los que se calculan explícitamente todas las magnitudes necesarias para realizar el cálculo, sin más aproximaciones que las derivadas del nivel de cálculo escogido; los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, según los cuales cualquier observable del sistema se puede obtener a partir de la función de densidad electrónica del mismo; y métodos semiempíricos, en los que algunas de las magnitudes necesarias para el cálculo son aproximadas o estimadas a partir de magnitudes empíricas.

La primera aproximación a considerar es la de Born-Oppenheimer. Si tenemos en cuenta que los núcleos son mucho más pesados que los electrones, por lo que se mueven más lentamente, podemos considerar que los núcleos están fijos y

los electrones se mueven alrededor de estos. Así, el término que da cuenta de las energías cinéticas de los núcleos (A) puede despreciarse, mientras que el término de repulsión nuclear (E) puede considerarse constante. De esta forma el Hamiltoniano se considerará como suma de un término electrónico y otro nuclear, permitiendo resolver la ecuación de Schrödinger electrónica y la correspondiente al movimiento nuclear por separado. El Hamiltoniano electrónico vendría dado por:

$$\hat{H}_{elec} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_{A>B}^m \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^m \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Las soluciones a la ecuación de Schrödinger que implica el Hamiltoniano electrónico $\hat{H}_{elec} \Phi_{elec} = E_{elec} \Phi_{elec}$ son las funciones de ondas electrónicas Φ_{elec} , las cuales dependen de las coordenadas electrónicas (r_i) y paraméricamente de las coordenadas nucleares (R_A), al igual que la energía electrónica E_{elec} . Por lo tanto, para una conformación de los núcleos dada, la energía total del sistema vendría dada por:

$$E_{tot} = E_{elec} + \sum_A^M \sum_{A>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} e^2 \quad (3.4)$$

La aproximación de Born-Oppenheimer permite separar el movimiento nuclear y electrónico. Sin embargo, la ecuación de Schrödinger electrónica no se puede resolverse de forma exacta para sistemas que poseen más de un electrón debido al término de repulsión interelectrónica.

Una aproximación a la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica sería mediante el principio variacional. Para un sistema cuyo Hamiltoniano es independiente del tiempo, si E_I es el valor propio más bajo de energía y φ cualquier función aproximada dependiente de las coordenadas del sistema, que se comporta bien y satisface las condiciones límite del problema se cumple que:

$$\frac{\int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau}{\int \varphi^* \varphi d\tau} \geq E_1 \xrightarrow{\text{Normalización}} \int \varphi^* \hat{H} \varphi d\tau \geq E_1 \quad (3.5)$$

El principio variacional permite así calcular un límite superior a la energía del estado fundamental del sistema. Para obtener una buena aproximación a la energía del estado fundamental, E_1 , utilizamos diferentes funciones variacionales de prueba φ , y buscamos aquella que minimice la integral variacional, Eq. (3.5). Lo que se hace en la práctica es introducir varios parámetros en la función de prueba y variar dichos parámetros de forma que se minimice la integral variacional. El éxito del método dependerá de la función de prueba elegida. No obstante, la integral variacional se aproxima a E_1 mucho más rápidamente de lo que la función prueba φ se aproxima a la función de ondas verdadera. Esto permite conseguir una buena aproximación para la energía usando funciones prueba relativamente malas.

3.3. Métodos *ab initio*

3.3.1. El método de Hartree-Fock

El punto de partida de los cálculos *ab initio* data de 1930, cuando Hartree y Fock propusieron el método del campo autoconsistente (SCF, “*Self Consistent Field*”). En la aproximación de Hartree-Fock (HF),¹⁻³ la función de ondas más sencilla que puede ser usada para describir el estado fundamental de un sistema con N electrones, y que satisface el principio de antisimetría, corresponde a un único determinante de Slater:

$$\psi(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \dots & \chi_N(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \dots & \chi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \dots & \chi_N(N) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

siendo $\chi_N(N)$ los correspondientes espín-orbitales. Esta aproximación consiste en suponer que cada electrón se mueve en un potencial promedio generado por los

restantes electrones. El principal objetivo del método HF es encontrar la mejor aproximación para todo el conjunto de funciones de ondas monoeléctricas χ_i presentes en el determinante de Slater. Dichas funciones serán orbitales moleculares en el caso de moléculas y orbitales atómicos en el caso de átomos.

De acuerdo con el principio variacional, la mejor función es aquella que minimiza la energía electrónica. Si se minimiza la energía respecto al conjunto de funciones de ondas monoeléctricas en que se ha expresado la función de ondas (Eq. (3.6)) se obtiene una pseudoecuación en valores propios, llamada ecuación de Hartree-Fock, la cual determina cuales son las funciones monoeléctricas óptimas:

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.7)$$

donde \hat{f}_i es un operador monoeléctrico efectivo, llamado operador de Fock, ε_i son los correspondientes valores de energías orbitales y χ_i son las funciones propias del operador de Fock. El operador de Fock tiene la forma:

$$\hat{f}_i = \hat{h} + \sum_{b=1}^N (\hat{J}_b(i) + \hat{K}_b(i)) \quad (3.8)$$

donde \hat{h} es un operador monoeléctrico que da cuenta de la energía cinética y de la atracción electrón-núcleo, y \hat{J} y \hat{K} son los operadores de Coulomb e intercambio, respectivamente, y representan el potencial promedio experimentado por electrón debido a la presencia de otros electrones.

La esencia del método HF es reemplazar el complicado problema de N electrones por un problema en el que la repulsión interelectrónica se trata de forma promediada. Los operadores de Coulomb e intercambio, son operadores monoeléctricos efectivos, es decir, el campo visto por un electrón depende de los espín-orbitales de los demás electrones. Así pues, el operador de Fock depende de

sus funciones propias, y por extensión la expresión (3.8) no es lineal y debe ser resuelta de forma iterativa. Por ello la resolución de la ecuación de HF se conoce como el método del campo autoconsistente (SCF).

Para resolver la ecuación de HF se parte de un conjunto de espín-orbitales de prueba, se construyen los operadores, se resuelve la ecuación en valores propios y se itera el proceso hasta la convergencia. En función de la forma de los espín-orbitales, el método HF se puede clasificar en tres modalidades, según si se adoptan o no restricciones de espín.

- a) Método HF restringido (RHF o *Restricted Closed-Shell Hartree-Fock*). Cada pareja de electrones α y β comparten la misma función espacial.
- b) Método HF no restringido (UHF o *Unrestricted Open-Shell Hartree-Fock*). En este caso cada electrón α y β posee diferente función espacial.
- c) Método HF restringido de capa abierta (ROSHF o *Restricted Open-Shell Hartree-Fock*). Sería la situación intermedia entre las dos anteriores. Ahora se mantiene la restricción de la función espacial para las parejas α y β , pero se trata de forma no restringida los electrones desapareados.

La desventaja de los métodos no restringidos frente a los de capa cerrada es que las funciones de ondas obtenidas no son funciones propias del operador de espín \hat{S}^2 (operador de espín). Esto conduce a una contaminación de espín que conlleva que el valor esperado de \hat{S}^2 para un determinante de Slater no restringido es siempre mayor que el que le debería corresponder. La contaminación de espín debe ser considerada si el valor final de \hat{S}^2 difiere del valor teórico $s(s+1)$ en más de un 10%, siendo s la mitad del número de electrones desapareados, ya que puede afectar a la energía y geometría de nuestro sistema. A pesar de todo esto, se utiliza a menudo la metodología no restringida como primera aproximación a la función de ondas multiplete, debido a que las funciones de ondas no restringidas disminuyen la energía variacional. En el procedimiento ROSHF las funciones de

ondas si son funciones propias del operador \hat{S}^2 , pero la restricción de orbitales ocupados por pares aumenta la energía variacional, por lo que esta metodología no está muy generalizada.

3.3.2. Métodos Post-Hartree-Fock

El mayor inconveniente que presenta el método HF es de origen físico, al considerar que los electrones se mueven en presencia de un potencial medio y no se permite correlacionar sus movimientos, sustituyéndose la repulsión instantánea de los electrones por una repulsión promedio.¹⁻³ Se denomina energía de correlación a la diferencia entre la energía exacta no relativista (E) y la energía del sistema calculado con la aproximación HF (E_{HF}):

$$E_{corr} = E - E_{HF} \quad (3.9)$$

Los métodos post-Hartree-Fock¹⁻³ son aquellos que incluyen la correlación electrónica. Entre estos métodos los más conocidos se clasifican en interacción de configuraciones, métodos perturbacionales, método de clústeres acoplados y métodos multiconfiguracionales. De estos, en esta Tesis sólo se emplearon métodos perturbacionales, concretamente haciendo uso de la teoría de perturbaciones de de Møller-Pleset.

La teoría de perturbaciones consiste en separar el Hamiltoniano en dos contribuciones: un Hamiltoniano de orden cero, \hat{H}_0 , que representa el sistema sin perturbar y para el que se pueden calcular las funciones y valores propios, y una perturbación $\hat{V} = \lambda \hat{H}'$, la cual es muy pequeña frente al Hamiltoniano de orden cero. De esta forma, tanto la energía exacta como la función, se pueden expresar como suma de infinitas contribuciones que contienen la energía o la función de orden cero y las sucesivas correcciones:

$$\psi = \psi^0 + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \dots \quad (3.10)$$

$$E = E^0 + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (3.11)$$

La teoría de perturbaciones de de Møller-Pleset (MP) se basa en considerar el Hamiltoniano de orden cero como la suma de operadores de Fock monoelectrónicos. Se denotan MP n , siendo n el orden en el que se trunca la perturbación. Por tanto, la función de ondas sin perturbar Ψ_0 sería la función de HF, y en el caso del método perturbativo MP1, la energía corregida sería la energía HF, con lo que los términos que introducen la correlación electrónica aparecen a partir de la correlación de segundo orden (MP2), siendo estos de los más empleados.

La principal limitación del método de perturbaciones está en que para obtener buenos resultados, la función de HF debe ser una buena aproximación a la función real, es decir, la perturbación debe ser pequeña. Para sistemas en los que la función de HF es una mala representación, las correcciones de la energía son importantes y deben incluirse muchos términos para obtener una precisión adecuada. Si los estados electrónicos están próximos entre sí, la convergencia de la energía puede ser errática y muy lenta, con lo que este método no puede aplicarse.

3.3.3. Conjunto de funciones de base

Para resolver las ecuaciones HF de forma exacta, los orbitales moleculares tendrían que venir representados por una combinación lineal de un conjunto infinito de funciones de base. Sin embargo, los recursos computacionales no hacen factible su resolución, usándose en la práctica un conjunto finito de funciones de base. A la hora de elegir éstas deben tenerse en cuenta dos aspectos: el tipo de funciones escogidas y su número. A continuación se describen los distintos conjuntos de funciones de base más comunes.¹⁻³

Orbitales Tipo Slater

Los orbitales Slater o STO (*Slater Type Orbitals*) están definidos por:

$$\varphi^{STO} = Nr^{n-1}e^{-\alpha}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.12)$$

donde N es la constante de normalización, r es la coordenada radial, α es el exponente del orbital, $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ corresponde al armónico esférico y $n = 0, 1, 2, \dots$ es un número cuántico principal efectivo. Debido a la ausencia del polinomio en r estos orbitales no son ortogonales. Estas funciones presentan el inconveniente de que las integrales bielectrónicas siguen siendo difíciles de resolver. Por esta razón, su uso ha sido muy limitado, siendo más común su empleo como combinación lineal de funciones gaussianas (ver a continuación).

Orbitales Gaussianos

Los orbitales gaussianos o GTO (*Gaussian Type Orbitals*) se definen como:

$$\varphi^{GTO} = Nr^{n-1}e^{-\alpha r^2}Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (3.13)$$

La diferencia básica entre un orbital STO y un orbital GTO está en el término exponencial. De forma similar a los orbitales Slater, los orbitales gaussianos no son ortogonales. Esta pequeña diferencia introduce una importante ventaja a favor de los orbitales gaussianos, y es que la multiplicación de dos gaussianas es otra gaussiana centrada entre las dos anteriores y cuyas integrales también resultan ser gaussianas.

Sin embargo, las funciones gaussianas representan peor los orbitales que las funciones STO. Ello supone que, para obtener una misma descripción, se requiera un mayor número de funciones gaussianas. Una solución de compromiso sería el uso de gaussianas contraídas (o CGTO, *Contracted Gaussian Type Orbitals*), que se expresan como combinación lineal de funciones gaussianas primitivas:

$$\varphi^{CGTO} = \sum_{p=1}^L d_p g_p^{GTO} \quad (3.14)$$

Los coeficientes de esta combinación lineal se determinan para cálculos atómicos y sus valores se mantienen fijos en los cálculos moleculares. En este caso, el criterio de optimización de los coeficientes y los exponentes será el de obtener una función lo más similar posible al orbital STO correspondiente. Así, la calidad del resultado obtenido aumentará con el número de gaussianas primitivas empleadas.

Aunque aumenta el número de integrales que deben calcularse, el uso de orbitales GTO optimiza mucho los cálculos, ya que permite una más fácil resolución de cada una de estas integrales.

Bases Mínimas

Para obtener resultados de calidad, el número de funciones de base es otro factor decisivo. Así se definen las funciones de base mínimas como aquellas que contienen el número mínimo de funciones de base necesarias para cada átomo, es decir, una función para cada orbital atómico que pertenezca a las capas ocupadas en el estado fundamental del átomo correspondiente.

Fueron Hehre, Stewart y Pople¹⁻³ quienes optimizaron de forma sistemática los coeficientes y los exponentes para una serie de diferentes conjuntos de base para obtener orbitales tipo Slater optimizados mediante gaussianas: STO-LG, que es lo que se conoce como bases mínimas. Una de las bases más empleadas de este tipo es la STO-3G, donde una combinación lineal de tres gaussianas se ajusta a una función tipo Slater.

Bases extendidas

Los resultados que se obtienen empleando bases mínimas son muy poco satisfactorios. Una estrategia para solucionar este problema consiste en utilizar bases con un número mayor de funciones, que es lo que se conoce como bases

extendidas. Existen dos posibilidades para extender una base. El primero consiste en usar conjuntos de base que utilicen más de una función para representar los orbitales de las capas ocupadas:

- Los conjuntos de base Doble ζ (DZ), Triple ζ (TZ) y, en general, N-tuple ζ (NZ) suponen el empleo de dos, tres o, en general, N funciones de base, respectivamente por cada función de base del conjunto.
- En los conjuntos de base de valencia desdoblada (*split valence*), cada orbital atómico de valencia está descrito por N funciones de base (DZ, TZ, etc) y cada orbital interno por una única función de base. Las bases de valencia más usadas son las desarrolladas por Pople y colaboradores, por ejemplo: 3-21G, 6-31G, 6-311G. En la nomenclatura de estas bases, el primer número indica el número de funciones gaussianas primitivas usadas para la descripción de los orbitales internos, mientras que los restantes indican el número de primitivas usadas en la descripción de las funciones de valencia. Si aparecen dos números será una base de valencia doble, mientras que si aparecen tres será de valencia triple. Así, por ejemplo, la base 6-31G indica que cada orbital interno está descrito por una función gaussiana contraída, combinación lineal de 6 gaussianas primitivas, y cada orbital atómico de valencia está formado por dos gaussianas contraídas de tres primitivas y una primitiva cada una de ellas.

La segunda opción para aumentar la base es introducir funciones que representen orbitales que no se encuentren ocupados en el estado fundamental del átomo correspondiente:

- Las funciones de polarización representan orbitales atómicos con un número cuántico l mayor al de los orbitales de valencia del átomo correspondiente. Las funciones s y p se encuentran centradas sobre los átomos y no permiten la flexibilidad matemática que se requiere para describir la función de ondas en el caso de ciertas geometrías, que sí la permiten las funciones de polarización. De acuerdo con la nomenclatura de Pople, las funciones de polarización se describen mediante un asterisco (*).

Así, por ejemplo en la base 6-31G* se añade funciones tipo d sobre los átomos pesados y funciones tipo p sobre el hidrógeno.

- Las funciones difusas son funciones de tipo s y p cuya extensión espacial es mucho mayor que las que participan en mayor medida en la descripción de los orbitales de valencia, lo cual se consigue mediante un exponente orbital más pequeño. Así, se permite a los electrones ocupar una región del espacio más grande. Estas funciones son importantes en los sistemas en los que los electrones se encuentran lejos del núcleo como, por ejemplo, moléculas cargadas. Así, la base 6-31+G* añadiría una función difusa s y p a los átomos pesados.

Los conjuntos de base desarrollados por Pople fueron optimizados sin tener en cuenta los efectos de la correlación electrónica. Dunning y colaboradores, desarrollaron funciones de base destinadas a cálculos que incluyen la correlación electrónica (cálculos post-HF).

Orbitales atómicos numéricos

Los orbitales atómicos numéricos (o NAO, *Numerical Atomic Orbital*) son los usados por, entre otros, el programa SIESTA,⁴ el cual usa una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos como bases. Estos orbitales son soluciones numéricas del Hamiltoniano de Kohn-Shan (ver más adelante en los métodos DFT) para los átomos aislados (utilizando los mismos pseudopotenciales que se utilizarán en el cálculo). Uno de los parámetros que afecta a las bases es el número de orbitales por átomo. Este nos determina el número de funciones de base con la que describimos la base atómica. De esta forma una base simple ζ (simple-Z o SZ) es aquella que posee una única función radial por número cuántico de momento angular (o canal) de los orbitales atómicos. Si añadimos una segunda función por canal obtendremos una base doble zeta (DZ). Además, a cada una de estas bases se les puede añadir funciones de polarización. El empleo de estas bases permite un escalado lineal del coste computacional con el número de átomos.

3.4. Teoría del Funcional de la Densidad

Los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT)¹⁻⁶ han sido los más utilizados para la descripción y caracterización de los sistemas de estudio en esta Tesis. Estos métodos han adquirido una especial relevancia en la última década, especialmente para el cálculo de sistemas de cierto tamaño, constituyendo un método alternativo para introducir los efectos de la correlación electrónica con un coste computacional asequible.

La base fundamental de la teoría DFT consiste en considerar la densidad electrónica ρ_0 , en lugar de la función de ondas, para el cálculo de la energía del estado fundamental, E_0 . De esta forma, el estado fundamental E_0 estará descrito mediante un funcional de la densidad electrónica: $E_0 = E_0[\rho_0]$. Sin embargo, no se conoce la relación que liga la energía con la densidad electrónica, y es necesario recurrir a aproximaciones. La base químico-cuántica de la metodología DFT fue establecida en 1965 por Hohenberg y Kohn a través de dos teoremas:

“Cualquier observable de un estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental, esto es, cualquier observable puede describirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental”.

“La densidad electrónica de un estado fundamental no degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental”.

En 1965 Kohn y Sham propusieron un método para encontrar ρ_0 , y a partir de ahí calcular la energía del estado fundamental. El método de Kohn y Sham considera que la energía electrónica fundamental $E[\rho]$ para un sistema de n electrones viene dada por la suma de la energía cinética de los electrones $T_s[\rho]$, la energía de atracción electrón-núcleo $E_{ne}[\rho]$, la energía de repulsión de Coulomb entre los electrones $J[\rho]$ y la energía de correlación-intercambio $E_{xc}[\rho]$:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (3.15)$$

Si tenemos en cuenta las expresiones para los tres primeros términos, la Eq. (3.15) se escribiría como:

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^*(r_1) \nabla_i^2 \varphi_i(r_1) dr_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(r_1) dr_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (3.16)$$

Las funciones φ_i son los orbitales de Kohn-Sham (KS), que permiten el cálculo inmediato de la densidad electrónica por extensión del sumatorio a todos los n -orbitales ocupados:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\varphi_i(r)|^2 \quad (3.17)$$

De los cuatro términos de la ecuación (3.16), E_{xc} es el único que no se puede obtener de forma exacta. En caso de que se conociera, este método proporcionaría resultados exactos. Sin embargo, dado que no es esta la situación habitual, debemos escoger expresiones aproximadas para E_{xc} , por lo que los resultados que se obtienen son también aproximados.

Los orbitales de KS se obtienen resolviendo las ecuaciones de Kohn-Sham (las cuales son muy similares a las ecuaciones de HF) mediante la aplicación del principio variacional a la energía electrónica $E[\rho]$. Para los orbitales monoeléctricos $\varphi_i(r_i)$ las ecuaciones de KS tienen la siguiente forma:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \sum_{I=1}^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} + \int \frac{\rho(r_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} dr^2 + V_{xc}((r_1)) \right\} \varphi_i(r_1) = \epsilon_i \varphi_i(r_1) \quad (3.18)$$

donde ε_i son las energías de los orbitales de KS y el potencial de correlación intercambio V_{XC} es la derivada del funcional de la energía de correlación-intercambio:

$$V_{XC}[\rho] = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.19)$$

El procedimiento de resolución de las ecuaciones de KS consiste en un método iterativo que deberá repetirse hasta llegar a la convergencia. Se parte de una densidad ρ obtenida, normalmente, como una superposición de densidades atómicas. A continuación, se calcula V_{XC} como una función de r , utilizando una expresión aproximada para la dependencia del funcional E_{XC} con la densidad. La resolución de las ecuaciones de KS da como resultado un conjunto inicial de orbitales KS, los cuales servirían para calcular una ρ mejorada con la que se repetirá el proceso hasta llegar a la convergencia.

La gran diferencia entre DFT y HF consiste en que, mientras HF es una teoría aproximada que resuelve las integrales (en el límite de un conjunto de base finito) de forma exacta, la metodología DFT es una teoría exacta. Todo lo que necesitamos saber es la densidad electrónica ρ . Sin embargo E_{XC} es desconocido, por lo que las ecuaciones se resolverán de forma aproximada, con lo que la correlación electrónica solo se considerará aproximadamente.

3.4.1. Aproximaciones al potencial de correlación-intercambio

Se han desarrollado diferentes esquemas para la obtención de formas aproximadas del funcional para la energía de correlación-intercambio. Los distintos funcionales se clasifican en función de cómo tratan las componentes de correlación e intercambio. De este modo, se puede hablar de aproximaciones de la densidad local, correcciones de gradiente generalizado y métodos híbridos.¹⁻⁶

Aproximación de la densidad local

En la aproximación de la densidad local (LDA, *Local Density Approximation*) se asume que los efectos de correlación e intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto, tratada como la de un gas uniforme de electrones. Con los métodos LDA se obtienen buenas geometrías, aunque las distancias de enlace aparecen algo subestimadas. Dentro de esta aproximación, el término E_{XC} se expresa como suma de dos contribuciones, tratando por separado las contribuciones a la correlación y al intercambio:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = E_X^{LDA}(\rho) + E_C^{LDA}(\rho) \quad (3.20)$$

La parte correspondiente al intercambio, $E_X^{LDA}(\rho)$, representa la energía de intercambio de un electrón en un gas de electrones uniforme de una densidad constante, el cual viene dado por la ecuación de Dirac:

$$E_X^{LDA} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{3}{4}}(r) dr \quad (3.21)$$

Para el término de correlación, $E_C^{LDA}(\rho)$, se ha obtenido una expresión mediante cálculos de Monte Carlo, propuesto por Vosco, Wilk y Nusair (VWN).

Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación se suele utilizar la aproximación de la densidad de espín local (o LSDA, *Local Density Spin Approximation*), dado que se obtienen mejores resultados. Esto es debido a que, mientras en la teoría LDA los orbitales con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital espacial, la LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales.

Aproximación del gradiente generalizado

Puesto que en la aproximación LDA se asume que los efectos de correlación-intercambio son locales y dependen únicamente del valor de la densidad electrónica en cada punto, ello provoca que el modelo del gas uniforme de electrones sea demasiado simple para utilizarlo en un sistema molecular. Una mejora a los resultados LDA, consiste en introducir gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de correlación-intercambio. De esta forma se tiene en cuenta el valor de la densidad en cada punto y cómo varía esta densidad alrededor de cada punto. La incorporación de estas correcciones de gradiente se conoce como métodos del gradiente generalizado (GGA, *Generalized Gradient Approximation*). La energía de correlación GGA se desdobra en las componentes de intercambio y correlación, las cuales se tratan por separado:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = E_X^{GGA}(\rho) + E_C^{GGA}(\rho) \quad (3.22)$$

Se han desarrollado funcionales aproximados de intercambio y de energía de correlación usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento “conocido” de los funcionales verdaderos (los cuales son desconocidos) E_X y E_C empleando datos empíricos.

La forma que adquiere un funcional típico GGA es:

$$E_{XC}^{GGA} \approx \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho \nabla \rho) dr \quad (3.23)$$

En general estos métodos parten del funcional LDA añadiendo términos de corrección de gradiente. Para el intercambio, cabe destacar el funcional propuesto por Becke (B)⁷ en 1988 y el funcional de correlación de Perdew y Wang propuesto en 1991 (PW91).^{8,9} Otro funcional de correlación sería el desarrollado por Lee, Yang y Parr (LYP).¹⁰ La combinación lineal de un funcional de intercambio con otro de correlación daría lo que se conoce como funcional puro. Así por ejemplo el

funcional de intercambio de Becke con los de correlación PW91 o LYP daría lugar a los métodos BLYP y BPW91.

El funcional PBE fue desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof,¹¹ el cual, al ser un funcional de intercambio y correlación trata ambas contribuciones por separado:

$$E_{XC}^{PBE} = E_X^{PBE} + E_C^{PBE} \quad (3.24)$$

El funcional PBE de intercambio depende de la densidad (ρ), de una función de ésta y de una función de cambio propiamente dicha:

$$E_X^{PBE} = \int \rho \mathcal{E}_X(\rho) F_X(s) dr \quad (3.25)$$

donde s es el gradiente de la densidad. El funcional PBE de correlación es:

$$E_C^{PBE} = \int \rho [\mathcal{E}_c(r_s) + H(r_s, t)] d^3r \quad (3.26)$$

r_s es el radio de la esfera, cuyo volumen es el volumen efectivo que ocupa un electrón. La función H comienza desde $t \rightarrow (0)$, y crece monótonamente hasta el límite $t \rightarrow \infty$, tal que $E_C^{PBE} \leq 0$, donde t es el gradiente adimensional de la densidad.

En el funcional PW91 desarrollado por Perdew y Wang la contribución de intercambio vendría dada por:^{8,9}

$$E_X^{PW91} = \int \rho \mathcal{E}_X(r_s, 0) F(s) dr \quad (3.27)$$

La contribución de correlación vendría expresada por:

$$E_C^{PW91} = \int \rho(r) \mathcal{E}_c^{PW91}(r_s(r), \zeta(r), t(r)) d^3r \quad (3.28)$$

Si comparamos estos dos últimos funcionales, PBE y PW91, veremos que son muy similares entre sí, con la diferencia de que el funcional PBE no contiene parámetros empíricos. Para más información acerca de las expresiones de dichos funcionales ver las referencias 8, 9, 11 y 12.

Funcionales híbridos

Otra alternativa para la mejora de los potenciales y energía de correlación-intercambio consiste en el empleo de los métodos DFT híbridos. Los funcionales híbridos definen el funcional de intercambio como una combinación lineal de términos de intercambio HF, LDA y GGA. A continuación, este funcional de intercambio se combina con un funcional de correlación LDA y/o GGA. Así un funcional híbrido de intercambio correlación podría expresarse como:

$$E_{XC} = E_X^{HF} + \left(1 - \frac{A}{100}\right) (E_X^{DFT} - E_X^{HF}) + E_C^{DFT} \quad (3.29)$$

donde E_X^{HF} es la energía de intercambio HF, A es el porcentaje de contribución HF, E_X^{DFT} y E_C^{DFT} son las energías DFT de intercambio y correlación, respectivamente. A continuación se describen brevemente los funcionales híbridos usados en esta Tesis (B3LYP, PBE0 y mPW91PW91).

B3LYP¹³ es un funcional de 3 parámetros que combina el funcional de Becke (B),⁷ en el que la corrección del gradiente generalizado de Perdew Wang se reemplaza por la energía de correlación de Lee-Yang-Parr (LYP).¹⁰ Así, el funcional B3LYP vendría dado por:

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1 - A)(E_X^{LDA} + BE_X^B) + AE_X^{HF} + (1 - C)E_c^{VWN} + CE_c^{LYP} \quad 3.30$$

donde el funcional de densidad local de Vosco, Wilk and Nusair (VWN) es usado para E_X^{LDA} y E_c^{VWN} ; E_X^{HF} es la energía de intercambio HF; E_X^B y E_c^{LYP} son las correcciones de gradiente de Becke y Lee-Yang-Parr para las energías de

intercambio y correlación, respectivamente. Los valores de los parámetros A (0.20), B (0.72) y C (0.81) se eligieron de forma que se obtuviese un buen ajuste con algunos parámetros experimentales como energías de atomización molecular, potencial de ionización, afinidades electrónicas o energías atómicas totales.

El funcional PBE0 (también conocido como PBE1PBE)¹⁴ se obtiene cuando en el funcional PBE de correlación-intercambio se tiene en cuenta un determinado porcentaje de contribución HF (25%) en la energía de intercambio. El funcional PBE0 es un funcional libre de parámetros empíricos, el cual vendría dado por:

$$E_{XC}^{PBE0} = 0.25(E_X^{HF} - E_X^{PBE}) + E_C^{PBE} \quad (3.31)$$

donde la contribución de intercambio es:

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2} \quad (3.32)$$

con $a = 0.00449$, $b = 0.00336$ y $x = |\nabla \rho|/\rho^{4/3}$, donde ρ y $\nabla \rho$ son la densidad electrónica y su gradiente, respectivamente.

Por último, mPW91PW91¹⁵ es un funcional de un solo parámetro basado en el funcional puro PW91 (para describir ambas contribuciones, la de intercambio y correlación), pero que incorpora un 25% de contribución HF al funcional de intercambio, el cual se optimizó para obtener una mejor descripción en las interacciones de largo rango. Este funcional proporciona resultados similares a PBE0.

Funcionales meta-GGA híbridos

Ya hemos visto que para conseguir funcionales con una mayor precisión se puede recurrir al uso de funcionales híbridos, o al uso de derivadas de la densidad de orden más elevado. De esta manera, se obtienen funcionales que contienen en su expresión las laplacianas de las densidades de espín o la energía cinética de los

orbitales KS ocupados. Esto es lo que se conoce como funcionales meta-GGA. Estos funcionales también son híbridos, por lo que además de la parametrización también presentan una contribución HF a la energía de intercambio.¹⁶⁻¹⁸ La mayoría de los funcionales meta-GGA se construyen mediante la parametrización de una expresión con varios parámetros ajustables que dependen de la laplaciana de la densidad o de la densidad de energía cinética de los orbitales KS ocupados.

Zhao y Truhlar han desarrollado varias familias de funcionales meta-GGA, entre otras las familias de funcionales M05 y M06. Las series de funcionales M05 y M06 han sido parametrizados de forma que la correlación electrónica para distancias de medio rango (5Å o menos) sea suficiente para describir las interacciones no covalentes dentro de un gran número de complejos.¹⁶⁻¹⁸

Dentro de esta familia de funcionales, en esta Tesis se han empleado los funcionales M05-2X^{16,19} y M06-2X,¹⁸ donde el parámetro 2X significa que incorporan una contribución HF en el potencial de intercambio doble respecto a los funcionales M05 y M06, es decir, 56% y 54%, respectivamente.^{16,18,20}

Para M05-2X, los funcionales de intercambio y correlación vienen dados por:

$$E_X^{M05-2X} = \sum_{\sigma} \int F_{\chi\sigma}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla\rho_{\sigma}) f(w_0) dr \quad (3.33)$$

$$E_C^{M05-2X} = E_C^{\alpha,\beta} + E_C^{\alpha,\alpha} + E_C^{\beta,\beta} \quad (3.34)$$

donde ρ_{σ} representa la densidad de espín y χ_{σ} el gradiente de la densidad de espín, $F_{\chi\sigma}^{PBE}$ es la densidad de energía de intercambio del modelo PBE¹¹ y $f(w_0)$ es un factor de incremento de la densidad de energía cinética. El *training set* para este funcional contenía IPs y EAs, una serie de energías para interacciones no covalentes, también energías de atomización para metales, energías de disociación de alquilos y momentos dipolares. Para obtener más información

acerca del *training set* empleado para este funcional y sus expresiones ver las referencias 16 y 21.

Para el funcional M06-2X (y M06) la energía de intercambio sería una combinación lineal del funcional M05-2X y VSXC:²²

$$E_X^{M05-2X} = \sum_{\sigma} \int [F_{\chi_{\sigma}}^{PBE}(\rho_{\sigma}, \nabla \rho_{\sigma}) f(w_0) + \varepsilon_{\chi_{\sigma}}^{LSDA} h_X(\chi_{\sigma}, z_{\sigma})] dr \quad (3.35)$$

donde:

$$\varepsilon_{\chi_{\sigma}}^{LSDA} h_X(\chi_{\sigma}, z_{\sigma}) = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \rho_{\sigma}^{3/4} \quad (3.36)$$

La energía de correlación para M06-2X tiene una expresión similar a la del funcional M05-2X, ecuación (3.34). Para este funcional se empleó un *training set* similar al del funcional M05-2X, pero que además contenía propiedades termoquímicas, alturas de barreras rotacionales y transiciones electrónicas. Para obtener más información acerca del *training set* empleado para este funcional y sus expresiones ver las referencias 17,18 y 23.

Funcionales doble híbridos

Los funcionales doble híbridos (o *Double Hybrids*, DH) son aquellos que combinan la aproximación GGA para los términos de intercambio y correlación con un porcentaje HF y una parte de correlación perturbativa de segundo orden (MP2), respectivamente:^{24,25}

$$E_{XC}^{DH} = AE_X^{HF} + (1-A)E_X[n] + (1-D)E_C[n] + DE_C^{MP2} \quad (3.37)$$

donde A y D son los porcentajes de las contribuciones HF o MP2 a las energías de intercambio y correlación, respectivamente. En esta expresión los primeros tres términos son calculados mediante un cálculo de KS autoconsistente convencional,

y el último término perturbativo evaluado mediante los términos orbitales previamente calculados es añadido *a posteriori*. Para el caso del funcional B2-PLYP,²⁶ emplearíamos los funcionales de intercambio y correlación de Becke (B)⁷ y Lee-Yang-Parr (LYP),¹⁰ respectivamente, y los parámetros empíricos de $A = 0.53$ (53%) y $D = 0.27$ (27%).

Funcionales corregidos de largo rango

Los funcionales corregidos de largo rango (o LC, *Long Range Corrected functionals*)²⁷⁻³¹ emplean densidades de intercambio HF basadas en las distancias interelectrónicas a través del operador de repulsión electrónica $1/r_{12}$ en las componentes de largo y corto rango (LR y SR) a través de la expresión:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (3.38)$$

erf es la función de error estándar, r_{12} es la distancia interelectrónica entre los electrones de coordenadas r_1 y r_2 , y ω es un parámetro que controla el valor de la separación. El primer término da información sobre las interacciones SR y está regido por las funciones de intercambio GGA, mientras que el segundo término da cuenta de las interacciones LR y está definido por las funciones de intercambio HF. La expresión (3.34) puede expresarse de la forma:

$$E_{XC}^{LC} = E_{XC}(\omega) + E_X^{LR-HF} \quad (3.39)$$

donde $E_{XC}(\omega)$ es el funcional de la densidad dependiente de ω , el cual se justifica por la introducción de una interacción electrón-electrón con la forma $[1 - \text{erf}(\omega r_{12})]/r_{12}$.

Los funcionales híbridos LC emplean una corrección del 100% de contribución HF a la energía de intercambio en la parte LR (E_X^{LR-HF}) y el funcional de intercambio GGA en la parte complementaria SR (E_X^{SR-GGA}) para el operador de

repulsión interelectrónica, mientras que para el operador de atracción de Coulomb emplean un funcional de correlación GGA (E_C^{GGA}). Todo ello nos permite conocer de forma aproximada la energía de correlación intercambio para un funcional LC:

$$E_{XC}^{LC} = E_X^{LR-HF} + E_X^{SR-GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.40)$$

Para desarrollar funcionales LC efectivos se necesita desarrollar un funcional GGA exacto para el factor E_X^{SR-GGA} , conseguir una adecuada separación de los componentes SR/LR, y obtener una nueva función de partición LR óptima.

En este trabajo se ha empleado el funcional CAM-B3LYP,³² donde el prefijo CAM indica método de atenuación culómbica (o *Coulomb Attenuation Method*). Para dicho funcional la ecuación (3.38) podría escribirse como:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}} \quad (3.41)$$

Los parámetros α y β permiten incorporar la contribución de intercambio HF sobre todo el rango de α , y del intercambio DFT sobre el rango $1 - (\alpha + \beta)$, respectivamente. La aportación de los parámetros α y β permite determinar cómo de importante es la aportación de la contribución de intercambio de HF y DFT en las regiones LR y SR.

3.4.2. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo: Cálculo del *bandgap* óptico

En este trabajo se ha empleado la teoría TD-DFT (*Time Dependent Density Functional Theory*) para el cálculo del *bandgap* óptico. El *bandgap* óptico controla la naturaleza de la señal electroluminiscente en los diodos emisores de luz y la eficiencia de la absorción de luz en las células solares.³³ Experimentalmente el *bandgap* óptico se define como la transición (o excitación) de menor energía desde el estado fundamental al primer estado excitado permitido, lo cual implica que el

estado de menor energía sólo puede ser descrito por un estado singlete, en el cual un electrón va desde el HOMO al LUMO.³³⁻³⁵ La aproximación TD-DFT sólo considera propiedades del estado fundamental, es decir, los orbitales Kohn-Sham y sus correspondientes energías obtenidas en un cálculo del estado fundamental. Por tanto, las energías de excitación HOMO \rightarrow LUMO estarán expresadas en términos del estado fundamental.^{5,36-38}

La teoría TD-DFT^{5,36-38} amplía la idea básica de la teoría del estado fundamental de la teoría DFT para el tratamiento de procesos de excitación y, en general, fenómenos dependientes del tiempo. La teoría TD-DFT fue desarrollada en 1984 por Runge y Gross. Actualmente, la metodología TD-DFT es la más empleada para el cálculo de espectros electrónicos.³⁶⁻³⁸

La interacción de una molécula con la luz se puede estudiar como la interacción con un campo eléctrico que varía con el tiempo. De modo que el sistema, inicialmente en su estado fundamental, se somete a una perturbación dependiente del tiempo que modifica su potencial externo. La polarizabilidad dinámica $\alpha(\omega)$ describe la respuesta del momento dipolar a un campo eléctrico dependiente del tiempo:

$$\alpha(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2} \quad (3.42)$$

El sumatorio se extiende a todos los estados excitados (I), ω_I representa la energía de excitación $E_I - E_0$ y f_I es la fuerza del oscilador. Por lo tanto, conociendo la polarizabilidad a partir de las respuestas de la densidad de carga calculada empleando TD-DFT, se puede obtener el espectro de excitación electrónica.

Procediendo de forma análoga a la teoría DFT, se deriva la ecuación de Kohn-Sham dependiente del tiempo, en la que la densidad de carga dependiente del tiempo viene dada por la suma de las densidades de los orbitales. Ahora se debe recurrir a la aproximación adiabática para evaluar el potencial de correlación-

intercambio, la cual consiste en utilizar el mismo potencial de correlación-intercambio que en la formulación independiente del tiempo, pero evaluado mediante la densidad de carga a un tiempo t . Al igual que en la metodología DFT, la precisión del cálculo dependerá del funcional de intercambio-correlación utilizado.

3.5. Métodos semiempíricos

A diferencia de los métodos *ab initio*, en los que se emplean aproximaciones matemáticas para resolver las ecuaciones, los métodos semiempíricos simplifican el cálculo parametrizando algunas ecuaciones a partir de datos experimentales, los cuales han sido ajustados para mejorar la calidad de los cálculos.¹⁻³ La gran ventaja de estos métodos es su bajo coste computacional, por lo que son especialmente aplicables a sistemas de gran complejidad. Sin embargo, se encuentran muy limitados por la precisión de los datos experimentales. Por ello, en muchos casos se suelen usar como una primera aproximación antes de abordar un cálculo más preciso.

En estos métodos se simplifican las integrales bi-electrónicas del Hamiltoniano, lo cual reduce considerablemente el coste computacional. Existen tres grandes grupos de métodos semiempíricos, clasificados en función de la aproximación que empleen.

1) Eliminación de los electrones del *core* en el cálculo. Los electrones del *core* no afectan a la actividad química. Normalmente, el núcleo con los electrones del core es reemplazado por una función parametrizada. Esto provoca una disminución considerable en el coste computacional.

2) Usar el mínimo número de bases. En esta aproximación sólo se introduce el número mínimo de funciones de base para describir los electrones. Esta técnica también conlleva una disminución considerable en el coste computacional.

3) Reducción del número de integrales bi-electrónicas. Estas aproximaciones se introducen en base a observaciones experimentales. Los métodos semiempíricos más empleados se basan en la aproximación del desprecio modificado del solapamiento orbital (*modified neglect of differential overlap*, MNDO). En este método, los parámetros se asignan para diferentes tipos de átomos. La parametrización se hizo por separado para distintas clases de compuestos como hidrocarburos, sistemas con grupos aldehídos, etc. Los parámetros se ajustaron para reproducir propiedades como calores de formación, momentos dipolares, variables geométricas y energías de ionización. Las versiones más conocidas de esta aproximación son aquellas conocidas como AM1 (Austin Model 1) y PM3 (Parametric Method 3). Otros métodos para reducir el número de integrales bi-electrónicas serían aquellos que hacen uso de las aproximaciones del solapamiento orbital cero (*zero differential overlap*, ZDO), en los que se desprecian las funciones de base que dependen de las mismas coordenadas electrónicas, o se recurre al desprecio completo del solapamiento orbital (*complet neglect of differential overlpap*, CNDO), el cual omite todas la integrales que implican diferentes orbitales atómicos, con lo que la matriz de solapamiento se transforma en la matriz identidad.

Los métodos AM1 y PM3 son métodos basados en la aproximación MNDO, pero que emplean una expresión modificada para tratar la repulsión núcleo-núcleo. El método AM1 principalmente está parametrizado para un pequeño número de datos atómicos, mientras que el método PM3 está parametrizado para reproducir un gran número de propiedades moleculares. Aunque PM3 fue desarrollado, entre otros, para proporcionar una mejor descripción de las interacciones no covalentes (como fuerzas de van de Waals, o interacciones H···H) frente a AM1, ambos métodos fallan en la descripción de dichas interacciones. Más recientemente se ha desarrollado el método PM6 (Parametric Method 6) que tiene en cuenta las interacciones di-atómicas core-core. Esas modificaciones han permitido la parametrización de 80 elementos y también la reducción del error para los

principales grupos de elementos en la descripción de las citadas interacciones no covalentes.^{39,40}

3.6. Cálculos periódicos

Una forma de acercarse al estudio de los semiconductores orgánicos π -conjugados y, en general a sistemas sólidos, es mediante los cálculos periódicos,⁴¹⁻⁴³ los cuales pueden realizarse en una o en varias dimensiones del espacio. Un cristal perfecto se encuentra formado por la repetición de unidades iguales (celdilla unidad) de una forma periódica (de acuerdo a los vectores de simetría traslacionales), sin que cada una de estas unidades repetitivas solapen y sin que existan huecos entre ellas. Por tanto, la estructura de un cristal se caracteriza por sus vectores de red a_1 , a_2 y a_3 y los ángulos entre ellos. Existen 14 tipos de celdilla unidad conocidas con el nombre de redes de Bravais. El conjunto de los elementos de simetría en un cristal se conoce como grupo espacial. En definitiva podemos estudiar la estructura cristalina introduciendo condiciones periódicas de contorno que hacen que la estructura mínima (celda unidad) se repita periódicamente a lo largo de una o varias dimensiones teniendo en cuenta los parámetros de la red cristalina. Por ello, para obtener información acerca del movimiento de los electrones en un sólido periódico debemos resolver la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico.

3.6.1. El potencial periódico y el espacio recíproco

La periodicidad de un cristal puede definirse a través de la traslación de sus vectores de red:

$$T = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \quad (3.43)$$

donde n_1 , n_2 y n_3 son números enteros y a_1 , a_2 y a_3 son los tres vectores no coplanares que describen la celdilla unidad. Una vez definida la condición de periodicidad, podemos definir el potencial, $V(r)$, el cual debe ser periódico:

$$V(r+T) = V(r) \quad (3.44)$$

La naturaleza periódica de $V(r)$ implica que este potencial pueda expresarse como una serie de Fourier:

$$V(r) = \sum_G V_G \exp(iGr) \quad (3.45)$$

donde G es un conjunto de vectores y V_G son los coeficientes de Fourier.

Para describir la estructura electrónica de un cristal se usa lo que se conoce como red recíproca, que es la inversa de la red real. Los vectores de la red recíproca, por ejemplo para a_1 , vendrían descritos por:

$$A_1 = \frac{2\pi(a_2 \cdot a_3)}{a_1(a_2 \cdot a_3)} \quad (3.46)$$

Los vectores recíprocos A_1 , A_2 y A_3 presentan la misma dirección que los vectores a_1 , a_2 y a_3 y tienen una longitud de $1/a_1$, $1/a_2$ y $1/a_3$. De forma similar al espacio real, la red recíproca puede ser construida a partir de celdillas unidad, llamadas celdillas de Wigner-Sieitz. La celdilla de Wigner-Sieitz de una red recíproca es lo que se conoce como primera zona de Brillouin (primera BZ o *first Brillouin Zone*). Los vectores de la red recíproca conectan los puntos equivalentes entre el espacio real y el espacio recíproco (o espacio k):

$$G = m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 \quad (3.47)$$

En esta expresión, m_1 , m_2 y m_3 son número enteros.

El empleo de la red recíproca tiene varias consecuencias sobre el movimiento electrónico. En lugar de tratar con una sola relación de dispersión de los electrones, debe haber un número infinito de relaciones equivalentes de dispersión, de forma que $E(k) = E(k + G)$. Sin embargo, la periodicidad del espacio k también implica que toda la información estará contenida en la primera zona de Brillouin.

Previo a la resolución de la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico, debemos definir un conjunto de funciones las cuales puedan describir el movimiento de los electrones en un potencial periódico. Estas funciones deben reflejar las propiedades de simetría traslacional de la red. Para hacer esto, usamos las condiciones periódicas de enlace de Born-von Karman. Para ello partimos de una onda plana:

$$\phi(r) = \exp[i(kr - \omega t)] \quad (3.48)$$

Dicha onda plana estará sujeta a las condiciones periódicas:

$$\phi(r + N_j a_j) = \phi(r) \quad (3.49)$$

Donde $j = 1, 2, 3$ y N_j el número de celdillas unidad en la dirección j .

3.6.2. Resolución de la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico: Teorema de Bloch

Para una partícula de masa m , la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico $V(r)$, el cual estaría definido por las ecuaciones (3.44) y (3.45), puede escribirse como:

$$\hat{H} \psi = \left\{ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right\} \psi = E \psi \quad (3.50)$$

Teniendo en cuenta las condiciones periódicas de Born-von Karman, la función de ondas Ψ puede escribirse como una suma de ondas planas:

$$\psi(r) = \sum_k C_k \exp(ikr) \quad (3.51)$$

Si consideramos las ecuaciones (3.45), (3.50) y (3.51) obtendremos que:

$$\sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} C_k \exp(ikr) + \left\{ \sum_G V_G \exp(iGr) \right\} \left\{ \sum_k C_k \exp(ikr) \right\} = E \sum_k C_k \exp(ikr) \quad (3.52)$$

El término de energía potencial puede reescribirse como:

$$V(r)\psi = \sum_{G,k} V_G C_k \exp[i(G+k)r] \quad (3.53)$$

Puesto que la suma es sobre todo G y k , podemos escribir que:

$$V(r)\psi = \sum_{G,k} V_G C_{k-G} \exp(ikr) \quad (3.54)$$

por lo que la ecuación (3.52) quedaría:

$$\sum_k \exp(ikr) \left\{ \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + \sum_G V_G C_{k-G} \right\} = 0 \quad (3.55)$$

Puesto que las ondas planas de Born-von Karman son un conjunto ortogonal de funciones, los coeficientes en cada término de la suma deben desaparecer:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) C_k + \sum_G V_G C_{k-G} = 0 \quad (3.56)$$

Es conveniente tratar solo con las soluciones en la BZ, por eso escribiremos $k = (q - G')$, donde q está en la primera BZ y G' es un vector recíproco:

$$\left(\frac{\hbar^2 (q - G')^2}{2m} - E \right) C_{q-G'} + \sum_G V_G C_{q-G'-G} = 0 \quad (3.57)$$

Los coeficientes de esta ecuación son muy importantes, ya que especifican los coeficientes C_k que deben usarse para construir la función en la ecuación (3.51).

La ecuación (3.57), solo considera aquellos coeficientes para los cuales $k = (q - G)$. Por lo tanto para cada valor de q , hay una función de ondas $\Psi_q(r)$ que toma la forma:

$$\psi_q(r) = \sum_G C_{q-G} \exp[i(q - G)r] \quad (3.58)$$

Esta ecuación puede ser reescrita como:

$$\psi_q(r) = \exp(iqr) \sum_G C_{q-G} \exp(-iGr) = \exp(iqr) u_{q,j} \quad (3.59)$$

es decir, como el producto de una onda plana con un vector dentro de la BZ por una función $u_{j,q}$ con la periodicidad de la red.

Esto nos conduce al Teorema de Bloch, según el cual: “*Las soluciones a la ecuación de Schrödinger en un potencial periódico serían aquellas funciones de ondas dadas por una onda plana con la misma periodicidad del sistema.*” Hay que tener en cuenta que el teorema de Bloch es aplicable a cualquier partícula que se propague dentro de la red, y que no tiene en cuenta la magnitud del potencial periódico.

3.6.3. Estructura de bandas

Reordenando las ecuaciones anteriores, la ecuación para un función de Bloch puede reescribirse como:⁴¹⁻⁴³

$$\psi_k(r+T) = \exp(ikT)\psi_k(r) \quad (3.60)$$

siendo k el vector del espacio recíproco. Según la aproximación “*Tight binding*”, los orbitales, muy similares a los niveles atómicos, podrían ser usados para estudiar la función de ondas del cristal. Dentro de esta aproximación el potencial periódico es elevado e impide que los electrones se deslocalicen a lo largo de todo el cristal, por lo que la mayor parte del tiempo se encuentran ligados a los núcleos iónicos, lo cual sería coherente con el mecanismo de *hopping*. Si denominamos χ_n a los orbitales de una red monodimensional, siendo n el orbital que se encuentra en la posición nT , la función de ondas que satisface el teorema de Bloch quedaría:

$$\psi_k = \sum_n \exp(ikT)\chi_n \quad (3.61)$$

El siguiente paso sería evaluar cómo varía la función de ondas del sistema con el vector del espacio recíproco k . El primer punto a considerar sería $k = 0$ (centro de la primera BZ), donde todos los términos son igual a 1, por lo que la función de ondas se expresaría como una combinación lineal de orbitales atómicos:

$$\psi_{k=0} = \sum_n \chi_n = \chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \dots \quad (3.62)$$

El siguiente punto a tener en cuenta es cuando $k = \pi/a$ (eje de la primera BZ). Recordemos que un término exponencial $\exp(ix)$ puede escribirse como $\cos(x) + i\sin(x)$. Si $k = \pi/a$, el término seno será igual a 0, quedando sólo los términos $\cos(\pi n)$, los cuales generalmente suele expresarse cómo $(-1)^n$. Por tanto quedaría:

$$\psi_{k=\pi/a} = \sum_n (-1)^n \chi_n = \chi_0 - \chi_1 + \chi_2 - \dots \quad (3.63)$$

La representación gráfica de la energía frente a k se conoce como estructura de bandas. La anchura de banda se define como la diferencia de energía entre el mínimo y el máximo de la banda. Una forma muy común de representar la estructura de bandas es mediante la evolución de la energía como función del vector k a lo largo de las direcciones de alta simetría en la primera BZ. En un principio el cálculo necesitaría ser llevado a cabo para todos los vectores k en la primera BZ. En la práctica solo se recoge una parte concreta de la primera BZ (ver Figura 3.1). Existen varios esquemas para la selección de los vectores k . En el caso de polímeros orgánicos π -conjugados, las direcciones de interés de alta simetría serían aquellas que coinciden con las direcciones del *backbone* del polímero y la dirección del apilamiento π . Existen diversas metodologías para el cálculo de la estructura electrónica, como por ejemplo el método del muestreo k (*k-sampling*) o el método de Mohkhorst y Pack.

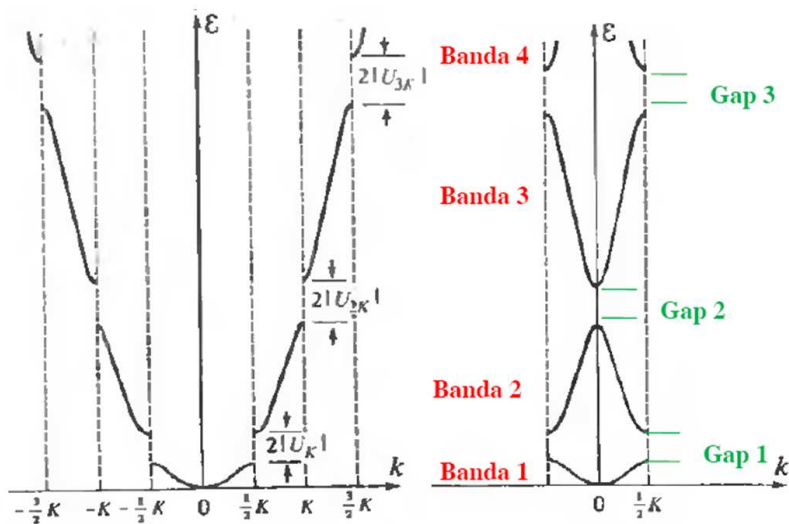


Figura 3.1. Representación de la evolución de la energía frente al vector k .

A partir de la estructura de bandas se puede extraer gran información acerca de la estructura electrónica de nuestro sistema, por ejemplo, masa efectiva, densidad de estados o poblaciones de solapamiento orbital.

Masa efectiva

El concepto de masa efectiva surge de la idea de que un electrón en un cristal puede considerarse como una partícula libre pero con una masa efectiva, m_{eff} , que da cuenta del efecto del potencial periódico. De acuerdo con las ecuaciones (2.1) y (2.2), la masa efectiva se podría considerar como un indicador de la contribución de la conducción por *hopping*. Así, grandes masas efectivas indicarían elevadas contribuciones de una conducción de acuerdo a un mecanismo de *hopping*. Por el contrario, pequeñas masas efectivas indican que el electrón puede deslocalizarse fácilmente a lo largo del cristal, lo que daría lugar a mayores contribuciones del mecanismo en régimen de bandas. En definitiva, nos da una idea de cómo se desvía electrón del modelo del electrón libre. La inversa de la masa efectiva se define en una sola dirección como:

$$\frac{1}{m_{eff}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \quad (3.64)$$

Como podemos ver, la masa efectiva indica cómo varía la energía $E(k)$ a lo largo del vector k . La masa efectiva se calcula en la parte superior (inferior) de la banda de valencia (conducción) para los conductores tipo p (tipo n).

Densidad de estados

La densidad de estados (DOS, *Density of States*) se define como el número de niveles de energía en un determinado intervalo de energía dividido por el valor de dicho intervalo, aunque lo que comúnmente se denomina densidad de estados es la representación del número de estados con un determinado valor de energía frente a la energía. La densidad de estados no es uniforme a lo largo de todo el eje de la energía, debido a que los niveles de energía se acumulan más en unos

determinados valores de energía que en otros. A partir de la densidad de estados por átomos, podemos ver qué átomos intervienen en la formación de una determinada banda.

También existe la densidad de estados parcial (PDOS, *Partial Density of States*), a partir de la cual podemos obtener la contribución de cada uno de los orbitales a cada uno de los diferentes estados.

Poblaciones de solapamiento cristal orbital

Las poblaciones de solapamiento orbital (COOP, *Crystal Orbital Overlap Populations*) pueden considerarse como un indicador del orden de enlace en sólidos.^{44,45} La representación gráfica de las COOP es similar a la DOS, ya que se genera al multiplicar la densidad de estados por las poblaciones de solapamiento, adoptando valores positivos/negativos para los orbitales enlazantes/antienlazantes.

3.7. Detalles computacionales

Aunque en cada uno de los trabajos propuestos se especifican los detalles computacionales seleccionados en cada estudio concreto, indicaremos que de entre todas las aproximaciones anteriormente desarrolladas, principalmente se han utilizado cálculos DFT. En algunos casos puntuales (Artículos I y III) se han utilizado cálculos MP2 para optimizaciones de geometrías. En todos los casos las propiedades de transporte de carga han sido evaluadas a nivel DFT. Respecto a los cálculos periódicos, éstos se han utilizado, o bien para optimizar cadenas de polímero ideal de longitud infinita a lo largo de la dirección del *backbone* (Artículos III y IV), o bien para optimizar estructuras cristalinas (Artículos II y V). Finalmente, los cálculos semiempíricos (método PM6) se emplearon para optimizar apilamientos de sistemas discóticos (Artículo VI).

En el artículo II se hizo un análisis detallado de la estructura electrónica de bandas (anchura de bandas, densidad de estados, masas efectivas, etc.). En este

caso las densidades de estado parciales fueron obtenidas por el programa desarrollado por A. Postnikov.⁴⁶

Las interacciones intramoleculares (Artículo I) y estudio de la deslocalización electrónica (Artículo III y IV) han sido estudiados en el contexto de las teorías NBO y/o AIM:

- NBO (o *Natural Bond Orbital*).^{47,48} Este método emplea matrices de densidad monoeléctronica para definir la forma de los orbitales atómicos dentro de la molécula y calcula la densidad electrónica de los distintos enlaces. En este esquema teórico, la función de ondas electrónica se interpreta como un conjunto de orbitales tipo Lewis ocupados, apareados con un conjunto de orbitales tipo no-Lewis formalmente desocupados. Las interacciones electrónicas dentro de esos orbitales, las desviaciones de la estructura electrónica de Lewis y los efectos de deslocalización pueden interpretarse como transferencia de carga entre los orbitales de Lewis llenos (donores) y los teóricamente vacíos (aceptores).
- Teoría AIM (o *Atoms in Molecules*):⁴⁹⁻⁵¹ Consiste en el análisis topológico de la densidad electrónica, $\rho(r)$. El método AIM persigue la localización de los llamados puntos críticos de densidad electrónica, los cuales satisfacen que $\nabla \rho(r) = 0$, y que dependen del valor y signo de la Laplaciana $\nabla^2 \rho(r)$. Dichos puntos críticos se clasifican de acuerdo a los autovalores de su matriz hessiana:
 - (3,-3): Nos dan las posiciones atómicas, NCP (o *Nuclear Critical Point*).
 - (3,-1): Puntos críticos de enlace, BCP (o *Bond Critical Point*).
 - (3,+1): Puntos críticos de anillo, RCP (o *Ring Critical Point*).
 - (3,+3): Puntos críticos de carga, CCP (o *Cage Critical Point*).

En la nomenclatura de los puntos críticos, el 3 hace referencia al número de curvaturas de $\rho(r)$, y el segundo término está relacionado con la suma algebraica de los signos de las curvaturas. Por ejemplo, un BCP tendría dos curvaturas

negativas y una positiva. Ambas aproximaciones se llevaron a cabo usando el código NBO 5.0^[48] y el programa AIM2000.⁵²

En los artículos II, IV y V hemos estimado algunas propiedades como el *bandgap* óptico, energía de reorganización intramolecular, potencial de ionización, afinidad electrónica y/o energía de los orbitales HOMO y LUMO mediante la aproximación oligomérica.⁵³ Esta aproximación consiste en determinar cómo evoluciona la propiedad de interés en función de la longitud de la cadena para una serie de oligómeros hasta alcanzar la convergencia de esas propiedades. Existen varios métodos de ajuste matemático. El primero de ellos es un ajuste lineal, el cual ha sido muy empleado para calcular el *bandgap*. En este caso se realiza un ajuste lineal del valor del *bandgap* frente a $1/n$ (siendo n el número de unidades repetitivas). De esta forma, el valor de la ordenada en el origen se corresponde con el valor del *bandgap* del polímero límite para $n \rightarrow \infty$.³³ Sin embargo, a medida que aumenta el número de unidades repetitivas, la propiedad tiende a saturarse, por lo que el ajuste pierde la linealidad, de tal forma que los valores estimados son menores que los determinados experimentalmente. Otra aproximación consiste en extrapolar las propiedades ajustándolas mediante una ecuación empírica, como la empleada por Meier⁵⁴:

$$E_n = E_\infty + (E_1 - E_\infty) \exp[-a(n-1)] \quad (3.65)$$

E_1 , E_n y E_∞ son la propiedad para el monómero, el oligómero de longitud n y para el polímero infinito respectivamente, y a es un parámetro que describe como de rápido se satura la propiedad medida con la longitud de la cadena.

En el artículo II se empleó la aproximación de la supercelda^{55,56} para la optimización y el cálculo de energías de oligómeros de distinta longitud mediante el programa SIESTA.⁴ Dicha aproximación nos permite el uso del teorema de Bloch para sistemas no periódicos. Dentro de esta aproximación, la molécula de estudio se coloca dentro de una celda unidad lo suficientemente grande para que no

haya interacciones entre las moléculas de diferentes celdas, así se optimizaría la molécula de forma aislada.

En los casos donde ha sido evaluada la integral de transferencia de carga, ésta se ha calculado mediante el método *splitting*, excepto en el artículo VI donde se ha obtenido usando “*the projective method*” mediante el código *J-from-g03*.^{57,58}

3.7.1. Programas empleados

Además de los programas y/códigos anteriormente mencionados para calcular propiedades concretas (código NBO, AIM2000, código *J-from-g03*) se emplearon los siguientes programas de cálculo:

Gaussian

Gaussian consiste en un conjunto de rutinas que permite realizar una amplia variedad de cálculos. Incluye todos los métodos *ab initio* más comunes y diversos funcionales DFT, además de una amplia gama de métodos semiempíricos. Gaussian no solo permite cálculos de energías moleculares y estructuras fundamentales, sino que además se pueden calcular, entre otras:

- a) Energías y estructuras de equilibrio de estados de transición, intermedios, especies cargadas y neutras, estados fundamentales y excitados.
- b) Cualquier tipo de configuración electrónica.
- c) Funciones de ondas del sistema.
- d) Frecuencias vibracionales, espectros IR, Raman, UV-Vis y RMN.
- e) Energía de ionización, afinidades electrónicas.
- f) Etc.

En este trabajo, se emplearon las versiones Gaussian 03⁵⁹ y Gaussian 09.⁶⁰ A continuación se muestra un diagrama de flujo que representa la secuencia de ejecución del programa Gaussian para la optimización de la geometría molecular:

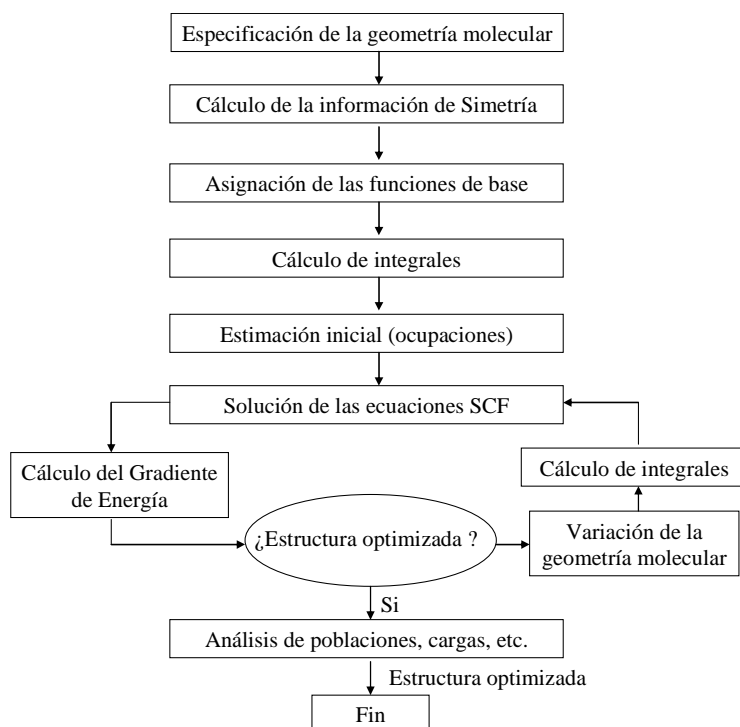


Figura 3.2. Secuencia de ejecución del programa Gaussian para la optimización de la geometría molecular.

SIESTA

SIESTA⁴ (*Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand o Atoms*) es un paquete que ejecuta cálculos de estructura electrónica y simulaciones de dinámica molecular mediante la Teoría del Funcional de la Densidad, usando la aproximación de la densidad local (LDA) o aproximación del gradiente generalizado (GGA). Este programa utiliza la aproximación de los pseudopotenciales conservativos de la norma tipo Troullier y Martins. La aproximación del pseudopotencial se basa en suponer “congelados” los electrones internos (*core*) de los átomos de nuestro sistema. La principal ventaja del uso de pseudopotenciales es que no hay necesidad de calcular explícitamente todos los electrones de nuestro sistema, sino solamente un número reducido de electrones de valencia, con lo cual hay que considerar un número menor de orbitales y, por lo tanto, se reduce el coste computacional. En la Figura 3.3 se muestra el diagrama de flujo de SIESTA.

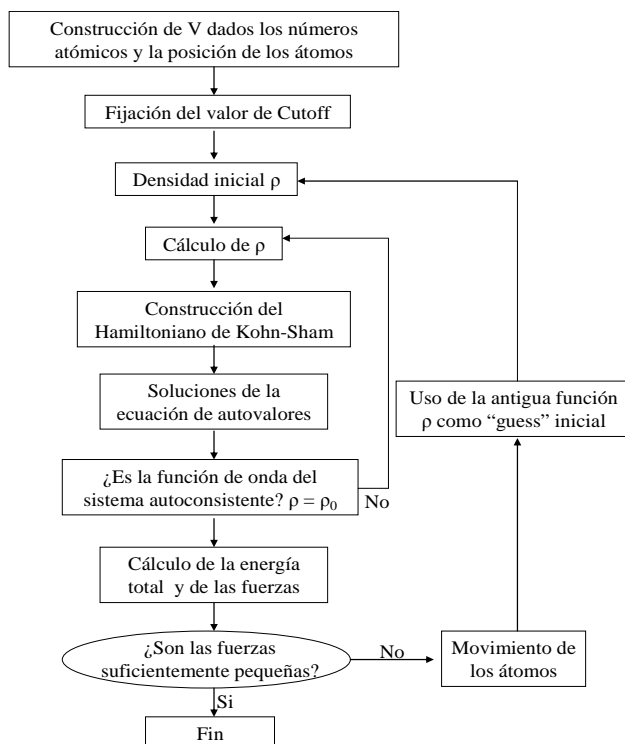


Figura 3.3 Secuencia de ejecución del programa SIESTA para la optimización de sistemas periódicos

Una de las características que lo diferencia del resto de programas de cálculo periódico es el empleo de una combinación lineal de orbitales atómicos numéricos (CLOA) como bases, ya que la mayoría de los programas empleados para realizar cálculos periódicos en fase condensada usan ondas planas.

Una de las principales ventajas, es que este programa escala la dificultad del cálculo con el número de átomos de una manera aproximadamente lineal, se dice que es de orden N , mientras que otros programas escalan con N^2 o N^4 . Esta característica, junto con que puede ser paralelizado permite una disminución considerable del coste computacional.

Bibliografía

1. C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry. Theories and Models*. 2nd Edition. Wiley, Chichester, **2006**.
2. I. N. Levine, *Química Cuántica*, 5ª Edición. Pearson Educación, **2001**.
3. F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Wiley, Chichester, **1999**.
4. a) J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*, 2745. b) E. Anglada, J. M. Soler, J. Junquera, E. Artacho, *Phys. Rev. B*, **2002**, *66*, 205101. c) E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. García, J. M. Soler, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **1999**, *215*, 809.
5. W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's guide to Density Functional Theory*. 2nd. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
6. R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, **1989**.
7. A. D. Becke, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *88*, 1053.
8. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671.
9. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B*, **1993**, *48*, 4978.
10. C. Lee, W. Wang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.*, **1988**, *37*, 785.
11. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865.
12. <http://www.ua.es/cuantica/docencia/ccem/teoria/>.
13. A. D. Becke, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *98*, 5648.
14. C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158.
15. C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 664.
16. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.*, **2006**, *2*, 364.
17. E. G. Hohenstein, S. T. Chill, C. D. Sherill, *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 1996.

18. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.
19. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, *109*, 5656.
20. L. A. Bruns, A. Vázquez-Mayagoitia, B. G. Sumpter, C. C. Sherrill, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *134*, 084107.
21. Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A.*, 2006, *110*, 13126.
22. T. V. Voorhis, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 400.
23. R. Valero, R. Costa, I. P. R. Moreira, D. G. Truhlar, F. Illas, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 114103.
24. K. Sharkas, J. Toulouse, A. Savin, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *134*, 064113.
25. I. Y. Zhang, X. Xu, *I. Rev. Phys. Chem.*, **2011**, *30*, 115.
26. S. Grimme, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 034108.
27. O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, **2006**, *21*, 234109.
28. T. Tsuneda, J. W. Song, S. Suzuki, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 107101.
29. G. Sin, J. S. Sears, J. L. Bredas, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 602.
30. D. Chai, M. Hear-Gordon, *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 084106.
31. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, K. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 8425.
32. T. Yanai, D. Tew, N. Handy, *N. Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 51.
33. J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaff, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 173.
34. L. J. Li, J. K. Feng, J. K. A. M. Ren, W. Q. Tian, *Chin. J. Chem.* **2008**, *26*, 818.
35. X. Q. Ran, J. K. Feng, A. M. Ren, W. Q. Tian, L. Y. Zou, Y. L. Liu, C. C. Sun, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 680.
36. G. R. Hutchison, Y. J. Zhao, B. Delley, A. J. Freeman, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Phys. Rev. B*, **2003**, *681*, 65.
37. D. Jacquemin, V. Wathelet, E. A. Perpète, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2009**, *5*, 2420.
38. D. Jacquemin, E. A. Perpète, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, *6*, 1532.

39. J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 1173.
40. J. Rezac, J. Fanfrlik, D. Salahub, P. Hozba, *J. Chem. Theory. Comput.*, **2009**, *5*, 1749.
41. V. Galiatsatos, *Molecular Simulation Methods for predicting Polymer Properties*. Wiley, New Jersey, **2005**.
42. R. M. Martin, *Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge, United Kindong, **2005**.
43. J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. Oxford, New York. **2001**.
44. R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **1962**, *36*, 2179.
45. R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, **1963**, *39*, 1397.
46. <http://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/download.html>.
47. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.*, **1998**, *88*, 899.
48. E. D. Gledening, K. Badenhoop, A. D. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, **2001**.
49. R. W. F. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, **1990**.
50. M. Palusiak, T. M. Krygowski, *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 7996.
51. U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 9747.
52. F. Biegler-Köning, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.*, **2001**, *545*.
53. E. J. Weniger, B. Kirtman, *Comput. Math. Appl.*, **2003**, *45*, 189.
54. H. Meier, U. Stalmach, H. Kolshorn, *Acta Polym.*, **1997**, *48*, 379.
55. R. B. Capaz and M. J. Caldas, *Theochem*, **1999**, *464*, 31.
56. A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos and P. A. Bash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6466.
57. B. Baumeier, J. Kirkpatrick, D. Andrienko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11103.
58. J. Kirkpatrick, *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108*, 51.

59. M. J. Frisch, et al. *Gaussian 03 Revisión E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
60. M. J. Frisch, et al. *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, **2009**.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

“Si no puedes explicar a todo el mundo lo que has hecho, tu trabajo ha sido en vano”

Erwin Schrödinger

BLOQUE I: Derivados del Politiofeno

Este primer bloque consta de dos artículos dedicados al estudio de derivados del politiofeno, concretamente derivados con cadenas alquílicas y alcoxílicas y sus propiedades relacionadas con el transporte de carga como semiconductores tipo *p*. En el primero de ellos (G. García, *et al. Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, 1297), se ha seleccionado el 2,2'-bitiofeno y sus derivados en las posiciones 3 y 4' con cadenas alquílicas $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n= 0-5$) y alcoxílicas $-(\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n= 0-5$) como una primera aproximación al estudio de estos sistemas. Ello nos ha permitido analizar el efecto de la longitud de las cadenas laterales sobre propiedades tales como la planaridad, deslocalización electrónica, energía de reorganización, etc., todas ellas relacionadas con las propiedades de transporte de carga.

A continuación (G. García, *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 10091), se abordó el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y de transporte de carga de estos derivados del politiofeno, haciendo uso de cálculos periódicos. En este trabajo se estudia la estructura electrónica en base a propiedades como diagramas de bandas, DOS y COOP. Este trabajo fue posible gracias a una estancia en el grupo de investigación del Prof. Alfonso Hernández-Laguna, del Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC-Universidad de Granada.

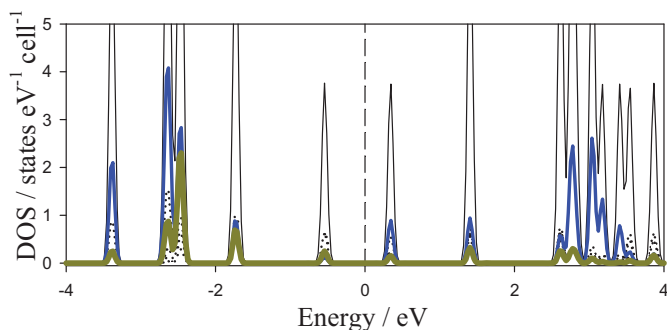


Figura 3.1: Densidades de estado totales (—) y parciales (orbital *p*) para los átomos de carbono del backbone (·····), azufre (—) y oxígeno (—) para el P3OHT.

Artículo I: “*The Role of Linear Alkyl and Alkoxy Side Chains in the Modulation of the Structure and Electrical Properties of Bithiophene: a Theoretical Study*”.

G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.

Aust. J. Chem., **2010**, 63, 1297.

The Role of Linear Alkyl and Alkoxy Side Chains in the Modulation of the Structure and Electrical Properties of Bithiophene: a Theoretical Study

Gregorio Garcia,^A Andrés Garzón,^A José M. Granadino-Roldán,^A Mónica Moral,^A M. Paz Fernández-Liencres,^A Amparo Navarro,^A and Manuel Fernández-Gómez^{A,B}

^ADepartamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, Paraje las Lagunillas, E 23071, Jaén, Spain.

^BCorresponding author. Email: mfg@ujaen.es

In the present work, we have studied from a theoretical perspective the geometry and electronic properties of 2,2'-bithiophene (BT) and its derivatives 3,4'-alkyl-2,2'-bithiophene (3,4'ABT) and 3,4'-alkoxy-2,2'-bithiophene (3,4'OABT). Properties such as planarity, bond lengths, electron density, highest occupied molecular orbital (HOMO → LUMO) excitation energy and π -delocalization energy, which are related to the electrical conductivity, were calculated and analyzed as a function of both the nature and length of the substituent. The oxidation process was also studied for the single-polaronic state. The ionization potential and the intramolecular reorganization energy were calculated following the semiclassical Marcus treatment. As a conclusion, the introduction of alkoxy chains in 3,4'-positions improves the electrical properties with respect to the bithiophene molecule and the corresponding alkyl derivatives.

Manuscript received: 27 January 2010.

Manuscript accepted: 3 June 2010.

Introduction

Polythiophenes belong to one of the most versatile and studied families of conjugated materials. These compounds often offer great possibilities to easily fine-tune their properties by changing substituents, molecular weight distribution, regioregularity and doping. A fairly large-scale and simple handling together with low-cost deposition from solution make conjugated polymers a good choice for manufacturing a variety of electroactive devices such as field-effect transistors^[1] light-emitting diodes^[2,3] and solar cells.^[4,5] The molecular origin of the electrical and optical properties exhibited by polythiophenes and other polyconjugated materials can be explained on the basis of delocalization of π -electrons along the chain backbone. This delocalization depends on the overlap between the p_z orbitals of the carbon atoms in positions 2 and 2' of adjacent thiophene rings (see Fig. 1) and is therefore governed by the internal rotation around each of the

equivalent $C_2-C_{2'}$ inter-ring bonds. Thus, the degree of planarity is closely related to the effective conjugation, and hence the backbone conformation is in part responsible for the electrical properties of thiophene polymers.^[6]

The major development of polythiophenes is based on the processability achieved with the incorporation of substituents at position 3 (positions 3,4' for bithiophene, see Fig. 1). Furthermore, it has been established that the incorporation of pendant substituents with appropriate structural and electronic properties in the respective thiophene monomers allows easy tuning of the mechanical and optoelectronic properties of the polymer.^[7] Thus, the incorporation of electron-donating alkyl groups as substituents in the repeat unit allows one to obtain high solubility, good electrical and optical properties and a reduced bandgap as well as lower redox potentials compared to unsubstituted polythiophenes.^[8–10] Other interesting substituents are alkoxy

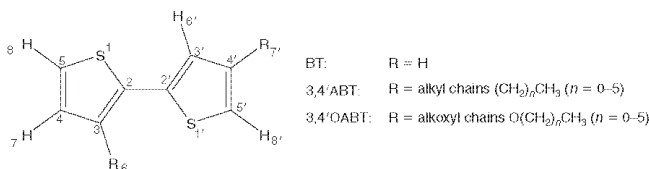


Fig. 1. Molecular plot and atom numbering of 2,2'-bithiophene (BT), 3-alkylbithiophene (3,4'ABT) and 3-alkoxybithiophene (3,4'OABT).

chains, which display the advantage of easier dopability (and consequently a higher stability of the conducting state) due to the electron-releasing capacity of the alkoxy group.^[11,12]

These materials belong to the so-called *p*-type conductors,^[13] for which the hole-hopping process is generally described as a self-exchange electron-transfer reaction between neighbouring molecules within the framework of Marcus theory. One of the key parameters in this process is the reorganization energy (λ_i) induced by the electron transfer,^[14,15] which is due to the geometric relaxation accompanying the charge transfer. The intramolecular reorganization energy λ_i arises from the change in equilibrium geometry of both the electron (or hole) donor site (λ_1) and the electron (or hole) acceptor site (λ_2) and should be low in order to get a high electron (or hole) transfer rate. The characterization of the reorganization energy could help us to understand the effect of side chains on the hole-transfer rate in substituted thiophenes.

Here, we have focussed our attention on two families of 2,2'-bithiophene (BT) derivatives, namely alkyl (ABT) and alkoxy (OABT) bithiophene, substituted at positions 3 and 4' (see Fig. 1), A being $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ with $n=0-5$, as an approach to address the effects of side chains on the electronic features of thiophene derivatives. We have chosen these two families of compounds because their polymerization yields head-to-tail polythiophene derivatives, which have already shown improved electronic properties.^[16] The aim of the present work is the theoretical analysis of the effects that different pendant substituents have on structural properties such as planarity, which is tightly related to aromaticity and π -delocalization, and on electrical features such as HOMO \rightarrow LUMO (highest occupied molecular orbital \rightarrow lowest unoccupied molecular orbital) excitation energy, ionization potential and reorganization energy. Moreover, the dependence of the inter-ring distance, the internal charge transfers and the electronic density between rings with respect to rotation around the $\text{C}_2-\text{C}_2'$ bond were investigated in order to analyze the effect of planarity on electrical properties.

Theoretical Calculations

Gaussian03 Revision E.01^[17] was used to carry out the *ab initio* and density functional theory (DFT) calculations. In the case of BT, the 6-31G* basis set^[18] was tested together with different *ab initio* and DFT methods to study the torsional barrier around the $\text{C}_2-\text{C}_2'$ bond defined through the $\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_2'-\text{C}_3'(\tau)$ dihedral angle (see Fig. 1). The methods tested to optimize the molecular geometry of BT were *MP2*^[19] and the hybrid functionals B3LYP,^[20,21] mPW1PW91^[22] M05-2X,^[23] PBE0^[24] in combination with 6-31G*, 6-31 + G*, 6-311G** and 6-311 + G** basis sets. In the case of alkyl and alkoxy derivatives, the molecular geometry was only optimized at the B3LYP level with 6-31G* and 6-31 + G* basis sets. The variation of the internal charge transfers and electron density between rings as a function of the inter-ring dihedral angle τ was investigated in order to analyze the effect of planarity on the electronic properties by means of the Natural Bond Orbital (NBO) approach using the *NBO 5.0* code,^[25] and the theory of Atoms in Molecules (AIM)^[26] using the *AIM2000* package^[27] respectively. HOMO \rightarrow LUMO energy gaps were calculated by application of a time-dependent DFT (TD-DFT) scheme with different hybrid functionals, i.e. TD-B3LYP, TD-PBE0 and TD-M05-2X on the corresponding geometry optimized at the same level of theory. A split valence basis with one set of diffuse sp-functions on heavy atoms (denoted 6-31 + G*) was employed in order to obtain a more

precise calculation of the energy-related properties such as ionization potential and intramolecular reorganization energy on the geometry of the neutral and cationic species.^[28]

Results and Discussions

Molecular Geometry and Torsional Barrier of BT

Samdal et al. proved by means of gas-phase electron diffraction (ED)^[29] that BT appears as two non-planar conformations, namely *S-cis-gauche* and *S-trans-gauche* (henceforth *cis* and *trans* conformations respectively), with torsional angles τ in the vicinity of 36° and 149° respectively. The crystal structure at low temperature was determined by Pelletier et al.^[30] concluding that bithiophene is a planar, centrosymmetric molecule with sulfur atoms in *trans* positions with respect to each other.

Table 1 shows a set of selected geometrical parameters for the *trans* conformation optimized at B3LYP, M05-2X and PBE0 levels with the 6-31G* and 6-31 + G* basis sets along with the experimental values from ED^[29] and X-ray^[30] for comparative purposes (more information is shown in Table 1S, Accessory Publication). We have focussed our attention on the *trans* conformer because this is the only one that is found in polythiophenes.^[31] The geometrical parameters for the *cis* conformer optimized at the selected methods and basis sets appear in Table 2S. The calculated $\text{C}_2-\text{C}_2'$ distance for the *trans* conformation ranges between 1.448 and 1.456 Å, which is near the ED (1.456 Å) and X-ray (1.448 Å) values. For both conformers, this distance is shorter than a typical C-C single bond (1.54 Å), and larger than a typical C=C double bond (1.33 Å),^[32] which indicates some double-bond character. This distance is somewhat shorter for the *trans* conformer, pointing out to a greater π -delocalization between thiophene rings. These results agree with other theoretical results reported in literature for BT at B3LYP/6-31G* and MP2/6-31G* levels,^[29,33] and they are supported by the vibrational analysis of the inter-ring stretching mode. In this respect, Zhang et al. measured a Raman band at 1554.4 cm^{-1} that they called 'effective conjugation coordinate mode', which mainly implies $\text{C}_2-\text{C}_2'$ stretching.^[34] Typical C-C single bond and C=C double bond stretching vibrations appear at $\sim 1200-1300$ and $1400-1600 \text{ cm}^{-1}$ respectively.^[35] Thus, the lower frequency shown by the *cis* conformer for the effective conjugation coordinate mode agrees with a lower $\text{C}_2-\text{C}_2'$ double-bond character (see Table 2 for wavenumbers calculated at B3LYP/6-31G* and B3LYP/6-31 + G* levels). Table 3 shows the root mean square (RMS) deviation of bond lengths and angles between experimental, ED and X-ray data and the optimized structure for the *trans* conformation of BT. As a result, the lowest RMS deviations with respect to ED values for bond lengths are obtained with M05-2X regardless of the basis sets. However, *MP2* in combination with 6-31 + G*, 6-31 + G** and 6-311G** basis sets yields the bond lengths closest to X-ray values.

As concerns bond angles, the best performance is obtained with *MP2/6-311G***, whereas M05-2X produces very similar results with a much lower computational effort irrespective of the basis set. In general, DFT bond distances and angles turned out to be less dependent on the nature of the basis set.

As for the inter-ring dihedral angle values, they show a somewhat greater sensitivity to the method and basis sets compared with bond lengths and angles. This dihedral angle takes on average values of $\sim 36^\circ$ and 154° for *cis* and *trans* conformations respectively.

Table 1. Selected geometrical parameters of 2,2'-bithiophene (BT) in *trans* conformations

	B3LYP		M05-2X		PBE0		Experimental	
	6-31G*	6-31+G*	6-31G*	6-31+G*	6-31G*	6-31+G*	ED ^A	X-ray ^B
Bond length [Å]								
S ₁ -C ₂	1.756	1.755	1.735	1.734	1.738	1.737	1.733	1.713
C ₂ -C ₃	1.378	1.380	1.370	1.372	1.375	1.377	1.370	1.432
C ₃ -C ₄	1.424	1.425	1.424	1.425	1.419	1.420	1.452	1.444
C ₄ -C ₅	1.367	1.370	1.363	1.365	1.366	1.368	1.363	1.357
C ₅ -S ₁	1.736	1.735	1.723	1.722	1.721	1.720	1.719	1.698
C ₂ -C _{2'}	1.451	1.453	1.455	1.456	1.448	1.450	1.456	1.448
C ₃ -H ₆	1.085	1.085	1.081	1.082	1.085	1.085	-	-
C ₄ -H ₇	1.085	1.085	1.080	1.081	1.084	1.085	-	-
C ₅ -H ₈	1.082	1.082	1.079	1.079	1.082	1.083	-	-
Bond angle [°]								
S ₁ -C ₂ -C ₃	110.1	110.2	110.8	110.9	110.3	110.4	111.8	112.5
C ₂ -C ₃ -C ₄	113.6	113.5	113.0	112.9	113.3	113.2	111.9	108.0
C ₃ -C ₄ -C ₅	112.9	112.8	112.6	112.6	112.7	112.6	112.3	114.9
C ₄ -C ₅ -S ₁	111.6	111.6	111.7	111.7	111.6	111.6	112.3	112.1
C ₅ -S ₁ -C ₂	91.8	91.9	91.8	91.9	92.1	92.1	91.7	92.5
C ₃ -C ₂ -C _{2'}	129.1	129.0	128.7	128.6	129.0	128.9	126.3	126.4
C ₂ -C ₃ -H ₆	122.7	122.8	122.8	122.9	122.7	122.8	-	-
C ₃ -C ₄ -H ₇	123.7	123.8	123.9	124.0	123.9	124.0	-	-
C ₄ -C ₅ -H ₈	128.5	128.4	128.1	128.2	128.4	128.3	-	-
Dihedral angle [°]								
S ₁ -C ₂ -C ₂ '-S ₁ '	157.8	155.5	153.5	151.3	156.4	154.2	148.8	180.0
C ₃ -C ₂ -C ₂ '-C ₃ '	158.5	155.8	154.2	151.5	157.0	154.4	-	-
H ₆ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-178.6	-178.4	-178.4	-178.3	-178.5	-178.4	-	-
Energy (Hartree)	-1104.817	-1104.830	-1104.744	-1104.754	-1104.152	-1104.163	-	-

^AElectron diffraction (ED) geometrical parameters from ref. [29].

^BX-ray geometrical parameters from ref. [30]. 1 Hartree = 27.2114 eV.

Table 2. Calculated wavenumber [cm⁻¹] corresponding to the effective conjugation coordination mode of bithiophene (BT), 3,4'-alkylbithiophene (3,4'ABT) and 3,4'-alkoxybithiophene (3,4'OABT) along with experimental value [cm⁻¹] for BT

<i>n</i>	<i>n</i> , number of (CH ₂) units					
	0	1	2	3	4	5
B3LYP/6-31G*						
BT			1505 ^A /1508 ^B			
3,4'ABT ^B	1506	1505	1505	1505	1505	1505
3,4'OABT ^B	1522	1513	1513	1513	1513	1513
B3LYP/6-31+G*						
BT			1494 ^A /1498 ^B			
3,4'ABT ^B	1498	1496	1496	1496	1496	1496
3,4'OABT ^B	1511	1502	1502	1502	1502	1502
Experimental ^C						
BT ^B			1554			

^AFor *cis* conformer.

^BFor *trans* conformer.

^CTaken from ref. [34].

The inter-ring torsional barrier of BT was also analyzed in order to get information about the position of the minima and their relative energies. Several studies have been performed at B3LYP, mPW1PW91, M05-2X, PBE0 and MP2 levels of theory using the 6-31G* basis set. All barriers have been calculated keeping the dihedral angle C₃-C₂-C₂'-C₃ fixed at different values of τ and allowing the other geometrical parameters to relax. The potential energy curves show the existence of two stable, non-planar conformations close in energy equivalent to the ED experimental *cis* and *trans*. In Fig. 2 and Table 4, results for the

Table 3. Root mean square deviation for bond lengths [Å] and angles [°] of optimized *trans* conformation with regard to experimental data

		Bond lengths [Å]		Bond angles [°]	
		ED	X-ray	ED	X-ray
B3LYP	6-31G*	0.018	0.035	1.5	2.9
	6-31+G*	0.017	0.034	1.5	2.8
	6-31+G**	0.017	0.034	1.5	2.8
mPW1PW91	6-31G*	0.017	0.035	1.5	2.8
	6-31G*	0.015	0.031	1.4	2.7
	6-31+G*	0.014	0.030	1.4	2.7
M05-2X	6-31+G**	0.014	0.030	1.4	2.7
	6-31G**	0.015	0.031	1.6	2.8
	6-31G*	0.012	0.031	1.2	2.5
PBE0	6-31+G*	0.012	0.030	1.1	2.5
	6-31+G**	0.012	0.030	1.1	2.5
	6-31G**	0.013	0.031	1.1	2.5
MP2	6-31G*	0.015	0.030	1.4	2.7
	6-31+G*	0.014	0.029	1.4	2.7
	6-31+G**	0.014	0.029	1.4	2.7
MP2	6-31G**	0.015	0.031	1.4	2.7
	6-31G*	0.025	0.037	1.2	2.5
	6-31+G*	0.019	0.027	1.1	2.5
MP2	6-31+G**	0.019	0.027	1.1	2.5
	6-31G**	0.019	0.026	1.0	2.4

ED = electron diffraction.

position of minima, relative energy calculated with respect to the $\tau = 0^\circ$ conformer and rotational barrier height at the B3LYP/6-31G* level can be seen. The *trans* conformer was the most stable, with an energy difference with respect to the *cis* conformer of

$\sim 2.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ for all levels of theory, except for MP2, for which this energy difference turns out to be $\sim 2.09 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Torsional barrier height amounts to $\sim 10.87 \text{ kJ mol}^{-1}$ for all DFT methods used and 6.69 kJ mol^{-1} for MP2/6-31G*. The greater stability of the *trans* conformer compared to both the totally planar *trans* structure ($\tau = 180^\circ$) and the *cis* conformer should be attributed to the steric hindrance between sulfur atoms, which is smaller for the *trans* conformation.^[33] These results agree with other previous work on BT and its rotational barrier.^[29,31,33,36-38] The increase in repeat units of BT for the oligomer, however, would enhance the π -delocalization and, as a consequence, planarity and the barrier height would also increase.^[31]

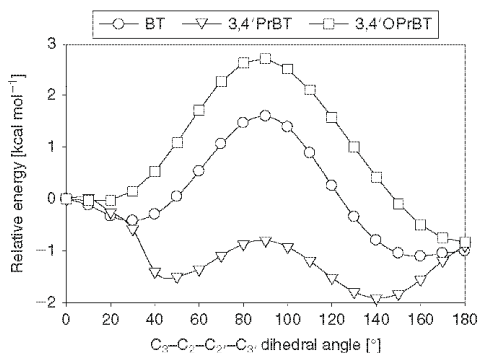


Fig. 2. Potential energy curves of BT (2,2'-bithiophene), 3,4'PrBT (3,4'-propyl-2,2'-bithiophene, Pr = propyl) and 3,4'OPrBT (3,4'-oxopropyl-2,2'-bithiophene, OPr = oxopropyl) obtained at the B3LYP/6-31G* level.

3,4'ABT and 3,4'OABT

Molecular Geometry

In order to optimize the molecular geometries of 3,4'ABT and 3,4'OABT (see Fig. 1), the influence of each substituent on the relative orientation of the other was previously checked through the study of the dihedral angle of the pendant group with respect to the thiophene ring. Thus, the rotation of each substituent with respect to the ring was studied in both the presence and absence of the other pendant chain, and it was concluded that the rotational barriers were independent of each other.

Table 5 shows a set of selected molecular geometry parameters calculated at the B3LYP/6-31G* level that are related with aromaticity and planarity of each system, i.e. the $C_2-C_{2'}$ bond and $C_3-C_2-C_2'-C_3'$ dihedral angle as well as the X_6-C_3 ($X = C, O$) bond and the dihedral angle between the alkyl or alkoxy substituents at position 3 and the heteroaromatic ring $\tau(C-X_6-C_3-C_2)$. We have focussed our attention on position 3 because it is the one that follows the pattern in the polymer.

The full set of geometrical parameters, obtained at B3LYP level with 6-31G* and 6-31+G* basis sets, appears in the Accessory Publication (Tables 4S-5S). Alkyl derivatives show an enhanced departure of planarity and an elongation of the $C_2-C_{2'}$ bond with respect to BT. Thus, the $C_3-C_2-C_2'-C_3'$ dihedral angle is $\sim 140^\circ$, except for the methyl derivative, in which this torsion angle takes a value of 148.5° . This decrease of planarity is due to steric hindrance between the alkyl side chain in position 3 and the $S_{1'}$ atom.^[39] The alkyl side chain in position 3 shows a dihedral angle ($C-C_6-C_3-C_2$) of $\sim 102^\circ$ (87° for the methyl derivative). In the case of alkoxy derivatives, both rings are practically coplanar, a shortening of $C_2-C_{2'}$ bond is produced and the alkoxy moiety lies on the thiophene ring plane. For alkyl-substituted bithiophene, the C_3-X_6 bond length is similar to that for a typical C-C single bond (1.54 \AA),^[32] whereas for alkoxy derivatives, it is shorter than a typical C-O single bond (1.43 \AA)^[32] and larger

Table 4. Stable conformers, relative energy (ΔE) and *cis-trans* torsional barrier height of BT, 3,4'ABT and 3,4'OABT calculated at the B3LYP/6-31G* level

		<i>cis</i>	<i>trans</i>	ΔE_{cis}	ΔE_{trans}
BT	$C_3-C_2-C_2'-C_3'$ [°]	29.5	158.1	2.016	2.699
	Relative energy [kJ mol ⁻¹]	-1.747	-4.602		
3,4'ABT	$C_3-C_2-C_2'-C_3'$ [°]	40	140	0.606	1.112
	Relative energy [kJ mol ⁻¹]	-5.848	-7.963		
3,4'OABT	$C_3-C_2-C_2'-C_3'$ [°]	10.0	180	2.753	3.558
	Relative energy [kJ mol ⁻¹]	-0.100	-3.465		

Table 5. Selected B3LYP/6-31G* geometrical parameters of 3,4'ABT and 3,4'OABT at the B3LYP/6-31G* level
n, number of (CH₂) units

<i>n</i>	3,4'ABT					3,4'OABT						
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Bond length [Å]												
$C_2-C_{2'}$	1.455	1.458	1.458	1.458	1.458	1.458	1.445	1.446	1.446	1.446	1.446	1.446
$C_3-X_6^A$	1.507	1.511	1.510	1.510	1.510	1.510	1.361	1.361	1.360	1.360	1.360	1.360
Dihedral angle [°]												
$C_3-C_2-C_2'-C_3'$	148.5	141.0	140.9	141.3	140.7	141.5	180.0	180.0	179.9	179.8	179.9	180.0
$C-X_6-C_3-C_2$	86.8	103.1	102.5	102.5	102.7	102.3	180.0	179.9	180.0	179.8	180.0	180.0

^AX = O, C for 3,4'OABT and 3,4'ABT respectively.

than a C=O double bond (1.26 Å).^[32] DiCésare et al.^[39] studied methoxy-substituted bithiophene and they concluded that the observed planarity is due to an important electronic contribution of the alkoxy group in the 3-position, which favours electronic delocalization between thiophene rings that can overcome the steric hindrance between sulfur and oxygen atoms.

For bithiophene, alkyl and alkoxy derivatives, all geometrical parameters scarcely vary as n increases from $n=1$ onwards (n , number of $-\text{CH}_2$ units in the substituent), with the exception of the inter-ring dihedral angles in the methyl derivative.

We also calculated the wavenumbers corresponding to the effective conjugation coordination mode (see Table 2). Alkyl chains produce a decrease of this frequency ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$), whereas the opposite is observed for alkoxy derivatives ($\sim 4 \text{ cm}^{-1}$) with respect to BT. This agrees with the decrease (increase) of π -delocalization induced by the alkyl (alkoxy) chains.

Influence of Substituents on Planarity and Electrical Conductivity

The effect of planarity on the electrical properties was studied through the $\text{C}_2-\text{C}_{2'}$ distance, the electronic density (ρ)^[40] for this bond and the delocalization energy corresponding to

$\pi(\text{C}_2-\text{C}_3) \rightarrow \pi^*(\text{C}_2'-\text{C}_3')$ charge transfer^[41,42] as a function of the $\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_{2'}-\text{C}_3'$ torsional angle. Fig. 3 shows the results obtained at the B3LYP/6-31G* level whereas the results for the remaining methods are shown in Fig. 2S. The *trans* conformation shows a shorter $\text{C}_2-\text{C}_{2'}$ bond length and a higher electron density and charge transfer between rings than the *cis* conformation, pointing to greater π -delocalization in the *trans* conformation. The effect of the substituent on the torsional barrier was also studied in a previous step to analyze its influence on the electrical properties. The torsional barrier was only calculated for 3,4'PrBT and 3,4'OPrBT (Pr, propyl group). Fig. 2 shows the calculated torsional barriers for 3,4'PrBT and 3,4'OPrBT obtained at the B3LYP/6-31G* level. Substitution with alkyl chains produces a decrease of planarity, whereas alkoxy chains induce the opposite effect, which is smaller for the *cis* conformation. The effect of the substituents on the height of the torsional barrier can be seen in Table 4. In all cases, the *trans* conformer is more stable than the *cis*, the energy difference between conformers being larger for 3,4'OABT, whereas the introduction of alkyl chains causes a diminution of the energy difference between conformers with respect to BT. Alkyl-substituted bithiophenes show smaller rotational barriers, this fact being consistent with a diminution of the double-bond character of the $\text{C}_2-\text{C}_{2'}$ bond.

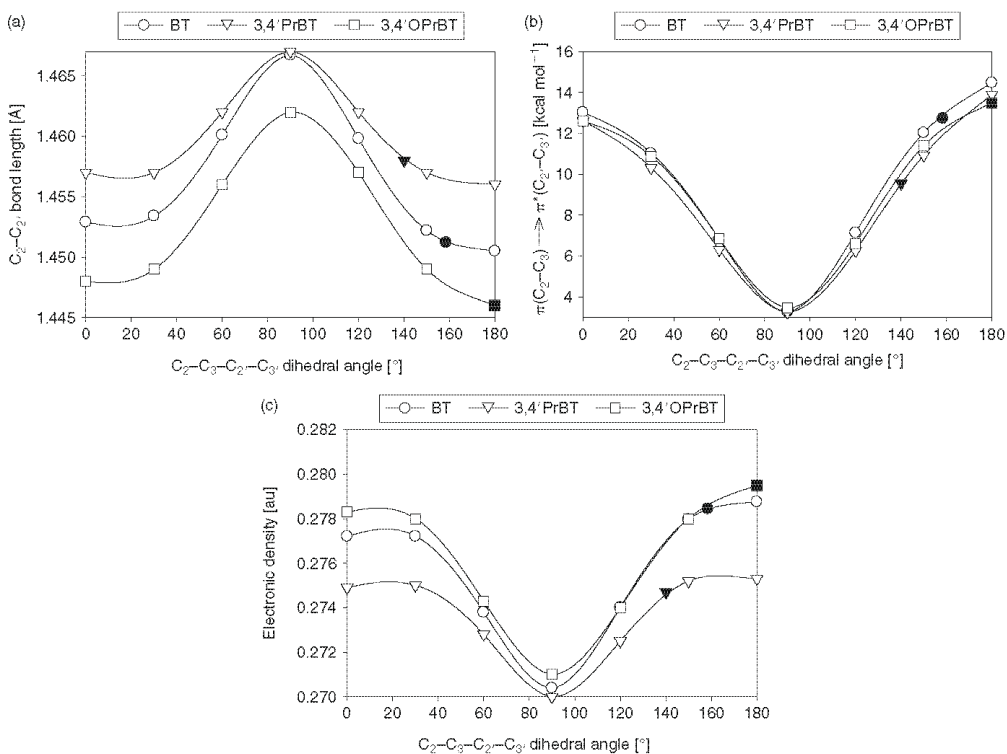
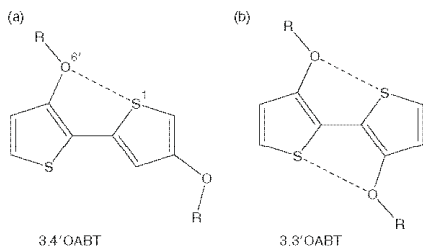


Fig. 3. Variation of (a) $\text{C}_2-\text{C}_{2'}$ bond length; (b) $\pi(\text{C}_2-\text{C}_3) \rightarrow \pi^*(\text{C}_2'-\text{C}_3')$ charge transfer; and (c) electronic density of $\text{C}_2-\text{C}_{2'}$ bond as a function of $\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_{2'}-\text{C}_{3'}$ dihedral angle for BT (2,2'-bithiophene), 3,4'PrBT and 3,4'OPrBT obtained at the B3LYP/6-31G* level. Filled symbols represent the position of the optimized minima.

Table 6. Electron density (ρ), Laplacian ($\nabla^2\rho$) and distance for the intramolecular interaction S_1-O_6 at the B3LYP/6-31G* level for 3,4'OABT

n	0	1	2	3	4	5
ρ [au]	0.0137	0.0134	0.0134	0.0134	0.0134	0.0134
$\nabla^2\rho$ [au]	0.0475	0.0467	0.0467	0.0467	0.0467	0.0467
Distance [Å]	2.902	2.911	2.912	2.912	2.912	2.912

n = number of (CH₂) units in the side chain substituent.



Scheme 1. Interaction between S and O atoms in (a) 3,4'OABT and (b) 3,3'OABT.

The increase of planarity for 3,4'OABT may be explained as due to the presence of an intramolecular contact between S_1 and O_6 atoms in the *trans* conformation (see Scheme 1). This interaction was characterized with Bader's AIM theory.^[26] Table 6 shows the electron density and the distance between both atoms for this interaction. Both properties are similar for all the alkoxy chains studied, except for 3,4'OMeBT, for which the distance becomes slightly shorter. Electron density ρ shows a value of ~ 0.0135 atomic units [au], within the range proposed for this criterion, i.e. 0.002–0.035 au, and because the Laplacian is positive, we conclude the existence of a bond path between this pair of atoms.^[43] Furthermore, the distance between both atoms has values of ~ 2.91 Å, which is shorter than the sum of their van der Waals radii (3.32 Å).^[44] Similarly, DiCésare et al.^[39] observed that the inter-ring rotational barrier for 3,3'OMeBT is higher than that for the 3,4'OMeBT derivative, which would be explained on the basis of the existence of a two-fold interaction between S and O atoms (see Scheme 1).

The $C_2-C_{2'}$ bond length, its electron density ρ and the delocalization energy corresponding to $\pi(C_2-C_3) \rightarrow \pi^*(C_{2'}-C_{3'})$ charge transfer as a function of the $C_2-C_3-C_{2'}-C_{3'}$ dihedral angle were monitored for the 3,4'OPrBT and 3,4'PrBT derivatives at the B3LYP/6-31G* level (Fig. 3). In Table 7, the results for these three properties are given calculated on the optimized *trans* structure of the alkyl and alkoxy derivatives up to $n=5$ (n = number of CH₂ units). All the properties monitored show the same pattern as BT, i.e. the $C_2-C_{2'}$ distance values are in the range between a C–C single and a C=C double bond, and for a totally planar *trans* conformation, the $C_2-C_{2'}$ electronic density and the $\pi(C_2-C_3) \rightarrow \pi^*(C_{2'}-C_{3'})$ charge transfer are maxima. This suggests an increased π -delocalization and aromaticity for both kinds of derivatives in such a *trans* conformation.

Likewise, electronic density and π charge transfer between rings are unchanged from $n=1$ and from $n=0$ for alkyl and alkoxy bithiophenes respectively (see Table 7). For 3,4'ABT, all

Table 7. Electron density (ρ) of $C_2-C_{2'}$ bond and $\pi(C_2-C_3) \rightarrow \pi^*(C_{2'}-C_{3'})$ charge transfers for 3,4'ABT and 3,4'OABT at the B3LYP/6-31G* level

n	0	1	2	3	4	5
Electron density [au]						
3,4'ABT	0.2760	0.2747	0.2747	0.2747	0.2747	0.2747
3,4'OABT	0.2796	0.2795	0.2795	0.2795	0.2795	0.2795
$\pi(C_2-C_3) \rightarrow \pi^*(C_{2'}-C_{3'})$ [kcal mol ⁻¹]						
3,4'ABT	13.14	11.75	11.75	11.82	11.70	11.87
3,4'OABT	15.86	15.89	15.86	15.87	15.86	15.86

Table 8. Calculated optical bandgap energies [eV] for BT, 3,4'ABT and 3,4'OABT at the TD-B3LYP/6-31 + G* level

n	0	1	2	3	4	5
BT			3.98			
3,4'ABT	4.09	4.20	4.19	4.19	4.19	4.19
3,4'OABT	3.56	3.55	3.55	3.55	3.55	3.55
Experimental ^A	4.05					

^A Experimental value reported for BT in dioxan, ref. [47].

electron properties are unchanged from $n=1$ owing to the fact that the inductive effect of the alkyl chains is effective up to a distance of only a few C–C bond lengths.^[31] However, 3,4'MeBT shows improved behaviour compared with the remaining alkyl derivatives owing to the small size of the methyl group, causing 3,4'MeBT to be slightly more planar, and therefore improving its electron delocalization. It is worth noting that alkoxy chains not only show an inductive but also an electron-donating effect, both factors favouring a net charge-delocalization effect. This allows all the properties monitored to be invariable from $n=0$.

HOMO \rightarrow LUMO Excitation Energies and Optical Bandgap

HOMO \rightarrow LUMO excitation energies for BT were calculated within the isolated molecule approximation using TD-B3LYP, TD-PBE0 and TD-M05-2X (alkyl and alkoxy derivatives were only studied at the TD-B3LYP level) together with the 6-31G* and 6-31 + G* basis sets. Note that the TD-DFT approximation only involves properties of the ground state, i.e. the Kohn–Sham orbitals and their corresponding orbital energies obtained in a ground-state calculation. Hence HOMO \rightarrow LUMO excitation energies are expressed in terms of ground state properties.^[45,46]

Table 8 summarizes the energy of HOMO \rightarrow LUMO electronic transition of each system calculated at TD-B3LYP/6-31 + G* along with the experimental absorption maximum (λ_{\max}) reported for BT in dioxan solution^[47] (HOMO \rightarrow LUMO excitation energies calculated with the remaining methods and basis sets appear in the Accessory Publication, Tables 6S and 7S). The results show that the HOMO \rightarrow LUMO excitation energy calculated for BT with TD-B3LYP/6-31 + G* is 0.07 eV lower than the experimental value, whereas TD-PBE0 and TD-M05-2X are 0.09 and 0.42 eV higher respectively. However, the difference between HOMO \rightarrow LUMO excitation energies calculated with 6-31G* and 6-31 + G* basis sets lies in the range of 0.05–0.12 eV.

Table 9. Selected optimized structural parameter (X) of BT⁺, 3,4'ABT⁺ and 3,4'OABT⁺, and their differences with respect to the neutral state obtained at the B3LYP/6-31 + G* level

	<i>n</i>	0	1	2	3	4	5
BT ⁺	C ₂ -C _{2'} bond length [Å]						
	Value				1.417		
	Difference ^A				0.037		
	C ₃ -C ₂ -C _{2'} -C _{3'} dihedral angle [°]						
3,4'ABT ⁺	Value				180.0		
	Difference				24.2		
3,4'OABT ⁺	C ₂ -C _{2'} bond length [Å]						
	Value	1.409	1.411	1.411	1.411	1.411	1.411
	Difference	-0.049	-0.049	-0.049	-0.049	-0.049	-0.049
	C ₃ -C ₂ -C _{2'} -C _{3'} dihedral angle [°]						
	Value	180.0	178.4	178.4	178.5	178.5	178.5
	Difference	36.7	42.9	42.9	42.9	42.9	43
	X-C ₆ -C ₃ -C ₂ dihedral angle [°]						
	Value	60.0	87.0	87.0	87.0	87.0	87.0
Difference	-27.9	-17.5	-16.7	-16.8	-16.8	-16.8	
3,4'OABT ⁺	C ₂ -C _{2'} bond length [Å]						
	Value	1.407	1.407	1.407	1.407	1.407	1.407
	Difference	-0.040	-0.040	-0.040	-0.040	-0.040	-0.040
	O ₆ -C ₃ bond length [Å]						
	Value	1.328	1.326	1.326	1.326	1.326	1.326
	Difference	-0.034	-0.036	-0.036	-0.036	-0.036	-0.036
	C ₃ -C ₂ -C _{2'} -C _{3'} dihedral angle [°]						
	Value	180.0	180.0	180.0	179.9	179.9	179.9
	Difference	0.1	0.1	0.1	-0.1	0.1	0.2
	C-O ₆ -C ₃ -C ₂ dihedral angle [°]						
	Value	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
	Difference	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.2

^ADifference = X_{Polaronic} - X_{Neutral}.

According to Table 8, the introduction of alkyl chains produces an increase of the bandgap of up to 0.21 eV, whereas alkoxy chains produce a diminution of up to 0.43 eV with respect to the theoretical value for BT. These effects may be related with the increase (decrease) of the planarity (and thus, the aromaticity) that alkoxy (alkyl) substituents exert on BT. Moreover, as for alkyl derivatives, methyl-substituted bithiophene shows the lowest bandgap owing to its larger planarity. As a molecular parameter, bandgaps saturate very quickly as *n* varies, i.e. from *n* = 1 and *n* = 0 for alkyl and alkoxy derivatives respectively.

Cationic Species: Ionization Potential and Reorganization Energy

The cationic geometry (or polaronic state), ionization potential and reorganization energy were only calculated for the *trans* conformation of BT⁺, as this is the conformation adopted by thiophene rings in the polymer.^[31] Starting from the optimized geometry for the neutral form, cationic states of BT (BT⁺) were optimized with B3LYP, M05-2X and PBE0 methods in combination with the 6-31G* basis set. Table 9 summarizes the most significant structural parameters of BT⁺ at B3LYP/6-31 + G* along with the differences between the neutral and polaronic states. The full set of parameters obtained at B3LYP, M05-2X, and PBE0 with 6-31 + G* is shown in Table 6S. When BT⁺ is compared with neutral BT, the single C-C bonds become shorter, while the double bonds become longer. A quinoid-like distortion emerges as a result of the oxidation.^[31,48] The biggest differences are found in the inter-ring parameters, i.e. bond and dihedral

angle, producing an increase in planarity and as a consequence, a greater π -delocalization in the system.

Table 9 also contains the most significant optimized geometrical parameters of 3,4'ABT⁺ and 3,4'OABT⁺ at the B3LYP/6-31 + G* level. The full set of geometrical parameters appears as supplementary material (Tables 8S-10S). Oxidation of alkyl and alkoxy bithiophenes also implies a quinoid-like distortion. The biggest differences are found again in the inter-ring parameters, giving rise to an increase in planarity. 3,4'ABT⁺ shows the biggest change in planarity, both thiophene rings being coplanar, while alkyl moieties appear to project from the plane of each ring with a dihedral angle of 87° (except for the methyl derivative, which shows a dihedral angle of 60°). On oxidation, the C₂-C_{2'} bond lengths for alkyl and alkoxy derivatives become very close, although shorter for 3,4'OABT. In the case of alkoxy chains, the O₆-C₃ distance has values of ~1.33 Å, which is closer to a typical C=O bond length (1.26 Å) than that in the neutral state. This points to a high double-bond character due to the electron-donor effect of the oxygen atom, which is higher in 3,4'OABT⁺ than in 3,4'OABT to counterbalance the loss of one electron in the system. As happened for the neutral state, the monitored geometrical parameters become invariable starting from *n* = 1 (0) for alkyl (alkoxy) bithiophenes respectively. The intramolecular reorganization energy (λ_i) for electron self-exchange consists of two terms corresponding to the geometry relaxation energies on going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and vice versa.^[14,15]

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (1)$$

Table 10. Adiabatic ionization potential (AIP), vertical ionization potential (VIP) and intermolecular reorganization energy (λ_i) for BT, 3,4'ABT and 3,4'OABT obtained at the B3LYP/6-31 + G* level

n	0	1	2	3	4	5
BT						
λ_i [eV]	0.4243					
AIP [eV]	7.3007					
VIP [eV]	7.5418					
3,4'ABT						
λ_i [eV]	0.3299	0.6174	0.6133	0.6125	0.6119	0.6104
AIP [eV]	7.0398	7.02276	6.9837	6.9588	6.9455	6.9374
VIP [eV]	7.3697	7.4042	7.3614	7.3349	7.3230	7.3156
3,4'OABT						
λ_i [eV]	0.4210	0.4400	0.4403	0.4472	0.4569	0.4648
AIP [eV]	6.5643	6.4706	6.4369	6.4151	6.3513	6.3032
VIP [eV]	6.7756	6.6895	6.6534	6.6367	6.5761	6.5312

λ_1 and λ_2 can be calculated directly from the adiabatic potential energy surface as:

$$\lambda_1 = E_0(G_+) - E_0(G_0) \quad (2)$$

$$\lambda_2 = E_+(G_0) - E_+(G_+) \quad (3)$$

where $E_0(G_+)$ and $E_0(G_0)$ are the energies of the neutral state in the cation and the optimized ground-state geometry respectively and $E_+(G_0)$ and $E_+(G_+)$ are the energies of the cationic state in the neutral and optimized cation geometry respectively. Once λ_2 is calculated, it is possible to calculate the vertical ionization potential (VIP) as:

$$\text{VIP} = \text{AIP} + \lambda_2 \quad (4)$$

where AIP (adiabatic ionization potential) is defined as:

$$\text{AIP} = E_+(G_+) - E_0(G_0) \quad (5)$$

Table 10 shows all abovementioned parameters calculated at B3LYP/6-31 + G* for BT, while Table 11S contains the same information obtained at M05-2X/6-31 + G* and PBE0/6-31 + G* levels. As can be seen, M05-2X/6-31 + G* is the theory that yields highest λ_i and ionization potentials (AIP and VIP), whereas B3LYP/6-31 + G* yields the smallest values. We only calculated reorganization energies with DFT methods because previous studies have demonstrated that electron correlation is important in computing λ_i , and DFT methods generally yield reorganization energies comparable with those from MP2 calculations but with less computational effort.^[13] Table 10 also shows these parameters for 3,4'ABT and 3,4'OABT as calculated at the B3LYP/6-31 + G* level. Fig. 4 plots the behaviour of VIP and λ_i as a function of n . Results shown in Table 10 agree well with other calculations performed by da Silva Filho et al.^[49] for bithiophene.

Substitution with alkoxy chains reduces the ionization potentials (IP) to a greater extent in comparison with alkyl chains. In the case of 3,4'ABT, the diminution of IP is due to the inductive effect of the alkyl chains along two or three bonds, and thus the methyl derivative shows an IP much closer to BT than the rest of alkyl bithiophenes, whereas alkoxy chains produce a higher decrease of IP owing to the electron-donor effect of the oxygen atom and also the inductive effect of hydrocarbon chains.

As stated before, the alkyl chains induce a loss of planarity, which in turn implies an increase of λ_i . The smallest value is

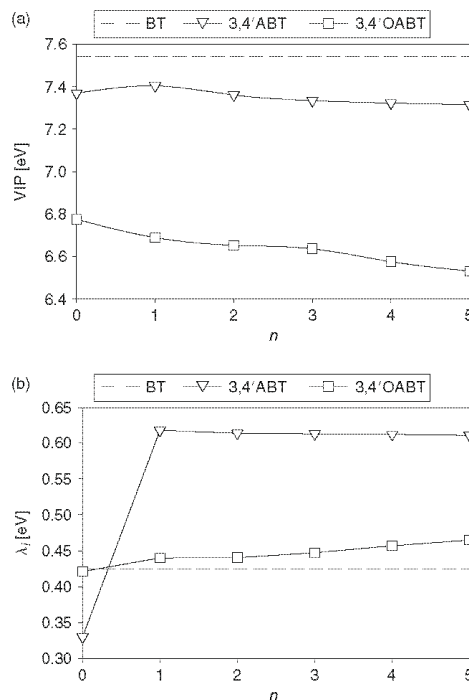


Fig. 4. Variation of vertical ionization potential (VIP) (a); and λ_i (b) as a function of n for 3,4'ABT (3-alkylbithiophene) and 3,4'OABT (3-alkoxybithiophene) obtained with B3LYP/6-31 + G*.

obtained for the methyl derivative, $\lambda_i = 0.33$ eV, which suggests that the dihedral angle of the substituent influences λ_i . However, the values of λ_i for alkoxy derivatives are closer to those of BT, probably owing to a smaller change in the planarity. Besides, λ_i for 3,4'OABTs turn out to be smaller than those for 3,4'ABTs whenever $n > 0$, which could reduce the mobility of the charge carriers. When the electronic coupling between states localized on adjacent molecules is small, the mobility becomes a thermally activated hopping process from one molecule to another.^[50] The rate constant k_{ET} for such a process can be written according to semiclassical Marcus theory by the approximate equation:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_i k_B T}} t_{12}^2 \exp \left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda_i)^2}{4\lambda_i k_B T} \right] \quad (6)$$

h is Planck's constant, k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature and ΔG^0 is the variation of Gibbs free energy that is equal to zero for a self-exchange electron transfer (ET) reaction. Within the frame of DFT, the charge transfer integral, t_{12} , can be evaluated through the off-diagonal matrix element of the Kohn-Sham Hamiltonian of the system.^[51] Also, for a hopping process, an estimation of t_{12} can be obtained using the so-called dimer model, in which two adjacent molecules, either exactly superimposed on top of one another or laterally displaced with respect to one another are displayed (see for instance refs [51,52]).

The torsional oscillations may also influence the value of t_{12} . Thus, van Eijck et al.^[53] calculated the intramolecular charge transfer for some selected vibrational modes in gas-phase bithiophene. They concluded that torsional motions scarcely affect the charge transfer whereas other out-of plane motions do have large effects on it. In the current work, only isolated molecules have been considered, so we have focussed our interest on the reorganization energy, although, as known, hydrocarbon side chains influence the π -stacking distance, which, in turn, could modify t_{12} .^[54]

Conclusions

A study of the molecular structure and electrical properties of BT and its 3,4'-alkyl and alkoxy derivatives was carried out by means of different *ab initio* and DFT methods. The study of the influence of planarity on the electrical properties of BT allowed us to establish that the greater stability of the *trans* conformer of BT leads to a greater π -delocalization and charge transfer energy between both rings. Alkyl derivatives show a decrease of planarity and, therefore, π -delocalization. However, alkoxy derivatives are totally planar, with a consequent increase of the π -delocalization. The monitored electron properties (electronic density and charge transfer between rings) and geometrical parameters (planarity and inter-ring bond length) become invariable starting from $n=0$ and from $n=1$ for alkyl and alkoxy bithiophenes respectively. This is explained on the basis that the inductive effect is only effective for a hydrocarbon chain along two or three C–C bond lengths, and the electron-donor effect of the oxygen atom must be also considered. The oxidation of BT, 3,4'ABT and 3,4'OABT produces the appearance of a quinoid distortion, which induces an increase of planarity and π -delocalization in the system. As to the bandgap, the substituents behave in an opposite manner. Alkyl chains produce an increase of bandgap of ~ 0.21 eV, whereas the introduction of alkoxy chains leads to a decrease of 0.43 eV. Substitution with alkoxy chains reduces the IPs of bithiophenes to a greater extent than substitution with alkyl chains. Therefore, a more efficient charge injection for the former can be expected. However, the latter induce a loss of planarity, which implies an increase in λ_i , whereas for 3,4'OABT and BT, the values of λ_i are close. As was established before, λ_i is related to the charge-transfer rate constant and low values of λ_i are needed in order to obtain a high electron transfer rate.

Accessory Publication

Selected geometrical parameters of BT, 3,4'ABT and 3,4'OABT, HOMO \rightarrow LUMO excitation energy, AIP, VIP and λ_i of BT and rotational barriers of BT are available from the journal's website.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía (PAI-FQM 337 contract and FQM-P06-01864 project), for financial support, and Centro Informático Científico de Andalucía (CICA) for allocation of computational resources. One of us (G.G.) thanks the Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén for a predoctoral grant.

References

- [1] A. Dodabalapur, *Mater. Today* **2006**, *9*, 24. doi:10.1016/S1369-7021(06)71444-4
- [2] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539. doi:10.1038/347539A0

- [3] J. K. Borchardt, *Mater. Today* **2004**, *7*, 42. doi:10.1016/S1369-7021(04)00401-8
- [4] N. Sariciftci, L. Smilowitz, A. Heeger, F. Wudl, *Science* **1992**, *258*, 1474. doi:10.1126/SCIENCE.258.5087.1474
- [5] N. Sariciftci, *Mater. Today* **2004**, *7*, 36. doi:10.1016/S1369-7021(04)00400-6
- [6] R. E. Gill, G. G. Malliaris, J. Wildeman, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 132. doi:10.1002/ADMA.1994060206
- [7] G. Schopf, G. Kossmehl, *Adv. Polym. Sci.* **1997**, *129*, 166.
- [8] M. C. Gallazzi, L. Casstellani, G. Zerbi, P. Sozzani, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 495. doi:10.1016/0379-6779(91)91116-R
- [9] T. Chen, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10087. doi:10.1021/JA00051A066
- [10] R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaram, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 904. doi:10.1021/OO0056A024
- [11] A. C. Chang, R. L. Blankespoor, R. L. Miller, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *236*, 239. doi:10.1016/0022-0728(87)88030-0
- [12] M. Feldhues, G. Kaempf, L. Litterer, T. Mecklenburg, P. Wegener, *Synth. Met.* **1989**, *28*, 487. doi:10.1016/0379-6779(89)90563-8
- [13] G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Mark, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2339. doi:10.1021/JA0461421
- [14] J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971. doi:10.1021/CR040084K
- [15] R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599. doi:10.1103/REVMODPHYS.65.599
- [16] R. D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 93. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(199801)10:2<93::AID-ADMA93>3.0.CO;2-F
- [17] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Memucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03 Revision E.01* **2004** (Gaussian Inc.: Wallingford, CT).
- [18] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory* **1986** (Wiley: New York, NY).
- [19] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618. doi:10.1103/PHYSREV.46.618
- [20] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. doi:10.1063/1.464913
- [21] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, *37*, 785. doi:10.1103/PHYSREVB.37.785
- [22] A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **1996**, *104*, 1040. doi:10.1063/1.470829
- [23] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364. doi:10.1021/CT0502763
- [24] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 664. doi:10.1063/1.475428
- [25] E. D. J. Glendening, K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold, *NBO 5.0* **2001** (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI).
- [26] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules, a Quantum Theory* **1990** (Clarendon Press: Oxford).
- [27] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- [28] J. B. Foresman, A. E. Frisch, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edn* **1996** (Gaussian Inc.: Pittsburg, PA).
- [29] S. Samdal, E. J. Samulsen, H. V. Volden, *Synth. Met.* **1993**, *59*, 259. doi:10.1016/0379-6779(93)91035-Z
- [30] M. Pelletier, F. Frisse, *Acta Crystallogr. C* **1994**, *C50*, 1942. doi:10.1107/S010827019301011X

- [31] S. M. Bouzzine, S. Bouzakraoui, M. Bouachrine, M. Hamidi, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2005**, *726*, 271. doi:10.1016/J.THEOCHEM.2005.04.023
- [32] L. G. Wade, *Organic Chemistry 2006* (Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ).
- [33] E. Orti, P. M. Viruela, M. Sanchez-Marin, F. Tomas, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4955. doi:10.1021/J100014A014
- [34] D. Zhang, J. Qin, G. Xue, *Synth. Met.* **1999**, *106*, 161. doi:10.1016/S0379-6779(99)00125-3
- [35] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic molecules 1991* (Academic Press, Inc: San Diego, CA).
- [36] N. Elmaci, E. J. Yurtserver, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11981. doi:10.1021/JP026768I
- [37] S. B. Darling, M. J. Stember, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6215. doi:10.1021/JP808045J
- [38] F. C. Grozema, P. T. Duijnen, Y. A. Berlin, M. A. Ratner, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7791. doi:10.1021/JP021114V
- [39] N. DiCésare, M. Bellele, M. Leclerc, G. Durocher, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *467*, 259. doi:10.1016/S0166-1280(99)00002-0
- [40] Y. Fu, W. Shen, M. Li, *Macromol. Theory Simul.* **2008**, *17*, 385. doi:10.1002/MATS.200800041
- [41] J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234907. doi:10.1063/1.3149856
- [42] A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, G. García, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 064901. doi:10.1063/1.3309585
- [43] U. Koch, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9747. doi:10.1021/J100024A016
- [44] R. Chauvin, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9194. doi:10.1021/J100202A023
- [45] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2001* (Wiley-VCH: Weinheim, Germany).
- [46] G. R. Hutchison, Y. J. Zhao, B. Delley, A. J. Freeman, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035204. doi:10.1103/PHYSREVB.68.035204
- [47] R. Colditz, D. Brebner, M. Helbig, S. Rentsch, *Chem. Phys.* **1995**, *201*, 309. doi:10.1016/0301-0104(95)00280-4
- [48] G. Moro, G. Scalmani, U. Cosentino, D. Pitea, *Synth. Met.* **2000**, *108*, 165. doi:10.1016/S0379-6779(99)00287-8
- [49] D. A. da Silva Filho, V. Coropceanu, D. Fichou, N. E. Gruhn, T. G. Bill, J. Gierschner, J. Cornil, J. L. Brédas, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2007**, *365*, 1435. doi:10.1098/RSTA.2007.2025
- [50] D. L. Cheung, A. Troisi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5941. doi:10.1039/B807750A
- [51] P. Prins, K. Senthikumar, F. C. Grozema, P. Jonkhøj, A. Schemming, E. W. Meijer, L. D. A. Siebbeles, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 18267. doi:10.1021/JP053017I
- [52] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436. doi:10.1021/CM049391X
- [53] L. van Eijck, K. Senthikumar, L. D. A. Siebbeles, G. J. Kearley, *Physica B* **2004**, *350*, 220. doi:10.1016/J.PHYSB.2004.04.032
- [54] G. Gustafsson, O. Inganäs, H. Österholm, J. Laakson, *Polymer* **1991**, *32*, 1574. doi:10.1016/0032-3861(91)90390-5

10.1071/CH10050_AC

© CSIRO 2010

Australian Journal of Chemistry, 2010, 63(8), 1297–1306

Accessory Publication

The Role of Linear Alkyl and Alkoxy Side Chains in the Modulation of the Structure and Electrical Properties of Bithiophene: a Theoretical Study

Alkyl and Alkoxy derivatives of Bithiophene

*Gregorio Garcia,^A Andrés Garzón,^A José M. Granadino-Roldán,^A
Mónica Moral,^A M. Paz Fernández-Liencres,^A Amparo Navarro,^A
and Manuel Fernández-Gómez^{A,B}*

^ADepartamento de Química Física y Analítica, Universidad de Jaén, Paraje las Lagunillas,
E 23071, Jaén, Spain.

^BCorresponding author. Email: mfg@ujaen.es

Table 1S. Selected geometrical parameters of BT in *trans* conformations obtained with B3LYP, M05-2X and PBE0 methods together with 6-31+G** and 6-311G** basis set, and mpWP1PW91 and MP2 methods with 6-31G*, 6-31+G*, 6-31+G** and 6-311G** basis sets.

	B3LYP		M05-2X		PBE0		mpWP1PW91		MP2	
	6-31+G**	6-311G**	6-31+G**	6-31+G**	6-31+G*	6-31+G*	6-31+G**	6-31+G**	6-31+G*	6-31+G**
	BOND LENGTH / Angstroms									
Si-C ₂	1.755	1.753	1.734	1.731	1.737	1.735	1.739	1.738	1.733	1.732
C ₂ -C ₃	1.380	1.375	1.372	1.368	1.377	1.375	1.376	1.376	1.385	1.388
C ₃ -C ₄	1.425	1.422	1.425	1.421	1.420	1.417	1.420	1.420	1.415	1.416
C ₁ -C ₅	1.370	1.365	1.365	1.361	1.368	1.363	1.367	1.367	1.378	1.381
C ₅ -Si ₁	1.735	1.733	1.722	1.720	1.720	1.718	1.721	1.721	1.718	1.717
C ₂ -C ₂	1.453	1.451	1.456	1.454	1.450	1.448	1.450	1.450	1.450	1.450
C ₃ -H ₆	1.084	1.082	1.082	1.080	1.085	1.083	1.084	1.083	1.087	1.082
C ₄ -H ₇	1.084	1.082	1.081	1.079	1.083	1.083	1.083	1.083	1.085	1.084
C ₅ -H ₈	1.081	1.079	1.078	1.076	1.082	1.081	1.081	1.080	1.083	1.084
	BOND ANGLES / Degrees									
Si-C ₂ -C ₃	110.2	110.2	110.9	110.9	110.4	110.4	110.3	110.4	110.6	110.7
C ₂ -C ₃ -C ₄	113.5	113.5	112.9	112.9	113.2	113.3	113.3	113.2	113.0	112.9
C ₃ -C ₄ -C ₅	112.8	112.9	112.6	112.6	112.7	112.7	112.7	112.7	112.6	112.5
C ₁ -C ₅ -Si ₁	111.6	111.6	111.7	111.8	111.6	111.6	111.6	111.6	111.7	111.7
C ₂ -Si ₁ -C ₅	91.9	91.7	91.9	91.8	92.1	92.0	92.1	92.1	92.1	92.2
C ₃ -C ₂ -C ₃	129.0	129.1	128.6	128.6	128.9	129.0	128.9	128.9	128.5	128.4
C ₂ -C ₃ -H ₆	122.8	122.7	122.8	122.7	122.8	122.8	122.8	122.8	122.4	122.4
C ₄ -C ₃ -H ₇	123.8	123.8	124.0	124.0	124.0	123.9	123.9	124.0	124.3	124.4
C ₁ -C ₅ -H ₈	128.5	128.7	128.2	128.3	128.4	128.6	128.4	128.3	128.1	128.0
	DIHEDRAL ANGLE / Degrees									
Si-C ₂ -C ₃ -C ₄	0.5	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.6
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	0.3
C ₃ -C ₄ -C ₅ -Si ₁	-0.6	-0.8	-0.7	-0.8	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-1.0	-1.0
C ₁ -C ₅ -Si ₁ -C ₂	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	1.2
C ₃ -Si ₁ -C ₂ -C ₃	-0.7	-0.8	-0.7	-0.9	-0.7	-0.8	-0.7	-0.8	-0.9	-1.0
Si ₁ -C ₂ -C ₃ -Si ₁	155.8	150.7	151.5	147.2	154.4	151.3	155.7	154.0	150.8	134.2
C ₃ -C ₂ -C ₃ -C ₄	156.1	151.4	151.7	148.1	154.7	152.0	156.4	153.9	143.2	135.5
H ₆ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-178.5	-178.2	-178.3	0.1	-178.4	-178.3	-178.4	-178.4	-178.3	-179.9
H ₇ -C ₄ -C ₃ -Si ₁	180.0	180.0	179.9	-178.2	180.0	180.0	180.0	180.0	-179.9	-180.0
H ₈ -C ₅ -Si ₁ -C ₂	-179.3	-179.2	179.4	179.9	-179.3	-179.3	-179.3	-179.3	-179.0	-179.1
	Energy / Hartree									
	-1104.841	-1104.943	-1104.765	-1104.872	-1104.173	-1104.267	-1104.760	-1104.770	-1102.705	-1102.778

Table 2S. Selected geometrical parameters of BT in *cis* conformations obtained with B3LYP, M05-2X and PBE0 methods together with 6-31G*, 6-31+G*, 6-31+G** and 6-311G** basis sets.

	B3LYP				M05-2X				PBE0			
	6-31G*	6-31+G*	6-31+G**	6-311G**	6-31G*	6-31+G*	6-31+G**	6-311G**	6-31G*	6-31+G*	6-31+G**	6-311G**
	BOND LENGTH / Angstroms											
Si-C ₂	1.755	1.755	1.754	1.752	1.735	1.734	1.734	1.732	1.734	1.737	1.737	1.735
C ₂ -C ₃	1.378	1.380	1.380	1.375	1.370	1.372	1.372	1.368	1.375	1.377	1.377	1.372
C ₃ -C ₄	1.424	1.425	1.425	1.422	1.424	1.425	1.425	1.421	1.425	1.420	1.420	1.417
C ₄ -C ₅	1.368	1.371	1.370	1.365	1.363	1.366	1.366	1.361	1.366	1.368	1.368	1.364
C ₅ -Si	1.735	1.734	1.734	1.732	1.722	1.722	1.722	1.720	1.720	1.719	1.719	1.718
C ₅ -C ₂	1.455	1.455	1.455	1.453	1.456	1.458	1.458	1.455	1.450	1.452	1.452	1.449
C ₃ -H ₆	1.084	1.085	1.084	1.082	1.081	1.081	1.081	1.079	1.085	1.085	1.084	1.083
C ₄ -H ₇	1.085	1.085	1.084	1.082	1.081	1.081	1.081	1.079	1.085	1.085	1.084	1.083
C ₅ -H ₈	1.082	1.082	1.081	1.080	1.078	1.079	1.079	1.077	1.082	1.083	1.082	1.080
	BOND ANGLES / Degrees											
Si-C ₂ -C ₃	110.2	110.2	110.2	110.2	110.8	110.9	110.9	110.9	110.3	110.4	110.4	110.4
C ₂ -C ₃ -C ₄	113.5	113.5	113.5	113.5	113.0	112.9	112.9	113.0	113.3	113.2	113.2	113.2
C ₃ -C ₄ -C ₅	112.9	112.8	112.8	112.9	112.6	112.6	112.6	112.6	112.7	112.6	112.6	112.7
C ₄ -C ₅ -Si	111.6	111.6	111.6	111.6	111.7	111.8	111.7	111.8	111.6	111.6	111.6	111.6
C ₅ -Si-C ₂	91.8	91.9	91.9	91.7	91.8	91.9	91.9	91.8	92.1	92.1	92.1	92.0
C ₃ -C ₂ -C ₅	127.7	127.6	127.6	127.7	127.4	127.3	127.3	127.3	127.5	127.5	127.5	127.6
C ₂ -C ₃ -H ₆	122.5	122.6	122.5	122.5	122.6	122.6	122.6	122.4	122.5	122.6	122.5	122.5
C ₃ -C ₄ -H ₇	123.7	123.8	123.8	123.8	124.0	124.0	124.1	124.1	123.9	124.0	124.0	124.0
C ₄ -C ₅ -H ₈	128.5	128.4	128.4	128.7	128.2	128.2	128.2	128.3	128.4	128.3	128.4	128.6
	DIHEDRAL ANGLE / Degrees											
Si-C ₂ -C ₃ -C ₄	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.5	-0.5	0.0	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0.4	-0.5	-0.5	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.4	-0.4	-0.5	-0.5
C ₃ -C ₄ -C ₅ -Si	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
C ₄ -C ₅ -Si-C ₂	-0.8	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7
C ₅ -Si-C ₂ -C ₃	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4
Si-C ₂ -C ₃ -Si	32.7	35.7	35.5	37.3	35.2	38.3	38.3	39.6	32.8	35.7	35.4	35.9
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	29.5	32.7	32.5	33.8	32.6	35.6	35.6	36.7	30.0	32.9	32.6	32.9
H ₆ -C ₃ -C ₄ -C ₅	177.9	177.7	177.7	177.7	177.8	177.7	177.7	177.8	177.8	177.7	177.7	177.8
H ₇ -C ₄ -C ₅ -Si	179.9	179.8	179.8	179.8	179.9	179.9	179.9	179.9	179.9	179.8	179.8	179.8
H ₈ -C ₅ -Si-C ₂	179.1	179.2	179.2	179.2	179.3	179.3	179.3	179.4	179.2	179.2	179.2	179.3
	Energy / Hartree											
	-1104.816	-1104.830	-1104.840	-1104.942	-1104.743	-1104.754	-1104.764	-1104.871	-1104.751	-1104.162	-1104.172	-1104.266

Table 2S (cont.). Main geometrical parameters of BT in *cis* conformations obtained with MPW1PW91 and MP2 methods together with 6-31G*, 6-31+G*, 6-31+G** and 6-311+G** basis set.

	MPW1PW91				MP2			
	6-31G*	6-31+G*	6-31+G*	6-311G**	6-31G*	6-31+G*	6-31+G*	6-311G**
BOND LENGTH / Angstroms								
S ₁ -C ₂	1.739	1.738	1.738	1.736	1.734	1.733	1.733	1.727
C ₂ -C ₃	1.375	1.376	1.376	1.372	1.385	1.388	1.388	1.389
C ₃ -C ₄	1.419	1.420	1.420	1.417	1.415	1.417	1.417	1.416
C ₄ -C ₅	1.365	1.368	1.368	1.363	1.378	1.382	1.381	1.382
C ₅ -S ₁	1.721	1.720	1.720	1.719	1.718	1.718	1.717	1.714
C ₂ -C _{2'}	1.450	1.452	1.452	1.450	1.452	1.455	1.455	1.455
C ₃ -H ₆	1.083	1.084	1.083	1.081	1.086	1.087	1.082	1.085
C ₄ -H ₇	1.083	1.084	1.083	1.081	1.085	1.086	1.081	1.084
C ₅ -H ₈	1.081	1.081	1.080	1.079	1.083	1.084	1.079	1.082
BOND ANGLES / Degrees								
S ₁ -C ₂ -C ₃	110.3	110.4	110.4	110.4	110.6	110.7	110.7	110.8
C ₂ -C ₃ -C ₄	113.3	113.2	113.2	113.3	113.0	112.9	112.9	112.8
C ₃ -C ₄ -C ₅	112.7	112.7	112.7	112.7	112.6	112.5	112.5	112.4
C ₄ -C ₅ -S ₁	111.6	111.6	111.6	111.6	111.7	111.7	111.7	111.8
C ₅ -S ₁ -C ₂	92.1	92.1	92.1	92.0	92.1	92.2	92.2	92.3
C ₃ -C ₂ -C _{2'}	127.6	127.5	127.5	127.6	127.2	127.2	127.2	126.9
C ₂ -C ₃ -H ₆	122.5	122.6	122.5	122.5	122.2	122.2	122.2	122.1
C ₃ -C ₄ -H ₇	123.9	124.0	124.0	124.0	124.3	124.8	124.4	124.5
C ₄ -C ₅ -H ₈	128.4	128.3	128.4	128.6	128.2	128.1	128.1	128.2
DIHEDRAL ANGLE / Degrees								
S ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.1	0.0	0.0	0.2
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0.4	-0.4	-0.5	-0.5	-0.8	-0.7	-0.7	-1.0
C ₃ -C ₄ -C ₅ -S ₁	0.7	0.8	0.8	0.8	1.1	1.1	1.1	1.3
C ₄ -C ₅ -S ₁ -C ₂	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.9	-0.9	-0.9	-1.0
C ₅ -S ₁ -C ₂ -C ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.4
S ₁ -C ₂ -C ₂ '-S ₁	33.6	36.2	36.0	36.7	43.9	54.2	53.7	47.9
C ₃ -C ₂ -C ₂ '-C ₃	30.9	33.4	33.2	33.6	41.3	50.1	49.5	45.2
H ₆ -C ₃ -C ₄ -C ₅	177.8	177.7	177.7	177.8	177.8	178.0	178.0	177.8
H ₇ -C ₄ -C ₅ -S ₁	179.9	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8	179.8
H ₈ -C ₅ -S ₁ -C ₂	179.3	179.2	179.2	179.3	179.3	179.2	179.2	179.5
Energy / Hartree								
	-1104.759	-1104.769	-1104.779	-1104.875	-1102.705	-1102.730	-1102.777	-1102.910

Table 3S. Stable conformers, relative energy and *cis-trans* torsional barrier height of BT calculated at mPW1PW91 M05-2X, PBE0 and MP2 with 6-31G*.

		<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	ΔE_{cis}	ΔE_{trans}
mPW1PW91	C ₃ -C ₂ -C ₂ '-C ₃ /Degree	29.5	158.1	2.016	2.699
	Relative Energy /kcal mol ⁻¹	-0.418	-1.101		
M05-2X	C ₃ -C ₂ -C ₂ '-C ₃ /Degree	30.9	156.4	1.898	2.562
	Relative Energy /kcal mol ⁻¹	-0.481	-1.145		
PBE0	C ₃ -C ₂ -C ₂ '-C ₃ /Degree	32.6	154.2	1.910	2.524
	Relative Energy /kcal mol ⁻¹	-0.615	-1.229		
MP2	C ₃ -C ₂ -C ₂ '-C ₃ /Degree	30	157.0	1.988	2.661
	Relative Energy /kcal mol ⁻¹	-0.451	-1.124		

Table 4S. Full set of geometrical parameters of 3,4'ABT and 3,4'OABT obtained with B3LYP/6-31G*.

n	3,4'ABT					3,4'OABT						
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
BOND LENGTH / Angstroms												
S ₁ -C ₂	1.758	1.758	1.758	1.758	1.758	1.758	1.756	1.756	1.756	1.756	1.756	1.756
C ₂ -C ₃	1.377	1.377	1.377	1.377	1.377	1.377	1.382	1.382	1.382	1.382	1.382	1.382
C ₃ -C ₄	1.429	1.431	1.431	1.431	1.431	1.431	1.426	1.427	1.427	1.427	1.427	1.427
C ₄ -C ₅	1.370	1.370	1.371	1.371	1.371	1.371	1.373	1.373	1.373	1.373	1.373	1.373
C ₅ -S ₁	1.734	1.734	1.734	1.734	1.734	1.734	1.732	1.732	1.733	1.733	1.733	1.733
C ₂ -C _{2'}	1.455	1.458	1.458	1.458	1.458	1.458	1.445	1.446	1.446	1.446	1.446	1.446
S ₁ -C _{2'}	1.760	1.760	1.760	1.760	1.760	1.760	1.756	1.756	1.757	1.757	1.757	1.757
C ₂ -C _{3'}	1.384	1.384	1.384	1.384	1.384	1.384	1.386	1.387	1.387	1.387	1.387	1.387
C ₃ -C _{4'}	1.431	1.433	1.433	1.433	1.433	1.433	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430
C ₄ -C _{5'}	1.365	1.365	1.365	1.365	1.365	1.365	1.366	1.366	1.366	1.366	1.366	1.366
C ₅ -S _{1'}	1.731	1.731	1.731	1.731	1.731	1.731	1.732	1.731	1.731	1.731	1.731	1.731
C ₃ -X ₆ *	1.507	1.511	1.510	1.510	1.510	1.510	1.361	1.361	1.361	1.361	1.361	1.361
C ₄ -H ₇	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.082	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C ₅ -H ₈	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081
C ₃ -H ₆	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C ₄ -X ₇ *	1.506	1.510	1.509	1.509	1.509	1.509	1.365	1.365	1.365	1.365	1.365	1.365
C ₅ -H ₈	1.082	1.082	1.083	1.083	1.083	1.083	1.080	1.080	1.080	1.080	1.080	1.080
BOND ANGLES / Degrees												
S ₁ -C ₂ -C ₃	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	109.7	110.3	110.3	110.3	110.3	110.3	110.3
C ₂ -C ₃ -C ₄	114.6	114.6	114.6	114.6	114.6	114.6	113.3	113.3	113.3	113.3	113.3	113.3
C ₃ -C ₄ -C ₅	111.6	111.5	111.5	111.5	111.5	111.5	112.9	112.8	112.8	112.8	112.8	112.8
C ₄ -C ₅ -S ₁	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	111.6	111.7	111.7	111.7	111.7	111.7
C ₅ -S ₁ -C ₂	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.9	91.9	91.9	91.9	91.9	91.9
S ₁ -C ₂ -C _{2'}	110.8	110.9	110.9	110.9	110.9	110.9	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
C ₂ -C ₃ -C _{4'}	112.0	111.9	111.9	111.9	111.9	111.9	114.1	113.9	113.9	113.9	113.9	113.9
C ₃ -C ₄ -C _{5'}	114.0	114.1	114.1	114.1	114.1	114.1	112.3	112.3	112.4	112.4	112.4	112.4
C ₄ -C ₅ -S _{1'}	111.3	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4	112.1	112.1	112.1	112.1	112.1	112.1
C ₅ -S _{1'} -C _{2'}	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	92.2	92.1	92.1	92.1	92.1	92.1
C ₃ -C ₂ -C _{2'}	127.7	127.7	127.7	127.7	127.7	127.7	127.4	127.4	127.4	127.4	127.4	127.4
C ₂ -C ₂ -C _{3'}	130.9	131.2	131.2	131.2	131.2	131.2	129.3	129.3	129.4	129.4	129.4	129.4
C ₂ -C ₃ -X ₆	125.7	126.1	126.1	126.1	126.1	126.1	119.6	119.7	119.7	119.7	119.7	119.7
C ₃ -C ₄ -H ₇	122.7	122.7	122.7	122.7	122.7	122.7	124.3	124.3	124.3	124.3	124.3	124.3
C ₄ -C ₅ -H ₈	128.3	128.3	128.3	128.3	128.3	128.3	127.9	127.9	127.9	127.9	127.9	127.9
C ₂ -C ₃ -H ₆	122.3	122.1	122.1	122.1	122.1	122.1	122.7	122.7	122.7	122.7	122.7	122.7
C ₃ -C ₄ -X ₇	123.8	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	126.5	126.5	126.5	126.5	126.5	126.5
C ₄ -C ₅ -H ₈	127.7	127.7	127.7	127.7	127.7	127.7	127.2	127.2	127.2	127.2	127.2	127.2
DIHEDRAL ANGLE / Degrees												
S ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0.4	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0.0	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ -C ₄ -C ₅ -S ₁	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ -C ₅ -S ₁ -C ₂	0.5	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ -S ₁ -C ₂ -C ₃	-0.5	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁ -C ₂ -C _{2'} -S _{1'}	145.4	137.8	137.7	138.1	137.6	138.4	180.0	180.0	179.9	-179.8	-179.1	-179.6
C ₃ -C ₂ -C _{2'} -C _{3'}	148.5	141.0	140.9	141.3	140.7	141.5	180.0	180.0	179.9	179.8	179.9	179.6
S ₁ -C ₂ -C ₃ -C _{4'}	0.7	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C _{5'}	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ -C ₄ -C ₅ -S _{1'}	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	-0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ -C ₅ -S _{1'} -C _{2'}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ -S _{1'} -C _{2'} -C _{3'}	-0.8	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
X ₆ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-179.8	-179.6	-179.6	-179.6	-179.6	-179.6	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H ₇ -C ₄ -C ₅ -S ₁	-179.1	-179.0	-179.1	-179.1	-179.1	-179.1	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H ₈ -C ₅ -S ₁ -C ₂	120.2	109.2	107.6	108.1	107.5	108.4	180.0	-179.4	180.0	-179.7	180.0	-179.7
H ₆ -C ₃ -C ₄ -C _{5'}	86.8	103.1	102.5	102.5	102.7	102.3	180.0	179.9	180.0	179.8	180.0	179.7
X ₇ -C ₄ -C ₅ -S _{1'}	-178.9	-179.2	-179.2	-179.2	-179.2	-179.2	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H ₈ -C ₅ -S _{1'} -C _{2'}	-179.7	-178.9	-178.9	-178.9	-178.9	-178.9	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C-X ₆ -C ₃ -C ₂	-178.5	-178.6	-178.7	-178.7	-178.7	-178.7	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C-X ₇ -C ₄ -C _{5'}	-178.2	-178.8	-178.8	-178.8	-178.8	-178.8	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

* X is a O atom for 3,4'OABT; C atom for 3,4'ABT

Table 5S. Full set of geometrical parameters of 3,4'ABT and 3,4'OABT obtained with B3LYP/6-31+G*

n	3,4'ABT					3,4'OABT						
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
BOND LENGTH / Angstroms												
S ₁ -C ₂	1.757	1.756	1.756	1.756	1.756	1.756	1.754	1.754	1.754	1.754	1.754	1.754
C ₂ -C ₃	1.379	1.378	1.378	1.378	1.378	1.378	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385
C ₃ -C ₄	1.431	1.432	1.432	1.432	1.432	1.432	1.427	1.427	1.427	1.427	1.427	1.427
C ₄ -C ₅	1.372	1.373	1.373	1.373	1.373	1.373	1.374	1.374	1.374	1.374	1.374	1.374
C ₅ -S ₁	1.735	1.735	1.735	1.735	1.735	1.735	1.732	1.732	1.732	1.732	1.732	1.732
C ₂ -C _{2'}	1.458	1.460	1.460	1.460	1.460	1.460	1.447	1.447	1.447	1.447	1.447	1.447
S ₁ -C _{2'}	1.758	1.759	1.759	1.759	1.759	1.759	1.756	1.756	1.756	1.756	1.756	1.756
C ₂ -C _{3'}	1.386	1.385	1.385	1.385	1.385	1.385	1.388	1.388	1.388	1.388	1.388	1.388
C ₃ -C _{4'}	1.432	1.434	1.434	1.434	1.434	1.434	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430	1.430
C ₄ -C _{5'}	1.368	1.368	1.368	1.368	1.368	1.368	1.369	1.369	1.369	1.369	1.369	1.369
C ₅ -S _{1'}	1.730	1.731	1.730	1.730	1.730	1.730	1.731	1.731	1.731	1.731	1.731	1.731
C ₃ -X ₆ *	1.508	1.511	1.510	1.510	1.510	1.510	1.362	1.362	1.362	1.362	1.362	1.362
C ₄ -H ₇	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C ₅ -H ₈	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082	1.082
C ₃ -H ₆	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.086	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083
C ₄ -X ₇ *	1.506	1.510	1.510	1.510	1.510	1.510	1.366	1.366	1.366	1.366	1.366	1.366
C ₅ -H ₈	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083	1.083	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081	1.081
BOND ANGLES / Degrees												
S ₁ -C ₂ -C ₃	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	109.8	110.3	110.3	110.3	110.3	110.3	110.3
C ₂ -C ₃ -C ₄	114.5	114.5	114.5	114.5	114.5	114.5	113.1	113.1	113.1	113.1	113.1	113.1
C ₃ -C ₄ -C ₅	111.5	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4	113.0	113.0	113.0	113.0	113.0	113.0
C ₄ -C ₅ -S ₁	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5	111.6	111.6	111.6	111.6	111.6	111.6
C ₅ -S ₁ -C ₂	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	91.7	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0	92.0
S ₁ -C ₂ -C _{2'}	110.9	111.0	111.0	111.0	111.0	111.0	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5	109.5
C ₂ -C ₃ -C _{4'}	111.9	111.9	111.9	111.9	111.9	111.9	114.0	114.0	114.0	114.0	114.0	114.0
C ₃ -C ₄ -C _{5'}	113.9	114.0	114.0	114.0	114.0	114.0	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2
C ₄ -C ₅ -S _{1'}	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4	111.4	112.1	112.1	112.1	112.1	112.1	112.1
C ₅ -S ₁ -C _{2'}	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2	92.2
C ₃ -C ₂ -C _{2'}	127.8	127.8	127.8	127.8	127.8	127.8	127.2	127.2	127.2	127.2	127.2	127.2
C ₂ -C ₃ -C _{3'}	130.6	130.8	130.8	130.8	130.8	130.8	129.3	129.3	129.3	129.3	129.3	129.3
C ₂ -C ₃ -X ₆	125.7	126.0	126.0	126.0	126.0	126.0	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6	119.6
C ₃ -C ₄ -H ₇	122.8	122.9	122.9	122.9	122.9	122.9	124.5	124.5	124.5	124.5	124.5	124.5
C ₄ -C ₅ -H ₈	128.3	128.2	128.2	128.2	128.2	128.2	127.9	127.9	127.9	127.9	127.9	127.9
C ₅ -C ₅ -H ₈	122.3	122.1	122.1	122.1	122.1	122.1	122.7	122.7	122.7	122.7	122.7	122.7
C ₃ -C ₄ -X ₇	123.8	124.0	124.0	124.0	124.0	124.0	126.4	126.4	126.4	126.4	126.4	126.4
C ₄ -C ₅ -H ₈	127.7	127.6	127.6	127.6	127.6	127.6	127.3	127.3	127.3	127.3	127.3	127.3
DIHEDRAL ANGLE / Degrees												
S ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0.6	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	-0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ -C ₄ -C ₅ -S ₁	-0.4	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ -C ₅ -S ₁ -C ₂	0.7	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ -S ₁ -C ₂ -C ₃	-0.7	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	-0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁ -C ₂ -C ₂ -S ₁	140.5	132.7	132.8	132.8	132.8	132.7	179.9	179.9	-179.8	180.0	-179.9	179.7
C ₃ -C ₂ -C ₂ -C ₃	143.3	135.5	135.5	135.6	135.6	135.5	179.9	179.9	-179.8	180.0	-179.9	179.7
S ₁ -C ₂ -C ₃ -C _{4'}	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C _{5'}	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ -C ₄ -C ₅ -S _{1'}	-0.6	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ -C ₅ -S ₁ -C _{2'}	0.8	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ -S ₁ -C ₂ -C _{3'}	-0.8	-0.6	-0.7	-0.7	-0.7	-0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
X ₆ -C ₃ -C ₄ -C ₅	-179.8	-179.5	-179.5	-179.5	-179.5	-179.5	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H ₇ -C ₄ -C ₅ -S ₁	-179.1	-179.0	-179.0	-179.0	-179.0	-179.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H ₈ -C ₅ -S ₁ -C ₂	120.2	109.2	107.8	107.7	107.5	107.4	180.0	179.9	-179.9	180.0	180.0	180.0
H ₆ -C ₃ -C ₄ -C _{5'}	87.9	104.5	103.7	103.8	103.8	103.8	180.0	180.0	179.8	180.0	-179.9	180.0
X ₇ -C ₄ -C ₅ -S _{1'}	-178.2	-179.3	-179.3	-179.3	-179.3	-179.3	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
H ₈ -C ₅ -S ₁ -C _{2'}	-179.7	-179.1	-179.0	-179.0	-179.0	-179.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C-X ₆ -C ₃ -C ₂	-178.6	-178.8	-178.9	-178.9	-178.9	-178.9	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C-X ₇ -C ₄ -C _{5'}	-179.0	-178.5	-179.6	-179.6	-179.6	-179.6	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0

* X is a O atom for 3,4'OABT; C atom for 3,4'ABT

Table 6S. Calculated optical bandgap energies (eV) for BT, 3,4'ABT and 3,4'OABT at TD-B3LYP/6-31G* level.

n	0	1	2	3	4	5
BT			4.12			
3,4'ABT	4.17	4.25	4.24	4.24	4.24	4.24
3,4'OABT	3.68	3.67	3.67	3.67	3.67	3.67

Figure 1S. $C_2-C_3-C_2-C_3$ Rotational barriers calculated at selected levels of theory mPW1PW91/6-31G*, M05-2X/6-31G*, PBE0/6-31G* and MP2/6-31G* levels corresponding to a rotation around $C_2-C_3-C_2-C_3$.

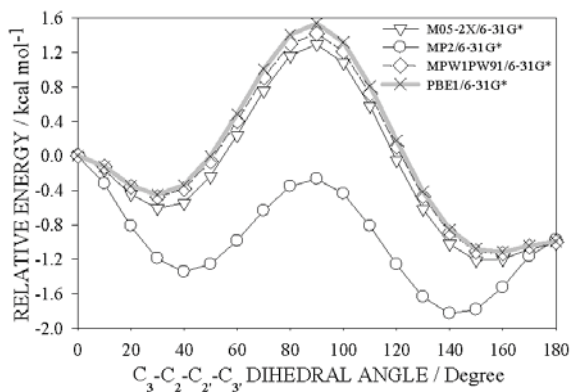
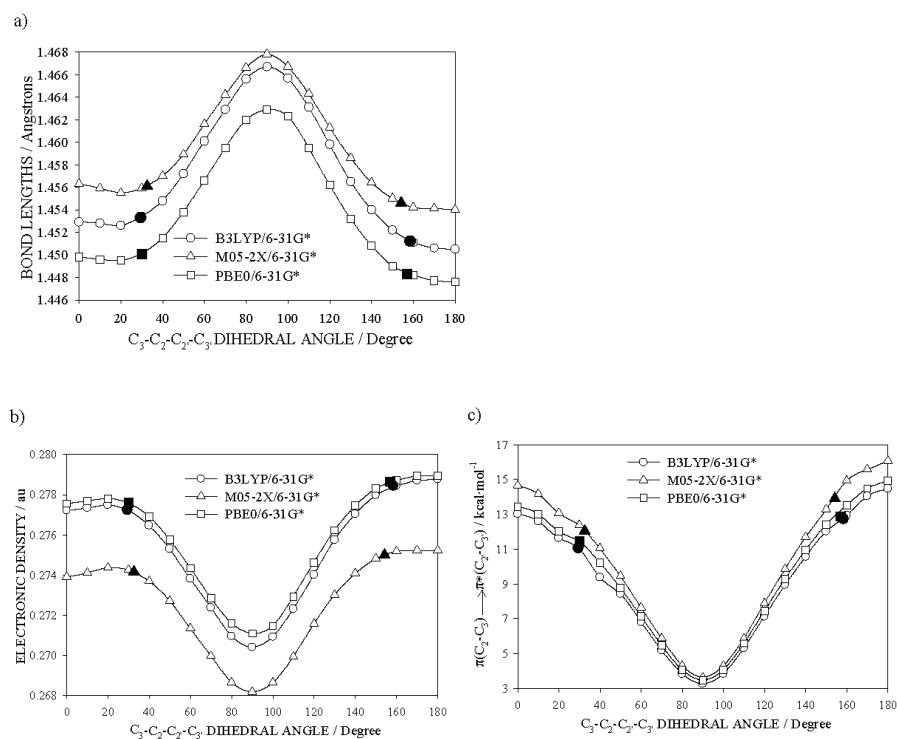


Figure 2S. Variation of (a) C_2-C_2 bond length, (b) electronic density of C_2-C_2 bond and (c) $\pi(C_2-C_3) \rightarrow \pi^*(C_2-C_3)$ charge transference as a function of the $C_2-C_3-C_2-C_3$ dihedral angle at PBE0/6-31G* and M05-2X/6-31G*.



Artículo II: “*Influence of the alkyl and alkoxy side chains on the Electronic Structure and Charge-Transport Properties of Polythiophene derivatives*”.

G. García, V. Timón, A. Hernández-Laguna, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.
Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, *13*, 10091.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 10091–10099

www.rsc.org/pccp

PAPER

Influence of the alkyl and alkoxy side chains on the electronic structure and charge-transport properties of polythiophene derivatives

Gregorio García,^a Vicente Timón,^b Alfonso Hernández-Laguna,^b Amparo Navarro^a and Manuel Fernández-Gómez^{*a}

Received 13th January 2011, Accepted 11th March 2011

DOI: 10.1039/c1cp20116f

Density Functional Theory has been used to study the structural, electronic and charge-transport properties of two regio-regular head-to-tail polythiophene derivatives, *i.e.* poly(3-hexyl-thiophene), P3HT, and poly(3-oxyhexyl-thiophene), P3OHT. The effect of substituents on the electronic structure was analyzed by means of bandwidth, bandgap, effective mass, total and partial densities of states and crystal orbital overlap populations. Electronic couplings were estimated from band diagrams as the splitting of the valence band. The neutral and cationic states of isolated oligomers were optimized using the supercell approximation. The hole-transfer rates and mobilities were evaluated according to Marcus's theory. Results provide a compelling illustration of the effect of side chains on the crystal packing, electronic structure and charge-transport properties. Thus, the hole mobility calculated for the alkyl derivative was $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (experimental mobility is $0.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), while the alkoxy derivative has a theoretical mobility of $0.49 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The obtained results hopefully could motivate experimentalists to try out P3OHT for an improved charge carrier mobility.

1. Introduction

Since the discovery in 1977 of the increase in electrical conductivity of polyacetylene upon doping with electron acceptors,¹ a large bunch of organic semiconductors has been developed by the use of conjugated polymer materials, opening a new prolific and dynamic area for research and possible applications. An improved understanding and a better control of charge-transport properties, combined with a fairly simple manipulation, a large-scale and a low-cost deposition from solution make conjugated polymers a very promising choice in applications such as light-emitting diodes (OLEDs), field-effect transistors (OFETs)^{2–6} and solar cells.⁷

Among the molecular materials displaying a semiconducting behaviour, poly- and oligothiophenes (PT and *n*T, respectively) have demonstrated to be suitable for several electronic and (opto)electronic applications, since they are a set of compounds that offer wide possibilities to change and fine-tune their properties by playing with substituents, molecular weight distribution, regio-regularity and/or doping. It is well known that pendant substituents with appropriate structural and electronic properties in the 3-position of the respective thiophene monomers (Fig. 1) allow a facile tuning of the

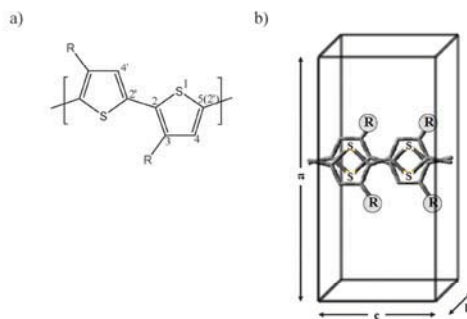


Fig. 1 Chemical (a) and crystal (b) structures of the title compounds. R stands for hexyl ($-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$) and oxyhexyl ($-(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)$) linear side chains for P3HT and P3OHT, respectively.

mechanical and optoelectronic properties of the polymer.⁸ Thus, polythiophenes containing pendant, electron-donating alkyl groups, which display high solubility along with good electrical and optical properties, exhibit a reduced band gap, as well as low redox potentials as compared to the parent system.^{8–10} Also, alkoxy-substituted polythiophenes would display an easier dopability (and consequently a higher stability of the conducting state) due to the electron-donating property of the alkoxy groups.^{11,12}

^a Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Paraje las Lagunillas, s/n. 23071, Jaén, Spain. E-mail: mfg@ujaen.es

^b Instituto Andaluz de Ciencias de la Tierra, CSIC, Universidad de Granada, Av. Fuentenueva s/n, 18002, Granada, Spain

The optical and structural properties of isolated molecules and/or very small aggregates of polythiophene derivatives have been investigated extensively during the last decades through quantum chemistry approaches (see e.g. ref. 12–36 and references therein). Previously, we have analyzed the effect of alkyl and alkoxy chains on bithiophene properties, such as planarity, π -delocalization, ionization potential and reorganization energy, using density functional theory (DFT) on isolated molecule models.²⁷ The oxygen atom improves electrical properties, such as lower ionization potential and reorganization energies, with respect to the bithiophene molecule and the corresponding alkyl derivatives. However, the most interesting properties of polythiophene derivatives depend on the conformation of the individual chains and their three-dimensional organization in the solid state, which contains ordered (crystalline) and disordered (amorphous) regions.²⁸ Carriers in the crystalline regions are delocalized and therefore highly mobile. The conformation of the individual chains determines the conjugation length (roughly the number of consecutive coplanar thiophene rings within the polymer backbone), while the three-dimensional set-up determines the interchain coupling of π -orbitals which is important for charge hopping. The relationship between chemical structure, solid state structure and physical properties cannot be determined from the isolated molecule approximation. Polythiophene derivatives are p-type materials,²⁹ thus in this work we characterize the effects of side alkyl and alkoxy chains on crystal packing, electronic structure and charge-transport properties related to the hopping mechanism, such as bandwidths, effective mass, charge transfer integral and reorganization energies. To achieve this we have selected two model compounds, i.e. regio-regular head-to-tail poly(3-hexyl-thiophene) (P3HT), and regio-regular head-to-tail poly(3-oxyhexyl-thiophene) (P3OHT), see Fig. 1.

2. Theoretical methodology

Several models have been proposed to account for different aspects of charge carrier transport. The standard band theory is usually suitable for highly ordered systems and thinks the charge as delocalized throughout the crystal. The hopping model otherwise thinks the charge as localized and hops between adjacent molecules by a thermally activated process.^{3,13,30–33} Accordingly, the total mobility (μ) can be expressed as the addition of two terms:

$$\mu = \mu_{\text{tun}} + \mu_{\text{hop}} \quad (1)$$

where the first term is due to electron tunnelling (coherent electron transfer), which dominates transport at low temperatures and the second term is related to hopping motion (incoherent electron transfer), being dominant at room temperatures. In the standard band theory model, the electron mobility can be simply obtained as:

$$\mu_{\text{tun}} = \frac{e\tau}{m_{\text{eff}}} \quad (2)$$

In eqn (2), e is the electron charge, τ is the mean relaxation time of the band states (related to the mean free path of the charges), and m_{eff} is the effective mass of the charge

carriers. In the case of wide bands, where the thermally populated levels remain close to the valence and conduction band edges, the mobility is governed by the electron effective masses that can be computed from the band structure and their band extremes.³⁴ Moreover, the effective mass can be considered as a direct measurement of hopping transport,³⁵ since high values of m_{eff} point to small contributions of μ_{tun} .

Since the band-like regime is generally observed only at low temperatures, the hopping mechanism has usually effect at relevant temperatures for practical technological applications.³⁷ Thus, it has been established that, in a conjugated polymer, the charge transport mainly occurs through the hopping mechanism.^{3,13,30–33} Within this mechanism in the low field limit, the drift mobility and the diffusion coefficient D are related by the Einstein relation

$$\mu_{\text{hop}} = \frac{eD}{k_{\text{B}}T} \quad (3)$$

where T is the temperature, k_{B} is the Boltzmann constant and for a one-dimensional system, D is given by $D = l^2 K_{\text{ET}}$, l being the spacing between molecules and K_{ET} the charge-transfer rate constant for hole or electron transport between adjacent molecules. K_{ET} can be studied within the framework of the semi-classical Marcus theory,^{3,13,29–33,38} where the charge carrier hopping process is generally described as a self-exchange electron-transfer (ET) reaction between neighbouring molecules. According to the Marcus theory, at high-temperature regimes K_{ET} becomes:^{3,13,29–33,38}

$$K_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} t_{12}^2 \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right] \quad (4)$$

where ΔG^0 is the variation of Gibbs free energy ($\Delta G^0 = 0$, for a self-exchange ET reaction), the reorganization energy (λ) and the charge transfer integral (t_{12}) are the two key magnitudes that need to be tuned in order to obtain efficient charge injection and high electron transfer rate.^{3,13,29–33,38}

3. Computational details

The structural and electronic calculations on both P3HT and P3OHT crystals and isolated chains were performed with the DFT method using the SIESTA code.³⁹ The calculations were performed within the Generalized-Gradient Approximation (GGA), and the Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) formulation for the exchange–correlation functional,⁴⁰ although some calculations with local density approximation (LDA) were also performed with the Ceperley–Alder exchange–correlation functional.⁴¹ In both cases, norm-conserving Troullier–Martins pseudopotentials and numerical double- ζ + polarization atomic orbital basis sets were the choice. In each structure, we relaxed all atomic positions and lattice parameters, using the conjugated gradient minimization (CG) method, with a force tolerance of 0.04 eV Å⁻¹. Band structures were calculated along the k -vector of the polymer chain and π - π stacking directions. Band structure diagrams, Density of States (DOS) and Crystal Orbital Overlap Populations (COOP) were plotted with respect to the Fermi level (E_{F}), for comparison purposes. Partial density of States (PDOS) of p-orbitals of oxygen, sulfur

and carbon backbone atoms were obtained with the program developed by A. Postnikov.⁴² Finally, the electronic coupling elements ($|t_{12}|$) between neighbouring molecules were calculated according to Koopmans' theorem^{3,13,30-33} from the band structure of two stacked, isolated infinite chains in the same conformation as that in the three-dimensional structure.

The geometries of the neutral and cationic states of individual oligomers with different lengths (from dimer to decamer) were optimized by means of supercell approximation (which allows the use of Bloch's theorem for systems which are intrinsically non-periodic)^{43,44} with SIESTA under the same conditions as previously used in geometry optimization. The Ionization Potentials (IP) and reorganization energies were calculated for oligomers and afterwards fitted to a Karsten-like equation^{45,46} to estimate their values for the ideal, infinite polymer.

4. Results and discussions

4.1. Crystal structure

To the best of our knowledge, there are reported crystal parameters only for P3HT.⁴⁷⁻⁵⁰ According to these works, the orthorhombic unit cell of the P3HT crystal is characterized by $a = (a,0,0)$, $b = (0,b,0)$, and $c = (0,0,c)$ vectors lying down the alkyl side chains, the π -stacking, and the backbone directions, respectively (Fig. 1b). Maillard and Rocherfort⁵¹ studied the relative stability of the possible configurations for P3HT with LDA approximation, and they demonstrated that the configuration shown in Fig. 1b is the most favourable due to an even distribution of alkyl side chains.

Since there are no structural parameters for P3OHT, we started from an orthorhombic unit cell similar to P3HT. Both orthorhombic unit cells were fully optimized within GGA and LDA approximations without any geometry restrictions. Although both approximations were tested, we focused our attention on the GGA approach, because LDA gave us a structural misalignment of thiophene units in the backbone direction. However, isolated chains of both compounds were optimized with LDA and GGA to obtain some information about the effects of different DFT approximations on geometrical parameters. Tables 1 and 2 collect the experimental and

Table 1 Unit cell and most representative parameters for P3HT and P3OHT crystals obtained with GGA functional

	P3HT			P3OHT	
	This work	Experimental			
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	This work
<i>a</i> /Å	17.519	16.80	16.63	16.00	20.793
<i>b</i> /Å	6.891	7.66	7.75	7.80	6.589
<i>c</i> /Å	7.819	7.70	7.77	7.80	7.803
α, β, γ /°	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
C_2-C_2' /Å	1.439				1.420
C_3-X^a /Å	1.507				1.364
$C_4-C_2'-C_2-C_3$ /°	178.9				179.4
C_2-C_3-X-C /°	102.3				179.4

^a Taken from ref. 44 and 45. ^b Taken from ref. 46. ^c Taken from ref. 47. ^d X = C (P3HT) or O (P3OHT).

Table 2 Unit vector *c* (Å) and the most representative parameters for isolated chains of P3HT and P3OHT

	P3HT		P3OHT	
	LDA	GGA	LDA	GGA
<i>c</i> /Å	7.743	7.826	7.708	7.813
C_2-C_2' /Å	1.423	1.440	1.412	1.429
C_3-X^a /Å	1.485	1.507	1.340	1.361
$C_4-C_2'-C_2-C_3$ /°	179.8	179.2	180.0	179.9
C_2-C_3-X-C /°	76.7	84.1	180.0	180.0

^a X = C (P3HT) or O (P3OHT).

calculated unit cell parameters and the unit vector *c* for isolated chains, respectively. Both tables also gather some molecular parameters related to the substituents' effect.²⁷ As it can be seen in Table 1, for P3HT the calculated values for *a* and *c* depart from the experimental values as low as 6% and 0.8%, respectively.⁴⁷⁻⁵⁰ However, the calculated value for *b* is about 10% lower than experimental values. Maillard and Rocherfort⁵¹ explained this discrepancy by the fact that DFT computations do not consider the substrate on which the polymer is deposited, and which can significantly influence the orientation of crystal domains. Besides, the π -stacking distance depends on the torsional angle τ around the $-C_3-X$ (X = O, C) bond. Thus, the largest π -stacking distance should be found for $\tau = 90^\circ$, which is the experimental value of alkylic chains in alkylypolythiophene derivatives.⁵² In this work, τ amounts to 102.3° , therefore the discrepancy along the *b* axis could be also due in part to the difference between experimental and theoretical values of this dihedral angle.

As to the variations of cell parameters between P3HT and P3OHT, *a* increases as much as 3.274 Å due to the presence of an oxygen atom which lies along vector *a* and thus it makes the side chain to lengthen. A shortening of 0.302 Å along the *b* edge is found, which can be due to the alkoxy chains which are coplanar with the backbone, allowing both polymer chains to approach each other. The effect of alkoxy chains on the *b* edge as compared to alkylic ones is even less significant since there are some discrepancies between experimental and theoretical values of the π -stacking distance.

As to the rest of the molecular parameters, the $C_4-C_2'-C_2-C_3$ dihedral angle is near to 180° , allowing the electronic delocalization between thiophene rings which can overcome the steric hindrance between sulfur and X (= C, O) atoms.^{21,26,27} C_2-C_2' distances lie in the ranges of typical C-C single (1.54 Å) and C=C double (1.33 Å) bonds,⁵³ which points to some electronic delocalization along the backbone. In P3OHT, this bond length is shorter pointing to a greater electronic delocalization. Since C_2-C_2' is parallel to the backbone of polymer chains, its shortening with respect to P3HT would explain the decrease noted for *c*. As to the C_3-X bond, it can be noted that in the case of P3HT this bond distance is similar to that reported for a typical C-C single bond, while for alkoxy chains it is shorter than that for a typical C-O single bond (1.43 Å) and larger than that for a C=O double bond (1.26 Å).⁵³ These facts suggest an important electronic contribution of the alkoxy group in the 3-position, which favours the electronic delocalization between thiophene rings.^{21,26} The electronic contribution of the alkoxy group

makes the C_2-C_3-X-C dihedral angle to take values of *ca.* 180° , while it is around 102° for P3HT.

Except for the C_2-C_3-X-C dihedral angle in P3HT, the results collected in Table 2 for GGA approximation and those appearing in Table 1 are very close to each other, which is an indication that π -stacking is only slightly influenced or not influenced at all by the geometrical parameters. However, dihedral angles between alkyl side chains and the backbone plane undergo a variation of 18.2° . This shift would be due to alkyl chains that move their position to favour π -interactions, and thus an increase of the C_2-C_3-X-C dihedral angle makes *b* to diminish. LDA approximation, as expected, rendered shorter bond lengths than GGA, while for isolated chains of P3HT and P3OHT the behaviours turn out to be similar, the dihedral angle of the hexyl chain being the major difference between both approximations.

4.2 Electronic structure

The calculated, electronic band structures of P3HT and P3OHT crystals as well as those for one isolated chain and two stacked isolated chains are plotted in Fig. 2. For the isolated chain, the repeat unit consists of two rings rotated at 180° (Fig. 1a). The upper valence band (VB_1) at the Γ point

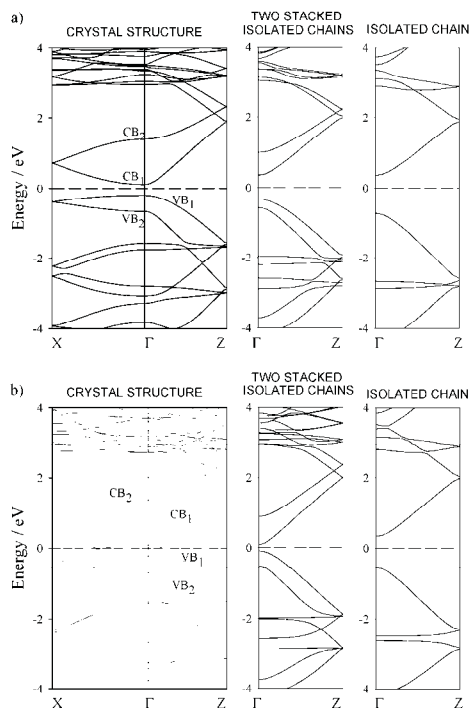


Fig. 2 Electronic band structures of crystal configuration, two stacked and one isolated chain of (a) P3HT. (b) P3OHT. Points of high symmetry in the first Brillouin zone are labelled as follows: $\Gamma - (0,0,0)$, $X - (0, 0.5, 0.0)$ and $Z - (0,0,0.5)$.

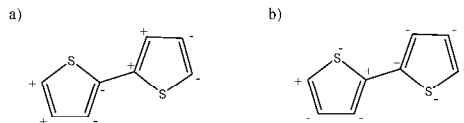


Fig. 3 π molecular orbital character of (a) HOMO and (b) LUMO levels of the repeat unit for isolated polythiophene chains.

shows π symmetry, with bonding/antibonding character within/between each double bond at each thiophene ring. Likewise, the inter-ring link is antibonding in character (see Fig. 3a). Thus, VB_1 at Γ shows antibonding character between two adjacent cells while it displays a bonding character at the Z point giving rise to a larger stability of the orbital at this point (Fig. 2a). The lowest conduction band, CB_1 , shows antibonding character within the double bonds and bonding character between both rings (Fig. 3b). Therefore, the inter-cell link shows bonding character at the Γ -point while at the Z -point is antibonding in character, decreasing its stability (Fig. 2a). The slope of CB_1 and VB_1 bands points to an important overlapping between π orbitals of the rings along the k -vector direction. For the oxyhexyl derivative, both CB_1 and VB_1 at Γ - and Z -points are more unstable than the hexyl derivative, pointing that the oxygen orbitals should be considered at this level with a small antibonding character.

For the two chain system, the valence and conduction bands consist of two sub-bands arising from the splitting of VB_1 and CB_1 bands of the single chain due to the π -stacking interaction between both chains. The most/less stable level corresponds to the antisymmetric/symmetric combination of the π orbitals of the rings "up" and "down" in the chains. This behaviour comes from the 180° rotation of the rings of both chains. The maximum/minimum of the upper/lower VB_1/CB_1 sub-band is located at the Γ -point for both systems. Both sub-bands behave in a similar fashion to the single band in the isolated chain polymer. The band structure of the oxyhexyl derivative is similar, but the VB_1/CB_1 band is somewhat more unstable/stable than the single chain system, due to the small antibonding character introduced by the oxygen atom. These band structures exhibit strong similitude with the band structure of the PT crystal although PT usually forms a herringbone structure.⁵⁴

In band diagrams of crystal structures, the significant points of the Brillouin zone are extended to the X -point. The two outer valence bands (VB_1 and VB_2) show a similar behaviour to the single and two chain systems. However, a small slope in the X direction is observed that is interpreted to be as a consequence of the small overlapping of the π -stacking. Taking into account the overlapping between the wavefunctions at the Γ -point, the most stable valence band (VB_2) shows bonding character within and between cells, while VB_1 shows antibonding character within and between cells. Both bands reach approximately the same energy at the X -point. This fact can be accounted for by the alternating bonding/antibonding character of both bands at the X -point: the orbitals of the most stable band are bonding/antibonding within/between the cells, whereas the less stable band is antibonding/bonding within/between the cells. These facts together with the small

Table 3 VB and CB bandwidths, bandgaps, and the effective masses

		VB bandwidth/eV		CB bandwidth/eV		Bandgaps ^b /eV	m_{eff}/m_e^a $\Gamma - Z$
		$\Gamma - X$	$\Gamma - Z$	$\Gamma - X$	$\Gamma - Z$		
Isolated chain	P3HT		1.86		1.52	1.08 (1.80)	1.60
	P3OHT		1.88		1.56	0.88 (1.47)	1.76
Two stacked, isolated chains	P3HT		1.59		1.69	0.68 (1.13)	2.05
	P3OHT		1.81		1.86	0.18 (0.30)	2.64
Crystal structure	P3HT	0.18	1.48	0.50	1.74	0.30 (0.50)	2.07
	P3OHT	0.26	1.52	0.52	1.84	0.00 (0.00)	2.86

^a Effective masses calculated along the valence band. ^b Values in parentheses are the calculated bandgaps divided by 0.60.

overlapping along the π -stacking direction, which produces non-slope bands, lead approximately to the same energy at the X -point for both bands. The outer band of the oxyhexyl crystal derivative shows some smooth maxima which are missing in the hexyl derivative.

Table 3 collects the VB and CB bandwidths, bandgaps and effective masses for VB. We note that VB and CB bandwidths are influenced in a dissimilar manner by π -stacking. Thus, VB/CB bandwidths decrease/increase 0.38 eV/0.22 eV and 0.36 eV/0.28 eV for P3HT and P3OHT, respectively. As it can be seen in Fig. 2, near the Z -point the energy of VB_2 is close to that for VB_1 . Larger bandwidths for the oxyhexyl derivative are obtained, which may be due to a lower separation between equivalent molecules per unit cell, and possibly to the larger antibonding contribution of the oxygen atom in the Γ - (or Z -) point. It is also related to the interaction strength between VB_1 and VB_2 (or CB_1 and CB_2), so high bandwidths point to stronger interactions and overlaps.

For the isolated chain, both CB's have a similar energy, although an additional stabilization due to π -stacking is observed for P3OHT at the twofold isolated chains system. These energy changes along with a biggest bandwidth for P3OHT give rise to a narrower bandgap as compared to that for P3HT. Note that the electron-donor effect of the alkoxy group brings on the electronic structure the same effect as the doping process, *i.e.* a diminution in the bandgap due to a stabilization of the VB and a destabilization of CB.⁵⁵

Calculated bandgaps from crystal structures are 0.78 (0.38) and 0.88 (0.18) eV lower as compared to those for isolated chains (two stacked, isolated chains) for P3HT and P3OHT, respectively. Since calculated bandgaps are typically underestimated within the DFT approximation^{35,51,56} they have to be considered as a lower limit. Table 3 also shows the bandgap values divided by 0.60, which is a common procedure to facilitate comparison between the theoretical value for the isolated chain in the GGA approximation and the experimental ones.^{35,58} To our knowledge, there are only experimental values for thin film P3HT, *i.e.* 1.9 eV⁵⁹ which is very close to that predicted for the isolated chain.

As stated before, a destabilization/stabilization of VB/CB was noted for the alkoxy derivative; this behaviour has been analyzed with the help of partial density of states (PDOS). Since there are two equivalent molecules per unit cell, the Density of States, Total (DOS) and Partial (PDOS), were only calculated for isolated chains of P3HT and P3OHT (Fig. 4). PDOS were obtained considering only the contribution of p-orbitals of the

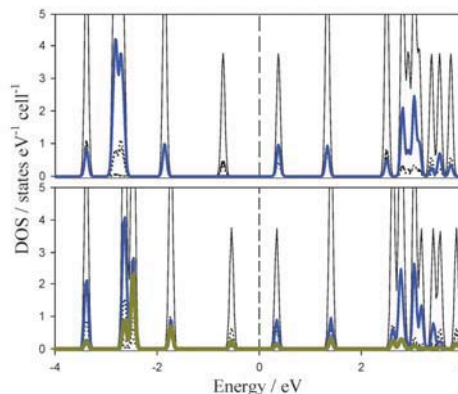


Fig. 4 Calculated Total (—) and Partial (p-orbital) Density of States of backbone carbon (···), sulfur (— —) and oxygen (— · —) atoms for isolated chains of P3HT (up) and P3OHT (down).

backbone. As it can be seen in Fig. 4, p-orbitals of backbone carbon atoms show a similar contribution to PDOS for both compounds. Moreover, the p-orbital of sulfur contributes to VB - 1, VB and CB. For the P3OHT chain, p-orbitals of oxygen take part in VB - 1, VB, CB and CB + 1 and sulfur atoms also intervene in VB's. These contributions of sulfur and oxygen atoms produce the upper VBs and lower CBs to approach each other diminishing the bandgap.

The Crystal Orbital Overlap Population (COOP) is a bonding indicator for the solids, and could be considered as the solid-state analogue to the molecular bond order.^{57,58} COOP has been calculated considering only the p-orbital of oxygen, sulfur and carbon backbone atoms and, as a result, the occupied bands are bonding in character like that within or between cells (Fig. 5). The P3OHT valence bands show lower bonding character than the corresponding bands of P3HT due to the antibonding contribution of the oxygen atom. The bands above the Fermi level show a diverse bonding or antibonding character, while both conduction bands show bonding character.

As stated before, the effective mass, m_{eff} , was suggested to be a suitable indicator for the mobilities of holes (electrons),⁸ and it is related to the curvature of the maximum (minimum) of VB (CB). Lan and Huang⁶⁰ showed that charge transport takes place along the intrachain (Γ to Z) instead of the interchain

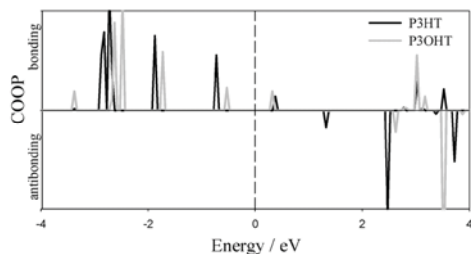


Fig. 5 Calculated COOP of P3HT and P3OHT.

direction (Γ to X) in P3HT. Thus, we only calculated m_{eff} along the Γ to Z direction as

$$\frac{1}{m_{\text{eff}}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2} \quad (5)$$

Since it is known that polythiophene derivatives are p-type materials,³⁵ effective masses were only calculated in the maximum of VB (see Table 3). The oxyhexyl substituted polythiophene shows larger effective mass than the alkyl substituted, which favours the hopping mobility in P3OHT.

4.3 Charge-transfer rate

According to eqn (4), the charge-transfer rate (K_{ET}) depends on two parameters: reorganization energy, λ , and charge transfer integral (or electronic coupling), t_{12} . The first measures the strength of the so-called local electron-phonon coupling.³ It is determined by fast changes in molecular geometry (the inner contribution) and by slow variations in polarization of the surrounding medium (the outer contribution) *i.e.* $\lambda = \lambda_{\text{outer}} + \lambda_{\text{inner}}$. In the case of a perfectly ordered system, $\lambda_{\text{outer}} \ll \lambda_{\text{inner}}$, and therefore, the outer contribution can be initially neglected.^{3,13,29–33,61} The inner contribution (also called the intramolecular reorganization energy, λ_i) needs to be minimized to obtain high charge-transfer rates. For self-exchange reactions, λ_i essentially corresponds to the sum of geometry relaxation energies upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and *vice versa*:

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (6)$$

λ_1 and λ_2 can be calculated directly from the adiabatic potential energy surface as:

$$\lambda_1 = E^0(G^+) - E^0(G^0) \quad (7)$$

$$\lambda_2 = E^+(G^0) - E^+(G^+) \quad (8)$$

where $E^0(G^0)$ and $E^+(G^+)$ are the ground-state energies of the neutral and polaronic states with optimal geometries, G^0 and G^+ , respectively; $E^0(G^+)$ and $E^+(G^0)$ are the energy of the neutral molecule at the optimal charged geometry, G^+ , and the energy of the polaronic state at the optimal geometry of the neutral molecule, G^0 , respectively.^{3,13,30–33} Once λ_2 is calculated, it is possible to calculate the vertical ionization potential (VIP) as:

$$\text{VIP} = \text{AIP} + \lambda_2 \quad (9)$$

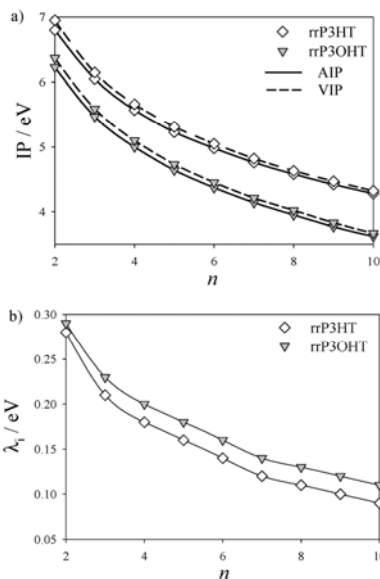


Fig. 6 Evolution of (a) AIP and VIP and (b) λ_i vs. n (n , the number of repeat units) fitted to an exponential decay function.

where AIP (adiabatic ionization potential) is defined as:

$$\text{AIP} = E^+(G^+) - E^0(G^0) \quad (10)$$

IP's and λ_i were calculated for isolated oligomers of different lengths. In Fig. 6, the evolution of both IP's and reorganization energies are plotted vs. n (number of thiophene rings). As it can be seen, reorganization energies and ionization potentials decrease as an exponential decay function of n . Since periodic boundary conditions cannot be applied to optimize charged polymer chains, IP's and λ_i for the infinite polymers were estimated from the values for n -mers by fitting to a Karsten-like equation.^{44,45} As can be seen in Table 4, intramolecular reorganization energies (λ_i) and ionization potentials (AIP and VIP) decrease as a function of n , possibly due to the small lengths (low n) of our molecular systems. In that case the polaron delocalizes over the entire molecule chain, causing large geometric reorganization. However, at longer lengths, the localized polaron forces geometries to change only over a portion of the chain, so the regions outside the polaron domain will not change the geometry at all, and hence this outer region of the polaron will not contribute to λ_i .¹³ The differences between λ_i for $n = 10$ and the infinite chain are ≤ 0.02 eV, which would indicate that λ_i , λ_1 and λ_2 become saturated from $n = 10$. λ_i values for P3HT oligomers are around 0.02 eV lower than those for alkoxy derivatives, this similarity suggests that the electronic energy surfaces have a similar dependence on the configurational coordinate.³² The differences between IP's of decamers and infinite chains amount to *ca.* 0.30 eV. Alkoxy chains at position-3 make the IP's to reduce in a somewhat greater extent than alkyl chains,

Table 4 Vertical, VIP, and adiabatic, AIP, ionization potentials and intramolecular hole reorganization energy (λ_i^+). Units are in eV

	AIP	VIP	λ_i	λ_1	λ_2
P3HT					
2	6.80	6.95	0.28	0.13	0.15
3	6.05	6.15	0.21	0.11	0.10
4	5.57	5.66	0.18	0.09	0.09
5	5.23	5.31	0.16	0.08	0.08
6	4.98	5.05	0.14	0.07	0.07
7	4.76	4.82	0.12	0.07	0.06
8	4.58	4.63	0.11	0.06	0.05
9	4.42	4.47	0.10	0.05	0.05
10	4.28	4.32	0.09	0.05	0.04
$n \rightarrow \infty$	4.02	4.06	0.08	0.04	0.04
P3OHT					
2	6.23	6.37	0.29	0.14	0.15
3	5.47	5.59	0.23	0.11	0.12
4	5.00	5.10	0.20	0.10	0.10
5	4.64	4.73	0.18	0.09	0.09
6	4.37	4.45	0.16	0.08	0.08
7	4.14	4.21	0.14	0.07	0.07
8	3.95	4.02	0.13	0.06	0.07
9	3.77	3.83	0.12	0.06	0.06
10	3.62	3.67	0.11	0.06	0.05
$n \rightarrow \infty$	3.29	3.33	0.09	0.05	0.04

due to the electron donating property of the alkoxy groups.^{11,12}

Theoretical values of IP's and λ_i are lower than those found in other previous works.^{27,62} These small values of λ_i will induce an increase on calculated mobilities.

However, low IP's may result both in unintentional doping by charge carriers in the neutral state giving rise to low ON/OFF ratios and also in a weak environmental stability. Thus, in order to get high ON/OFF ratios and good stability the simultaneous action of light, oxygen and moisture on the active material should be avoided.³⁶ Unintentional doping is also minimized upon reduction of layer thickness in OFET devices. Thus, it has been demonstrated for P3HT that decreasing the active layer thickness leads to a lower off-current.^{64,65} Besides, several works have dealt on the increase of IP and environmental stability by incorporation of functional groups with electron withdrawing effect (see ref. 33 and 63 and references therein).

As known, t_{12} is spatially dependent, since it describes the strength of the interactions (electron coupling) between adjacent molecules. The electron coupling between two neighboring molecules is defined by the matrix element $t_{ab} = \langle \psi_a | H | \psi_b \rangle$, where H is the electronic Hamiltonian of the system and ψ_a and ψ_b are the wavefunctions of two charge-localized states.¹ Nevertheless, it can be approximated from a cluster built of two stacked chains with the same conformation as that in the crystal structure. The HOMO and LUMO levels for each chain interact with each other and as a consequence, degeneracy splits giving rise to four levels, *i.e.* HOMO - 1, HOMO, LUMO and LUMO + 1. In this context, the absolute value of charge transfer integral for hole transfer is approximated as

$$|t_{12}| \approx \frac{E_{\text{HOMO}} - E_{\text{HOMO}-1}}{2} \quad (11)$$

where E_{HOMO} and $E_{\text{HOMO}-1}$ are the energies of the HOMO and HOMO - 1 levels, taken from the closed-shell

Table 5 Electron coupling, charge transfer-rate (K_{ET}) and mobility calculated for hole hopping motion

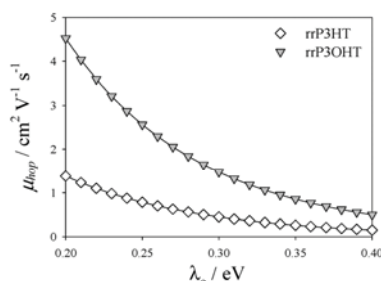
	$ t_{12} ^a/\text{eV}$	$K_{\text{ET}} \times 10^{-14}/\text{s}^{-1}$	$\mu_{\text{hop}}^b/\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
P3HT	0.12	3.93	18.16
P3OHT	0.21	10.29	52.16

^a Calculated from the band structure of two isolated chains at the Γ point. ^b Calculated with $\lambda_o = 0$ eV.

configuration of the neutral state of a cluster of two chains for which the site energies become identical.^{3,13,30-33,66} As we are interested in the value of t_{12} of an infinite polymer chain, we have calculated $|t_{12}|$ from the band structure of two stacked and isolated infinite chains at the Γ point by using eqn (11). These values are collected in Table 5. Electronic coupling, $|t_{12}|$, takes values of 0.12 and 0.21 eV for P3HT and P3OHT, respectively. The strongest electronic coupling for the alkoxy derivative could be due to the closeness between both chains, since the electronic coupling decreases with the distance.³³ P3HT shows $|t_{12}|$ close to the values obtained for other thiophene model compounds, such as sexithiophene, whose $|t_{12}|$ value for holes is around 0.13 eV, similar to the value found for P3HT.⁶⁷

Once the intramolecular reorganization energy and charge transfer integral were obtained, the charge-transfer rate and mobility were estimated for hole hopping motion, by using eqn (4) and (3), respectively. Table 5 collects K_{ET} and μ_{hop} estimated at 298 K with $\lambda_o = 0$ eV. Alkyl and alkoxy derivatives show charge transfer rates of $3.93 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ and $10.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, respectively. Despite the very similar reorganization energies, the higher charge transfer integral for the alkoxy substituted polythiophene produces a higher charge transfer rate and therefore larger hole mobilities than the alkyl derivative. With respect to hole mobilities, it has been experimentally shown that P3HT can reach a high charge mobility of $0.10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the crystalline state,⁶⁸⁻⁷⁰ while values for P3OHT are unknown. There is a large difference between the experimental and theoretical values of μ_{hop} for P3HT. This fact may be due in part to the outer reorganization energy that was initially despised.

In order to obtain more realistic values of μ_{hop} , we have analyzed the effect of the outer reorganization energy (λ_o). It is much less straightforward to estimate λ_o , since simple analytical expressions are only available for electron-transfer reactions in

**Fig. 7** Evolution of μ_{hop} with λ_o .

isotropic media. Although λ_o can initially be despised with respect to λ_i , it can be also considered as a tuning parameter varying in a realistic range from 0.2 to 0.4 eV.^{71,72} Fig. 7 shows the variation of μ_{hop} with λ_o . As expected, μ_{hop} decreases as λ_o increases, and thereby the smallest values for μ_{hop} are 0.15 cm² V⁻¹ s⁻¹ and 0.49 cm² V⁻¹ s⁻¹ for P3HT and P3OHT, respectively. Therefore, it turns out that λ_o needs to be considered in the estimation of μ_{hop} , in order to get theoretical values closer to the experimental ones.

5. Conclusions

The structural, electronic and charge transport properties of two crystalline polythiophene, hexyl and oxyhexyl, derivatives have been analysed from a theoretical, DFT perspective. Alkoxy chains produce a larger electronic delocalization along the polymer backbone, due in part to the electron-donor effect of the oxygen atom, and a shortening of edge *a* with respect to that of alkyl chains is induced. This is favoured by the alkoxy chains, and the thiophene rings backbone displays near co-planarity from which the alkyl chains depart significantly. The electronic structure has been analyzed by means of bandwidths, bandgaps, effective masses, Density of States and Crystal Orbital Overlap Populations. As an effect of π - π interactions, crystal structures produce a significant decrease in the bandgap of 0.78 eV and 0.88 eV for P3HT and P3OHT, respectively, as compared to isolated chains. Also, they influence differently on the VB and CB and provoke an increase in the effective mass, as well. All these properties are improved with the introduction of alkoxy chains. The oxyhexyl substituted polythiophene shows larger CB bandwidths, and the diminution of VB bandwidth in the crystal structure is lower, which demonstrates that bandwidths are in part influenced by π - π interactions and the π -stacking distance. This behaviour in the VB and CB bandwidths along with an increase of VB and a decrease of CB in the alkoxy derivative, both produce a diminution in the bandgap. Partial density of states shows that this effect in P3OHT is due to the contribution of p-orbitals of oxygen atoms as that obtained upon doping.

The electronic coupling was calculated from the splitting in the valence band at the *T* point for two stacked chains. The alkoxy derivative shows the largest electronic coupling, since the interactions between adjacent molecules are conditioned by their relative positions. Once calculated, the reorganization energies and ionization potentials (AIP and VIP) of different oligomers were plotted as a function of the number of the oligomer units (*n*), and fitted to a Karsten-like function in order to get an estimate for the limit polymer. After a comparison, P3OHT shows lower IP's due to the electron-donor effect of the oxygen atom and a somewhat larger reorganization energy and larger electronic coupling than P3HT which lead to a charge transfer constant $K_{\text{ET}} = 3.93 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ for P3HT as opposite to $10.29 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ for P3OHT.

A number of factors should be controlled in order to avoid the impact of low IP's on ON/OFF ratios and stability, i.e. the simultaneous action of light, oxygen and moisture on the active material. Also, ON/OFF ratios are kept high upon reduction of layer thickness in OFET devices. Finally, an increase of IP's and environmental stability may be achieved

upon functionalization of the active material with electron withdrawing groups.

Finally, we have analyzed the importance of the outer reorganization energy in order to predict meaningful values of the hole mobility. Thus, P3HT shows an experimental mobility around 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹, while the theoretical mobility turns out to be 0.15 cm² V⁻¹ s⁻¹ being that dispersion probably motivated to the different calculated vs. experimental π - π stacking distance.

In summary, alkoxy side chains improve the electronic and charge transport properties with respect to alkyl ones. Thus, obtained results could motivate experimentalists to try out P3OHT for an improved behaviour.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía (PAI-FQM 337 contract and FQM-P06-01864 project) for financial support. One of us (G.G.) thanks the Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén for a pre-doctoral grant.

Notes and references

- C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau and A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, 1977, **39**, 1098.
- T. A. Skotheim and J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey and J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 926.
- A. Dodabalapur, *Mater. Today*, 2006, **9**, 24.
- J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holmes, *Nature*, 1990, **347**, 539.
- J. K. Borzhardt, *Mater. Today*, 2004, **7**, 42.
- N. Sariciftci, L. Smilowitz, A. Heeger and F. Wudl, *Science*, 1992, **258**, 1474.
- E. G. Kim and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16880.
- G. Schopf and G. Kossmehl, *Adv. Polym. Sci.*, 1997, **129**, 166.
- M. C. Gallazzi, L. Castellani, G. Zerbi and P. Sozzani, *Synth. Met.*, 1991, **41**, 495.
- T. Chen and R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10087.
- R. D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman and D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 904.
- G. R. Hutchison, M. A. Ratner and T. J. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2339.
- A. C. Chang, R. L. Blankespoor and R. L. Miller, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1987, **236**, 239.
- M. Feldhues, G. Kaempf, L. Litterer, T. Mecklenburg and P. Wegener, *Synth. Met.*, 1989, **28**, 487.
- S. B. Darling, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 8891.
- S. Samdal, E. J. Samulsen and H. V. Volden, *Synth. Met.*, 1993, **59**, 259.
- S. M. Bouzzine, S. Bouzakraoui, M. Bouachrine and M. Hamidi, *THEOCHEM*, 2005, **726**, 271.
- E. Orti, P. M. Viruela, M. Sanchez-Marin and F. Tomas, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 4955.
- N. Elmac and E. J. Yurtserver, *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**, 11981.
- S. B. Darling and M. J. Sternber, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 6215.
- N. DiCésare, M. Bellele, M. Leclerc and G. Durocher, *THEOCHEM*, 1999, **467**, 259.
- G. Moro, G. Scalmani, U. Cosentino and D. Pitea, *Synth. Met.*, 2000, **108**, 165.
- E. Johansson and S. Larsson, *Synth. Met.*, 2004, **144**, 183.
- E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones and R. D. McCullough, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 3317.

- 26 N. Di Césare, M. Belletete, G. Durocher and M. Leclerc, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **275**, 533.
- 27 G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro and M. Fernández-Gómez, *Aust. J. Chem.*, 2010, **63**, 1297.
- 28 R. A. Street, J. E. Northrup and A. Salle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **71**, 165202.
- 29 Y. A. Berlin, G. R. Hutchison, P. Rempala, M. A. Ratner and J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**, 3970.
- 30 N. Karl, *Synth. Met.*, 2003, **133**, 249.
- 31 X. Yang, Q. Li and Z. Shuai, *Nanotechnology*, 2007, **18**, 424029.
- 32 J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu and J. Cornil, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4791.
- 33 J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. S. Filho and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2002, **99**, 5804.
- 34 R. S. Sánchez-Carrera, S. Atahan, J. Schrier and A. Aspar-Guzik, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 2334.
- 35 G. R. Hutchison, Y. J. Zao, B. Delley, A. J. Freeman, M. A. Ratner and T. J. Marks, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003, **68**, 035204.
- 36 I. F. Perepichka and D. F. Perepichka, *Synthesis, characterization and properties of regio-regular polythiophene-based materials, Handbook of Thiophene-Based Materials*, Wiley, Chichester, UK, 2009.
- 37 J. Kjelstrup-Hansen, J. E. Norton, D. A. S. Filho, J. L. Brédas and H. G. Rubahn, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 1228.
- 38 R. A. Marcus, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 599.
- 39 J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejon and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2002, **14**, 2745.
- 40 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865.
- 41 D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 1980, **45**, 566.
- 42 <http://www.home.uni-osnabrueck.de/apostnik/download.html>.
- 43 R. B. Capaz and M. J. Caldas, *THEOCHEM*, 1999, **464**, 31.
- 44 A. M. Rappe, J. D. Joannopoulos and P. A. Bash, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6466.
- 45 B. P. Karsten, L. Viani, J. Gierschner, J. Cornil and R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 10764.
- 46 A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, G. García, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, T. Peña-Ruiz and M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 064901.
- 47 T. J. Prosa, M. J. Winokur, J. Moulton, P. Smith and A. J. Heeger, *Macromolecules*, 1992, **25**, 4364.
- 48 T. J. Prosa, M. Winokur and R. D. McCullough, *Macromolecules*, 1996, **29**, 3654.
- 49 K. Tashiro, M. Kobayashi, T. Kawai and K. Yoshino, *Polymer*, 1997, **38**, 2867.
- 50 M. Brinkmann and P. Rannou, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 101.
- 51 A. Maillard and A. Rocherfort, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **79**, 115207.
- 52 P. Arosio, M. Moreno, A. Famulari, G. Raos, M. Catellani and S. V. Meille, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 78.
- 53 L. G. Wade, *Organic Chemistry*, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 2006.
- 54 G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, M. Caldas, P. Pusching and C. Ambroshi-Draxl, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 4118.
- 55 G. R. Hutchison, M. A. Ratner and T. J. Marks, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3126.
- 56 G. Brocks, P. J. Kelly and R. Car, *Synth. Met.*, 1993, **57**, 4243.
- 57 R. Hoffmann and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 2179.
- 58 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, 1397.
- 59 M. M. Wienk, M. G. R. Turbiez, M. P. Struijk, M. Fonrodona and R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 153511.
- 60 Y. K. Lan and C. I. Huang, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 14857.
- 61 P. McMahon and A. Troisi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, **1**, 941.
- 62 D. A. S. Filho, V. Coropceanu, D. Fichou, N. E. Grulov, T. G. Bill, J. Gierschner, J. Cornil and J. L. Brédas, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 2007, **365**, 1435.
- 63 Y. Wu, Y. Li, P. Liu, H. Pan and B. S. Ong, *ECS Trans.*, 2008, **11**, 35.
- 64 L. Reséndiz, M. Estrada, A. Cerdeira, B. Iniguez and M. J. Deen, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 1920.
- 65 J. Locklin and Z. Bao, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 336.
- 66 C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. S. Filho, J. L. Brédas, P. C. Ewbank and K. R. Mann, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 4436.
- 67 S. E. Koh, C. Risko, D. A. S. Filho, O. Kwon, A. Facchetti, J. L. Brédas, T. J. Marks and M. A. Ratner, *Adv. Funct. Mater.*, 2008, **18**, 332.
- 68 Z. Bao, A. Dodabalapur and A. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **69**, 4108.
- 69 H. Sirringhaus, N. Tessler and R. H. Friend, *Science*, 1998, **280**, 1741.
- 70 M. Raja, G. C. R. Lloyd, N. Sedghi, W. Eccleston, R. Di Lucrezia and S. J. Higgins, *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**, 1441.
- 71 A. V. Vooren, J. S. Kim and J. Cornil, *ChemPhysChem*, 2008, **9**, 989.
- 72 V. Lemaire, M. C. Steel, D. Beljonne, J. L. Brédas and J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 6077.

BLOQUE II: Poli(Ariletinil-tienoacenos)

Los dos primeros artículos de este bloque (G. García *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 314, 12325 y G. García *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 6922) están dedicados al estudio de las propiedades de transporte de carga de Poli(Feniletinil-tienoacenos) como precursores de materiales tipo *n*. En primer lugar se abordó el estudio para los correspondientes monómeros, lo cual nos ha permitido obtener información acerca de la influencia del número de anillos de tiofeno sobre aquellas propiedades relacionadas con el transporte de electrones. En segundo lugar, el estudio se amplió a los oligómeros, lo cual también nos ha permitido analizar dichas propiedades en función de la longitud de la cadena oligomérica.

El tercer artículo de este bloque (G. García *et al.*, enviado a publicar, *J. Phys. Chem. C*, ID: jp-2012-022369, **2012**) está dedicado al estudio de una serie de Poli(Ariletinil-tienoacenos) como precursores de materiales ambipolares. En este trabajo se ha empleado una doble metodología con cálculos en fase condensada (mediante el código SIESTA) y cálculos dentro de la aproximación de la molécula aislada (usando la suite Gaussian) para el estudio de las propiedades de transporte de carga.

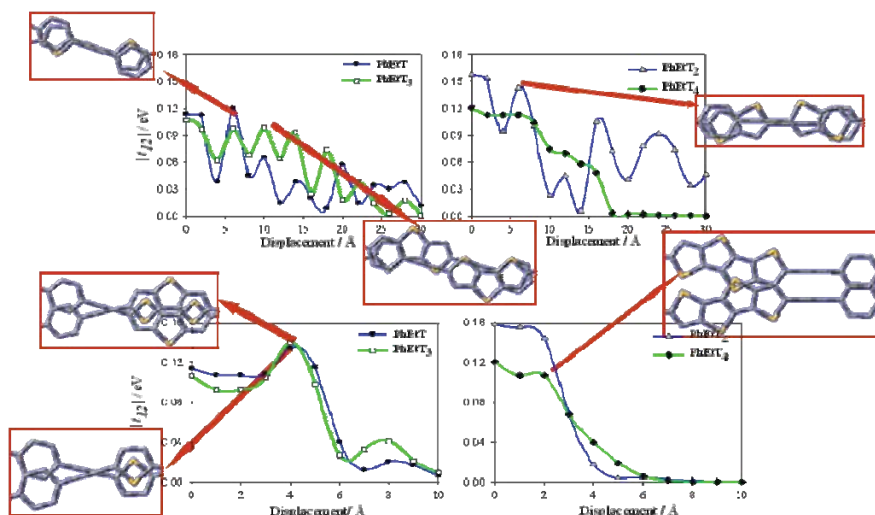


Figura 3.2: Evolución del acoplamiento electrónico como función del desplazamiento a lo largo de los ejes moleculares para los trímeros de Poli(Feniletinil-tienoacenos).

Artículo III: “*Theoretical Study of Bis(Phenylethynyl)thienoacenes as Precursors of Molecular Wires for Molecular Electronics*”.

G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, M. Moral, T. Peña-Ruiz, A. Navarro, M. P. Fernández-Lienres, M. Fernández-Gómez.

J. Phys. Chem. C, **2010**, 314, 12325.

Theoretical Study of Bis(phenylethynyl)thienoacenes as Precursors of Molecular Wires for Molecular Electronics

Gregorio García, José M. Granadino-Roldán, Andrés Garzón, Mónica Moral, Tomás Peña-Ruiz, Amparo Navarro, M. Paz Fernández-Liencre, and Manuel Fernández-Gómez*

Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de CC Experimentales, Universidad de Jaén, Paraje las Lagunillas, s/n 23071, Jaén, Spain

Received: March 15, 2010; Revised Manuscript Received: June 14, 2010

The geometries and electronic properties of a series of bis(phenylethynyl)thienoacenes as precursors of n-type materials with desirable (opto)electronic properties have been studied from a theoretical perspective: 2,5-bis-phenylethynyl-thiophene (PhEtT), 2,5-bis-phenylethynyl-thieno[3,2-*b*]thiophene (PhEtT₂), 2,6-bis-phenylethynyl-dithieno[3,2-*b*;2',3'-*d*]thiophene (PhEtT₃), and 2,6-bis-phenylethynyl-3,4,7,8-tetrathia-dicyclopenta[*a,e*]pentalene (PhEtT₄). This has allowed performance of a comparative study of the influence of the number of fused thiophene rings on the studied properties. The (opto)electronic properties and conducting capability were investigated through the HOMO → LUMO excitation energy, bond length alternation (BLA), LUMO energy, electron affinity, and intramolecular reorganization energy. Also, the influence of planarity on electrical conductivity has been analyzed by means of the natural bond orbital (NBO) approach together with the theory of atoms in molecules (AIM). From this study it follows that the increase in the number of fused thiophene rings does not significantly affect those properties related to aromaticity such as BLA, rotational barriers, or charge transference between the different aromatic rings, while that increase leads to an easier charge injection and brings on an enhancement of the n-type character.

1. Introduction

Since the discovery in 1977 of the increase in electrical conductivity of polyacetylene when doped with electron acceptors,¹ a large number of conjugated polymers have been synthesized and evaluated in a wide range of (opto)electronic applications such as light-emitting diodes (OLEDs), photovoltaic cells, and field-effect transistors (OFETs).^{2,3} The performance of these devices notably depends on the optical band gap which controls the nature of the electroluminescence signal in light-emitting diodes and the efficiency of light absorption in solar cells.⁴ So far, π -conjugated polymers have been used mostly as p-type materials while the widespread use of the so-called n-type materials has faced different obstacles. Difficulties concerning the molecular design of such an electron-poor material, scarce solubility, difficult processability, and instability in air have provoked their development to lag behind that of p-type materials.⁵

Among π -conjugated polymers, poly(aryleneethynylene)s (PAEs) have attracted strong attention because of their desirable chemical and electrical properties. PAEs show the general structure $-(\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}'-\text{C}\equiv\text{C})-$, where Ar and Ar' are electron-donating or electron-withdrawing units.^{6,7} Interest in these compounds mainly lies in their potential in a wide variety of applications^{8,9} wherein efficient charge transport, fast energy transfer, and good luminescence properties are required.⁹ The electron-withdrawing effect of the $-\text{C}\equiv\text{C}-$ group makes PAE polymers favorable for electron rather than hole injection.¹⁰ For an organic semiconductor to behave as an n-type organic semiconductor, it should display a set of features such as low-energy LUMO level and a sufficiently high electron affinity in

order to allow an easy and efficient electron injection into the empty LUMO. The higher the adiabatic electron affinity (AEA), the greater the stability against oxygen quenching, while in the case of a too large AEA the ambient stability of the molecule could be compromised.^{5,11} In typical, disordered π -conjugated materials with small bandwidths (<1 eV) at room temperature, the charge motion occurs by an electron transfer (ET) reaction between neighboring molecules. The rate constant for such an electron transfer process (k_{ET}) is well estimated within the framework of the semiclassical Marcus theory according to

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} t_{12}^2 \exp\left[-\frac{(\Delta G^\circ + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right] \quad (1)$$

where λ and t_{12} are, respectively, the reorganization energy (inner and outer) for the intramolecular electron transfer and the electronic coupling element between neighboring molecules and ΔG° is the variation of Gibbs free energy. For a self-exchange ET reaction, $\Delta G^\circ = 0$, and as the outer reorganization energy is on the order of 0.1 eV, it follows that λ , t_{12} , and the electron affinity (EA) are the magnitudes to be controlled during the design of new PAEs when seeking for an efficient charge injection and high electron transfer rate.^{3,12–14} Moreover, the study of anionic states of n-type organic semiconductors is essential to understanding the electronic and structural changes that occur during the charge injection process as well as to knowing to what extent these changes affect the studied properties.

In order to design new PAEs or, in general, new π -conjugated polymers, with improved electronic properties, a complete understanding of the relationship between the electronic features

* To whom correspondence should be addressed. Phone: +34 953 21 21 48. E-mail: mfg@ujaen.es.

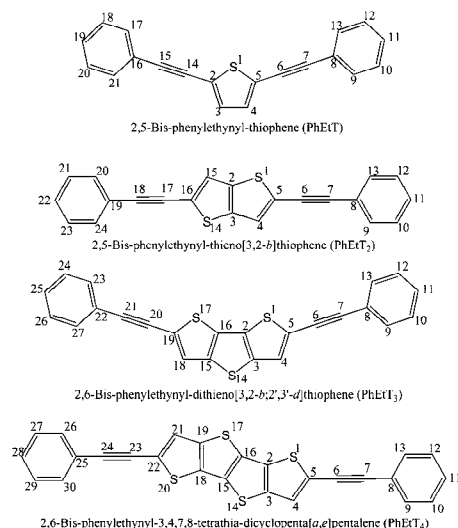


Figure 1. PhEtT_n ($n = 1-4$) formulas showing atom numbering.

and the electronic structure of their monomer units is of paramount importance. In previous works we have studied the effect of the ethynyl group ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) on the structure, electronic properties, and conducting properties of a set of PAEs for which the electron-withdrawing unit is triazole (PhEtTr), thiadiazole (PhEtTh), and oxadiazole (PhEtOx).^{15,16} Such effects can be ascribed both to the axial symmetry of the triple bond, capable of maintaining some conjugation between adjacent aryl groups at different relative orientations of their aromatic planes,^{8,16,17} and to the electron-withdrawing effect exhibited by the ethynyl group.¹⁰

In this work, we have focused our interest on systems made of phenylethynyl ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$) moieties linked to thienoacene aromatic heterocycles with up to four fused thiophene rings, PhEtT_n, $n = 1-4$, as precursors of novel PAEs such as 2,5-bis-phenylethynyl-thiophene (PhEtT₁), 2,5-bis-phenylethynyl-thieno[3,2-*b*]thiophene (PhEtT₂), 2,6-bis-phenylethynyl-dithieno[3,2-*b*:2',3'-*d*]thiophene (PhEtT₃), and 2,6-bis-phenylethynyl-3,4,7,8-tetrahydro-dicyclopenta[*a,e*]pentalene (PhEtT₄) (see Figure 1). These central units have been chosen since nonclassical thiophenes have been regarded as promising candidates for the design of intrinsically conductive polymers, due to their unusual electronic structures.¹⁸ The advantages of those molecules in this field are attributed to their unique structural features: all sulfur atoms are positioned at the molecular periphery, facilitating multiple short $\text{S}\cdots\text{S}$ contacts and increasing the effective dimensionality of the electronic structure so that they may possess enhanced transport properties. The well-recognized efficiency of thiophenes as property modulators is associated with the low resonance energy in comparison to benzene as well as the ability of sulfur d-orbitals to mix well with aromatic π -orbitals,^{19,20} such that electron transfer through the π -center along the molecular backbone is facilitated. The excellent linear correlation between their longest wavelength and the number of thiophene rings shows the effective role of the fused rings.²¹

PhEtT has recently been synthesized by Siddle et al. by means of a Sonogashira cross-coupling of para-substituted ethynylbenzenes with 2,5 diiodothiophene. Its structural X-ray data and

UV-vis absorption spectrum are known.²² To our knowledge, Sonogashira cross-coupling has not been tested for the remaining central units proposed in this work. Our aim is the theoretical analysis of the structure, electronic properties, and conducting properties of these PAE precursors as a function of the number of fused thiophene rings (see Figure 1) as well as the study of the changes on the molecular geometry due to charge injection. On the basis of the results, we could foresee new structure-property relationships that can guide further development of new PAEs.

2. Computational Details

The Gaussian 03 (revision E.01)²³ suite of programs has been employed for all theoretical calculations. The geometry optimization of PhEtT was dealt at B3LYP,²⁴⁻²⁶ M05-2X,²⁷ and PBE0²⁸ levels as well as second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2)²⁹ in combination with 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G**, and 6-31+G** basis sets.³⁰ Optimized structures were compared to the experimental X-ray structure²² in order to assess the influence of the level of theory. The remaining systems were optimized at B3LYP, M05-2X, and PBE0 levels with 6-31G* and 6-31+G* basis sets. The torsional barrier around the $\tau(\text{S}_1-\text{C}_5\cdots\text{C}_8-\text{C}_{13})$ dihedral angle (see Figure 1) has been investigated with B3LYP/6-31G* in a partially restricted manner, that is, not allowing further relaxation for any other dihedral angle. Internal charge transfer between the central unit and both the phenyl and the ethynyl moieties as well as the electron density topology has been investigated by means of the natural bond orbital (NBO)³¹ approach and the theory of atoms in molecules (AIM),³² respectively. NBO and AIM calculations were carried out using the NBO 5.0 code³¹ and the AIM2000 package,³³ respectively. Optical band gaps were calculated as highest occupied molecular orbital (HOMO) \rightarrow lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) excitation energies by application of time-dependent density functional theory, TD-DFT, with different hybrid functionals, i.e., TD-B3LYP, TD-PBE0, and TD-M05-2X, on the geometries optimized at the same level of theory. Basis sets containing diffuse functions were employed in order to get a higher accuracy in the calculation of the energy-related properties such as electronic excitation energies, ionization potentials, electron affinities, and intramolecular reorganization energies.³⁴ These calculations were performed on the geometry of the neutral and ionic species optimized at the same level of theory.

3. Results and Discussion

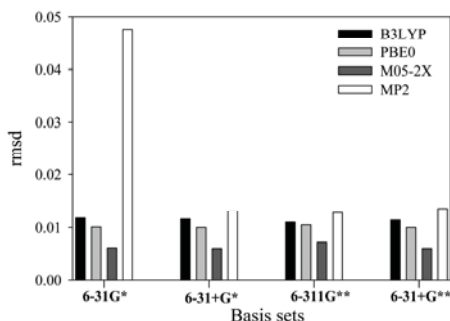
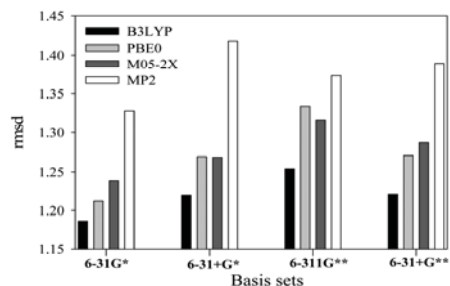
3.1. Molecular Geometry. To our knowledge, experimental geometric parameters are known only for PhEtT.²² PhEtT geometry was optimized combining B3LYP, PBE0, M05-2X, and MP2 methods with 6-31G*, 6-31+G*, 6-31+G**, and 6-311G** basis sets (the full set of optimized molecular parameters of PhEtT appears as Supporting Information, Table 1S). The root-mean-square deviations (rmsd's) of bond lengths and bond angles between X-ray and optimized structures as a function of the method/basis set for the PhEtT molecule appear in Tables 1 and 2 and Figures 2 and 3. Thus, DFT methods yield the lowest rmsd's both for bond lengths and angles (~ 0.009 Å and $\sim 1.25^\circ$, on average, respectively) in comparison to the MP2 method (~ 0.02 Å and $\sim 1.38^\circ$), regardless of the basis set. As to the bond lengths, the DFT method/basis set that best performs turns out to be M05-2X/6-31+G** (average rmsd ~ 0.006 Å/ ~ 0.009 Å). MP2 provides rmsd values slightly larger than DFT ones, especially with the 6-31G* basis set, for which the rmsd is ~ 0.03 Å larger than the rest. As concerns

TABLE 1: rms Deviations (Å) for Bond Lengths of Optimized PhEtT with Regard to Experimental X-Ray Structure^a

	B3LYP	PBE0	M05-2X	MP2
6-31G*	0.0118	0.0101	0.0063	0.0476
6-31+G*	0.0116	0.0100	0.0062	0.0131
6-311G**	0.0110	0.0105	0.0073	0.0128
6-31+G**	0.0114	0.0100	0.0062	0.0137

^a From ref 22.**TABLE 2:** rms Deviations (deg) for Angles of Optimized PhEtT structure with Regard to Experimental X-Ray Structure^a

	B3LYP	PBE0	M05-2X	MP2
6-31G*	1.1865	1.2117	1.2388	1.3285
6-31+G*	1.2192	1.2693	1.2685	1.4183
6-311G**	1.2539	1.3344	1.3166	1.3733
6-31+G**	1.2204	1.2708	1.2871	1.3892

^a From ref 22.**Figure 2.** rms deviation (Å) for bond lengths of optimized PhEtT structure with regard to X-ray structure.**Figure 3.** rms deviation (deg) for angles of optimized PhEtT structure with regard to X-ray structure.

bond angles, the best DFT level of theory/basis set seems to be B3LYP/6-31G*, for which the average rmsd's are $\sim 1.22^\circ/\sim 1.21^\circ$, values which are slightly smaller than those from MP2 and which were obtained with a much lower computational effort.

Bearing in mind the experimental error as well as the fact that the crystal geometry can be very influenced by interactions with neighboring molecules, those differences in rmsd, however, appear as not very conclusive as regards the method of choice. In our previous works on 2,5-bis(phenylethynyl)-1,3,4-thiadi-

azole¹⁵ and bithiophene derivatives,³⁵ we concluded that DFT methods combined with Pople's basis sets were the best compromise to reproduce experimental bond lengths with a reasonable computational cost.

As mentioned before, basis sets containing diffuse functions must be used in order to increase the accuracy of calculations of energy-related properties.³⁴ To that goal, we selected 6-31+G* since it was the basis set which yielded rmsd's close to those attained with 6-31G*.

In the case of PhEtT_n ($n = 2-4$) the geometry optimization was performed with B3LYP, PBE0, and M05-2X methods combined with both 6-31G* and 6-31+G* basis sets. Table 3 shows the values for the most significant geometric parameters optimized with the 6-31+G* basis set (the same with the 6-31G* basis set appears as Supporting Information, Table 2S). Whatever the level of theory, PhEtT_n ($n = 1-4$) are predicted to be planar. In general, longer single C-C bonds and shorter double C=C and triple C≡C bonds are obtained with M05-2X in comparison to those obtained with B3LYP and PBE0, probably due to its higher HF exchange percentage.²⁷ The geometry parameters that show greater sensitivity upon the number of fused thiophene rings turn out to be the angles of the central unit. Thus, differences up to $1.5^\circ/\sim 0.9^\circ$ for $S_{(T)}-C_{(T)}-C_{(T)}$ ($C_{(T)}=C_{(T)}-C_{(T)}/C_{(T)}-S_{(T)}-C_{(T)}$ ($S_{(T)}-C-C_{(=C)}$) angles are obtained when going from PhEtT to PhEtT₂. However, when a third ring is added to the central unit, these angles scarcely vary.

For the whole series, the calculated $C_{(=C)}-C_{(Ph)}$ and $C_{(T)}-C_{(=C)}$ distances lie in the ranges 1.420–1.430 and 1.402–1.414 Å, respectively, which are shorter than a typical C-C single bond (1.54 Å) and longer than a typical C=C double bond (1.33 Å),³⁶ which indicates some double bond character due to extended π -delocalization. The calculated C≡C distances, within the range 1.212–1.220 Å, indicate that the electronic delocalization also entails some loss of triple bond character (typical C≡C triple bond length is 1.20 Å).³⁶ An interesting geometric parameter related to $C_{(=C)}-C_{(Ph)}$, $C_{(T)}-C_{(=C)}$, and C≡C bond lengths is the bond length alternation (BLA), which has been successfully related to the band gap and aromaticity. According to the definition by Fu et al.,¹⁸ for nonclassical conjugated polymers, BLA was calculated by subtracting the central C≡C triple bond length from the averaged length of the two central C-C single bonds:

$$BLA = \frac{d(C_{(Ph)}-C_{(=C)}) + d(C_{(T)}-C_{(=C)})}{2} - d(C\equiv C) \quad (2)$$

Table 4 and Table 3S in the Supporting Information show the corresponding BLAs for each system. As can be seen, BLAs calculated with M05-2X are typically higher, which can be directly related to the aromaticity and ascribed to the high HF exchange percentage of the M05-2X method.²⁶ It is noteworthy that all systems show very similar BLAs, indicating that the increase in the number of fused thiophene rings scarcely affects the aromaticity.

3.2. Torsional Barriers: Influence of Planarity on Electrical Properties. A very interesting feature of these organic compounds is their capability of maintaining to some extent the conjugation between adjacent aryl groups at different relative orientations of their aromatic planes, which can be considered crucial to achieving high electrical conductivity.³⁷ This capability has been monitored by analyzing the partially restricted torsional profiles (see above) around the τ ($S_1-C_5 \cdots C_8-C_{13}$) dihedral angle (see Figure 1). Figure 4 shows a representative part of

TABLE 3: Main Geometric Parameters of PhEt_n (*n* = 1–4) Calculated with B3LYP, PBE0, and M052X Methods with the 6-31+G* Basis Set

	PhEtT			PhEtT ₂			PhEtT ₃			PhEtT ₄		
	B3LYP	PBE0	M05-2X	B3LYP	PBE0	M05-2X	B3LYP	PBE0	M05-2X	B3LYP	PBE0	M05-2X
Bond Lengths/Å												
C _(T1) –S ^a	1.757	1.739	1.735	1.777	1.758	1.755	1.778	1.759	1.755	1.779	1.759	1.755
C _(T1) –C _{(T1)'}	1.388	1.384	1.379	1.386	1.382	1.375	1.386	1.382	1.376	1.384	1.382	1.376
C _(T1) –C _{(T1)''}	1.412	1.407	1.414	1.415	1.411	1.418	1.414	1.410	1.417	1.413	1.410	1.417
C _(T1) –C _(=C)	1.405	1.403	1.414	1.404	1.403	1.413	1.404	1.402	1.413	1.402	1.402	1.413
C=C	1.220	1.218	1.214	1.220	1.219	1.214	1.220	1.219	1.214	1.219	1.219	1.214
C _(=C) –C _(Ph)	1.424	1.420	1.430	1.423	1.421	1.430	1.423	1.420	1.430	1.422	1.421	1.430
Bond Angles/deg												
C _(T1) –S _(T1) –C _{(T1)''}	91.8	92.0	91.7	90.9	91.1	90.8	90.9	91.1	90.8	90.9	91.1	90.8
S _(T1) –C _(T1) –C _{(T1)''}	110.6	110.7	111.2	111.9	112.2	112.7	111.7	112.0	112.5	111.7	112.0	112.5
C _(T1) –C _(T1) –C _{(T1)''}	113.4	113.3	113.0	111.9	111.5	111.2	112.0	111.7	111.4	112.0	111.6	111.4
S _(T1) –C–C _(=C)	121.0	121.0	120.8	120.2	120.1	119.9	120.1	120.0	119.8	120.0	120.1	119.8
Dihedral Angles/deg												
C _(T1) –C≡C–C _(Ph)	180.0	180.0	–180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
S ₁ –C ₅ –C ₈ –C ₁₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

^a For PhEtT₃ and PhEtT₄ these parameters are referred to the side thiophene ring.

TABLE 4: Bond Length Alternation (Å) Calculated for Each System at B3LYP/6-31+G*, PBE0/6-31+G*, and M05-2X/6-31+G* Levels

	PhEtT	PhEtT ₂	PhEtT ₃	PhEtT ₄
B3LYP/6-31+G*	0.195	0.194	0.194	0.193
PBE0/6-31+G*	0.194	0.193	0.192	0.193
M05-2X/6-31+G*	0.208	0.208	0.208	0.208

the torsional barriers of the studied systems calculated at the B3LYP/6-31G* level and at MP2/6-31G* for PhEtT. As expected, the planar conformation is the most stable in all cases. The stabilization of the planar form is explained on the basis of an extended conjugation between rings through the same π -component of the C=C group. DFT torsional barriers amount to ca. 1.0 kcal mol⁻¹, and slightly decrease as the number of fused thiophene rings increases. The MP2 torsional barrier, however, turns out to be somewhat lower, ~0.7 kcal mol⁻¹, as expected from the well-known overstated DFT π -conjugation.³⁸ These low torsional barriers have already been reported in the literature for similar compounds, i.e. (... phenyl–C≡C–aryl–C≡C–phenyl–...),³⁷ Whatever the selected case, the value of the rotational barrier becomes greater than the thermal energy at room temperature (RT), ~0.6 kcal mol⁻¹. Therefore, DFT

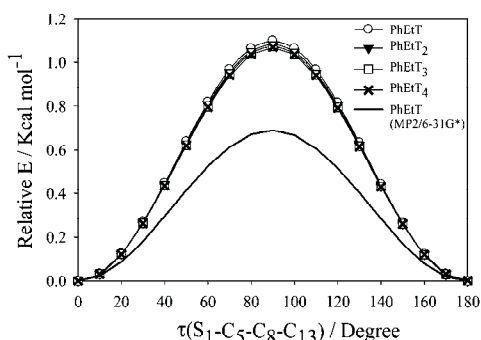


Figure 4. Torsional barriers calculated at B3LYP/6-31G* for PhEt_n (*n* = 1–4) and MP2/6-31G* for PhEtT corresponding to the rotation of one phenyl group.

rotamers with ca. 50° ≤ τ ≤ 130° will not be allowed in the conformational equilibrium at such a temperature.

NBO and AIM studies were carried out on the B3LYP/6-31G* torsional profile of PhEtT_n (*n* = 1–4) in order to analyze the influence of planarity on the electrical properties.^{15,18} The stabilization due to π charge transfer between rings, both heterocyclic and phenyl, and the ethynyl group has been monitored through the delocalization energy corresponding to $\pi(C_8-C_5) \rightarrow \pi^*(C_6-C_7)$ and $\pi(C_6-C_7) \rightarrow \pi^*(C_1-C_3)$ charge transfers (see Table 5). They show a maximum in E_{deloc} at $\tau = 0^\circ$ for all systems and a steady diminution as the dihedral angle increases up to 90°. The virtually absent net dependence of $\pi \rightarrow \pi^*$ charge transfers between the phenyl/central units and the –C≡C– motif as the inter-ring torsional angle varies is thus easily explained within the framework of the NBO theory. However, nothing can be inferred within this scheme for the evolution of the electron transfer between phenyl and thienoacene rings as the phenyl group rotates. In this case it would be necessary to appeal to the molecular orbital (MO) approach.

The electron density (ρ) of C_(=C)–C_(Ph), C_(T1)–C_(=C), and C=C bonds has also been calculated in order to check the relative variation of charge accumulation.³⁹ The first two exhibit their maximum values at $\tau = 0^\circ$, diminishing in a sustained pattern as τ increases to 90°, while the latter shows an opposite behavior, getting its maximum triple bond character at $\tau = 90^\circ$ (see Table 5). Since the BLA is related to aromaticity, the variation of BLA as a function of the $\tau(S_1-C_5 \cdots C_8-C_{13})$ dihedral angle has also been calculated. As can be seen in Table 5, BLA increases from $\tau = 0^\circ$ to 90°, as expected. Although the variations of the charge transfer, electron density, and BLA as a function of the $S_1-C_5 \cdots C_8-C_{13}$ dihedral angle are small, it is possible to conclude that the three bonds show a higher double bond character for totally planar structures, which in turn facilitates the π -delocalization and π charge transfer along the system. As to the central unit, a slight increase of π -delocalization is appreciated when the number of fused rings increases. These variations seem to converge for a number of fused rings greater than two.

3.3. HOMO → LUMO Excitation Energies and Optical Band Gap. HOMO → LUMO excitation energies have been calculated within the isolated molecule approximation for PhEtT_n (*n* = 1–4) at TD-B3LYP, TD-PBE0, and TD-M05-2X levels together with the 6-31+G* basis set. Note that the TD-

Bis(phenylethynyl)thienoacenes for Optoelectronics

TABLE 5: Stabilization Energies for $\pi(C_8-C_9) \rightarrow \pi^*(C_6-C_7)$ and $\pi(C_6-C_7) \rightarrow \pi^*(C_4-C_5)$ Charge Transfers (kcal mol⁻¹), Electron Density (au) of $C_{(inC)}$ - $C_{(Ph)}$, $C \equiv C$, and $C_{(T)}-C_{(inC)}$, and BLA (Å) as a Function of $S_1-C_5 \cdots C_8-C_{13}$ Dihedral Angle

	dihedral angles/deg			
	0	30	60	90
PhEtT				
$E_{deto}/\text{kcal mol}^{-1}$				
$\pi(C_8-C_9) \rightarrow \pi^*(C_6-C_7)$	5.23	4.78	4.78	5.12
$\pi(C_6-C_7) \rightarrow \pi^*(C_4-C_5)$	16.81	16.29	16.29	16.21
electron density/au				
$C_{(inC)}-C_{(Ph)}$	0.2892	0.2885	0.2870	0.2862
$C \equiv C$	0.3945	0.3946	0.3947	0.3947
$C_{(T)}-C_{(inC)}$	0.2974	0.2968	0.2956	0.2949
BLA/Å	0.194	0.196	0.199	0.200
PhEtT ₂				
$E_{deto}/\text{kcal mol}^{-1}$				
$\pi(C_8-C_9) \rightarrow \pi^*(C_6-C_7)$	5.26	5.15	4.81	5.13
$\pi(C_6-C_7) \rightarrow \pi^*(C_4-C_5)$	18.00	17.60	17.41	17.01
electron density/au				
$C_{(inC)}-C_{(Ph)}$	0.2893	0.2886	0.2871	0.2863
$C \equiv C$	0.3944	0.3945	0.3946	0.3946
$C_{(T)}-C_{(inC)}$	0.2983	0.2977	0.2965	0.2958
BLA/Å	0.193	0.194	0.198	0.200
PhEtT ₃				
$E_{deto}/\text{kcal mol}^{-1}$				
$\pi(C_8-C_9) \rightarrow \pi^*(C_6-C_7)$	5.27	5.17	4.92	5.13
$\pi(C_6-C_7) \rightarrow \pi^*(C_4-C_5)$	18.02	17.64	17.46	17.01
electron density/au				
$C_{(inC)}-C_{(Ph)}$	0.2894	0.2886	0.2871	0.2863
$C \equiv C$	0.3944	0.3944	0.3945	0.3945
$C_{(T)}-C_{(inC)}$	0.2984	0.2978	0.2966	0.2959
BLA/Å	0.193	0.194	0.198	0.199
PhEtT ₄				
$E_{deto}/\text{kcal mol}^{-1}$				
$\pi(C_8-C_9) \rightarrow \pi^*(C_6-C_7)$	5.28	5.16	4.92	5.13
$\pi(C_6-C_7) \rightarrow \pi^*(C_4-C_5)$	18.03	17.64	17.46	17.02
electron density/au				
$C_{(inC)}-C_{(Ph)}$	0.2894	0.2886	0.2871	0.2863
$C \equiv C$	0.3943	0.3944	0.3945	0.3945
$C_{(T)}-C_{(inC)}$	0.2984	0.2978	0.2966	0.2960
BLA/Å	0.193	0.194	0.198	0.199

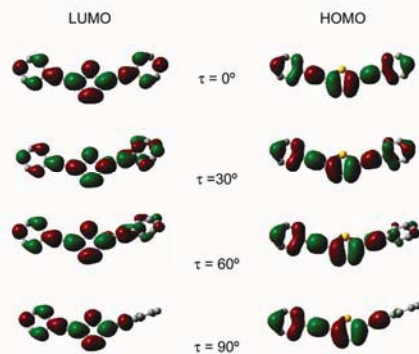
DFT approach only involves properties of the ground state, i.e., the Kohn–Sham orbitals and their corresponding orbital energies obtained in a ground state calculation. Hence, HOMO \rightarrow LUMO excitation energies are expressed in terms of ground state properties.^{40,41} Table 6 summarizes the results for the excitation energy, oscillator strengths, and main components of the HOMO \rightarrow LUMO electronic transition of each system along with the experimental λ_{max} value reported for PhEtT in CHCl₃ solution²² (results at TD-B3LYP/6-31G*, TD-PBE0/6-31G*, and TD-M05-2X/6-31G* levels appear as Supporting Information, Table 4S). As a result, HOMO \rightarrow LUMO excitation energies calculated for PhEtT with TD-B3LYP and TD-PBE0 are 0.43 and 0.30 eV lower than the experimental λ_{max} value,²² while the TD-M05-2X one is 0.12 eV higher. A similar behavior has been obtained in a previous work on 2,5-diphenyl-1,3,4-thiadiazole (PhTh) and PhEtTh.¹⁵ Solvent effects have not been tested due to the fact that only small differences (~ 0.12 eV) were found for homologous systems such as PhTh and PhEtTh when these effects were considered.¹⁵

All methods agree that HOMO \rightarrow LUMO excitation energy diminishes when the number of fused central rings increases. When the couples PhEtT/PhEtT₂ and PhEtT₃/PhEtT₃ are analyzed, one can see how the addition of a central fused thiophene

J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 28, 2010 12329

TABLE 6: HOMO \rightarrow LUMO Excitation Energies (eV) Calculated within the Isolated Molecule Approximation with B3LYP, PBE0, and M05-2X Methods Implementing the 6-31+G* Basis Set

compound	energy/eV	f	main component of transition		theory level
			(MO/% contribution)		
PhEtT	3.11	1.5616	HOMO \rightarrow LUMO (81%)	TD-B3LYP/6-31+G*	
	3.24	1.5961	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-PBE0/6-31+G*	
	3.66	1.5932	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31+G*	
	3.54			experimental ¹	
PhEtT ₂	2.97	1.9632	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-B3LYP/6-31+G*	
	3.11	2.0145	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-PBE0/6-31+G*	
	3.54	2.0135	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31+G*	
	2.83	1.9879	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-B3LYP/6-31+G*	
PhEtT ₃	2.97	2.0378	HOMO \rightarrow LUMO (83%)	TD-PBE0/6-31+G*	
	3.41	2.0309	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31+G*	
	2.72	2.2669	HOMO \rightarrow LUMO (83%)	TD-B3LYP/6-31+G*	
	2.87	2.3339	HOMO \rightarrow LUMO (84%)	TD-PBE0/6-31+G*	
PhEtT ₄	3.32	2.3464	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31+G*	

^a From ref 22.**Figure 5.** HOMO and LUMO of PhEtT in the ground planar state and different twisted conformations.

ring involves slight decreases of the band gap of ~ 0.13 and ~ 0.14 eV, respectively, while when the couple PhEtT₃/PhEtT₄ is considered this lowering amounts to ~ 0.10 eV. Comparison of Table 6 and Table 4S in the Supporting Information allows the conclusion that the differences between HOMO \rightarrow LUMO excitation energies calculated with 6-31G* and 6-31+G* basis sets are small (~ 0.05 eV). As mentioned above, the BLA is related to the aromaticity and band gap. In Table 4 and Table 3S in the Supporting Information, it can be noted that the variation of BLA with the number of fused thiophene rings is very small so that the band gap is expected to show the same trend.

The optical band gap roughly corresponds to pure HOMO \rightarrow LUMO transitions with high oscillator strength ($f > 1.5$). The transitions involve HOMO and LUMO orbitals which spread over the whole system in all cases (see Figure 5 and Figure 1S in the Supporting Information). As to the frontier orbital eigenvalues, Table 7 and Table 5S in the Supporting Information allow the conclusion that HOMO and LUMO eigenvalues are affected in a different manner with respect to the increase in the number of fused rings in the central unit. Thus HOMO levels become shifted upward by ~ 0.03 – 0.11 eV as the number of fused rings increases while LUMO levels become stabilized by a lower amount (0.08 – 0.03 eV). These variations are remarkable when the number of fused rings varies from one to two, becoming much smaller in any other case.

TABLE 7: Calculated Eigenvalues for HOMO and LUMO Levels of PhEtT_n ($n = 1-4$)

compound	theory level	LUMO/eV	HOMO/eV
PhEtT	B3LYP/6-31+G*	-2.18	-5.55
	PBE0/6-31+G*	-2.04	-5.74
	M05-2X/6-31+G*	-1.25	-6.80
PhEtT ₂	B3LYP/6-31+G*	-2.26	-5.44
	PBE0/6-31+G*	-2.12	-5.66
	M05-2X/6-31+G*	-1.33	-6.69
PhEtT ₃	B3LYP/6-31+G*	-2.31	-5.39
	PBE0/6-31+G*	-2.18	-5.58
	M05-2X/6-31+G*	-1.42	-6.61
PhEtT ₄	B3LYP/6-31+G*	-2.34	-5.36
	PBE0/6-31+G*	-2.23	-5.52
	M05-2X/6-31+G*	-1.47	-6.53

As stated before, torsion around the —C=C— bond allows different rotamers to coexist at room temperature. As a consequence, a noticeable influence of temperature on the shape of frontier orbitals is expected, from whose analysis some hints could be obtained concerning molecular electron transport.⁴² Figure 5 shows the HOMO and LUMO levels of PhEtT at planar and different twisted conformations, while Figure 1S in the Supporting Information shows the corresponding results for PhEtT_n ($n = 2-4$). As a conclusion, it can be seen that frontier orbitals show a delocalized character over the whole molecule even at $\tau = 60^\circ$, while they appear rather localized on the coplanar rings at $\tau = 90^\circ$. It is worthwhile to mention that LUMO + 1 and LUMO + 2 appear to be delocalized to some extent even at $\tau = 90^\circ$. In a first approximation, electron transport occurs through the LUMO and other empty orbitals, as well. The very high relative energy between LUMO and LUMO + 1 at $\tau = 90^\circ$ (ca. 15 kcal mol⁻¹ for PhEtT), however, makes the molecular charge transport dominated by the LUMO level and the rotated molecular system becomes an insulator at $\tau = 90^\circ$. Conformational changes, however, may also be used to modify the conducting properties of homologous of aryl-ethynyl systems giving rise to molecular switches.^{43,44}

3.4. Anionic Species: Electron Affinities and Reorganization Energy. As already mentioned, low-energy LUMO levels can facilitate electron injection and transport, leading to an n-type material.¹¹ As stated before, PhEtT₄ is the system that shows the lowest LUMO energy while PhEtT shows the highest one regardless of the level of theory employed (see Table 7 and Table 5S in the Supporting Information). These values are somewhat distant from the calcium electrode's work function ($\Phi = -2.9$ eV), commonly used for charge injection into n-type semiconductors, or the recently proposed samarium (Sm) electrode ($\Phi = -2.7$ eV).^{45,46} Thus, the electron injection is controlled by the height of the potential barrier at the interface, i.e., the difference between the LUMO energy level and the metal electrode's work function (Φ). For a Sm electrode $E_{\text{LUMO}} - \Phi \sim 0.3$ eV, and thus a nearly ohmic metal/PhEtT₄ contact could be considered. Upon backbone elongation, however, a decrease of LUMO energy is expected for oligomeric chains, such as in other 2,5-bis(phenylethynyl) derivatives.¹⁶

Although rigorously speaking Kohn-Sham orbital energies do not have any physical meaning, and thus Koopmans' theorem (KT) does not apply to DFT, Perdew using Janak's theorem has proven a connection between ionization potentials and electron affinities with HOMO and LUMO energies, respectively, in DFT (see ref 47 and references therein).

The electron affinity and reorganization energy are of great importance for a material to be considered as an n-type semiconductor. As previously introduced, the rate constant for

electron transfer (k_{ET}) within the framework of Marcus theory depends on two key parameters, i.e., the reorganization energy for the intramolecular electron/hole transfer (λ_i^-/λ_i^+) and the electronic coupling element between neighboring molecules (t_{12}). The latter needs a deep analysis of the spatial conformation adopted by two oligomer chains although a good estimation for electron transport can be obtained as half the splitting of the LUMO level for a cluster of two neutral molecules.⁵ In this work, we are considering only isolated molecules and thus we have focused our interest only on the first parameter, λ_i , which should be low in order to get a high electron transfer rate. With this aim, the corresponding ionic, PhEtT_n⁻ and PhEtT_n⁺, structures were optimized at B3LYP, M05-2X, and PBE0 levels in combination with the 6-31+G* basis set. The intramolecular reorganization energy (λ_i) for self-exchange consists of two terms corresponding to the geometry relaxation energies upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and vice versa:^{3,12}

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (3)$$

λ_1 and λ_2 can be calculated directly from the adiabatic potential energy surface as

$$\lambda_1 = E^0(G^*) - E^0(G^0) \quad (4)$$

$$\lambda_2 = E^*(G^0) - E^*(G^*) \quad (5)$$

where $E^0(G^0)$ and $E^*(G^*)$ are the ground-state energies of the neutral and ionic states, respectively; $E^0(G^*)$ and $E^*(G^0)$ are the energies of the neutral molecule at the optimal ionic geometry and the energy of the ion state at the optimal geometry of the neutral molecule.^{3,13} Table 8 shows intramolecular electron and hole reorganization energies (λ_i^- and λ_i^+).

PAEs are not regarded as good materials for electroluminescent applications. Their poor performance is thought to be due in part to a charge imbalance between electrons and holes, since most of these polymers are prone to electron—rather than to hole— injection due to the electron-withdrawing effect of the —C=C— group.⁴⁸ Nevertheless, we have also calculated both reorganization energies with comparative purposes. As can be seen, λ_i^+ is slightly smaller than λ_i^- . These differences amount to ~ 0.03 eV for PhEtT, whereas $\lambda_i^+ \approx \lambda_i^-$ for PhEtT₄, since λ_i^+ does not vary with the number of fused thiophene rings, while λ_i^- diminishes. Hence, we conclude that the n-type character of these compounds enhances with the number of fused rings. The values of λ_i^- are on the order of the values reported for compounds proposed as candidates for organic n-type semiconductors such as fluoroarene-oligothiophenes ($\lambda_i^- = 0.22-0.34$ eV)⁴⁹ and pentacene ($\lambda_i^- = 0.13$ eV).⁵⁰ The introduction of a fused thiophene ring produces a decrease of ~ 0.02 eV in λ_i^- , and thus PhEtT₄ shows the lowest reorganization energy. Also, the very similar values obtained for the λ_1 and λ_2 reorganization energies suggest that the electronic energy surfaces have a similar dependence on the configurational coordinate.

From Table 8, it can be seen that B3LYP and PBE0 yield close results, with a difference in λ_i of ≤ 0.02 eV. On the other hand, M05-2X yields λ_i values ~ 0.1 eV higher than B3LYP.

The calculated ionization potentials IPs for PhEtT_n ($n = 1, 4$) are very similar each other (these values do not vary or vary slightly from $n = 2$) and close to those reported for some

TABLE 8: Vertical and Adiabatic Electron Affinities and Ionization Potentials (VEA, AEA, VIP, and AIP) and Intramolecular Electron and Hole Reorganization Energies (λ_1^- and λ_1^+) (eV)

	B3LYP/6-31+G*					PBE0/6-31+G*					M05-2X/6-31+G*				
	AEA	VEA	λ_1^-	λ_1^-	λ_2^-	AEA	VEA	λ_1^-	λ_1^-	λ_2^-	AEA	VEA	λ_1^-	λ_1^-	λ_2^-
PhEtT	1.12	0.99	0.26	0.13	0.13	1.09	0.96	0.27	0.14	0.13	0.95	0.76	0.37	0.19	0.18
PhEtT ₂	1.26	1.14	0.24	0.12	0.12	1.24	1.11	0.26	0.13	0.13	1.08	0.90	0.36	0.18	0.18
PhEtT ₃	1.37	1.26	0.23	0.12	0.11	1.34	1.22	0.24	0.12	0.12	1.17	1.00	0.35	0.18	0.17
PhEtT ₄	1.46	1.35	0.22	0.11	0.11	1.41	1.30	0.23	0.12	0.11	1.24	1.08	0.33	0.17	0.16

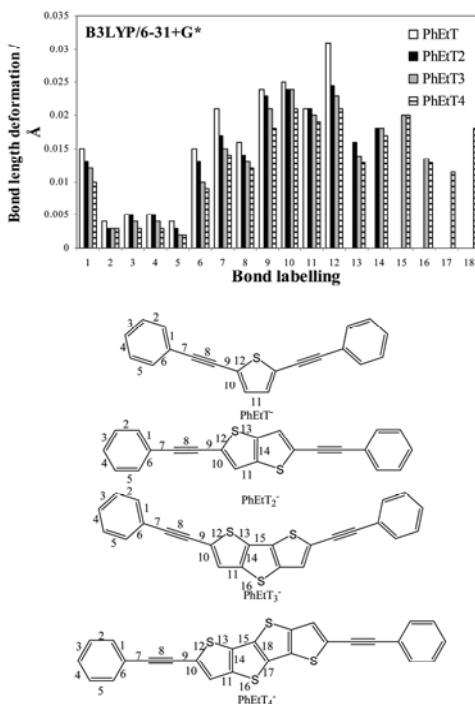
	B3LYP/6-31+G*					PBE0/6-31+G*					M05-2X/6-31+G*				
	AIP	VIP	λ_1^+	λ_1^+	λ_2^+	AIP	VIP	λ_1^+	λ_1^+	λ_2^+	AIP	VIP	λ_1^+	λ_1^+	λ_2^+
PhEtT	6.70	6.81	0.22	0.11	0.11	6.78	6.90	0.24	0.12	0.12	7.11	7.29	0.36	0.18	0.18
PhEtT ₂	6.54	6.65	0.22	0.11	0.11	6.62	6.74	0.24	0.12	0.12	6.97	7.14	0.34	0.17	0.17
PhEtT ₃	6.41	6.52	0.22	0.11	0.11	6.50	6.62	0.24	0.12	0.12	6.86	7.03	0.34	0.17	0.17
PhEtT ₄	6.30	6.40	0.21	0.10	0.11	6.39	6.54	0.23	0.11	0.12	6.76	6.93	0.34	0.17	0.17

classical p-type semiconductors.³⁵ The electron affinity, EA, defined as the energy released when an electron is added, gives an idea about the stability of the radical ion, and as shown in Table 8, it rises in a nonconstant manner as the number of fused thiophene rings increases. The variations in the vertical electron affinity, VEA, amount to ~ 0.15 eV/ ~ 0.12 eV/ ~ 0.09 eV for the sequence PhEtT/PhET₂/PhET₃/PhET₄. A similar discussion can be made for the adiabatic electron affinity, AEA. Also, the rise in the number of fused rings means an increase in the corresponding EAs up to roughly that for PhEtTh in the case of PhET_n.¹⁶ It appears that, from a practical standpoint, the electron affinity needs to be at least 3.0 eV, but should not be much greater than 4.0 eV, the upper limit where a too-electrophilic molecule could be unstable in ambient conditions.⁵ However, predicted values of EA for PhET_n are far from 3.0 eV. Nevertheless, an increase of EA upon backbone elongation is expected as observed for similar compounds such as PhEtTh oligomers.¹⁶ The differences between EAs calculated with B3LYP and PBE0 are ≤ 0.05 eV, while M05-2X yields values ~ 0.2 – 0.3 eV higher than those calculated with the former. As stated before, charge injection is controlled by the LUMO energy level and the electron affinity. Accordingly, the studied compounds are not expected to display an easy charge injection, although they do show a low reorganization energy and, therefore, high charge transfer rates are expected. However, going beyond the isolated molecule approximation, there could appear intermolecular interactions that would lead to a modification in the molecular orbitals which, in turn, could produce changes in the electron affinities.⁵

A common problem that n-type conducting materials exhibit when exposed to air is oxygen quenching, which can affect their luminescence, electrochromism, and electronic properties. In the case of classical p-type conducting polymers such as poly(3-alkylthiophene), it has been reported that conductivity increases with oxygen pressure.⁵¹ The reason is the increase of charge carriers in polymers due to the formation of a charge transfer complex with oxygen. The low ionization potentials and amorphous nature of those polymers facilitate bulk diffusion of oxygen and also aids oxygen quenching to be produced.⁵¹ On the other hand, n-type conductors should be resistant to oxygen quenching when electron injection is produced. Hence, electron affinity can give an idea about the stability of the radical ion molecule toward quenching caused by molecular oxygen.⁴⁷ The calculated AEA for the molecular oxygen is 0.59 eV at the B3LYP level of theory while the experimental electron affinity has been determined by photoelectron spectroscopy to be 0.448 ± 0.006 eV.^{47,52} Indeed, the EAs calculated for the whole set of compounds studied are clearly higher than the

experimental and theoretical values reported for molecular oxygen. Therefore, these compounds seem to be effective against oxygen quenching.

Finally, the geometric changes upon charge injection were analyzed to obtain additional information about the charge excess delocalization process. Figure 6 shows the absolute bond length variations between neutral and anionic states, calculated at the B3LYP/6-31+G* level (Figure 2S in the Supporting Information shows these variations at the PBE0/6-31+G* and M05-2X/6-31+G* levels). Figure 7 summarizes the changes of NBO charges in each atom of the C_(Ph)–C=C–C_(T) motif,

**Figure 6.** Differences (Å) between bond lengths in the neutral and charged states of each system calculated at B3LYP/6-31+G* level. The bond labelling is shown at the bottom.

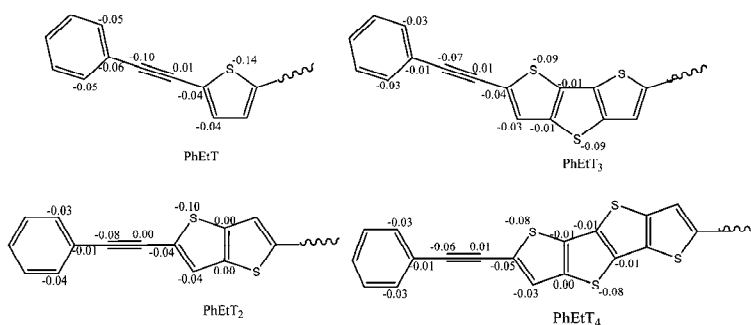


Figure 7. Changes of NBO charges (au) for each atom of $C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$ moiety, its vicinity, and central unit after injection of one electron, obtained at B3LYP/6-31+G*.

TABLE 9: $C_{(Ph)}-C_{(T)}$, $C\equiv C$, and $C_{(T)}-C_{(Ph)}$ Bond Lengths (Å) for Anionic States of PhEtT, PhEtT₂, PhEtT₃, and PhEtT₄ Calculated at B3LYP, PBE0, and M05-2X Methods with the 6-31+G* Basis Set

compound	theory level	$C_{(Ph)}-C_{(T)}$	$C\equiv C$	$C_{(T)}-C_{(Ph)}$
PhEtT	B3LYP/6-31+G*	1.404	1.236	1.381
	PBE0/6-31+G*	1.401	1.234	1.379
	M05-2X/6-31+G*	1.407	1.231	1.382
PhEtT ₂	B3LYP/6-31+G*	1.406	1.234	1.381
	PBE0/6-31+G*	1.403	1.239	1.380
	M05-2X/6-31+G*	1.410	1.229	1.394
PhEtT ₃	B3LYP/6-31+G*	1.408	1.233	1.383
	PBE0/6-31+G*	1.405	1.231	1.382
	M05-2X/6-31+G*	1.413	1.227	1.387
PhEtT ₄	B3LYP/6-31+G*	1.409	1.232	1.385
	PBE0/6-31+G*	1.407	1.230	1.384
	M05-2X/6-31+G*	1.416	1.225	1.390

its vicinity, and the central unit calculated at the B3LYP/6-31+G* level. If we focus our attention on thieno-acene units, C-S bonds are more influenced than C-C bonds, due to the electron-withdrawing effect and higher capacity of sulfur atoms to allocate an excess of negative charge.¹⁰ The charge is also delocalized in the $C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$ moiety due to the electron-withdrawing effect of the $-C\equiv C-$ group,¹⁰ although to a lesser extent. Also, when the number of fused rings increases, the effect on bond lengths produced by charge injection decreases since the charge remains principally localized on the sulfur atoms, as can be seen in Figure 7. In this sense, an excess in NBO charge for the unique S atom in the PhEtT molecule of -0.14 au was calculated whereas Δq turns out to be -0.10 to -0.08 au for each S atom in the rest of the PhEtT_n series.

This capability of sulfur atoms to allocate the excess of negative charge could explain the increase in the n-type character that PhEtT_n undergoes as n rises. Table 9 shows the bond lengths for the $C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$ moiety in the anionic state for each system. When anionic and neutral structures are compared, single C-C bonds become shorter, while the triple bond becomes longer. This indicates some cumulenic character and an increased rigidity in the system. The smallest impact of charge injection on the $C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$ moiety was found for PhEtT₄. This compound shows the highest electron affinity, the smallest λ_1^- , and the lowest cumulenic character which in turn should allow a higher rotational freedom of the phenyl rings. Figure 8 shows the torsional barriers corresponding to the $\tau(S_1-C_5-C_8-C_{13})$ dihedral angle at the B3LYP/6-31G* level, keeping fixed the other dihedral angles between Ar and Ar' units. A noticeable increase of the barrier heights is produced after

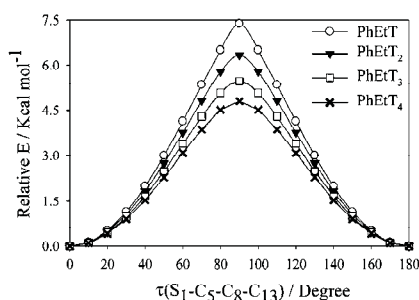


Figure 8. Torsional barriers calculated at the B3LYP/6-31G* level for the monoanionic studied systems.

charge injection. This is related to the cumulenic character adopted by the $C-C\equiv C-C$ motif. While for the neutral state similar heights are obtained for the whole series of PhEtT_n, for the anionic state the barrier height diminishes with the number of fused rings from 7.394 kcal mol⁻¹ for PhEtT to 4.802 kcal mol⁻¹ for PhEtT₄. As stated above, the excess of negative charge is mainly localized on sulfur atoms and the $C-C\equiv C-C$ moiety acquires lesser cumulenic character as the number of fused rings increases.

4. Conclusions

A theoretical study of the molecular structure and electrical properties of a series of bis(phenylethynyl)thienoacenes, PhEtT_n ($n = 1-4$), was carried out by different ab initio and DFT methods. The aim of this work has been the study of the n-type character and (opto)electronic properties of this set of compounds to be used as precursors of molecular wires in molecular electronics. We have analyzed the effect of the number of fused rings, n , on the geometric parameters, and we have found that an increase in n causes a small diminution in the torsional barrier around the backbone ($C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$). Also, the increase of aromaticity and π -delocalization due to the increase of n is quite small. The influence of the planarity on the electronic properties has been analyzed through the charge transfer, electron density, and bond lengths concerning the backbone ($C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$) as a function of the dihedral angle; it turns out that all the molecules show improved electronic properties when they adopt a planar structure. The number of fused rings in the central unit hardly affects the aforementioned properties. However, it does

affect in a remarkable fashion electronic properties such as HOMO \rightarrow LUMO excitation energies, electron affinities, and reorganization energies. The smallest HOMO \rightarrow LUMO excitation energies were calculated for PhEtT₄, with values within the range 2.73–3.32 eV, at B3LYP and M05-2X levels, respectively. However, these values are still far from 2 eV, which is the threshold for a material to be considered as potentially suitable in the field of solar cells.

The bond length elongations and changes in NBO charges between neutral and anionic states were investigated, with the excess of negative charge mainly located on the S atoms and, to a lesser extent, on the C_(Ph)–C≡C–C_(T) moieties. The larger the central unit, the lower the bond length variations in the C_(Ph)–C≡C–C_(T) moieties. Therefore, PhEtT₄ is the molecule that exhibits the smallest cumulenic character in the anionic state due to the higher capacity of the S atoms to allocate the excess of negative charge. This fact explains the decreasing trend shown by the rotational barriers in the anionic states as *n* rises, while for the neutral state torsional barriers are essentially constant for the whole series. This is an interesting result to be considered in the field of molecular switches since such reduction of the cumulenic character should bring about an easier rotation of the aromatic units allowing conformational changes, which could be used to modify the conducting properties.

Finally, DFT methods yield an increase of ~0.3 eV in the electron affinities for PhEtT_{*n*} when *n* increases from 1 to 4, while the decrease in the electron reorganization energies amounts only to 0.04 eV. Reorganization energies are related to the molecular changes caused by charge injection. PhEtT₄ shows the smallest reorganization energy due to the capability of S atoms to allocate the charge excess. Low reorganization energies are needed to allow a high charge transfer rate and PhEtT_{*n*} (*n* = 1–4) show reorganization energies close to model compounds, such as pentacene, fluoroarene, and oligothiophenes although their electron affinities turn out to be too large to provide an easy charge injection.

Acknowledgment. The authors gratefully acknowledge Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía, (PAI-FQM 337 contract and FQM-P06-01864 project) for financial support and Centro Informático Científico de Andalucía (CICA) for allocation of computational resources. G.G. thanks the Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén for a predoctoral grant.

Supporting Information Available: Geometric parameters of PhEtT, main geometric parameters of PhEtT_{*n*} (*n* = 1–4), bond length alternation and HOMO, LUMO levels calculated with B3LYP, PBE0, and M05-2X method with 6-31G* basis set, and HOMO, LUMO orbitals for PhEtT_{*n*} (*n* = 2–4) and bond length variations at M05-2X/6-31G* and PBE0/6-31G*. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References and Notes

- Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W., Jr.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Lonsi, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*; Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
- Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaff, H. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173.
- Newman, C. R.; Brisbane, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436.
- Bunz, U. W. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
- Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- Seminario, J.; Zaccarias, A. G.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3015.
- McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- Yamamoto, T.; Yamada, W.; Tagaki, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Kaino, T.; Kubota, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6620.
- Wang, Y.; Parkin, S. R.; Gierschner, J.; Watson, M. D. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 337.
- Brédas, J. L.; Bejonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
- Coropceanu, V.; André, J. M.; Malagoli, M.; Brédas, J. L. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 59.
- Kohn, S. E.; Risko, C.; da Silva Filho, D. A.; Kwon, O.; Fachetti, A.; Brédas, J. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 332.
- Granadino-Roldán, J. M.; Garzón, A.; García, G.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Liencres, M. P.; Navarro, A.; Fernández-Gómez, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234907.
- Garzón, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Moral, M.; García, G.; Fernández-Liencres, M. P.; Navarro, A.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Gómez, M. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 064901.
- Saebø, S.; Almlöf, J.; Boggs, J. E.; Stark, J. G. *J. Mol. Struct.* **1989**, *200*, 361.
- (a) Fu, Y.; Shen, W.; Li, M. *Macromol. Theory. Simul.* **2008**, *17*, 385. (b) Li, R.; Jiang, L.; Meng, Q.; Gao, J.; Li, H.; Tang, Q.; He, M.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4492. (c) Ra, C. S.; Yim, S.; Park, G. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 891.
- Moreira, I. S.; Franco, D. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 450.
- Takahashi, K.; Nihira, T.; Akiyama, K.; Ikegami, Y.; Kukuyo, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 620.
- Mazaki, Y.; Kobayashi, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3315.
- Siddle, J. S.; Ward, R. M.; Collings, J. C.; Rutter, S. R.; Porres, L.; Appleth, L.; Beedy, A. S.; Batsanov, A.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Boucek, K.; Costuas, K.; Halet, J. F.; Marder, T. B. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 841.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 03*, revision E.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364.
- Becke, A. D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *104*, 1040.
- Møller, C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618.
- Hehre, W. J.; Ratom, L.; Scheleyer, P. v. R.; Pople, J. A. *Ab initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, 1986.
- Glendening, E. D. J.; Badenhop, K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, 2001.
- Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
- Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. AIM2000; A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed.; Foresman, J. B.; Frisch, A. E., Eds.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1996.
- García, G.; Garzón, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Moral, M.; Fernández-Liencres, M. P.; Navarro, A.; Fernández-Gómez, M. *Aust. J. Chem.*, in press.
- Wade, L. G. *Organic Chemistry*; Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2006.
- Greaves, S. J.; Flynn, E. L.; Fletcher, E. L.; Wrede, E.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Rutter, S. R.; Beedy, A. J. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2114.
- Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10478.
- Shen, W.; Li, M.; He, R.; Zhang, J.; Wei, L. *Polymer* **2007**, *48*, 3912.
- Chemist's guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; Koch, W.; Holthausen, M. C. A., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- Hutchison, G. R.; Zhao, Y. J.; Delley, B.; Freeman, A. J.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035204.
- Majumder, C.; Mizuseki, H.; Kawazpe, Y. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **2004**, *681*, 65.
- Cornil, J.; Kazazi, Y.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3516.
- Beedy, A.; Findlay, K.; Low, P. L.; Marder, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8280.

12334 *J. Phys. Chem. C, Vol. 114, No. 28, 2010*

García et al.

- (45) Koch, N.; Zojer, E.; Rajagopal, A.; Ghijsen, J.; Johnson, R. L.; Leising, G.; Pireaux, J. J. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *598*, BB11.12.1.
- (46) Lindell, L.; Burquel, A.; Jakobsson, F. L. E.; Lemaour, V.; Berggren, M.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Salaneck, W. R.; Crispin, X. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4246.
- (47) Jansson, E.; Jha, P. H.; Ågren, H. *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 166.
- (48) Zhan, X.; Liu, Y.; Yu, G.; Wu, X.; Zhu, D.; Sun, R.; Wang, D.; Epstein, A. J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1606.
- (49) Kohn, S. E.; Risko, C.; da Silva, D. A.; Kwon, O.; Facchetti, A.; Brédas, J. L.; Marks, T. J.; Ramer, M. A. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 332.
- (50) Šišinsš, E. A.; Klimkans, A.; Larsson, S.; Čápek, V. *Chem. Phys.* **1995**, *193*, 311.
- (51) Abdou, M. S. A.; Orfino, F. P.; Son, Y.; Holderoft, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4518.
- (52) Ervin, K. M.; Anusiewicz, I.; Skurski, P.; Simons, J.; Lineberger, W. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8521.

JP102345D

Supplementary Material

Theoretical Study of Bis-(phenylethynyl)-thienoacenes as Precursors of Molecular
Wires for Molecular Electronics

*Gregorio García, José M. Granadino-Roldán, Andrés Garzón, Mónica Moral, Tomás Peña-
Ruiz, Amparo Navarro, M. Paz Fernández-Lienres, Manuel Fernández-Gómez¹*

Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de CC. Experimentales, Universidad de
Jaén. Paraje las Lagunillas, s/n. 23071, Jaén, Spain.

Table 1S. Geometrical parameters of PhEtT obtained from X-Ray and calculated with B3LYP, PBE0 and M052X implementing 6-31G* and 6-31+G* basis sets.

	B3LYP/ 6-31G*	PBE0/ 6-31G*	M05-2X/ 6-31G*	B3LYP/ 6-31+G*	PBE0/ 6-31+G*	M052X/ 6-31+G*	X-ray ^a
Bond lengths / Å							
S ₁ – C ₂	1.758	1.740	1.736	1.757	1.740	1.735	1.734
C ₂ – C ₃	1.386	1.383	1.377	1.388	1.384	1.379	1.377
C ₃ – C ₄	1.400	1.406	1.412	1.412	1.407	1.413	1.410
C ₄ – C ₅	1.386	1.383	1.377	1.388	1.384	1.379	1.382
C ₅ – S ₁	1.758	1.740	1.736	1.757	1.739	1.735	1.732
C ₅ – C ₆	1.403	1.402	1.412	1.405	1.403	1.414	1.421
C ₆ – C ₇	1.219	1.217	1.212	1.220	1.218	1.214	1.200
C ₇ – C ₈	1.422	1.420	1.429	1.424	1.421	1.430	1.444
C ₈ – C ₉	1.410	1.406	1.402	1.411	1.406	1.403	1.405
C ₉ – C ₁₀	1.392	1.388	1.388	1.394	1.390	1.390	1.383
C ₁₀ – C ₁₁	1.397	1.394	1.393	1.399	1.395	1.394	1.393
C ₁₁ – C ₁₂	1.397	1.394	1.393	1.399	1.395	1.394	1.394
C ₁₂ – C ₁₃	1.392	1.388	1.388	1.394	1.390	1.390	1.385
C ₁₃ – C ₈	1.410	1.406	1.402	1.411	1.406	1.403	1.406
C ₂ – C ₁₄	1.403	1.402	1.412	1.405	1.403	1.414	1.423
C ₁₄ – C ₁₅	1.219	1.217	1.212	1.220	1.218	1.214	1.207
C ₁₅ – C ₁₆	1.422	1.420	1.429	1.424	1.421	1.430	1.441
C ₁₆ – C ₁₇	1.410	1.406	1.402	1.411	1.406	1.403	1.403
C ₁₇ – C ₁₈	1.392	1.388	1.388	1.394	1.390	1.390	1.390
C ₁₈ – C ₁₉	1.397	1.394	1.393	1.399	1.395	1.394	1.395
C ₁₉ – C ₂₀	1.397	1.394	1.393	1.399	1.395	1.394	1.388
C ₂₀ – C ₂₁	1.391	1.388	1.388	1.394	1.390	1.390	1.390
C ₂₁ – C ₁₆	1.410	1.406	1.402	1.411	1.406	1.402	1.408
Angles / Degrees							
S ₁ – C ₂ – C ₃	110.5	110.7	111.2	110.6	110.7	111.2	110.8
C ₂ – C ₃ – C ₄	113.6	113.3	113.0	113.6	113.3	113.0	113.5
C ₃ – C ₄ – C ₅	113.6	113.3	113.0	113.6	113.3	113.0	112.6
C ₄ – C ₅ – S ₁	110.5	110.7	112.2	110.6	110.7	111.2	111.2

¹ To whom correspondence should be sent. Phone: +34 953 21 21 48. E-mail: mfg@ujaen.es

C ₅ -S ₁ -C ₂	91.7	92.0	91.6	91.8	92.0	91.7	91.9
S ₁ -C ₅ -C ₆	121.0	121.0	120.7	121.1	121.0	120.8	120.0
C ₅ -C ₆ -C ₇	179.1	179.3	179.0	179.2	179.4	179.3	176.4
C ₆ -C ₇ -C ₈	179.4	179.3	179.8	179.5	179.6	179.8	176.1
C ₇ -C ₈ -C ₉	120.6	120.5	120.3	120.6	120.5	120.3	120.4
C ₈ -C ₉ -C ₁₀	120.3	120.2	120.0	120.3	120.3	120.1	120.4
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	120.3	120.3	120.3	120.4	120.3	120.3	120.4
C ₁₀ -C ₁₁ -C ₁₂	119.8	119.8	119.9	119.7	119.8	119.9	119.7
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃	120.4	120.3	120.3	120.4	120.3	120.3	120.3
C ₁₂ -C ₁₃ -C ₈	120.3	120.2	120.1	120.3	120.3	120.1	120.3
C ₁₃ -C ₈ -C ₇	120.5	120.5	120.2	120.5	120.5	120.2	120.7
S ₁ -C ₂ -C ₁₄	121.0	121.0	120.7	121.0	121.0	120.8	121.0
C ₂ -C ₁₄ -C ₁₅	179.1	179.3	179.0	179.2	179.4	179.3	175.7
C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	179.5	179.6	179.9	179.5	179.7	179.7	177.9
C ₁₅ -C ₁₆ -C ₁₇	120.5	120.4	120.1	120.5	120.4	120.2	120.8
C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈	120.3	120.2	120.1	120.3	120.3	120.1	120.5
C ₁₇ -C ₁₈ -C ₁₉	120.4	120.3	120.2	120.4	120.3	120.3	120.0
C ₁₈ -C ₁₉ -C ₂₀	119.8	119.8	119.9	119.7	119.8	119.9	119.9
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₁	120.3	120.3	120.3	120.4	120.3	120.3	120.7
C ₂₀ -C ₂₁ -C ₁₆	120.3	120.2	120.0	120.3	120.3	120.1	119.9
C ₂₁ -C ₁₆ -C ₁₅	120.6	120.5	120.4	120.6	120.5	120.3	120.1
Dihedral Angles / Degrees							
S ₁ -C ₂ -C ₃ -C ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.4
C ₂ -C ₃ -C ₄ -C ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
C ₃ -C ₄ -C ₅ -S ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
C ₄ -C ₅ -S ₁ -C ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.3
C ₅ -S ₁ -C ₂ -C ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4
S ₁ -C ₅ -C ₈ -C ₉	180.0	180.0	178.5	-180.0	180.0	180.0	-171.3
C ₄ -C ₅ -C ₈ -C ₁₃	-180.0	180.0	178.6	180.0	180.0	180.0	177.0
C ₅ -C ₆ -C ₇ -C ₈	-180.0	-179.6	179.6	-180.0	180.0	180.0	-42.9
C ₈ -C ₉ -C ₁₀ -C ₁₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.5
C ₉ -C ₁₀ -C ₁₂ -C ₁₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7
C ₁₁ -C ₁₂ -C ₁₃ -C ₈	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-1.2
S ₁ -C ₂ -C ₁₆ -C ₁₇	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	-34.9
C ₃ -C ₂ -C ₁₆ -C ₂₁	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	-27.6
C ₂ -C ₁₄ -C ₁₅ -C ₁₆	180.0	179.7	179.6	180.0	180.0	180.0	5.02
C ₁₆ -C ₁₇ -C ₁₈ -C ₁₉	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	-0.3
C ₁₇ -C ₁₈ -C ₂₀ -C ₂₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₁₉ -C ₂₀ -C ₂₁ -C ₁₆	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3

^a Taken from reference 22

Table 1S (cont.): Geometrical parameters of PhEtT obtained with B3LYP, PBE0 and M05-2X implementing 6-311G** and 6-31+G** basis sets.

	B3LYP/ 6-311G**	PBE0/ 6-311G**	M052X/ 6-311G**	B3LYP/ 6-31+G**	PBE0/ 6-31+G**	M052X/ 6-31+G**
Bond lengths / Å						
S ₁ - C ₂	1.754	1.737	1.733	1.757	1.739	1.735
C ₂ - C ₃	1.383	1.380	1.375	1.388	1.384	1.378
C ₃ - C ₄	1.402	1.404	1.410	1.412	1.407	1.414
C ₄ - C ₅	1.383	1.380	1.375	1.388	1.384	1.379
C ₅ - S ₁	1.754	1.737	1.733	1.757	1.739	1.735
C ₅ - C ₆	1.401	1.400	1.410	1.405	1.403	1.414
C ₆ - C ₇	1.213	1.212	1.207	1.220	1.218	1.214
C ₇ - C ₈	1.420	1.418	1.426	1.424	1.421	1.430
C ₈ - C ₉	1.408	1.403	1.399	1.411	1.406	1.403
C ₉ - C ₁₀	1.389	1.386	1.386	1.393	1.390	1.390
C ₁₀ - C ₁₁	1.395	1.391	1.390	1.398	1.395	1.394
C ₁₁ - C ₁₂	1.395	1.391	1.390	1.399	1.395	1.394
C ₁₂ - C ₁₃	1.389	1.386	1.386	1.393	1.390	1.390
C ₁₃ - C ₈	1.407	1.403	1.399	1.411	1.406	1.403
C ₂ - C ₁₄	1.401	1.400	1.410	1.405	1.403	1.414
C ₁₄ - C ₁₅	1.213	1.212	1.207	1.220	1.218	1.214
C ₁₅ - C ₁₆	1.420	1.418	1.426	1.424	1.421	1.430
C ₁₆ - C ₁₇	1.408	1.403	1.399	1.411	1.406	1.403
C ₁₇ - C ₁₈	1.389	1.386	1.386	1.393	1.390	1.390
C ₁₈ - C ₁₉	1.395	1.391	1.390	1.398	1.395	1.394
C ₁₉ - C ₂₀	1.395	1.391	1.390	1.398	1.395	1.394
C ₂₀ - C ₂₁	1.389	1.386	1.386	1.393	1.390	1.390
C ₂₁ - C ₁₆	1.408	1.403	1.399	1.411	1.406	1.403
Angles/ Degrees						
S ₁ - C ₂ - C ₃	110.5	110.8	111.2	110.6	110.8	112.2
C ₂ - C ₃ - C ₄	113.6	113.3	113.0	113.6	113.3	112.9
C ₃ - C ₄ - C ₅	113.6	113.3	113.0	113.6	113.3	112.9
C ₄ - C ₅ - S ₁	110.5	110.8	111.2	110.6	110.8	112.2
C ₅ - S ₁ - C ₂	91.7	91.9	91.6	91.7	92.0	91.6
S ₁ - C ₅ - C ₆	121.0	120.9	120.8	121.1	121.0	120.8
C ₅ - C ₆ - C ₇	179.3	179.6	179.4	179.2	179.4	179.3
C ₆ - C ₇ - C ₈	179.6	179.8	179.9	179.5	179.6	179.8
C ₇ - C ₈ - C ₉	120.6	120.5	120.3	120.6	120.5	120.3
C ₈ - C ₉ - C ₁₀	120.4	120.3	120.1	120.3	120.2	120.0
C ₉ - C ₁₀ - C ₁₁	120.4	120.3	120.3	120.4	120.3	120.3
C ₁₀ - C ₁₁ - C ₁₂	119.7	119.8	119.9	119.7	119.8	119.9
C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₃	120.4	120.3	120.3	120.4	120.4	120.3
C ₁₂ - C ₁₃ - C ₈	120.4	120.3	120.1	120.3	120.3	120.0
C ₁₃ - C ₈ - C ₇	120.6	120.5	120.2	120.5	120.4	120.2
S ₁ - C ₂ - C ₁₄	121.0	120.9	120.8	121.1	121.0	120.8
C ₂ - C ₁₄ - C ₁₅	179.3	179.6	179.5	179.2	179.4	179.3
C ₁₄ - C ₁₅ - C ₁₆	179.6	179.8	179.8	179.5	179.7	179.7
C ₁₅ - C ₁₆ - C ₁₇	120.6	120.5	120.3	120.5	120.4	120.2
C ₁₆ - C ₁₇ - C ₁₈	120.3	120.3	120.1	120.4	120.2	120.0
C ₁₇ - C ₁₈ - C ₁₉	120.4	120.3	120.3	119.7	120.4	120.3
C ₁₈ - C ₁₉ - C ₂₀	119.7	119.8	119.9	119.7	119.8	119.9
C ₁₉ - C ₂₀ - C ₂₁	120.4	120.3	120.3	120.4	120.3	120.3
C ₂₀ - C ₂₁ - C ₁₆	120.4	120.3	120.1	120.3	120.2	120.0
C ₂₁ - C ₁₆ - C ₁₅	120.6	120.5	120.3	120.6	120.5	120.3
Dihedral Angles / Degrees						
S ₁ - C ₂ - C ₃ - C ₄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ - C ₃ - C ₄ - C ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ - C ₄ - C ₅ - S ₁	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ - C ₅ - S ₁ - C ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ - S ₁ - C ₂ - C ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁ - C ₅ - C ₆ - C ₇	180.0	-180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
C ₄ - C ₅ - C ₆ - C ₇	180.0	-180.0	180.0	180.0	-180.0	-180.0

$C_5 - C_6 - C_7 - C_8$	180.0	-180.0	180.0	180.0	180.0	-180.0
$C_8 - C_9 - C_{10} - C_{11}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_9 - C_{10} - C_{12} - C_{13}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_{11} - C_{12} - C_{13} - C_8$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$S_1 - C_2 - C_{16} - C_{17}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_3 - C_2 - C_{16} - C_{21}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_2 - C_{14} - C_{15} - C_{16}$	0.0	-180.0	180.0	180.0	180.0	-180.0
$C_{16} - C_{17} - C_{18} - C_{19}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_{17} - C_{18} - C_{20} - C_{21}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_{19} - C_{20} - C_{21} - C_{16}$	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 1S (cont.): Geometrical parameters of PhEtT obtained MP2 implementing 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G** and 6-31+G** basis sets.

	MP2/ 6-31G*	MP2/ 6-31+G*	MP2/ 6-311G**	MP2/ 6-31+G**
Bond lengths / Angstroms				
S ₁ - C ₂	1.737	1.737	1.732	1.737
C ₂ - C ₃	1.394	1.397	1.398	1.397
C ₃ - C ₄	1.403	1.405	1.404	1.404
C ₄ - C ₅	1.394	1.398	1.398	1.397
C ₅ - S ₁	1.737	1.737	1.732	1.737
C ₅ - C ₆	1.406	1.407	1.406	1.407
C ₆ - C ₇	1.423	1.234	1.230	1.234
C ₇ - C ₈	1.423	1.424	1.423	1.424
C ₈ - C ₉	1.408	1.410	1.411	1.410
C ₉ - C ₁₀	1.393	1.395	1.396	1.395
C ₁₀ - C ₁₁	1.398	1.400	1.400	1.400
C ₁₁ - C ₁₂	1.398	1.400	1.400	1.400
C ₁₂ - C ₁₃	1.393	1.395	1.396	1.395
C ₁₃ - C ₈	1.408	1.410	1.411	1.410
C ₂ - C ₁₄	1.406	1.407	1.406	1.407
C ₁₄ - C ₁₅	1.232	1.234	1.230	1.234
C ₁₅ - C ₁₆	1.423	1.424	1.423	1.424
C ₁₆ - C ₁₇	1.408	1.410	1.411	1.410
C ₁₇ - C ₁₈	1.393	1.395	1.396	1.410
C ₁₈ - C ₁₉	1.398	1.400	1.400	1.399
C ₁₉ - C ₂₀	1.398	1.400	1.400	1.400
C ₂₀ - C ₂₁	1.393	1.395	1.396	1.395
C ₂₁ - C ₁₆	1.408	1.410	1.411	1.410
Angles / Degrees				
S ₁ - C ₂ - C ₃	110.7	110.7	110.9	110.7
C ₂ - C ₃ - C ₄	113.2	113.2	113.0	113.2
C ₃ - C ₄ - C ₅	113.2	113.2	113.0	113.2
C ₄ - C ₅ - S ₁	110.7	110.7	110.9	110.7
C ₅ - S ₁ - C ₂	92.1	92.2	92.2	92.2
S ₁ - C ₅ - C ₆	121.3	121.4	121.3	121.5
C ₅ - C ₆ - C ₇	179.5	179.8	179.7	179.7
C ₆ - C ₇ - C ₈	179.7	179.9	179.8	179.8
C ₇ - C ₈ - C ₉	120.3	120.4	120.4	120.4
C ₈ - C ₉ - C ₁₀	120.0	120.1	120.1	120.1
C ₉ - C ₁₀ - C ₁₁	120.4	120.4	120.4	120.4
C ₁₀ - C ₁₁ - C ₁₂	119.8	119.8	119.8	119.8
C ₁₁ - C ₁₂ - C ₁₃	120.4	120.4	120.4	120.4
C ₁₂ - C ₁₃ - C ₈	120.0	120.1	120.1	120.1
C ₁₃ - C ₈ - C ₇	120.2	120.2	120.3	120.3
S ₁ - C ₂ - C ₁₄	121.3	121.4	121.3	121.5
C ₂ - C ₁₄ - C ₁₅	179.5	179.8	179.7	179.7
C ₁₄ - C ₁₅ - C ₁₆	179.7	179.8	179.8	179.8
C ₁₅ - C ₁₆ - C ₁₇	120.0	120.2	120.3	120.3
C ₁₆ - C ₁₇ - C ₁₈	120.1	120.1	120.1	120.1
C ₁₇ - C ₁₈ - C ₁₉	120.4	120.4	120.4	120.4
C ₁₈ - C ₁₉ - C ₂₀	119.8	119.8	119.8	119.8
C ₁₉ - C ₂₀ - C ₂₁	120.4	120.4	120.4	120.4
C ₂₀ - C ₂₁ - C ₁₆	120.0	120.1	120.1	120.1
C ₂₁ - C ₁₆ - C ₁₅	120.3	120.4	120.4	120.4
Dihedral Angles / Degrees				
S ₁ - C ₂ - C ₃ - C ₄	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₂ - C ₃ - C ₄ - C ₅	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ - C ₄ - C ₅ - S ₁	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₄ - C ₅ - S ₁ - C ₂	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₅ - S ₁ - C ₂ - C ₃	0.0	0.0	0.0	0.0
S ₁ - C ₅ - C ₆ - C ₇	180.0	180.0	180.0	-180.0
C ₄ - C ₅ - C ₆ - C ₇	180.0	180.0	180.0	-180.0

$C_5 - C_6 - C_7 - C_8$	180.0	-180.0	180.0	180.0
$C_8 - C_9 - C_{10} - C_{11}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_9 - C_{10} - C_{12} - C_{13}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_{11} - C_{12} - C_{13} - C_8$	0.0	0.0	0.0	0.0
$S_1 - C_2 - C_{16} - C_{17}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_3 - C_2 - C_{16} - C_{21}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_2 - C_{14} - C_{15} - C_{16}$	180.0	-180.0	180.0	180.0
$C_{16} - C_{17} - C_{18} - C_{19}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_{17} - C_{18} - C_{20} - C_{21}$	0.0	0.0	0.0	0.0
$C_{19} - C_{20} - C_{21} - C_{16}$	0.0	0.0	0.0	0.0

Table 2S. Main geometric parameters of PhEtI_n (n=1-4) calculated at B3LYP, PBE0 and M052X methods with 6-31G* basis set.

	PhEtI ₁		PhEtI ₂		PhEtI ₃		PhEtI ₄	
	B3LYP	M052X	B3LYP	PBE0	M052X	B3LYP	PBE0	M052X
	Bond lengths / Å							
C ^(sp) -S ^a	1.758	1.736	1.778	1.759	1.756	1.779	1.760	1.756
C ^(sp) -C ^(sp) ^a	1.386	1.377	1.384	1.380	1.374	1.384	1.381	1.374
C ^(sp) -C ^(sp)	1.411	1.406	1.414	1.410	1.417	1.413	1.409	1.416
C ^(sp) -C ^(sp)	1.403	1.402	1.402	1.401	1.412	1.401	1.401	1.411
C≡C	1.219	1.217	1.219	1.218	1.212	1.219	1.218	1.212
C ^(sp) -C ^(Ph)	1.422	1.429	1.422	1.420	1.429	1.422	1.419	1.429
	Angles /Degrees							
C ^(sp) -S ^(sp) -C ^(sp) ^a	91.7	91.6	90.9	91.1	90.8	90.9	91.1	90.8
S ^(sp) -C ^(sp) -C ^(sp) ^a	110.5	110.7	111.8	112.1	112.6	111.7	112.0	112.5
C ^(sp) =C ^(sp) -C ^(sp) ^a	113.6	113.0	111.9	111.6	111.3	112.1	111.7	111.5
S ^(sp) -C-C ^(sp)	121.0	120.7	120.0	120.1	119.9	120.0	120.0	119.8
	Dihedral Angles /Degrees							
C ^(sp) -C≡C-C ^(Ph)	180.0	-180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0	180.0
S ¹ -C ² -C ³ -C ¹³	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

^a For PhEtI₃ and PhEtI₄ these parameters are referred to side thiophene ring.

Table 3S. Bond length alternation (\AA) calculated for each system at B3LYP/6-31G*, PBE0/6-31G* and M05-2X/6-31G* levels.

	PhEtT	PhEtT ₂	PhEtT ₃	PhEtT ₄
B3LYP/6-31G*	0.194	0.193	0.193	0.193
PBE0/6-31G*	0.194	0.193	0.192	0.192
M052X/6-31G*	0.209	0.209	0.208	0.208

Table 4S. Calculated HOMO \rightarrow LUMO excitation energy (eV) in the isolated molecule approximation with B3LYP, PBE0 and M05-2X method with 6-31G* basis sets.

Compound	Energy / eV	<i>f</i>	Main component of transition (MO / %contribution)	Theory Level
PhEtT	3.17	1.5579	HOMO \rightarrow LUMO (81%)	TD-B3LYP/6-31G*
	3.29	1.5938	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-PBE0/6-31G*
	3.71	1.5920	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31G*
PhEtT ₂	3.02	1.9460	HOMO \rightarrow LUMO (81%)	TD-B3LYP/6-31G*
	3.14	1.9977	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-PBE0/6-31G*
	3.58	2.0002	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31G*
PhEtT ₃	2.87	1.9833	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-B3LYP/6-31G*
	3.00	2.0351	HOMO \rightarrow LUMO (83%)	TD-PBE0/6-31G*
	3.45	2.0326	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31G*
PhEtT ₄	2.76	2.2681	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-B3LYP/6-31G*
	2.90	2.3357	HOMO \rightarrow LUMO (83%)	TD-PBE0/6-31G*
	3.36	2.3455	HOMO \rightarrow LUMO (82%)	TD-M05-2X/6-31G*

Table 5S. Calculated eigenvalues for HOMO and LUMO levels of PhEtT_n (n=1-4).

Compound	Theory Level	LUMO / eV	HOMO / eV
PhEtT	B3LYP/6-31G*	-1.88	-5.25
	PBE0/6-31G*	-1.80	-5.52
	M05-2X/6-31G*	-0.98	-6.59
PhEtT ₂	B3LYP/6-31G*	-1.99	-5.20
	PBE0/6-31G*	-1.90	-5.44
	M05-2X/6-31G*	-1.12	-6.48
PhEtT ₃	B3LYP/6-31G*	-2.04	-5.12
	PBE0/6-31G*	-1.96	-5.39
	M05-2X/6-31G*	-1.20	-6.42
PhEtT ₄	B3LYP/6-31G*	-2.10	-5.03
	PBE0/6-31G*	-2.01	-5.33
	M05-2X/6-31G*	-1.25	-6.34

Figure 1S (cont.)

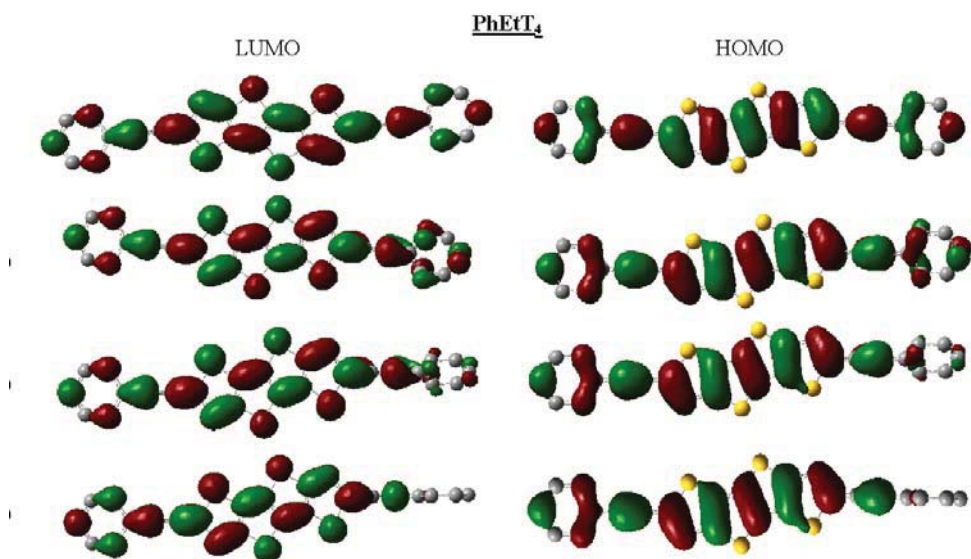
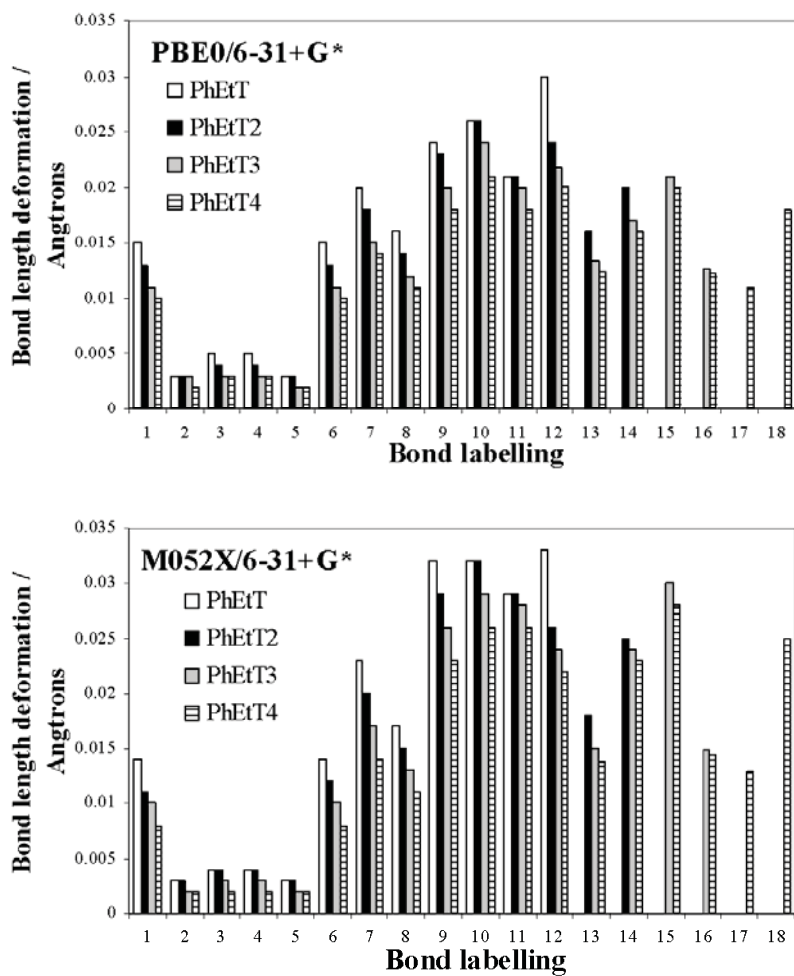


Figure 2S. Differences (\AA) between bond lengths in the neutral and charge states of each system calculated at PBE0/6-31+G* and M05-2X/6-31+G* levels.



Artículo IV: “*Optoelectronic and Charge Transport Properties of Oligomers Based on Phenylethynylene Units linked to Thienoacenes: A DFT Study*”.

G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.

J. Phys. Chem. C, **2011**, *115*, 6922.

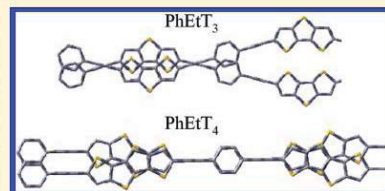
Optoelectronic and Charge Transport Properties of Oligomers Based on Phenylethynylene Units Linked to Thieno-acenes: A DFT Study

Gregorio García, Andrés Garzón, José Manuel Granadino-Roldán, Mónica Moral, Amparo Navarro, and Manuel Fernández-Gómez*

Departamento de Química Física y Analítica, Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén, Paraje las Lagunillas, s/n. 23071, Jaén, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: The geometries and electronic properties of a series of π -conjugated oligomers, as possible precursors of n -type materials, have been studied with the help of density functional theory. The selected compounds are based on phenylethynylene moieties alternated with thieno-acene units containing up to four fused thiophene rings, PhEtT_{x-1-4} . The optoelectronic properties and conducting capability were investigated through the HOMO \rightarrow LUMO excitation energies, LUMO energy levels, electron affinities, intramolecular reorganization energies, and electronic coupling. All studied properties agree that oligomers based on PhEtT_{x-1-4} show adequate values concerning electron affinities, LUMO levels, and intramolecular reorganization energy to be considered n -type semiconductor candidates. Besides, the optical bandgaps are close to 2 eV, which is the threshold for a material to be considered as potentially suitable in the field of solar cells.



1. INTRODUCTION

Organic π -conjugated polymers have attracted great interest for their uses as active elements in optoelectronic devices such as photovoltaic cells, organic light-emitting diodes (OLEDs), and field effect transistors (OFETs), wherein^{1,2} good luminescence, efficient charge transport, and fast energy transfer properties are required.^{3,4}

Conjugated polymers have been used mostly as p -type materials, while the widespread use of the so-called n -type materials has faced different obstacles. Difficulties concerning the molecular design of an electron-deficient material, scarce solubility, difficult processability, and instability in air have provoked their development to lag behind that of p -type materials.⁵ Among π -conjugated polymers, poly(aryleneethylenes) (PAEs) have attracted great attention due to their semiconducting properties.^{6,7} PAEs share the general structure $-(\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}'-\text{C}\equiv\text{C})-$, Ar and Ar' being equal or different aromatic moieties.⁴ The electron-withdrawing effect of ethynyl groups ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) tends to make PAE polymers favorable to electron rather than to hole injection,⁸ albeit the final p - or n -type character of the polymer will also depend on the nature of the aromatic moieties.⁹

To design new PAEs or, in general, π -conjugated polymers with improved electronic properties, a complete understanding of the electronic structure–property relationship is needed. In our previous works, we have studied the effect of the ethynyl group ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) on the structure, optoelectronic, and conducting properties of a set of PAEs with Ar = phenyl and Ar' = triazole, thiadiazole, and oxadiazole.^{10,11} The electronic properties of the ethynyl group can be rationalized on both its axial

symmetry, which allows it to keep some conjugation between adjacent aryl groups at different relative orientations,^{6,11,12} and its electron-withdrawing character.⁸

Previously,¹³ we have studied the effect of the number of fused thiophene rings on the optoelectronic and conducting properties of monomers containing phenylethynylene ($\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$) moieties linked to thieno-acene aromatic heterocycles with up to four fused thiophene rings, PhEtT_{x-1-4} (see Figure 1). It followed that the increase in the number of fused thiophene rings in the monomer did not affect significantly the properties related to the aromaticity such as bond length alternation (BLA) or rotational barriers, while a reduction of the HOMO–LUMO energy gap and an easier charge injection and hence an enhancement of the n -type character were noticed.

In this report, we focus on the theoretical study of oligomers of different chain length and extrapolated to an ideal infinite polymer. The aim of this work is the analysis of the effects of both the number of fused thiophene rings and backbone elongation on structural, electronic, and conducting properties such as band-gap, charge injection, and charge mobility.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

The Gaussian03 (revision E.01)¹⁴ suite of programs has been employed for all the theoretical calculations. Geometries of different oligomers (from monomer to hexamer) and an ideal

Received: December 22, 2010

Revised: February 23, 2011

Published: March 15, 2011

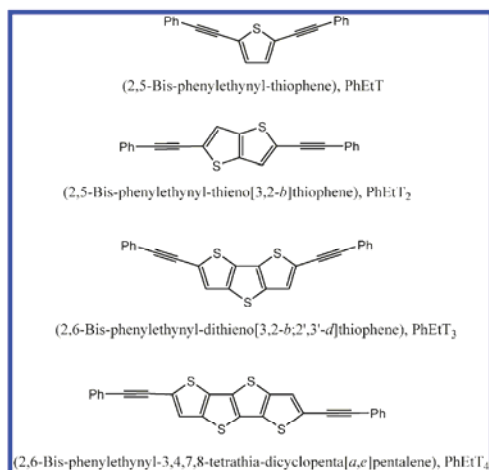


Figure 1. PhEtT, PhEtT₂, PhEtT₃, and PhEtT₄ formulas.

polymer chain (using periodic boundary conditions, PBC) were optimized by means of the density functional theory (DFT) at the very extensively checked B3LYP,^{15–17} PBE0,¹⁸ and M05-2X¹⁹ levels along with the 6-31G* basis set. This choice of hybrid functionals allows us to follow the effect of the variable fraction of exact, Hartree–Fock exchange in the functional, i.e., 20%, 25%, and 50%, respectively, on the monitored properties. Electron density (ρ) and its Laplacian ($\nabla^2\rho$) were calculated at the B3LYP/6-31G* level on the corresponding optimized structures by using Bader's atom-in-molecules (AIM) theory.^{20,21} Optical bandgaps were studied through the energy of the HOMO→LUMO transitions which involve frontier orbitals delocalized in character and also show high oscillator strength values (f). Time-dependent DFT formalism (see, e.g., ref 22) was used to calculate these electronic transitions on oligomeric structures ranging from $n = 1$ to 20 repeat units.²³ These oligomers were obtained by an optimized replication of a periodic, monodimensional structure, with the free valences that appear at the edges being subsequently saturated with hydrogen atoms. HOMO–LUMO energy gaps were fitted to an empirical function of the number of repeat units, n , proposed by Meier et al. and extrapolated to the infinite case to obtain the bandgap of an ideal polymeric chain.²⁴

Since we are dealing with π -conjugated structures, it is expected that conventional DFT and TD-DFT may face problems when predicting different molecular properties (e.g., dipole moment, polarizabilities, electronic transitions, etc.) as the size of oligomer increases. One of the methods intended to correct such failures makes use of the so-called long-range (LR) exchange correction which incorporates an interelectronic distance-dependent fraction of HF exchange.^{25–30} Thus, to check any improvement due to the LR correction, we have selected CAM-B3LYP³⁰ to be applied to PhEtT oligomers since only the experimental HOMO–LUMO energy excitation for the PhEtT monomer is known.³¹

Electron affinities (EA) and reorganization energies were calculated according to the semiclassical Marcus theory^{3,32–35} at the B3LYP/6-31G* level. The electron coupling integral, t_{12} , was also calculated at the B3LYP/6-31G* level as half the splitting of

Table 1. Energy Difference^a (kcal mol⁻¹) between *syn* and *anti* Conformations for Dimers, Trimers, and Tetramers of PhEtT _{$x=1-4$} Calculated at the B3LYP/6-31G* Level

	dimer	trimer	tetramer
PhEtT	0.007	0.014	0.023
PhEtT ₂	-0.003	-0.006	-0.010
PhEtT ₃	0.007	0.013	0.022
PhEtT ₄	0.007	0.013	0.022

$$^a \Delta E = E_{syn} - E_{anti}$$

the LUMO levels in a dimer made of two identical neutral molecules.^{3,32–35} Basis sets containing diffuse functions were employed to get a higher accuracy in the calculation of the energy-related properties such as electronic excitation energies, electron affinities, and intramolecular reorganization energies.³⁶ Since large oligomers would need large computational costs, only electron affinities and reorganization energies of small oligomers ($n = 1, 2$) for PhEtT were calculated at the B3LYP/6-31+G**/B3LYP/6-31G* level.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Molecular Geometry. The most favorable relative disposition of central units was checked as a first step in the structural analysis. For this purpose, two arrangements were considered, i.e., *syn* or *anti* (see Figure 1S Supporting Information). The differences in energy between *syn* and *anti* conformers for n , $n = 2-4$, of PhEtT _{$x=1-4$} were calculated at the B3LYP/6-31G* level (see Table 1). Except for PhEtT₂, oligomers *anti* become more stable than the *syn* ones, the difference in energy increasing slightly with the number of repeat units. Accordingly, we have focused our study on oligomers and periodic polymer chains on the *anti* conformation, except in the case of PhEtT₂ for which *syn* was the chosen conformation (see Figure 1). Moreover, PhEtT _{$x=1,3,4$} shows a larger linearity in *anti* conformation which is an important aspect to be considered as it favors the formation of mesogenic phases which are necessary for device materials.³⁷

The most representative structural parameters are collected in Tables 2 and 1S (Supporting Information). Dihedral angles are not shown since all chains are predicted to be planar. No important differences were found between monomers¹³ and their corresponding ideal polymeric chains, except for the C–C single bonds of the C_(ph)–C≡C–C_(T) motifs. For the ideal polymeric chains, calculated C_(ph)–C_(=C) and C_(T)–C_(=C) distances lie within the ranges 1.416–1.426 Å and 1.400–1.411 Å, respectively, which are shorter/longer than a typical C–C simple bond (1.54 Å)/longer than a typical C=C double bond (1.33 Å),³⁸ while the elongation of backbone produces a shortening in both cases. Besides, C≡C distances lie within the range 1.213–1.220 Å, which points out that π -electronic delocalization entails some loss of triple bond character (typical C≡C triple bond being 1.20 Å³⁸).

As previously stated for monomers,¹³ the addition of a fused ring entails almost uniquely the appearance of differences in C_(T)–S_(T)–C_(T), S_(T)–C_(T)–C_(T), and C_(T)≡C_(T)–C_(T) angles between PhEtT and PhEtT₂ oligomers. As to the theory level, M05-2X yields larger simple bonds and shorter double and triple bonds than the rest of the methods, which could be attributed,

Table 2. Main Geometric Parameters of the Central Repeat Unit from Periodic Calculation of PhEtT_{*n*=1–4} Systems at the B3LYP/6-31G* Level^a

	PhEtT	PhEtT ₂	PhEtT ₃	PhEtT ₄
	bond lengths/Å			
C _(T) –S ^b	1.758 (1.758)	1.778 (1.778)	1.779 (1.779)	1.779 (1.779)
C _(T) –C _(T) ^b	1.387 (1.386)	1.385 (1.384)	1.385 (1.384)	1.385 (1.384)
C _(T) –C _(T) ^b	1.409 (1.411)	1.412 (1.414)	1.412 (1.413)	1.412 (1.413)
C _(T) –C _(=C)	1.402 (1.403)	1.400 (1.402)	1.400 (1.401)	1.400 (1.402)
C≡C	1.220 (1.219)	1.219 (1.219)	1.219 (1.218)	1.219 (1.219)
C _(=C) –C _(Ph)	1.418 (1.422)	1.418 (1.422)	1.418 (1.422)	1.418 (1.422)
	angles/degrees			
C _(T) –S _(T) –C _(T) ^b	91.7 (91.7)	90.8 (90.9)	90.8 (90.9)	90.8 (90.9)
S _(T) –C _(T) –C _(T) ^b	110.5 (110.5)	111.9 (111.8)	111.7 (111.7)	111.7 (111.7)
C _(T) –C _(T) –C _(T) ^b	113.6 (113.6)	111.9 (111.9)	112.0 (112.1)	112.0 (112.0)
S _(T) –C _(T) –C _(=C)	121.0 (121.0)	120.1 (120.0)	120.1 (120.0)	120.1 (120.0)

^a Values in parentheses correspond to monomers from ref 13. ^b For PhEtT₃ and PhEtT₄, these parameters are referred to a side thiophene ring.

in part, to the higher HF exchange percentage of that functional (56% HF exchange).¹⁹

The effect of backbone elongation and number of fused rings on the aromaticity was analyzed through the bond length alternation (BLA), as well as the electronic density (ρ) and its Laplacian ($\nabla^2\rho$), and the latter two were obtained from the atoms in molecules (AIM) theory. In this work, we have calculated a local BLA associated with the C_(Ph)–C_(=C), C_(T)–C_(=C), and C≡C bond lengths according to the definition given by Fu et al.³⁹ for nonclassical conjugated polymers. Thus, BLA is calculated by subtracting the arithmetic mean of the two central C–C bonds and the central C≡C bond length

$$BLA = \frac{d(C_{(Ph)} - C_{(=C)}) + d(C_{(T)} - C_{(=C)})}{2} - d(C \equiv C) \quad (1)$$

Tables 3 and 2S (Supporting Information) show the corresponding BLAs for the central, repeat unit of each *n*-mer (*n* = 1, 3, 5) and the periodic chain as well. The highest BLAs were calculated with M05-2X, which could be ascribed to the high HF exchange percentage as compared to the rest of the functionals essayed in this work.¹⁹ As it is well established for neutral conjugated oligomers, electron correlation plays a key role in getting a correct degree of bond length alternation. Pure DFT functionals tend to underestimate BLA strongly. A practical, well-known way to improve DFT results is to include a fraction, either fixed or distance-dependent, of HF exchange, in the so-called hybrid DFT and LR-DFT formalisms. Thus, a more realistic value for BLA can in principle be obtained for neutral conjugated oligomers with hybrid DFT after an adjustment of the amount of HF exchange¹ or using a long-range corrected functional.²⁶

The increase of the number of fused thiophene rings has only a slight effect on the PhEtT_{*n*=1–4} monomers.¹³ In the case of oligomers, BLAs calculated at the B3LYP/6-31G* level show a decrease that amounts to as much as ~0.004 Å from monomer to trimer, remaining constant for larger oligomers and even for the infinite polymer chain. As a result, both the number of fused rings and the backbone elongation have a scarce influence on the aromaticity of the series of studied compounds.

To analyze the π -electronic delocalization of the C_(Ph)–C≡C–C_(T) motifs from another point of view, the AIM theory has

Table 3. Bond Length Alternations (Å) for Monomer, Trimer, Pentamer (Central Repeat Unit), and Infinite Polymer Chain Calculated at B3LYP/6-31G*

	monomer	trimer	pentamer	PBC
PhEtT	0.194	0.190	0.190	0.190 (0.190) ^a
PhEtT ₂	0.193	0.190	0.190	0.190
PhEtT ₃	0.193	0.190	0.190	0.190
PhEtT ₄	0.193	0.190	0.190	0.190

^a In parentheses, value for PhEtT polymer at the CAM-B3LYP/6-31G* level.

been applied on different optimized oligomer and polymer chains. In this scheme, the bond critical points (BCP) are saddle points of the electron density (ρ) and appear between any two chemically bonded nuclei.²⁰ Thus, we examined the electron density (ρ) and its Laplacian ($\nabla^2\rho$) at each BCP between the four carbon atoms which define the C_(Ph)–C≡C–C_(T) motif. According to AIM Bader's theory, ρ and $\nabla^2\rho$ can be employed to monitor the relative increase or decrease of charge accumulation.^{39,40} These properties have been calculated for the C_(Ph)–C_(=C), C_(T)–C_(=C), and C≡C bonds of the *n*-mers (*n* = 1, 3, 5) and periodic chain of each of the studied systems (see Table 4). As a result, ρ and $\nabla^2\rho$ increase for the C_(T)–C_(=C) and C_(Ph)–C_(=C) bonds upon backbone elongation. This suggests that both single bonds increase their π -character as the oligomer lengthens. However, C≡C bonds exhibit the opposite trend. This behavior is mainly observed between PhEtT and PhEtT₂ oligomers in such a way that the addition of a ring leads to an increase of the double bond character of the C_(=C)–C_(T) bond as its electronic density and Laplacian increase.

These results are consistent with BLA calculations, as both methods predict the same trends. Thus, both BLA values and BCP properties predict that oligomers with *n* > 3 reach their maximum of π -electronic delocalization in the middle of the backbone. Regarding the effect of the number of fused thiophene rings on π -delocalization, differences that already appeared for monomers remain constant for larger oligomers.¹³ The addition of a central fused thiophene ring implies a slight increase of aromaticity for the pair PhEtT/PhEtT₂, while this effect is

Table 4. BCP Properties Calculated at the B3LYP/6-31G* Level for Each Monomer, Trimer, Pentamer (Central Repeat Unit), and Infinite Polymer Chain

		ρ/au			$\nabla^2\rho/\text{au}$		
		$C_{(-C)}-C_{(Ph)}$	$C\equiv C$	$C_{(-C)}-C_{(T)}$	$C_{(-C)}-C_{(Ph)}$	$C\equiv C$	$C_{(-C)}-C_{(T)}$
PhEtT	monomer	0.2892	0.3945	0.2974	0.1959	0.2842	0.2018
	trimer	0.2912	0.3943	0.2982	0.1986	0.2842	0.2018
	pentamer	0.2914	0.3941	0.2983	0.1990	0.2842	0.2028
	PBC ^a	0.2915	0.3939	0.2983	0.1990	0.2832	0.2030
PhEtT ₂	monomer	0.2893	0.3944	0.2983	0.1961	0.2841	0.2029
	trimer	0.2915	0.3939	0.2991	0.1981	0.2841	0.2939
	pentamer	0.2916	0.3940	0.2992	0.1982	0.2841	0.2939
	PBC ^a	0.2916	0.3938	0.2992	0.1982	0.2832	0.2941
PhEtT ₃	monomer	0.2893	0.3944	0.2984	0.1961	0.2841	0.2028
	trimer	0.2916	0.3939	0.2992	0.1982	0.2840	0.2038
	pentamer	0.2918	0.3948	0.2994	0.1989	0.2559	0.2046
	PBC ^a	0.2918	0.3937	0.2994	0.1992	0.2831	0.2049
PhEtT ₄	monomer	0.2894	0.3943	0.2984	0.1962	0.2840	0.2029
	trimer	0.2915	0.3938	0.2992	0.1985	0.2839	0.2038
	pentamer	0.2916	0.3938	0.2992	0.1982	0.2839	0.2038
	PBC ^a	0.2916	0.3938	0.2993	0.1982	0.2839	0.2040

^a One repeat unit extracted from the corresponding polymer and valences saturated with hydrogen atoms.

practically not observed for the pairs PhEtT₂/PhEtT₃ and PhEtT₃/PhEtT₄.

3.2. Optical Bandgap. The optical bandgap is a key parameter that controls the nature of the electroluminescence signal in light-emitting diodes and the efficiency of light absorption in solar cells.⁴¹ Optical bandgaps were calculated through HOMO \rightarrow LUMO excitation energies by means of time-dependent DFT^{22,42} methods, TD-B3LYP, TD-PBE0, and TD-M05-2X (besides TD-CAM-B3LYP for PhEtT oligomers) together with the 6-31G* basis set. As mentioned above, for these systems HOMO \rightarrow LUMO transitions show high oscillator strength values (f), and both orbitals are completely delocalized throughout the whole system. Note that the TD-DFT approach only involves properties of the ground state, i.e., the Kohn–Sham orbitals and their corresponding orbital energies obtained in a ground state calculation. Hence, HOMO \rightarrow LUMO excitation energies are expressed in terms of ground state properties.^{43,44} Table 5 summarizes the electronic transitions calculated at the TD-B3LYP/6-31G* level for the oligomers PhEtT_{*n*=1–4} containing 1, 7, and 15 repeat units and at the TD-CAM-B3LYP/6-31G* level for the same PhEtT oligomers along with the experimental value reported for the latter in CHCl₃ solution.³¹ More detailed information about the oscillator strength and main components of each transition can be found in Tables 3S–6S (Supporting Information).

As stated above, oligomers of different lengths were obtained by an optimized replication of a repeat unit using PBC. This procedure could bring along some error due to the fact that the oligomer edges display a structure different from that of the central region of the chain. Nevertheless, the influence of the edges on the oligomer properties should lessen as the chain lengthens. Table 6S (Supporting Information) collects differences in HOMO \rightarrow LUMO excitation energies calculated for both the optimized oligomers and the corresponding oligomers obtained from the periodic calculation. As can be seen, no noticeable differences between the bandgap from PBC and that

Table 5. HOMO \rightarrow LUMO Excitation Energies Calculated at TD-B3LYP/6-31G* Level for PhEtT_{*n*=1–4} and at TD-CAM-B3LYP/6-31G* for PhEtT along with Those Estimated for the Corresponding Limit Polymer

compound	HOMO–LUMO energy gap ^a /eV			
	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 7	<i>n</i> = 15	<i>n</i> \rightarrow ∞ ^b
	TD-B3LYP/6-31G*			
PhEtT	3.12	2.15	2.10	2.12
PhEtT ₂	2.98	2.09	2.05	2.07
PhEtT ₃	2.84	2.06	2.02	2.04
PhEtT ₄	2.73	2.04	2.01	2.03
	TD-CAM-B3LYP/6-31G*			
PhEtT	3.45	2.74	2.69	2.71
experimental ^c	3.54			

^a See also Supporting Information. ^b Values obtained from eq 4. ^c From ref 31.

calculated from optimized hexamers are found. Thus, this has proven to be a useful way to reduce the computational resources needed to obtain suitable structures of long oligomer chains to be later used in a TD-DFT calculation.

In a previous work we already noted that the experimental value of λ_{max} for the PhEtT monomer lay between the excitation energies calculated at TD-B3LYP or TD-PBE0 (lower limit) and TD-M05-2X (upper limit) levels.¹³ Solvent effects were not considered due to the small differences (~ 0.12 eV) found for the homologous system PhEtTh.¹⁰ We have also tried TD-CAM-B3LYP/6-31G* for PhEtT, and as expected, a more accurate prediction ($\epsilon_r \sim 3\%$ for the monomer) is obtained; TD-M05-2X performs nearly on equal terms ($\epsilon_r \sim 4\%$).

As to the polymer bandgaps, we have calculated them using the oligomer approximation in which electronic transition energies

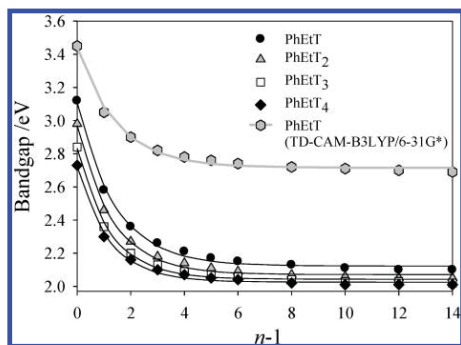


Figure 2. Evolution of the calculated bandgaps with the chain length for the four studied oligomers (symbols) at the TD-B3LYP/6-31G* and TD-CAM-B3LYP/6-31G* (only for PhEtT) levels along with their fittings to Meier's equation (solid line).

are plotted vs $1/n$, n being the number of repeat units. For short oligomers, straight lines are generally obtained, and the bandgap for $n \rightarrow \infty$ could then be obtained from the y -intercept; however, this approach can lead to values that may depart significantly from the correct value for the polymeric chain. Hence, the bandgaps for the limit polymer chains were estimated using the Meier's equation²⁴

$$E_n = E_\infty + (E_1 - E_\infty) \exp[-\alpha(n-1)] \quad (2)$$

where E_1 and E_∞ stand for the excitation energies for the monomer and the infinite polymer, respectively; n is the number of repeat units; and α is an empirical parameter that describes how fast E_n saturates to E_∞ . Table 5 and Tables 3S and 4S (Supporting Information) collect bandgap values estimated for the limit polymer chains (all fits show $r^2 > 0.997$). Figures 2 and 2S (Supporting Information) sketch the evolution of E_n vs $n-1$ calculated at the TD-B3LYP, TD-CAM-B3LYP, TD-PBE0, and TD-M05-2X levels. As can be seen, the different bandgaps become closer upon backbone elongation. Besides, all methods agree that HOMO \rightarrow LUMO transition energies diminish with the number of fused rings. Thus, for the couples PhEtT/PhEtT₂ and PhEtT₂/PhEtT₃, the addition of a central fused thiophene ring implies a slight decrease of the bandgap of 0.05 and 0.03 eV, respectively. However, the difference in bandgaps computed at the TD-B3LYP/6-31G* level for the pair PhEtT₃/PhEtT₄ is as small as 0.01 eV. The PhEtT₄ polymer shows the smallest bandgap, 2.03 eV, estimated at the TD-B3LYP/6-31G* level, which is close to 2 eV, the threshold value for a material to be considered as potentially suitable in the field of solar cells.⁴¹

3.3. Charge Injection, Anionic Species, and Charge Transport. The ease to inject electrons (holes) into the material and their mobility inside the material are two essential factors that control the effectiveness of an organic n -type (p -type) semiconductor. In a previous work,¹³ we assessed the impact of charge (hole and electron) injection by means of the reorganization energies (λ_i^+ and λ_i^-). It was concluded that the n -type character of PhEtT _{$x-1-4$} enhances with the number of fused thiophene rings. As mentioned above, an important focus of attention in molecular electronics is the search for new and efficient n -type

Table 6. LUMO Energies Calculated at the B3LYP/6-31G* and TD-CAM-B3LYP/6-31G* for Different n -Mers

	LUMO energy ^a /eV			
	$n = 1$	$n = 7$	$n = 15$	$n \rightarrow \infty^b$
	B3LYP/6-31G*			
PhEtT	1.92	2.54	2.57	2.57
PhEtT ₂	2.02	2.57	2.61	2.61
PhEtT ₃	2.08	2.59	2.61	2.61
PhEtT ₄	2.11	2.59	2.61	2.61
	CAM-B3LYP/6-31G*			
PhEtT	0.85	1.54	1.58	1.57

^a See also Supporting Information. ^b Calculated according to a Meier-like equation.

organic semiconductors.^{3,36} So, in this work we have focused our attention on the n -type character of the series PhEtT _{$x-1-4$} .

3.3.1. Charge Injection. n -type organic semiconductors should have a low-lying LUMO level and a high enough electron affinity (EA) to allow an easy and efficient injection of electrons into the empty LUMO.³ Rigorously speaking, Koopman's theorem is not applicable to Kohn–Sham orbital energies,²⁹ while Perdew, using Janak's theorem, has proven a connection between ionization potentials/electron affinities and HOMO/LUMO energies, respectively (see ref 36 and references therein). Also, when using full-exchange LR corrected functionals, DFT approximately satisfies Koopmans' theorem, and thus orbital energies for HOMO and LUMO correspond to $-IP$ and $-EA$, respectively.²⁹ However, the long-range corrected functional selected in this research, i.e., CAM-B3LYP, does not incorporate a full HF exchange at large interelectronic distances.²⁸ Tables 6 and 8S (Supporting Information) collect the calculated LUMO energies as a function of the number of repeat units, n . These oligomers of different length were also obtained by replication, under periodic boundary conditions, of a previously optimized repeat unit. A Meier-like equation²⁴ was used to fit the energy as a function of $n-1$ and estimate the LUMO energy for the limit polymer. LUMO energy levels become stabilized as the number of fused thiophene rings rises and also with backbone elongation. This stabilization quickly adopts an asymptotic behavior when both factors are increased simultaneously. Thus, at the B3LYP/6-31G* level, PhEtT _{$x-2-4$} polymers have a LUMO energy of -2.61 eV, and the differences between the $n \rightarrow \infty$ predicted value and oligomers containing at least 9 repeat units are <0.01 eV. As already reported for similar systems,¹¹ LUMO energy levels (Tables 6 and 8S (Supporting Information)) calculated both with B3LYP and PBE0 methods are very close to each other, whereas those calculated at the M05-2X level are ~ 0.8 eV higher than the first ones. Finally, CAM-B3LYP/6-31G* yields the largest LUMO energies (~ 1 eV larger if compared to B3LYP/6-31G* values) for the PhEtT set whatever the oligomer size.

Electron injection is controlled by the height of the potential barrier at the interface, i.e., the difference between the LUMO level and the metal electrode's work function (Φ).^{45,46} For the Sm ($\Phi = -2.7$ eV) and Ca ($\Phi = -2.9$ eV) electrodes, the difference $E_{\text{LUMO}} - \Phi$ is <0.3 eV, and thus a nearly ohmic metal/polymer contact could be considered.^{45,46} Nevertheless, LUMO energies of all the studied systems are far from the work function of other common electrodes such as Al ($\Phi = -4.1$ eV) or Mg ($\Phi = -3.7$ eV).^{45–48}

Electron affinity (EA) is another factor to be considered in the charge injection process. Vertical and adiabatic electron affinities were calculated according to eqs 7 and 8. They must be high enough to allow an efficient injection of electrons into the empty, completely delocalized LUMO of the semiconductor molecule (see Figure 3), and EAs were calculated at the B3LYP/6-31G* level (Table 7) for different n -mers ($n = 1-6$). Vertical EA (VEA) rises in a nonconstant manner with the number of fused thiophene rings. For monomers, the differences in VEA values along the series PhEtT/PhEtT₂/PhEtT₃/PhEtT₄ are 0.18 eV/0.13 eV/0.11 eV, respectively. These differences decrease upon backbone elongation. Adiabatic EA (AEA) follows a similar pattern.

As stated above, basis sets with diffuse functions are necessary to handle charged species.³⁶ Since large oligomers would need large computational costs, we have performed a single-point B3LYP/6-31+G*/B3LYP/6-31G* calculation of EA for $-(\text{PhEtT})_{n-1,2}$ (see Table 7). As a result, the use of diffuse functions leads to an increase of about 0.34 eV of EAs, which would mean an easier charge injection.

From a practical standpoint, the EA needs to be at least 3.0 eV, but it should not be much greater than 4.0 eV, the upper limit where a too electrophilic molecule could be unstable in ambient conditions.³ However, the predicted values of EA for PhEtT _{$x-1-4$} in this work are somewhat distant from 3.0 eV (see Table 7). A common problem with n -type conducting materials when they are exposed to air is the oxygen quenching that can affect their luminescence, electroluminescence, and electronic properties. N -type conductors should be resistant to oxygen quenching when the electron injection is produced. Hence, the electron affinity can give an idea about the stability of the radical ion molecule toward quenching caused by molecular oxygen.³⁷ The calculated AEA for the molecular oxygen is 0.59 eV at the B3LYP/6-31+G* level of theory,⁴⁹ while the experimental electron affinity has been determined by photoelectron spectroscopy as 0.448 ± 0.006 eV.⁵⁰ EAs calculated for the whole set of studied compounds are clearly higher than the values reported for the molecular oxygen. So, these compounds seem to be effective against oxygen quenching.

3.3.2. Charge Transport. Two main regimes of charge transport in organic semiconductors exist, i.e., the band-like regime and the hopping regime. In the latter the carriers are localized on one molecule through the formation of a self-trapped state (a polaron), and transport occurs through a thermally activated hopping mechanism.³⁵ The band-like regime is generally observed only at low temperatures in highly ordered samples, so that the hopping mechanism takes usually effect at temperatures relevant for practical technological applications.⁵¹ In the context of the semiclassical electron transfer theory,^{3,32-35} the electron-transfer (hopping) rate, k_{ET} , can be described to a good approximation as

$$k_{\text{ET}} = \frac{4\pi^2}{\hbar} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_{\text{B}}T}} t_{12}^2 \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}\right] \quad (3)$$

where λ and t_{12} are the reorganization energy (inner and outer) for the intramolecular electron transfer and the electronic coupling between neighboring molecules, respectively, and ΔG^0 is the variation of Gibbs free energy. For a self-exchange

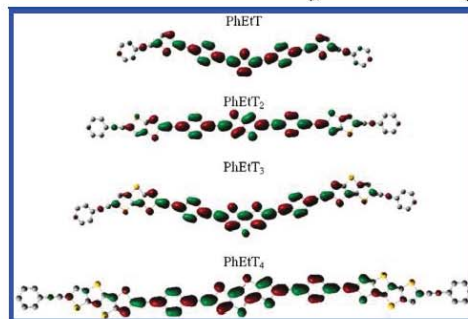


Figure 3. B3LYP/6-31G* calculated LUMO eigenfunctions for the trimer of each series.

Table 7. Adiabatic (AEA) and Vertical (VEA) Electron Affinities and Intramolecular Reorganization Energies (λ_i) for Different Oligomers at the B3LYP/6-31G* Level^a

	monomer	dimer	trimer	tetramer	pentamer	hexamer
AEA/eV						
PhEtT	0.76 (1.12)	1.39 (1.71)	1.67	1.84	1.95	2.03
PhEtT ₂	0.93	1.54	1.80	1.95	2.05	2.13
PhEtT ₃	1.05	1.62	1.86	2.00	2.10	2.16
PhEtT ₄	1.15	1.69	1.92	2.05	2.14	2.20
VEA/eV						
PhEtT	0.62 (0.98)	1.30 (1.62)	1.61	1.79	1.91	2.00
PhEtT ₂	0.80	1.46	1.75	1.92	2.03	2.09
PhEtT ₃	0.93	1.55	1.81	1.97	2.07	2.14
PhEtT ₄	1.04	1.63	1.88	2.02	2.12	2.19
λ_i /meV						
PhEtT	256 (263)	186 (187)	134	100	75	56
PhEtT ₂	246	164	111	74	55	50
PhEtT ₃	237	153	103	73	54	49
PhEtT ₄	229	130	78	51	35	21

^a In parentheses, values for PhEtT obtained at the B3LYP/6-31+G*/B3LYP/6-31G* level.

electron transfer (ET) reaction, $\Delta G^0 = 0$, and as the outer reorganization energy is on the order of a tenth of an electron-volt, it follows that the intramolecular reorganization energy (λ_i) and the electronic coupling between neighboring molecules (t_{12}) are the two key parameters to monitor.^{3,32–35}

According to eq 3, λ_i should be low to get a high electron transfer rate. The intramolecular reorganization energy (λ_i) for self-exchange consists of two terms corresponding to the geometry relaxation energies upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and vice versa^{32–35}

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (4)$$

λ_1 and λ_2 can be calculated directly from the adiabatic potential energy surface as

$$\lambda_1 = E^0(G^-) - E^0(G^0) \quad (5)$$

$$\lambda_2 = E^-(G^0) - E^-(G^-) \quad (6)$$

where $E^0(G^0)$ and $E^-(G^-)$ are the ground-state energies of the neutral and anionic states, respectively, and $E^0(G^-)$ and $E^-(G^0)$ are the energy of the neutral molecule at the optimal anionic geometry and the energy of the anionic molecule at the optimal geometry of the neutral molecule. Once λ_2 is calculated, it is possible to calculate the vertical electron affinity as

$$\text{VEA} = \text{AEA} + \lambda_2 \quad (7)$$

where the adiabatic electron affinity is defined as

$$\text{AEA} = E^-(G^-) - E^0(G^0) \quad (8)$$

Table 7 shows the intramolecular electron reorganization energies calculated at the B3LYP/6-31G* level. The values obtained for the hexamers are within the range 21–56 meV and are smaller than those reported for compounds proposed as candidates to organic *n*-type semiconductors such as fluorene-oligothiophenes ($\lambda_i = 0.22$ – 0.34 eV),⁵² and pentacene ($\lambda_i = 0.13$ eV).⁵³ For monomers, the decrease in the reorganization energy amounts to 10 meV/9 meV/8 meV when going through the pattern PhEtT/PhEtT₂/PhEtT₃/PhEtT₄. Also, differences in λ_i between oligomers of PhEtT₂ and PhEtT₃ decrease upon backbone elongation up to 1 meV for *n*-mers, $n \geq 4$. However, this difference increases with the number or repeat units for the pair PhEtT₃/PhEtT₄, in such a way that one can appreciate a marked difference between hexamers of PhEtT₄ ($\lambda_i = 21$ meV) and the other ones ($\lambda_i = 49$ – 56 meV). Taking into account the values of EA and LUMO levels, as well as the potential for adopting stacked structures and the low intramolecular reorganization energies, we can conclude that these molecules may be useful electron-transport materials.

The effect of diffuse functions has been assessed by estimating λ_i for oligomers $-(\text{PhEtT})_{n-1,2}-$ at the B3LYP/6-31+G**/B3LYP/6-31G* level (see Table 7). As can be seen, close values are obtained with both 6-31+G* and 6-31G* basis sets. Indeed, for $n = 1$, λ_i was obtained at B3LYP/6-31+G* on the geometries optimized at the same level of theory,¹³ obtaining the same result. This suggests that the use of diffuse functions scarcely affects the calculated λ_i for this series of compounds.

The electronic coupling (or charge transfer integral), t_{12} , reflects the strength of the electronic interaction between two adjacent molecules, and it should be maximized to get high k_{ET} values. It can be estimated for the electron (hole) transport as half the splitting of the LUMO (HOMO) levels in a dimer made

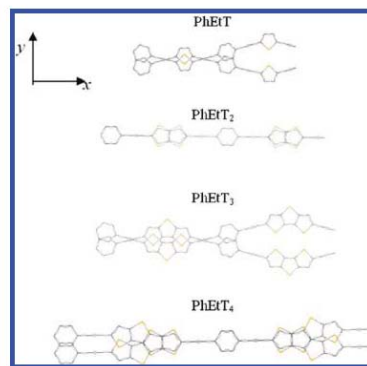


Figure 4. Scheme of the two superimposed trimers for each system.

of two neutral molecules (e.g., oligomers).^{3,33–35} Both chains can be exactly superimposed to each other or laterally displaced.^{3,54} We have constructed a dimer of two neutral trimers, wherein S atoms of both chains are in *anti* disposition (see Figure 4). Although fully cofacial relative conformations are rarely encountered in crystal structures, it is interesting to study such geometries since they provide a highly symmetric reference point and lead to the largest electronic couplings. The electronic coupling depends on the relative orientations between both molecules. We have monitored the evolution of $|t_{12}|$ as a function of the displacement along the cofacial intermolecular distance and along the x/y molecular axis (see Figures 4 and 5). These translations along the x/y axis, which bring on a deviation from the fully cofacial configuration, imply a decrease in $|t_{12}|$ values. The increase in the intermolecular distance also leads to a diminution of $|t_{12}|$. The largest $|t_{12}|$ values (0.10–0.16 eV) are obtained for cofacial configurations, these values being larger than the values reported for model compounds such as fluorene-oligothiophene derivatives, i.e., ~ 0.06 eV.⁵² Besides, the PhEtT_{*x-2,4*} backbones show larger linearity than those of PhEtT_{*x-1,3*} (see Figure 1); this fact explains the different evolution of $|t_{12}|$ with respect to the lateral and intermolecular displacements.

In general, $|t_{12}|$ values decay exponentially with the increase of the interchain distance.⁵⁴ PhEtT₂ trimers show the largest $|t_{12}|$ value (0.16 eV) since they are totally linear, and hence they can adopt a fully cofacial disposition. In addition, PhEtT₂ shows the lowest sensitivity on the intermolecular distance. PhEtT₄, on the other hand, is less linear than PhEtT₂, showing $|t_{12}|$ values slightly lower. PhEtT and PhEtT₃ exhibit a similar behavior since their lower linearity provokes the thieno-acene units belonging to different chains not to be superimposed along the oligomer backbone. Thus, both systems yield the lowest $|t_{12}|$ (~ 0.10 eV). An important result for PhEtT_{*x-1,3*} is that $|t_{12}|$ decreases by a factor of 2 for an increase in the intermolecular distance from 3.5 to 4.0 Å, a range that corresponds to the typical intermolecular distance in organic conjugated crystals.

When molecular chains are displaced along the molecular axis from the cofacial configuration, $\alpha = 0$, $|t_{12}|$ steadily decreases for PhEtT_{*x-1,3*} except when arriving at a configuration where the thieno-acene and phenyl moieties appear as superimposed, i.e., $\alpha = 6$ Å for PhEtT and $\alpha = 6$ and 10 Å for PhEtT₃. Moreover, PhEtT₃ also shows a high $|t_{12}|$ value for $\alpha = 14$ Å probably due to

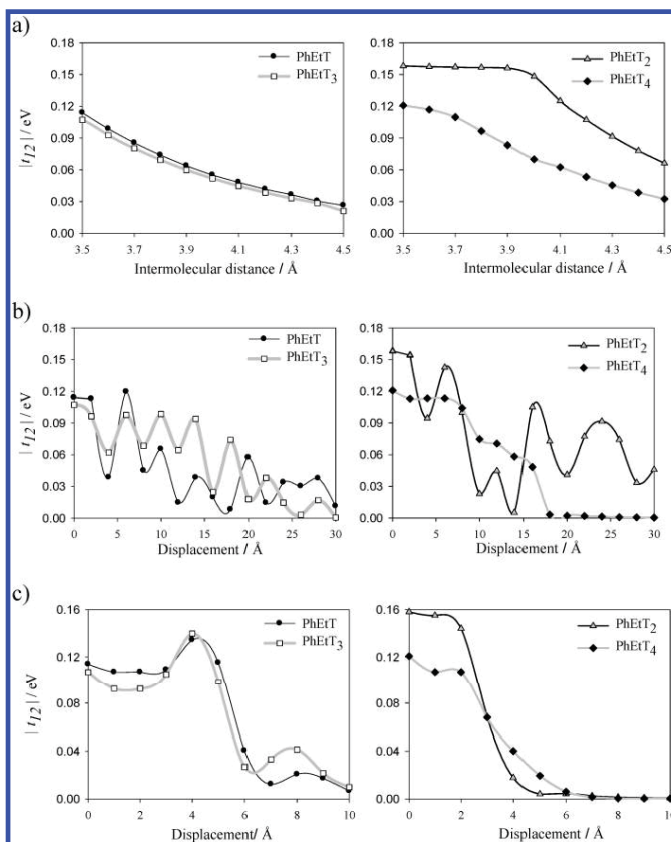


Figure 5. Evolution of $|t_{12}|$ (eV) as a function of displacement along (a) intermolecular distance and (b) long and (c) short molecular axes.

the fact that some thieno-acene and phenyl units are superimposed upon C≡C groups. PhEtT₂ and PhEtT₄ show maximum values for $|t_{12}|$ when the central units are superimposed upon phenyl moieties. The larger size of the thieno-acene units in the case of PhEtT₄ brings on a larger overlapping, and hence $|t_{12}|$ shows a lower sensitivity on lateral displacements.

In the case of translations along the *y* molecular axis, the linearity of the oligomer backbone also affects the electronic coupling. Thus, PhEtT_{*x*-1,3} shows a maximum value for a displacement of 4 Å, for which the thieno-acene units are fully superimposed. For PhEtT_{*x*-2,4} $|t_{12}|$ is roughly constant for displacements up to 2 Å, and then its value sharply decays. This behavior can be related to the linearity of the PhEtT_{*x*-2,4} backbone, which allows large overlaps between thieno-acene units even after small displacements (0–2 Å) along the *y* molecular axis.

3.3.3. Impact of Charge Injection on Molecular Geometry.

The changes on geometrical parameters upon charge injection were analyzed to obtain additional information about the charge excess delocalization. In monomers, charge excess is mainly located on sulfur atom(s) and, to a lesser extent, on C_(Ph)–C≡C–C_(T)

motifs.¹³ Thus, the increase of the size of the central unit and consequently the number of S atoms brings on a less cumulenetic character for the C_(Ph)–C≡C–C_(T) moiety. Figure 6 shows the bond length variations after charge injection for C_(Ph)–C≡C–C_(T) motifs and C–S bonds calculated at the B3LYP/6-31G* level for the corresponding trimers. These variations were defined as the absolute value of the difference between bond length in the neutral and anionic states. If we focus our attention on thieno-acene units, C–S bonds are more influenced than C–C bonds, due to the electron-withdrawing effect and higher capacity of S atoms to allocate an excess of negative charge.^{6,13} The excess of charge is also delocalized on the C_(Ph)–C≡C–C_(T) moiety due to the electron-withdrawing character of the –C≡C– group,⁸ although to a lesser extent. If anionic and neutral states are compared, simple bonds become shorter, while triple ones undergo an elongation. This indicates the increment of a certain aromatic character in the anionic state, which decreases with the number of S atoms. Thus, for the corresponding monomers it was found that torsional barriers between phenyl and thieno-acene units decrease with the number of

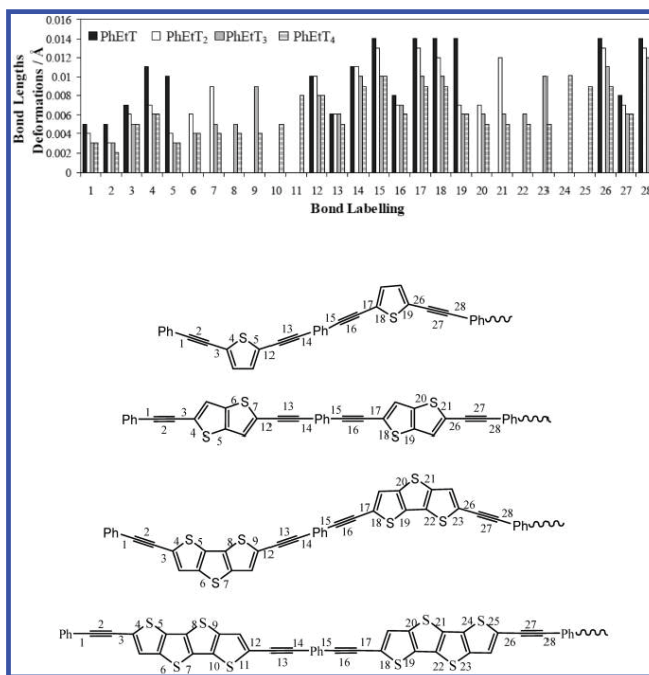


Figure 6. B3LYP/6-31G* bond length differences (Å) between the neutral and charged trimers. Bond labeling is shown at the bottom.

fused thiophene rings.¹³ The aromatic character can be assessed by means of the BLA, as defined above (see eq 1). The BLA lies between the values 0.0 (quinoid), 0.10 (aromatic), and 0.34 Å (nonaromatic) using as typical bond distances 1.54 (C–C), 1.34 (C=C), and 1.20 Å (C≡C).³⁸ As shown in Table 8, BLA increases with both the number of repeat units and fused thiophene rings. This is related to the aromaticity loss of $C_{(Ph)}-C\equiv C-C_{(T)}$ motifs, due to the fact that the charge excess is mainly located on S atoms, although the BLA of anionic states is always smaller than the BLA of neutral states, due to the above-mentioned increase of aromaticity.

All compounds show low values for λ_b , which is related to the energy needed to perform the changes in the molecular structure after charge injection. Thus, on the basis of the BLA values calculated for anionic species, the smallest impact due to charge injection was found for PhET₄ oligomers which also show the highest electron affinity and smallest λ_i values. In general, all studied oligomers with $n > 3$ also show low and very close λ_i values.

4. CONCLUSIONS

The geometries and electronic properties of the series of compounds $-(PhET_{x-1-4})_n-$, as candidates for electron-conducting polymers, have been studied from a theoretical perspective. These properties have been analyzed as a function of both the number of fused thiophene rings and the oligomeric chain length.

Table 8. Bond Length Alternation (Å) for the Anionic States of Different Oligomers (Central Unit) at the B3LYP/6-31G* Level

	monomer	trimer	pentamer
PhET	0.157	0.168	0.178
PhET ₂	0.160	0.170	0.179
PhET ₃	0.163	0.173	0.181
PhET ₄	0.166	0.174	0.181

The effects of these factors on the geometry and π -electronic delocalization/aromaticity were analyzed through the bond length alternation of the $Ph-C\equiv C-C$ motif and the electronic density and its Laplacian. All monitored properties agree that oligomers with $n > 3$ reach their maximum of π -electronic delocalization, while only in the case of the pair PhET/PhET₂ the addition of a central fused thiophene ring means a slight increase of π -electronic delocalization.

The optical bandgaps were estimated as HOMO \rightarrow LUMO excitation energies through TD-DFT. The optical bandgaps of infinite polymer chains were estimated fitting the values for oligomers ($n = 1-15$) to a Meier equation. As a result, a reduction of the bandgap from 2.12 to 2.03 eV was estimated between PhET and PhET₄ polymers at the TD-B3LYP/6-31G* level. However, these values are close to 2 eV, which is the threshold for a material to be considered as potentially suitable in the field of solar cells.³¹

The LUMO energies for n -mers, $n \geq 7$, calculated at B3LYP and PBE0 turn out to be of the same order as the work functions of Sm and Ca electrodes, and hence a nearly ohmic contact could be considered. The EA values estimated for the limit polymers (2.03–2.20 eV) seem to be somewhat distant from the range of energies needed in n -type semiconductors (3–4 eV). Finally, the mobility of charge carriers was assessed through estimation of the charge transfer rate (k_{2T}) for a hopping process. The internal reorganization energy decreases upon backbone elongation and the number of fused thiophene rings and gets a value of 21 meV for $-(\text{PhETt}_4)_6-$. It is noteworthy that all oligomers studied show λ_i close to or lower than other reference compounds such as pentacene or fluoroarene oligothiophenes. Thus, on the basis of EA, LUMO energy, and λ_i values, we can conclude that $-(\text{PhETt}_{x-1-a})_n-$ oligomers may be considered as n -type semiconductors.

The maximum value for the electron coupling [t_{12}] was reached for fully cofacial configurations in which thieno-acene/phenyl or thieno-acene/thieno-acene units from different oligomers are exactly superimposed.

Finally, the localization of the excess of negative charge after a charge injection was analyzed. The excess of charge is mainly located on S atoms and, in a lesser extent, on $\text{C}_{(P_3)}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_{(T)}$ motifs of the central region of each oligomer. Thus, PhETt_4 oligomers show the smallest aromatic character in the anionic state due to its capacity to allocate the excess of negative charge on S atoms. Hence, these compounds show a low sensitivity upon charge injection and hence smaller λ_i values.

A word of caution must be said here. The results above exposed must be considered as in vacuo results; that is, no effect due to the support and even the presence of any external perturbation has been considered. However, in a real, molecular device the active material may sustain a strong external, electric field that may distort zero-field, electronic structure-related properties such as BLA, HOMO/LUMO levels, optical bandgap, etc.⁵⁵

Thus, to obtain more realistic results for a meaningful, theoretical design of molecular devices, it is advisable to perform in situ calculations that consider, as much as possible, the surrounding where the device will work.

We are starting to investigate such effects on a set of thienoacene-related systems to get deeper insight into the performance of these materials as the active part of optoelectronic, molecular devices.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. All results obtained at the PBE0/6-31G* and M05-2X/6-31G* levels are shown. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: mfg@ujaen.es.

■ ACKNOWLEDGMENT

The authors gratefully acknowledge Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía (PAI-FQM 337 contract and FQM-P06-01864 project), for financial support and Centro Informático Científico de Andalucía (CICA) for allocation of

computational resources. One of us (G.G.) thanks the Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén for a predoctoral grant.

■ REFERENCES

- (1) Skotheim, T. A. *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*; Reynolds, J. R., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.
- (2) Coropceanu, V.; André, J. M.; Malagoli, M.; Brédas, J. L. *Theor. Chem. Acc.* **2003**, *110*, 59.
- (3) Newman, C. R.; Brisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436.
- (4) Bunz, U. W. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605.
- (5) Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- (6) Seminario, J.; Zacarias, A. G.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3015.
- (7) McQuade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
- (8) Yamamoto, T.; Yamada, W.; Tagaki, M.; Kizu, K.; Maruyama, T.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Kaino, T.; Kubota, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6620.
- (9) Pilzack, G. S.; Gruijthuisen, K. V.; van Doorn, R. H.; van Lagen, B.; Sudhölter, E. J. R.; Zuillhof, H. *Chem.—Eur. J.* **2009**, *15*, 9085.
- (10) Granadino-Roldán, J. M.; Garzón, A.; García, G.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Liencres, M. P.; Navarro, A.; Fernández-Gómez, M. J. *Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234907.
- (11) Garzón, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Moral, M.; García, G.; Fernández-Liencres, M. P.; Navarro, A.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Gómez, M. J. *Chem. Phys.* **2010**, *132*, 064901.
- (12) Saebo, S.; Almlöf, J.; Boggs, J. E.; Stark, J. G. *J. Mol. Struct.* **1989**, *200*, 361.
- (13) García, G.; Granadino-Roldán, J. M.; Garzón, A.; Moral, M.; Peña-Ruiz, T.; Navarro, A.; Fernández-Liencres, M. P.; Fernández-Gómez, M. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12325.
- (14) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, revision E.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- (15) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (16) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (17) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- (18) Becke, A. D. *J. Phys. Chem.* **1996**, *104*, 1040.
- (19) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory. Comput.* **2006**, *2*, 364.
- (20) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, 1990.
- (21) Biegler-König, F.; Schönbohm, J.; Bayles, D. AIM2000; A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 545.
- (22) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Ciofini, I.; Adamo, C. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 326.
- (23) Granadino-Roldán, J. M.; Garzón, A.; García, G.; Moral, M.; Navarro, A.; Fernández-Liencres, M. P.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Gómez, M. J. *Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2865.

- (24) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H. *Acta Polym.* **1997**, *48*, 379.
- (25) Wong, B. M.; Piacenza, M.; Sala, F. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4498.
- (26) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Kobayashi, R.; Adamo, C. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144105.
- (27) Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, L.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 123.
- (28) Wong, B. M.; Hsieh, T. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3704.
- (29) Tsuneda, T.; Song, J.-W.; Suzuki, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174101.
- (30) Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
- (31) Siddle, J. S.; Ward, R. M.; Collings, J. C.; Rutter, S. R.; Porres, L.; Applearth, L.; Beeby, A. S.; Batsanov, A.; Thopson, A. K.; Howard, J. A. K.; Boucek, K.; Costas, K.; Halet, J. F.; Marder, T. B. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 841.
- (32) Marcus, R. A. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599.
- (33) Berlin, Y. A.; Hutchison, G. R.; Rempala, P.; Ratner, M. A.; Michl, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3970.
- (34) Brédas, J. L.; Beljonne, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4971.
- (35) Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- (36) Foresman, J. B.; Frisch, A. E., Eds. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed.; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, 1996.
- (37) Jansson, E.; Jha, P. H.; Ågren, H. *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 166.
- (38) Wade, L. G. *Organic Chemistry*; Pearson Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, 2006.
- (39) Fu, Y.; Shen, W.; Li, M. *Macromol. Theory Simul.* **2008**, *17*, 385.
- (40) Shen, W.; Li, M.; He, R.; Zhang, J.; Wei, L. *Polymer* **2007**, *48*, 3912.
- (41) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173.
- (42) Wang, H.; Wang, X.; Wang, L.; Wang, L.; Wang, H.; Liu, A. *Int. J. Quantum Chem.* **2007**, *107*, 937.
- (43) Koch, W.; Holthausen, M. C. A., Ed. *Chemist's guide to Density Functional Theory*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- (44) Hutchison, G. R.; Zhao, Y. J.; Delley, B.; Freeman, A. J.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 65.
- (45) Koch, N.; Zojer, E.; Rajagopal, A.; Ghijssen, J.; Johnson, R. L.; Leising, G.; Pircaux, J. *J. Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *598*, BB11.12.1.
- (46) Lindell, L.; Burquel, A.; Jakobsson, F. L. E.; Lemaour, V.; Berggren, M.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Salaneck, W. R.; Crispin, X. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4246.
- (47) Khan, M. A.; Xu, W.; Khizar-ul-Haq; Zhang, X. W.; Bai, Y.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Zhu, W. Q. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2008**, *41*, 225105.
- (48) Al Attar, H. A.; Monkman, A. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 2231.
- (49) Parisel, O.; Ellinger, Y.; Giessner, C. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 178.
- (50) Ervin, K. M.; Anusiewicz, L.; Skurski, P.; Simons, J.; Lineberger, W. C. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8521.
- (51) Kjelstrup-Hansen, J.; Norton, J. E.; da Silva-Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Rubahn, H. G. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 1228.
- (52) Kohn, S. E.; Risko, C.; da Silva, D. A.; Kwon, O.; Facchetti, A.; Brédas, J. L.; Marks, T. J.; Ratner, M. A. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 332.
- (53) Silinsh, E. A.; Klimkans, A.; Larsson, S.; Čápek, V. *Chem. Phys.* **1995**, *198*, 311.
- (54) Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; da Silva Filho, D. A.; Cornil, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5804.
- (55) Li, Y.; Zhao, J.; Yin, X.; Yin, G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11130.

Supplementary Material

Table 1S. Main geometric parameters of the central repeat unit from the periodic calculation of $\text{PhEtT}_{x=1-4}$, at the M05-2X/6-31G* and PBE0/6-31G* levels. Values in parentheses are corresponding to monomers, taken from reference 13.

	PhEtT		PhEtT ₂		PhEtT ₃		PhEtT ₄	
	PBE0	M05-2X	PBE0	M05-2X	PBE0	M05-2X	PBE0	M05-2X
Bond lengths / Å								
$C_{(T)}-S^a$	1.740 (1.740)	1.736 (1.736)	1.759 (1.759)	1.755 (1.756)	1.760 (1.760)	1.756 (1.756)	1.760 (1.760)	1.756 (1.756)
$C_{(T)}=C_{(T)}^a$	1.394 (1.393)	1.379 (1.377)	1.381 (1.380)	1.374 (1.374)	1.381 (1.381)	1.375 (1.374)	1.381 (1.381)	1.375 (1.374)
$C_{(T)}-C_{(T)}^a$	1.405 (1.406)	1.412 (1.413)	1.409 (1.410)	1.416 (1.417)	1.408 (1.409)	1.415 (1.416)	1.408 (1.409)	1.415 (1.416)
$C_{(T)}-C_{(=C)}$	1.401 (1.402)	1.411 (1.412)	1.400 (1.401)	1.411 (1.412)	1.400 (1.401)	1.410 (1.411)	1.400 (1.401)	1.410 (1.411)
$C\equiv C$	1.218 (1.217)	1.213 (1.212)	1.218 (1.218)	1.213 (1.212)	1.218 (1.218)	1.213 (1.212)	1.218 (1.218)	1.213 (1.212)
$C_{(=C)}-C_{(Ph)}$	1.416 (1.420)	1.426 (1.429)	1.416 (1.420)	1.426 (1.429)	1.416 (1.419)	1.426 (1.429)	1.416 (1.419)	1.426 (1.429)
Angles /Degrees								
$C_{(T)}-S_{(T)}-C_{(T)}^a$	91.9 (92.0)	91.6 (91.6)	91.1 (91.1)	90.8 (90.8)	91.0 (91.1)	90.8 (90.8)	91.1 (91.1)	90.8 (90.8)
$S_{(T)}-C_{(T)}-C_{(T)}^a$	110.7 (110.7)	111.2 (111.2)	112.2 (112.1)	112.7 (112.6)	112.0 (112.0)	112.5 (112.5)	112.0 (112.0)	112.5 (112.5)
$C_{(T)}=C_{(T)}-C_{(T)}^a$	113.3 (113.3)	113.0 (113.0)	111.5 (111.6)	111.2 (111.3)	111.7 (111.7)	111.4 (111.5)	111.7 (111.7)	111.4 (111.4)
$S_{(T)}-C-C_{(=C)}$	121.0 (121.0)	120.8 (120.7)	120.1 (120.1)	119.9 (119.9)	120.0 (120.0)	119.8 (119.8)	120.0 (120.0)	119.9 (119.8)

^a For PhEtT₃ and PhEtT₄ these parameters are referred to a side thiophene ring.

Table 2S. Bond length alternations (Å), calculated at PBE0/6-31G* and M05-2X/6-31G* levels.

	Monomer		Trimer		Pentamer		PBC	
	PBE0	M05-2X	PBE0	M05-2X	PBE0	M05-2X	PBE0	M05-2X
PhEtT	0.194	0.209	0.191	0.206	0.191	0.206	0.190	0.206
PhEtT ₂	0.193	0.209	0.190	0.206	0.190	0.206	0.190	0.206
PhEtT ₃	0.192	0.208	0.190	0.205	0.190	0.205	0.190	0.205
PhEtT ₄	0.192	0.208	0.190	0.205	0.190	0.205	0.190	0.205

Table 3S HOMO → LUMO excitation energies calculated for different n-mers at the TD-B3LYP/6-31G* level along with those estimated for the corresponding limit polymer.

Compound	n	Energy / eV	f	Main component of transition (MO / % contribution)	
PhEtT	1	3.12	2.1259	HOMO → LUMO (99 %)	
	2	2.58	3.1036	HOMO → LUMO (98 %)	
	3	2.36	4.4113	HOMO → LUMO (96 %)	
	4	2.26	5.7241	HOMO → LUMO (92 %)	
	5	2.21	7.0719	HOMO → LUMO (87 %)	
	6	2.17	8.4557	HOMO → LUMO (81 %)	
	7	2.15	9.8603	HOMO → LUMO (75 %)	
	9	2.13	12.6967	HOMO → LUMO (64 %)	
	11	2.11	15.5368	HOMO → LUMO (55 %)	
	13	2.10	18.3664	HOMO → LUMO (48 %)	
	15	2.10	21.1865	HOMO → LUMO (43 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.12		
	PhEtT ₂	1	2.98	1.9785	HOMO → LUMO (85 %)
		2	2.46	3.7934	HOMO → LUMO (86 %)
		3	2.27	5.4469	HOMO → LUMO (85 %)
4		2.18	7.1155	HOMO → LUMO (84 %)	
5		2.14	8.8341	HOMO → LUMO (79 %)	
6		2.11	10.5901	HOMO → LUMO (73 %)	
7		2.09	12.3643	HOMO → LUMO (68 %)	
9		2.07	17.7070	HOMO → LUMO (53 %)	
11		2.06	21.2531	HOMO → LUMO (46 %)	
13		2.05	24.7772	HOMO → LUMO (40 %)	
15		2.05	26.5310	HOMO → LUMO (38 %)	
$n \rightarrow \infty^a$			2.07		
PhEtT ₃		1	2.84	2.0086	HOMO → LUMO (99 %)
		2	2.36	3.8910	HOMO → LUMO (97 %)
		3	2.20	5.5989	HOMO → LUMO (93 %)
	4	2.13	7.3739	HOMO → LUMO (86 %)	
	5	2.09	9.1937	HOMO → LUMO (79 %)	
	6	2.07	11.0464	HOMO → LUMO (72 %)	
	7	2.06	12.9077	HOMO → LUMO (65 %)	
	9	2.04	16.6324	HOMO → LUMO (54 %)	
	11	2.03	20.3372	HOMO → LUMO (46 %)	
	13	2.03	24.0149	HOMO → LUMO (39 %)	
	15	2.02	27.6677	HOMO → LUMO (34 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.04		
	PhEtT ₄	1	2.73	2.2951	HOMO → LUMO (86 %)
		2	2.30	4.4148	HOMO → LUMO (87 %)
		3	2.16	6.4501	HOMO → LUMO (85 %)
4		2.10	8.5482	HOMO → LUMO (79 %)	
5		2.07	10.6949	HOMO → LUMO (72 %)	
6		2.05	12.8640	HOMO → LUMO (64 %)	
7		2.04	15.0369	HOMO → LUMO (58 %)	
9		2.02	19.3688	HOMO → LUMO (48 %)	
11		2.01	23.6648	HOMO → LUMO (40 %)	
13		2.01	27.9241	HOMO → LUMO (35 %)	
15		2.01	32.1665	HOMO → LUMO (30 %)	
$n \rightarrow \infty^a$			2.03		

^a Calculated according to a Meier-like equation.

Table 4S HOMO \rightarrow LUMO excitation energies calculated for different n-mers of PhEtT at TD-CAM-B3LYP/6-31G* level along with those estimated for the corresponding limit polymer.

Compound	n	Energy / eV	<i>f</i>	Main component of transition (MO / % contribution)	
PhEtT	1	3.45	1.5526	HOMO \rightarrow LUMO (93 %)	
	2	3.05	3.3994	HOMO \rightarrow LUMO (81 %)	
	3	2.90	5.1257	HOMO \rightarrow LUMO (70 %)	
	4	2.82	6.4869	HOMO \rightarrow LUMO (60 %)	
	5	2.78	8.5459	HOMO \rightarrow LUMO (52 %)	
	6	2.76	10.2464	HOMO \rightarrow LUMO (46 %)	
	7	2.74	11.9427	HOMO \rightarrow LUMO (40 %)	
	9	2.72	15.2913	HOMO \rightarrow LUMO (33 %)	
	11	2.71	18.5978	HOMO \rightarrow LUMO (27 %)	
	13	2.70	21.8827	HOMO \rightarrow LUMO (23 %)	
	15	2.69	25.1765	HOMO \rightarrow LUMO (21 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.71		

Table 5S. HOMO → LUMO excitation energies calculated for different n-mers at the TD-PBE0/6-31G* level along with those estimated for the corresponding limit polymer.

Compound	n	Energy / eV	f	Main component of transition (MO / % contribution)	
PhEtT	1	3.25	1.6140	HOMO → LUMO (81 %)	
	2	2.71	3.2403	HOMO → LUMO (85 %)	
	3	2.51	4.6893	HOMO → LUMO (85 %)	
	4	2.42	6.1563	HOMO → LUMO (81 %)	
	5	2.36	7.6497	HOMO → LUMO (76 %)	
	6	2.33	9.1650	HOMO → LUMO (70 %)	
	7	2.31	10.6884	HOMO → LUMO (64 %)	
	9	2.29	13.7386	HOMO → LUMO (54 %)	
	11	2.27	16.7740	HOMO → LUMO (47 %)	
	13	2.26	19.7865	HOMO → LUMO (41 %)	
	15	2.25	22.7763	HOMO → LUMO (36 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.28		
	PhEtT ₂	1	3.13	2.0016	HOMO → LUMO (82 %)
		2	2.64	3.9372	HOMO → LUMO (86 %)
		3	2.47	5.7565	HOMO → LUMO (83 %)
4		2.39	7.6034	HOMO → LUMO (78 %)	
5		2.35	9.4811	HOMO → LUMO (71 %)	
6		2.32	11.3743	HOMO → LUMO (65 %)	
7		2.31	13.2708	HOMO → LUMO (59 %)	
9		2.29	17.0510	HOMO → LUMO (49 %)	
11		2.28	20.7989	HOMO → LUMO (41 %)	
13		2.26	24.5136	HOMO → LUMO (35 %)	
15		2.25	28.2058	HOMO → LUMO (31 %)	
$n \rightarrow \infty^a$			2.28		
PhEtT ₃		1	2.97	2.0587	HOMO → LUMO (82 %)
		2	2.52	4.1053	HOMO → LUMO (85 %)
		3	2.37	6.0065	HOMO → LUMO (82 %)
	4	2.30	7.9705	HOMO → LUMO (76 %)	
	5	2.26	9.9571	HOMO → LUMO (68 %)	
	6	2.24	11.9573	HOMO → LUMO (61 %)	
	7	2.23	13.9549	HOMO → LUMO (55 %)	
	9	2.21	17.9782	HOMO → LUMO (45 %)	
	11	2.20	21.8616	HOMO → LUMO (38 %)	
	13	2.20	25.7610	HOMO → LUMO (33 %)	
	15	2.19	29.6426	HOMO → LUMO (29 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.21		
	PhEtT ₄	1	2.87	2.3611	HOMO → LUMO (99 %)
		2	2.47	3.1878	HOMO → LUMO (96 %)
		3	2.36	4.6857	HOMO → LUMO (94 %)
4		2.31	6.9492	HOMO → LUMO (85 %)	
5		2.28	9.2577	HOMO → LUMO (76 %)	
6		2.25	11.5881	HOMO → LUMO (67 %)	
7		2.22	13.9209	HOMO → LUMO (59 %)	
9		2.21	16.2458	HOMO → LUMO (52 %)	
11		2.19	24.4130	HOMO → LUMO (35 %)	
13		2.18	29.9395	HOMO → LUMO (30 %)	
15		2.18	34.4583	HOMO → LUMO (26 %)	
$n \rightarrow \infty^a$			2.21		

^a Calculated according to a Meier-like equation.

Table 6S. HOMO → LUMO excitation energies calculated for different n-mers at the TD-M05-2X/6-31G* level along with those estimated for the corresponding limit polymer.

Compound	n	Energy/ eV	f	Main component of transition (MO / % contribution)	
PhEtT	1	3.68	1.6123	HOMO → LUMO (82 %)	
	2	3.27	3.4505	HOMO → LUMO (76 %)	
	3	3.11	5.1743	HOMO → LUMO (68 %)	
	4	3.04	6.8973	HOMO → LUMO (59 %)	
	5	3.00	8.6124	HOMO → LUMO (51 %)	
	6	2.98	10.3248	HOMO → LUMO (45 %)	
	7	2.96	12.0208	HOMO → LUMO (40 %)	
	9	2.94	15.4094	HOMO → LUMO (33 %)	
	11	2.93	18.7508	HOMO → LUMO (27 %)	
	13	2.92	22.0745	HOMO → LUMO (24 %)	
	15	2.92	25.4051	HOMO → LUMO (21 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.94		
	PhEtT ₂	1	3.56	1.9945	HOMO → LUMO (94 %)
		2	3.21	4.2725	HOMO → LUMO (80 %)
		3	3.09	6.4307	HOMO → LUMO (67 %)
4		3.03	8.5334	HOMO → LUMO (57 %)	
5		3.00	10.7043	HOMO → LUMO (48 %)	
6		2.98	12.8149	HOMO → LUMO (42 %)	
7		2.96	14.9337	HOMO → LUMO (37 %)	
9		2.95	19.1074	HOMO → LUMO (29 %)	
11		2.93	23.2528	HOMO → LUMO (24 %)	
13		2.92	27.4128	HOMO → LUMO (21 %)	
15		2.92	31.6533	HOMO → LUMO (18 %)	
$n \rightarrow \infty^a$			2.94		
PhEtT ₃		1	3.42	2.0526	HOMO → LUMO (93 %)
		2	3.09	4.4439	HOMO → LUMO (77 %)
		3	2.98	6.6705	HOMO → LUMO (64 %)
	4	2.92	8.9020	HOMO → LUMO (53 %)	
	5	2.90	11.1198	HOMO → LUMO (45 %)	
	6	2.88	13.3339	HOMO → LUMO (39 %)	
	7	2.87	15.5230	HOMO → LUMO (33 %)	
	9	2.86	19.8661	HOMO → LUMO (27 %)	
	11	2.85	24.2012	HOMO → LUMO (22 %)	
	13	2.84	28.5766	HOMO → LUMO (19 %)	
	15	2.84	33.0470	HOMO → LUMO (17 %)	
	$n \rightarrow \infty^a$		2.86		
	PhEtT ₄	1	3.38	2.6123	HOMO → LUMO (85 %)
		2	3.04	5.1395	HOMO → LUMO (69 %)
		3	2.94	7.7603	HOMO → LUMO (57 %)
4		2.90	10.3645	HOMO → LUMO (47 %)	
5		2.87	12.9387	HOMO → LUMO (40 %)	
6		2.86	15.5143	HOMO → LUMO (34 %)	
7		2.85	18.0567	HOMO → LUMO (30 %)	
9		2.84	23.1087	HOMO → LUMO (24 %)	
11		2.83	28.1794	HOMO → LUMO (19 %)	
13		2.83	33.3451	HOMO → LUMO (17 %)	
15		2.82	37.4193	HOMO → LUMO (15 %)	
$n \rightarrow \infty^a$			2.84		

^a Calculated according to a Meier-like equation.

Table 7S. HOMO \rightarrow LUMO excitation transition differences (eV) between optimized oligomers and those modelled from a PBC calculation.

	Monomer	Dimer	Trimer	Tetramer	Pentamer	Hexamer
TD-B3LYP/6-31G*						
PhET	0.05	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
PhET ₂	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
PhET ₃	0.03	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00
PhET ₄	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
TD-PBE0/6-31G*						
PhET	0.04	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00
PhET ₂	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00
PhET ₃	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
PhET ₄	0.04	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00
TD-M05-2X/6-31G*						
PhET	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
PhET ₂	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.00
PhET ₃	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
PhET ₄	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

Table 8S. LUMO energies calculated at the B3LYP/6-31G*, PBE0/6-31G*, M05-2X/6-31G* and CAM-B3LYP/6-31G* levels along with those estimated for the corresponding limit polymer.

n	PhET	PhET ₂	PhET ₃	PhET ₄
B3LYP/6-31G*				
1	-1.92	-2.02	-2.08	-2.11
2	-2.26	-2.34	-2.37	-2.40
3	-2.39	-2.46	-2.48	-2.50
4	-2.46	-2.52	-2.53	-2.54
5	-2.50	-2.55	-2.56	-2.56
6	-2.52	-2.57	-2.57	-2.58
7	-2.54	-2.58	-2.59	-2.59
9	-2.56	-2.60	-2.60	-2.60
11	-2.57	-2.61	-2.60	-2.60
13	-2.57	-2.61	-2.61	-2.61
15	-2.57	-2.61	-2.61	-2.61
n→∞ ^a	-2.57	-2.61	-2.61	-2.61
CAM-B3LYP/6-31G*				
1	-0.85			
2	-1.25			
3	-1.39			
4	-1.46			
5	-1.50			
6	-1.53			
7	-1.54			
9	-1.56			
11	-1.57			
13	-1.58			
15	-1.58			
n→∞ ^a	-1.57			
PBE0/6-31G*				
1	-1.84	-1.93	-2.00	-2.05
2	-2.20	-2.26	-2.31	-2.34
3	-2.34	-2.38	-2.42	-2.44
4	-2.41	-2.44	-2.48	-2.48
5	-2.45	-2.47	-2.50	-2.51
6	-2.47	-2.49	-2.52	-2.52
7	-2.49	-2.51	-2.53	-2.53
9	-2.51	-2.52	-2.55	-2.54
11	-2.52	-2.53	-2.55	-2.55
13	-2.52	-2.54	-2.56	-2.56
15	-2.53	-2.54	-2.56	-2.56
n→∞ ^a	-2.53	-2.54	-2.56	-2.56
M05-2X/6-31G*				
1	-1.02	-1.12	-1.22	-1.27
2	-1.42	-1.49	-1.56	-1.59
3	-1.57	-1.62	-1.67	-1.70
4	-1.64	-1.68	-1.73	-1.74
5	-1.68	-1.71	-1.76	-1.77
6	-1.70	-1.73	-1.77	-1.78
7	-1.72	-1.74	-1.78	-1.79
9	-1.73	-1.76	-1.79	-1.80
11	-1.74	-1.76	-1.80	-1.80
13	-1.75	-1.77	-1.80	-1.81
15	-1.75	-1.77	-1.81	-1.81
n→∞ ^a	-1.75	-1.77	-1.81	-1.81

^a Calculated according to a Meier-like equation.

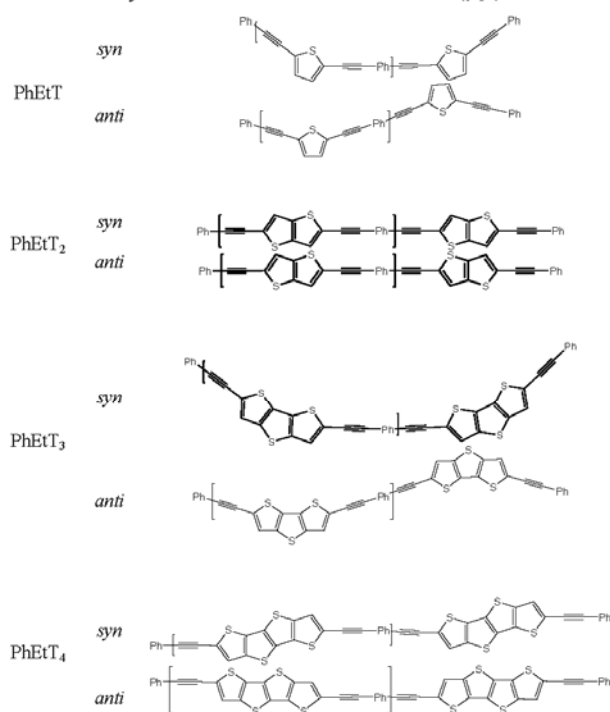
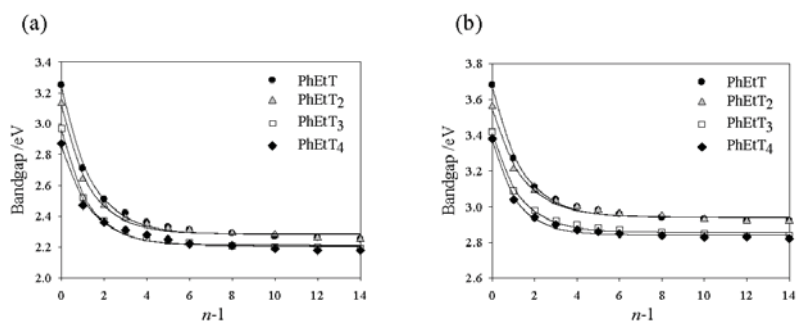
Figure 1S. Representations of *syn* and *anti* conformations of $\text{PhEtT}_{x=1-4}$ 

Figure 2S. Plots of the Meier's functions calculated for the three studied polymers at the (a) TD-PBE0/6-31G* and (b) TD-M05-2X/6-31G* levels of theory.



Artículo V: “*Poly(Arylethynyl-thienoacenes) as Precursors of Ambipolar Organic Semiconducting Materials*”.

G. García, M. Moral, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, A. Navarro, M. Fernández-Gómez

Enviado a publicar, *J. Phys. Chem. C*, ID: jp-2012-022369, **2012**.

Poly(arylethynyl-thienoacenes) as Precursors of Ambipolar Organic Semiconducting Materials

Gregorio García, Mónica Moral, Andrés Garzón, José M. Granadino-Roldán, Amparo Navarro,

*Manuel Fernández-Gómez**

Department of Physical and Analytical Chemistry. University of Jaén. Campus Las Lagunillas s/n.
23071, Jaén, Spain.

*e-mail: mfg@ujaen.es

RECEIVED DATE (to be automatically inserted after your manuscript is accepted if required according to the journal that you are submitting your paper to)

The conducting properties of a series of poly(arylethynyl-thienoacenes) as precursors of ambipolar, organic semiconductor materials have been theoretically estimated at density functional theory level. Injection and charge transport properties for holes and electrons were assessed for a total of 16 compounds as a function of both the aryl and thieno-acene motifs. Some of selected compounds show adequate values of charge carrier mobilities and injection parameters to be considered *p*- or *n*-type organic semiconductors. However, all the compounds show LUMO energy levels high enough to allow an easy electron injection from Au electrode, hindering this way an ambipolar character. Additionally, those of the studied compounds exhibiting the highest hole and electron mobilities have been functionalized with electron withdrawing moieties (F and CN). These functionalizations have allowed us to obtain compounds with ambipolar character and both high hole and electron mobilities.

1. Introduction

Organic-based π -conjugated materials are a current hot topic of research due to their applications in a new generation of optoelectronic devices, such as organic field effect transistors (OFETs), organic light emitting diodes (OLEDs) and photovoltaic cells,¹⁻³ for which the efficiency of charge mobility inside the material play a key role. An imbalance in availability between *p*-type and *n*-type π -conjugated semiconductors is well known as due to different obstacles faced for the latter, mainly the high barrier to electron injection and instability in air (generally due to high LUMO energies). Interest has recently turned into the development of materials with both high electron and hole mobilities (ambipolar semiconductors) due to their potential applications in organic electronics as, for example, OFETs with ambipolar conduction and light emission capabilities, which are the basis of OLED based displays driven by active matrix consisting of OFETs.^{3,4}

Ambipolar devices can be divided into two types according to the composition of the semiconducting layer: 1) those which combine two separated *p*- and *n*-type organic semiconductors into a device as the active layer. The number of devices obtained in this way is limited by the shortage of *n*-type materials;^{3,5,6} 2) those composed only by a semiconductor material which shows high charge mobilities for both holes and electrons. It must be stressed out that not only high mobilities are needed, but also a good injection of charge carriers. Hence, this kind of ambipolar semiconductors needs appropriate HOMO and LUMO levels for the charge carriers to be injected from the electrodes. Despite an ambipolar semiconductor character can always be inferred in terms of theory, few single-component organic semiconductors have been found to exhibit *p*-type, *n*-type as well as ambipolar character in practical OFET devices.^{4,6,7} The main problem in searching for new *n*-type and ambipolar semiconductors is the high electron injection barrier compared to the electrode work function. The most common device structure for type 2 ambipolar materials uses gold electrodes from which both electrons and holes are injected. The work function of gold is *ca.* 5 eV, which, taking into account usual HOMO and LUMO levels, implies hole injection to be more efficient than electron injection.^{4,6,7} It should be mentioned that the majority of organic

semiconductors could show both *n*- and ambipolar character under adequate conditions, such as suitable injection contacts and trapping free dielectrics.^{4,6}

In our previous works we have studied the electron charge transport properties of oligomers containing phenylethynylene (Ph-C≡C-) moieties linked to thieno-acene aromatic heterocycles with up to four fused thiophene rings, PhEtT_{x=1,4}.^{8,9} It followed that PhEtT_{x=1,4} would show adequate charge transport parameters to be considered as *n*-type organic semiconductors. There are also several works that have demonstrated that thieno-acene units could be used as precursors of systems with ambipolar character.¹⁰⁻¹³ These conclusions aimed us to study systems composed of thieno-acene units with up to four fused rings (T_{x=1-4}) linked to aryethynylene (ArEt) moieties. Scheme 1 shows the chemical structure of the arylene (Ar) and thieno-acene (T_x) units which form the repeating blocks for the poly(arylethynyl-thienoacenes), (PAEs), under study. Our goal is to characterize the *p*-, *n*-, as well as ambipolar character of ArEtT_x polymers and the effect of motif sizes by means of density functional theory (DFT). Thus, charge transport properties (charge injection, reorganization energy, electronic coupling and charge mobility) as well as the impact of charge, holes and electrons, injection on the molecular geometry for holes and electrons have been studied as a function of the nature and size of Ar and T_x units. Charge transport related properties were compared to those obtained for regio-regular poly(3-hexylthiophene), P3HT (see Scheme 1), which can be considered as a reference *p*-type material, for which experimental hole mobilities and charge injection related parameters are known.¹⁴⁻²² Furthermore, some PAEs which have shown high hole and electron mobilities have been functionalized with electron withdrawing groups (F and CN) so as to improve their electron and hole injection features.

2. Theoretical Considerations

The charge mobility (μ) is a crucial parameter for an organic semiconductor. Since the hopping model has been demonstrated to be predominant in organic semiconductors at temperatures of practical technological applications, we have selected it to study the charge mobilities.^{1,2} According

to the hopping mechanism, the drift mobility (μ_{hop}) and the diffusion coefficient (D) are related by the Einstein relation:

$$\mu_{hop} = \frac{eD}{k_B T} \quad (1)$$

where T is the temperature, k_B is the Boltzmann constant and $D = l^2 K_{ET}$ for a one-dimensional system where only one neighbor is considered, being l the spacing between molecules and K_{ET} the charge-transfer rate constant for charge (holes or electrons) transport between adjacent molecules. K_{ET} can be studied within the framework of the semi-classical Marcus theory,^{1,2} where the charge hopping process is described as a self-exchange electron-transfer (ET) reaction between neighboring molecules:

$$K_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4k_B T}\right] \quad (2)$$

where the reorganization energy (λ) and the charge transfer integral (t) are the two key magnitudes. Reorganization energy measures the strength of the so-called local electron-phonon coupling,^{1,2} which is determined by fast changes in molecular geometry (the inner contribution, λ_i) and by slow variations in polarization of surrounding medium (the outer contribution, λ_o), *i.e.* $\lambda = \lambda_o + \lambda_i$. It is generally obeyed that $\lambda_o \ll \lambda_i$, and therefore, the outer contribution is often neglected.^{1,2,23} The inner contribution (also called the intramolecular reorganization energy) needs to be minimized to obtain high charge-transfer rates.

The charge transfer integral describes the probability of electron tunneling between two neighboring molecules, so it depends on the relative arrangement of the molecules in the solid state. The electronic coupling between two molecules is defined by the matrix element $t = \langle \psi_a | H | \psi_b \rangle$, where H is the electronic Hamiltonian of the system and ψ_a and ψ_b are the wavefunctions of two charge-localized states.^{1,2} For cofacially stacking molecules, t can be approximated from a cluster built of two stacked chains with the same conformation as that in the crystal structure, wherein the absolute value of hole/electron transfer integral is approximated as half the splitting of

HOMO/LUMO orbitals.² The charge transfer rate should be maximized to obtain high charge-transfer rates.

Details for calculating the intramolecular reorganization energy and charge transfer integral are given in the Supplementary Material.

3. Computational details

The corresponding crystal structures were modeled optimizing each three-dimensional structure with a density functional theory (DFT) method using the SIESTA code.²⁴ These calculations were performed within the Generalized-Gradient Approximation (GGA), using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) formulation for the exchange-correlation functional,²⁵ with a numerical double- ζ + polarization atomic orbital basis set where the ions are described with norm-conserving Troullier-Martins pseudopotentials. To obtain each optimized structure, all the atomic positions and lattice parameters were relaxed using the conjugated gradient, CG, minimization method, with a force tolerance of 0.04 eV/Å.

Neutral and ionic states of isolated oligomers with increasing number of monomer units (n) were optimized using Gaussian09.²⁶ Since periodic calculations can not be carried out for charged systems, values of electron affinities (EAs), ionization potentials (IPs), HOMO and LUMO energy levels and intramolecular reorganization energies of an ideal polymer chain were estimated through a Meier-like exponential function.^{27,28} As stated before, the absolute value of the charge transfer integral ($|t|$) between neighboring molecules was calculated as half the splitting of the HOMO/LUMO levels^{1,2} of two stacked and isolated infinite chains in the same conformation as the corresponding three-dimensional structure. For this purpose, two stacked polymer chains were extracted from the optimized crystal structure and band structure calculations were carried out on them using Gaussian09. Then, $|t|$ was calculated as half the HOMO/LUMO splitting at Γ point.²⁸

For all the calculations with Gaussian09, B3LYP,²⁹⁻³¹ CAM-B3LYP³² and M06-2X,³³ functionals along with the 6-31G* basis set, were used. B3LYP/6-31G* was selected since it has been proven that it yields reasonable conjugated polymer ground state structures.^{8,34,35} M06-2X is recommended

to study non covalent interactions such as π -stacking between aromatic molecules since it gives accurate geometries and energies for a variety of dispersion-dominated systems such as DNA base pair stacks and benzene aggregates.³⁶ CAM-B3LYP was selected as a long range corrected (LR) functional. LR functionals have a non constant fraction of HF exchange and they have shown some improvements over conventional DFT functionals as they are expected to approximately satisfy Koopmans' theorem for HOMO and LUMO orbitals.^{37,38}

Basis sets containing diffuse functions should be employed in order to get a higher accuracy in the calculation of energy-related properties such as electronic excitation energies, electron affinities and intramolecular reorganization energies.³⁹ The intramolecular reorganization energies and electron affinities have been previously calculated for PhEtT₁ oligomers at the B3LYP/6-31+G* // B3LYP/6-31G* level.⁹ Taking into account that using diffuse functions would lead to an easier charge injection and close values of intramolecular reorganization energies and an unaffordable computational cost for studying large oligomers, in this work basis sets with diffuse functions have not been used.

4. Results and Discussions

4.1. Crystal structure

To the best of our knowledge, there are no reported crystal parameters of three-dimensional structures of ArEtT_x polymers, albeit it has been reported that thieno-acenes show π -stacked structures instead of a herringbone packing mode.^{10,40-42} Several crystal structures with different cofacial and coplanar dispositions were generated and each of these structures was essayed as starting point in the optimization process with the aim to obtain the lowest energy three-dimensional structure of each polymer crystal. Figure 1 plots a unit cell of PhEtT₁, which is characterized by $a = (a,0,0)$, $b = (0,b,0)$ and $c = (0,0,c)$ vectors lying down the backbone, π -stacking and coplanar directions, respectively. Figure 1S shows a view of ArEtT_x unit cells along the a - c axis. It can be noted that for the same thieno-acene unit, a similar stacking between Ar and T_x can be found, being ArEtT_{x=2,4} the ones that show the largest amount of superimposition between Ar and T_x units of neighbor chains.

Table 1 shows the optimized unit cell parameters. In all cases, an orthorhombic unit cell was obtained, for which the angles $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. We have focused on b axis, which are related to π -stacking distances by $b = 2d_{\pi-\pi}$. All compounds have a π -stacking distance within the 3.5 – 3.6 Å interval, which corresponds to the typical intermolecular distance in organic conjugated crystals.^{1,43} In general, ArEtT₂ yields the largest π -stacking distances.

4.2. Charge transport properties

4.2.1. Intramolecular reorganization energies

Tables 1S and 2S collect λ_i for P3HT and ArEtT_x oligomers of different lengths. As expected, λ_i , both for holes and electrons, decreases as a function of n . For small lengths (low n) the polaron delocalizes over entire molecule chain, causing large geometric reorganization. However, with longer oligomers, the localized polaron forces geometries to change only over a portion of the chain, so the regions outside the polaron domain will not change the geometry at all, and hence this outer region of the polaron will not contribute to λ_i .⁴⁴ λ_i values always follows the B3LYP/6-31G* < M06-2X/6-31G* < CAM-B3LYP/6-31G* sequence. However, the methods essayed show different decays as n increases, with B3LYP/6-31G* rendering the steepest descent in reorganization energies with elongation.

Table 2 gathers intramolecular hole and electron reorganization energies. As a result, λ_i^+ and λ_i^- also diminish with the size of T_x and Ar units, although following different patterns. M06-2X/6-31G* predicts the highest decreases from Ph to Py in the case of T₁ and T₂ units (~0.10 eV) and also when increasing the acene moiety size from T₁ to T₄ (a decrease of 0.15 to 0.06 eV). As a general trend we can say that the increase in the number of fused thiophene-rings (due the presence of S atoms) has a bigger effect on λ_i than the increase in the size of the arene units.

4.2.2. Charge transfer integrals

Table 3 shows the calculated $|t|$ as obtained for a cluster of two stacked and isolated infinite chains. CAM-B3LYP/6-31G* and M06-2X/6-31G* provide similar values of $|t|$, which are larger than those

obtained at B3LYP/6-31G* level. As expected, increasing the size of T_x , while Ar remains constant, a relationship between the π -stacking distance and $|t|$ can be seen, ArEtT₂ showing the lowest values for $|t_{\text{HOMO}}|$ and $|t_{\text{LUMO}}|$. The general trend is that values of charge transfer integrals for electrons are similar to those for holes, with a few exceptions such as AnEtT₁ or PhEtT₃, which display bigger $|t_{\text{HOMO}}|$ values. The maximum value of $|t|$ is reached for ArEtT₁ (Ar = Ph, Np). For both compounds, at B3LYP level, $\lambda_i^+ \approx \lambda_i^-$; therefore, at a given temperature, obtaining high hole or electron mobilities will be conditioned by getting high $|t_{\text{HOMO}}|$ or $|t_{\text{LUMO}}|$ values.

4.2.3. Hopping mobilities

With λ_i and t calculated, the charge transfer rate, K_{ET} , and hopping mobilities, μ_{hop} , can be estimated for holes and electrons according to Eqs. (1) and (2). Table 4 shows the results calculated at $T = 298$ K and $\lambda_0 = 0.0$ eV. As can be seen, the reliance of μ_{hop} on the selected systems shows a pattern that matches that displayed by $|t|$ either for HOMO or LUMO levels. Also, it is observed that the μ_{hop} values follow the sequence B3LYP/6-31G* > M06-2X/6-31G* > CAM-B3LYP/6-31G.

The lack of experimental data prevents us to know about the accuracy of the theoretical mobilities herein presented. However, we do not expect to obtain quantitative results, due, in part, to the neglect of the stacking chain dynamics, outer reorganization energy and the simplicity of the formalism used to estimate the charge transfer integrals and hopping mobilities. Rather, we check our methodology with a reference compound such as P3HT for which experimental data are known. Experiments show that P3HT can reach high hole mobilities of $0.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the crystalline state.¹⁴⁻¹⁶ As expected, it is noted a large difference between the experimental and theoretical values of μ_{hop}^+ for P3HT, which can be in part diminished by considering the outer reorganization energy.^{28,45}

Figures 2, 3S and 4S together with Table 3S gather the relative hopping mobilities (μ_{rel}) as compared to P3HT as reference compound. As concerns μ_{rel}^+ , B3LYP and M06-2X predict better mobilities for ArEtT₁ (Ar = Ph, Np, An, Py), ArEtT₃ (Ar = Ph, Np) and ArEtT₄ (Ar = Ph, Np, An) compared to P3HT. CAM-B3LYP predicts a similar behavior, except for PyEtT₁, ArEtT₃ (Ar = Ph,

Np) and ArEtT₄ (Ar = Ph, Np). The high calculated μ_{hop}^- values for P3HT (36.80-9.24 cm²V⁻¹s⁻¹) explain why $\mu_{rel}^- < 1$ for the ArEtT_x series. Taking into account that B3LYP/CAM-B3LYP/M06-2X yields $\mu_{hop}^+ = 3.58/2.49/3.13$ cm² V⁻¹ s⁻¹ for P3HT, any value obtained at the same level larger than this one could be labeled as a good value of mobility.

The ratio between hole and electron mobilities, μ_{hop}^+/μ_{hop}^- , has been also calculated. μ_{hop}^+/μ_{hop}^- ratio larger/lower than 1.0 means a stronger hole/electron transport. Some systems such as AnEtT₁, PhEtT₃ and PhEtT₄ have a pronounced *p*-character due to small values of μ_{hop}^- in comparison with μ_{hop}^+ . AnEtT₃ presents ratios lower than 1.0, which it is indicative of a stronger *n*-character. There are also compounds (e.g. PyEtT_{x=1,4}, AnEtT₂) with ratios close to 1.0, which is indicative of a balance between μ_{hop}^+ and μ_{hop}^- .

4.2.4. Charge injection

The effectiveness of an organic semiconductor also depends on the ease to inject holes/electrons on its HOMO/LUMO levels, which depends on the HOMO/LUMO energy and IPs/EAs. Charge injection is controlled by the difference between HOMO/LUMO energy and the metal electrode's work function (Φ).⁴⁶⁻⁴⁸ Although Koopmans' theorem is not applicable to Kohn-Sham orbital energies,⁴⁹ Perdew, using Janak's theorem, has proven a connection between IPs/EAs and HOMO/LUMO energies, respectively.⁵⁰ Table 8S shows the differences between HOMO/LUMO levels and AIP/AEA for ideal polymer chains. As expected, the lowest differences are obtained with CAM-B3LYP, since this LR functional was designed with the aim of obtaining HOMO and LUMO energies close to IPs and EAs (Koopmans' theorem).

Tables 5 and 6 collect the calculated HOMO and LUMO energies/IPs and EAs for the ArEtT_x series. Tables 4S-7S (Table 1S for P3HT) gather these properties for oligomers of different lengths. Orbital energies obtained at CAM-B3LYP/6-31G* and M06-2X/6-31G* levels are similar while B3LYP/6-31G* leads to the highest/lowest HOMO/LUMO energies.

Also, HOMO/LUMO energies increase/decrease as Ar and T_x unit sizes enlarge although the effect of the aryl unit is more noteworthy, except for Ar = Py, for which orbital energies close to

those for Ph are obtained. As expected, the evolution of AEAs and AIPs as a function of the Ar and T_x units and theory level is the same as that for HOMO and LUMO energies.

According to cyclic voltammetry data, the HOMO/LUMO levels of P3HT have been estimated to range between -5.2 and -4.9 eV/-3.10 and -2.75 eV, respectively.¹⁷⁻²² The HOMO range of values is close to anode work function such as ITO ($\Phi = -4.8$ eV)⁵¹ and Au ($\Phi = -4.9$ eV),⁵²⁻⁵⁷ which allows an easy hole injection. However, the LUMO range of values is higher than electrode work functions frequently used as cathode such as Al ($\Phi = -4.1$ eV) or Mg ($\Phi = -3.7$ eV),^{47,48,58,59} and this is why P3HT is commonly used as *p*-type material.^{17-19,21,60} The herein presented ArEtT_x series provides HOMO energies which are somewhat lower than those obtained for P3HT, which points us to conclude that these compounds are suitable for hole injection. On the other hand, ArEtT_x polymers show LUMO energies lower than those for P3HT, which would ease the electron injection. The difference between E_{LUMO} (at B3LYP/6-31G*) and the electrode work function, Φ , for Sm ($\Phi = -2.7$ eV) and Ca ($\Phi = -2.9$ eV) keeps ≤ 0.3 eV and thus, a nearly ohmic metal/polymer contact could be considered.⁴⁸ However, LUMO energies of all the studied systems are still far from the work function of other common electrodes such as Al ($\Phi = -4.1$ eV) or Mg ($\Phi = -3.7$ eV).^{47,48,58,59}

EA needs to be at least 3.0 eV, but it should not be much greater than 4.0 eV, the upper limit where a too electrophilic molecule could be unstable in ambient conditions.⁴⁹ The predicted values of EA for ArEtT_xs are somewhat distant from the 3.0 eV limit (see Table 6). According to the aforementioned results, ArEtT_x are more favorable to hole injection. On the other hand, P3HT suffers unintentional doping due to its low IP, even though it has been demonstrated for P3HT that the incorporation of electron withdrawing units could lead to a lower off-current.^{61,62}

It is known that electron-withdrawing substituents, such as F,⁶³⁻⁶⁹ CN,⁷⁰ alkanoy,⁷¹ perfluorobenzene⁷² and fluoroalkyl groups^{73,74} could decrease the LUMO energies, which would ease the electron injection and allow the appearance of an ambipolar character in those compounds. Besides functionalization with electron withdrawing groups can also decrease unintentional doping since it leads to a rise of IPs.⁷⁵

4.2.5. Impact of charge injection on molecular geometry

Figure 5S plots the bond length variations after charge injection calculated at the B3LYP/6-31G* level for ArEtT_x monomers (similar results are obtained with other essayed methods). These variations were defined as the absolute difference between the bond lengths in the neutral and charged states. If we focus our attention on thieno-acene units, for electron injection C-S bond are more influenced than C-C bonds, due to the electron-withdrawing effect of sulphur atoms.⁷⁶ In the case of hole injection C-C bonds are more sensitive. The excess of charge is also delocalized on the C=C bond. In general, changes on this motif decrease as the size of T_x units increases. As to Ar units, they equally accumulate both excesses of negative and positive charge.

The aromatic character in the charged state can be assessed by means of the bond length alternation, BLA. The BLA lies between the values 0.00 (quinoid), 0.10 (aromatic) and 0.34 Å (non aromatic) using as typical bond distances 1.54 (C-C), 1.34 (C=C) and 1.20 Å (C≡C).⁷⁷ Table 7 gathers BLAs calculated according to the definition given by Fu *et al.*⁷⁸ for non classical conjugated for neutral and charged species of ArEtT_x monomers obtained at the B3LYP/6-31G* level. Charge injection leads to a decrease of BLA which is related to an increase of the C_(Ar)-C≡C-C_(Tx) motif aromaticity. These changes of BLA are larger for electron injection, as this motif exhibits an electron-withdrawing effect and thus it can allocate more easily an excess of negative charge.

BLA reliance on the size of thieno-acene motifs for hole injection is larger than that for electron injection. Also, BLA changes with Ar size depend on the number of thiophene rings. Thus, for hole injection and T_{x=2-4}, BLA decreases with the size of the Ar unit, except for Py, which shows values close to Ph. A higher decrease in BLAs for cationic structures is also apparent when increasing the thieno-acene moiety size following the sequence Ph to An, while BLA is fairly constant for ArEtT₁. For electron injection, BLAs are also constant for ArEtT_{x=1-2}. Again, BLA changes increase with the number of thiophene rings, although these changes are lower than for hole injection.

4.3. Towards Ambipolar Semiconductors with high charge mobilities based on Poly(aryleneethynylene-thieno-acene).

According to the aforementioned results, ArEtT₁ (Ar = Ph and Np) shows the highest hole and electron mobilities along with a balance between both ($\mu_{hop}^+/\mu_{hop}^- \sim 1$). However, both systems show high LUMO energy levels, which could hinder an easy electron injection from the Au electrode. Thus, with the aim to improve electron injection, the T₁ and Ar motifs of ArEtT₁ (Ar = Ph, Np) have been functionalized with F and CN for the first and only with F for the latter. Functionalization of Ar units with CN was not proposed since there appear steric hindrances between ethynyl and CN motifs (see Scheme 2).

The results show a similar trend regardless the method employed. Thus, both charge transport and injection properties for functionalized ArEtT₁ (Ar = Ph, Np) were calculated just at the B3LYP/6-31G* level (Tables 8 and 10S). The presence of F and CN does not imply significant changes in intramolecular reorganization energy or charge transfer integral. As to crystal structures, F and CN lead to an enlargement of the coplanar distances along the *c* axis.

Functionalized compounds yield the same λ_i values as the pristine ones. However, the substituent leads to a decrease of 0.01 – 0.02 eV on $|t_{HOMO}|$, except for ArEtT₁-F (Ar = Ph, Np). As concerns $|t_{LUMO}|$ values, all functionalized compounds render similar values compared to pristine ones (around 0.8 eV), except for F-PhEtT₁ and F-PhEtT₁-F, whose $|t_{LUMO}|$ values are 0.11 and 0.10 eV, respectively. Fluorination of both Ar and T₁ units leads to $\mu_{hop}^+/\mu_{hop}^- = 1.00$, while compounds such as F-ArEtT₁ (Ar = Ph, Np) and PhEtT₁-CN have $\mu_{hop}^+/\mu_{hop}^- \simeq 1$.

As expected, charge injection related parameters are the most affected upon functionalization with F and CN. These electron withdrawing units lead to a decrease of the energy of both HOMO and LUMO levels, being, in general, the HOMO ones more affected. These changes increase as the number of fluorine atoms rises up while cyanation provides the largest changes, *i.e.* the lowest HOMO and LUMO energies are obtained for ArEtT₁-CN (Ar = Ph, Np).

Gold work function has a value of - 4.9 eV, and thus hole injection would be favored for the functionalized compounds since larger differences between LUMO energies and Au work function appear. Tang *et al.* have recently demonstrated that compounds with LUMO energies more negative than -3.15 eV could show ambipolar character,⁷⁹ even though ambipolar character has been observed

for compounds with LUMO energies up to -2.60 eV.⁸⁰ Besides, other parameters such as temperature, semiconductor thickness, dielectric layer, etc, affect the semiconductor features and could lead to an ambipolar character.^{4,6,72,79-82} The theoretical methodology employed in this research, however, cannot give account of them.

Other factor which could help to obtain an ambipolar behavior would be an approximately balanced hole and electron injection barrier heights relative to Au Fermi level.⁸⁰ Figure 3 plots HOMO and LUMO energies of functionalized compounds along with the Fermi level of Au electrode. Compounds with CN show a balanced injection barrier for hole and electrons, *ca.* 1.04 and 1.34 eV, respectively, thus both compounds would show easy hole and electron injection from the Au electrode. On the other hand, Grobosch *et al.* measured a work function of -4.3 eV for contaminated Au, which would ease electron injection into an ambipolar device.⁸³ Therefore, F-ArEtT₁-F (Ar = Ph, Np) shows a balanced injection barrier from contaminated Au electrode allowing easy hole and electron injections. In both cases, charge injection would be across an Schottky barrier.^{80,83} We can then conclude that F-ArEtT₁-F and ArEtT₁-CN (Ar = Ph, Np) exhibit predicted easy hole and electron injection from Au electrode and high hole and electron mobilities and thus they can be considered candidates for ambipolar compounds.

As expected, EAs and IPs show the same trend as LUMO and HOMO energies. Besides, the increase of both IPs and EAs could improve the air stability of devices made from compounds based on ArEtT_x.

5. Conclusions

A series of Poly(arylethynyl-thieno-acenes), ArEtT_{x=1-4} (Ar = Ph, Np, An, Py), has been investigated by means of DFT to elucidate their suitability as precursors of ambipolar organic semiconducting materials. Injection and charge transport parameters were studied as a function of aryl and thieno-acene sizes. Properties such as HOMO and LUMO energies, ionization potentials, electron affinities and intramolecular reorganization energies show a progression with the size of aryl and thieno-acene units.

As to crystal structure, a similar stacking between Ar and T_x can be found for the same T_x and Ar units, respectively. ArEtT₂ yields the largest π -stacking distance, so it presents the lowest charge transfer integral. For the remaining compounds, there is not a clear relationship between charge transfer integral and both the nature and the size of aryl/thieno-acene units.

Hopping mobilities have been calculated through Marcus and Einstein's equations. According to μ_{hop}^+/μ_{hop}^- ratio, most of ArEtT_xs exhibit a stronger *p*- or *n*-character. All properties derived from isolated molecule keep a correlation with the size of aryl and thieno-acene units. However, when several molecules are considered (i.e. two molecules per unit cell) the same behaviour is not observed. This fact prevents us to obtain conclusions on the mobility as a function of aryl and thieno-acene units.

ArEtT_x show adequate values for HOMO and LUMO levels and easy hole and electron injection separately. Unfortunately, these compounds display high LUMO energies to allow electron injection from Au electrode, a necessary condition for an ambipolar character.

Compounds with largest hole and electron mobilities and $\mu_{hop}^+/\mu_{hop}^- \simeq 1$ have been selected and functionalized with electron withdrawing substituents to ease electron injection. ArEtT₁ (Ar = Ph, Np) were functionalized alternatively with fluorine and cyanide groups in thieno-acene units and only with fluorine in the aryl motif. As expected, the presence of electron withdrawing groups decreases HOMO and LUMO energies, which increases air stability. In general, derivatives with fluorine and cyanide F and CN show high hole and electron mobilities and a balance between them. Besides, ArEtT₁-CN (Ar = Ph, Np) show balanced barrier height for hole and electron injection relative to Au electrode; the same effect is observed for F-ArEtT₁-F (Ar = Ph, Np) using contaminated Au electrode. Thus, ArEtT₁-CN and F-ArEtT₁-F (Ar = Ph, Np) would show hole and electron injections from Au electrode and high hole and electron mobilities. Therefore, they could be considered as precursors of ambipolar organic semiconductors.

Acknowledgment. The authors gratefully acknowledge support from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía (Spain) (PAI-FQM-337 contract) and Centro Informático Científico de Andalucía (CICA) for allocation of computational resources. One of us (G.G.) thanks the Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén for a pre-doctoral grant.

Supporting Information Available. Details for calculating the intramolecular reorganization energies and charge transfer integrals, view of ArEtT_x unit cells along the *a-c* axis, intramolecular reorganization energies, HOMO and LUMO energies, ionization potentials and electrons affinities for the oligomers and relative mobilities are shown in the Supplementary Material.

References

- (1) Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926.
- (2) Wang, L.; Nan, G.; Yang, W.; Peng, Q.; Li, Q.; Shuai, Z. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 423-434.
- (3) Malachowski, M. J.; Zmija, J. *Opto-Electron. Rev.*, **2010**, *18*, 121.
- (4) Zaumseil, J.; Sirringhaus, H. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296.
- (5) Bredas, J. L.; Beljone, D.; Coropceanu, V.; Cornil, J.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971.
- (6) Cornil, J.; Bredas, J. L.; Zaumseil, J.; Sirringhaus, H.; *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 1791.
- (7) Zhong, A.; Bian, Y.; Zhang, Y. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 3248.
- (8) García, G.; Granadino-Roldán, J. M.; Garzón, A.; Moral, M.; Peña-Ruiz, T.; Navarro, A.; Fernández-Liencres, M. P.; Fernández-Gómez, M.; *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 12325.
- (9) García, G.; Garzón, A.; Granadino-Roldán, J. M.; Moral, M.; Navarro, A.; Fernández-Gómez, M.; *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 6922.
- (10) Zhang, Y.; Cai, X.; Bian, Y.; Li, X.; Jiang, J. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 5148.
- (11) Ponce-Ortiz, R.; Casado, J.; Hernández, V.; López-Navarrete, J. T.; Ortí, E.; Viruela, P. M.; Milián, B.; Hotta, S.; Zotti, G.; Zecching, S.; Vercelli, B. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 531.
- (12) Kong, H.; Jung, Y. K.; Cho, N. S.; Kang, I. N.; Park, J. W.; Cho, S. Shim, H.K. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 2650.
- (13) Kim, E.G.; Coropceanu, V.; Gruhn, N. E., Sánchez-Carrera, R. S.; Snoegerger, R.; Marzger, A. J.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 13072
- (14) Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. *J. Apply. Phys. Lett.*, **1996**, *69*, 4108.
- (15) Sirringhaus, H.; Tessler, N.; Firend, R. H. *Science*, **1998**, *280*, 1741.
- (16) Raja, M.; Lloyd, G. C. R.; Sedghi, N.; Eccleston, W.; Di Lucrezia, R.; Higgins, S. J. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 1441.
- (17) Valaski, R.; Moreira, L. M.; Micaroni, L.; Hümmelgen, I. A. *J. Appl. Phys.*, **2002**, *92*, 2035.

-
- (18) Wang, C.; Kim, F. S.; Ren, G.; Xu, Y.; Pang, Y.; Jenekhe, S. A.; Jia, L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 4681.
- (19) Ohshimizu, K.; Takahashi, A.; Rho, Y.; Higashihara, T.; Ree, M.; Ueda, M. *Macromolecules*, **2011**, *44*, 719.
- (20) Guo, X.; Ponce-Ortiz, R.; Zheng, Y.; Hu, Y.; Noh, Y. Y.; Baeg, K. J.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 1405.
- (21) Li, S. H.; Xu, Z.; Yang, G.; Ma, L.; Yang, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 213301.
- (22) Cataldo, S.; Fabiano, S.; Ferrante, F.; Previti, F.; Patané, S.; Pignataro, B. *Macromol. Rapid Commun.*, **2010**, *31*, 1281.
- (23) McMahon, P.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 941.
- (24) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sánchez-Portal, D.; *J. Phys.: Condens. Matter*, **2002**, *14*, 2745.
- (25) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865.
- (26) Frisch, M. J. et al., GAUSSIAN 09, Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- (27) Meier, H.; Stalmach, U.; Kolshorn, H., *Acta Polymer.*, **1997**, *48*, 379.
- (28) García, G. Timón, V. Hernández-Laguna, A. Navarro, A. Fernández-Gómez, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 10091.
- (29) Becke A.D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- (30) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R.G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- (31) Dunning Jr., T.H. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007.
- (32) Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 51.
- (33) Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Theor. Chem. Acc.*; **2008**, *120*, 215.
- (34) Hung, Y. C.; Jian, Y. C.; Chao, C. Y.; Su, W. F.; Lin, S. T. *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 8268.
- (35) Li, B. C.; Cheng, C. P.; Lao, Z. P. M. *J. Phys. Chem. A.*, **2003**, *107*, 5241.
- (36) Hohenstein, E.G.; Chill, S.T.; Sherrill, C.D. *J. Chem. Theory. Comput.*, **2008**, *4*, 1996.
- (37) Tsuneda, T.; Song, J. W.; Suzuki, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 174101.

- (38) Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 231.
- (39) Foresman, J. B.; Frisch, A. E., Eds. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2nd ed.; Gaussian, Inc.; Pittsburgh, **1996**
- (40) Li, X. C.; Siringhaus, H.; Garnier, F.; Holmes, A. B.; Moratti, S. C.; Feeder, N.; Clegg, W.; Teat, S. J.; Friend, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 2206.
- (41) Brusso, J. L.; Hirst, O. D.; Dadvand, A.; Ganesan, S.; Cicoira, F.; Robertson, C. M.; Oakley, R. T.; Rosei, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 2484.
- (42) Zhang, X.; Côte, A. P.; Matzger, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10502.
- (43) Brédas, J. L.; Calbert, J. P.; Filho, D. A. S.; Cornil, J. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, *99*, 5804.
- (44) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Mark, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2339.
- (45) García, G.; Moral, M.; Garzón, A.; Granadino Roldan, J. M.; Navarro, A.; Fernández-Gomez, M. *J. Am. Chem. Soc.*, Send to Publish, **2012**.
- (46) Newman, C. R.; Brisbie, C. D.; da Silva Filho, D. A.; Brédas, J. L.; Ewbank, P. C.; Mann, K.R. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
- (47) Koch, N.; Zojer, E.; Rajagopal, A.; Ghijsen, J.; Johnson, R.L.; Leising, G.; Pireaux, J. J. *J. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **2000**, *598*, BB11.12.1;
- (48) Lindell, L.; Burquel, A.; Jakobsson, F. L. E.; Lemaour, V.; Berggren, M.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Salaneck, W.R.; Crispin, X. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4246.
- (49) Jansson, E.; Jha, P. C.; Ågren, H.; *Chem. Phys.* **2006**, *330*, 166
- (50) Perdew, P. in: Dreizler, R.M.; Providencia J. (Eds.), *Density Functional Methods in Physics*, Plenum Press, New York and London, **1985**.
- (51) Seguy, I.; Jolinet, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R.; Bock, H.; Ip, J.; Nguyen, T.P. *J. Appl. Phys.*, **2001**, *89*, 5442.
- (52) Schön, J. H.; Berg, S.; Kloc, Ch.; Batlogg, B. *Science* **2000**, *287*, 1022.
- (53) Amriou, S.; Mehta, A.; Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1232.

-
- (54) Shkunov, M.; Simms, R.; Heeney, M.; Tierney, S.; McCulloch, I. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2608.
- (55) Yasuda, T.; Tsutsui, T. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 395.
- (56) Anthopoulos, T. D.; Setayesh, S.; Smits, E.; Cölle, M.; Cantatore, E.; de Boer, B.; Blom, P. W. M.; de Leeuw, D. M. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1900.
- (57) Takahashi, T.; Takenobu, T.; Takeya, J.; Iwasa, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1623.
- (58) Khan, M. A.; Xu, W.; Khizar-ul-Haq; Zhang, X. W.; Bai, Y.; Jiang, X. Y.; Zhang, Z. L.; Zhu, W. Q. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2008**, *41*, 225105.
- (59) Al Attar, H. A.; Monkman, A. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 2231.
- (60) Chiguvare, Z.; Parisi, J.; Dyakonov, V. *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, 2240.
- (61) Wu, Y.; Li, Y.; Liu, P.; Pan, H.; Ong, B. S. *ECS Transactions*, **2008**, *11*, 35.
- (62) Reséndiz, L.; Estrada, M. Cerdeira, A.; Iñiguez, B.; Deen, M. J. *Organic Electronics*, **2010**, *11*, 1920.
- (63) Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z. N.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692.
- (64) Schmidt, R.; Oh, J. H.; Sun, Y. S.; Deppisch, M.; Krause, A. M.; Radacki, K.; Braunschweig, H.; Könemann, M.; Erk, P.; Bao, Z.; Würthner, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6215.
- (65) Bao, Z.; Lovinger, A. J.; Brown, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *120*, 207.
- (66) Casado, J.; Hernández, V.; Ruiz-Delgado, M. C.; Poncc-Ortiz, R.; López-Navarreta, J. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13364.
- (67) Salman, S.; Ruiz-Delgado, M. C.; Coropceanu, V.; Bredas, J. L. *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3593.
- (68) Ruiz-Delgado, M. C.; Kim, E. G.; Filho, D. A. S.; Bredas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3375.
- (69) Winkler, B.; Meghdadi, F.; Tasch, S.; Müllner, R.; Resel, R.; Saf, R.; Leising, G.; Stelzer, F. *Optical Materials*, **1998**, *9*, 159

- (70) Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, R. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6363.
- (71) Yoon, M. H.; Facchetti, A.; Stern, C. E.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *128*, 5792.
- (72) Yoon, M. H.; Kim, C.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12851.
- (73) Katz, H. E.; Lovinger, A. J.; Johnson, J.; Kloc, C.; Siegrist, T.; Li, W.; Lin, Y.; Dodabalapur, A. *Nature*, **2000**, *404*, 478.
- (74) Facchetti, A.; Mushrush, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 33.
- (75) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F. *Synthesis, characterization and properties of regio-regular polythiophene-based materials. Handbook of Thiophene-Based Materials*. Wiley, Chichester, UK, **2009**.
- (76) Yamamoto, T.; Yamada, W.; Tagaki, M.; Kizu, K.; Mauryama, T.; Ooba, N.; Tomaru, S.; Kurihara, T.; Takino, T.; Kubota, K. *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6620.
- (77) Wade, L.G. *Organic Chemistry*. Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., **2006**.
- (78) Fu, Y.; Shen, W.; Li, M. *Macromol. Theory. Simul.*, **2008**, *17*, 385.
- (79) Tang, M. L.; Reichardt, A. D.; Wei, P.; Bao, Z. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5264.
- (80) Yoon, M. H.; DiBenedetto, S. A.; Russell, M. T.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 4864.
- (81) Szendrei, K.; Jarzab, D.; Chen, Z.; Facchetti, A.; Loi, M. A. *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 1317.
- (82) Usta, H.; Risko, C.; Wang, Z.; Huang, H.; Deliomeroğlu, M. K.; Zhukhovitskiy, A.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5586.
- (83) Grobosch, M.; Knuper, M. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 754.
- (84) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers*. 2nd Edition, New York Oxford **1999**.

Tables

TABLE 1. Unit cell parameters^a for ArEtT_x and P3HT^b crystals obtained with the PBE functional.

	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
<i>a</i> / Å				
Ph	26.262	31.345	34.177	38.985
Np	26.333	31.321	34.206	38.742
An	26.353	31.355	34.211	38.890
Py	34.621	39.914	42.483	47.480
P3HT	7.819			
<i>b</i> / Å				
Ph	7.062	7.288	7.036	7.202
Np	7.112	7.172	7.066	7.112
An	7.158	7.262	7.054	7.202
Py	7.278	7.170	7.126	7.222
P3HT	6.891			
<i>c</i> / Å				
Ph	6.229	8.092	11.103	8.064
Np	9.160	9.113	14.165	11.096
An	11.307	12.159	15.148	12.151
Py	10.087	9.104	14.202	10.093
P3HT	17.519			

^a All unit cells are orthorhombic, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^b Taken from reference 28**TABLE 2.** Intramolecular hole (λ_i^+) and electron (λ_i^-) reorganization energies obtained for ArEtT_x and P3HT polymers using Meier's equation.

	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
λ_i^+ / eV												
Ph	0.04	0.04	0.03	0.03	0.21	0.20	0.20	0.20	0.19	0.18	0.07	0.05
Np	0.04	0.04	0.03	0.03	0.21	0.20	0.20	0.18	0.16	0.17	0.06	0.04
An	0.04	0.04	0.03	0.03	0.20	0.20	0.18	0.18	0.11	0.11	0.06	0.04
Py	0.04	0.04	0.03	0.03	0.20	0.20	0.18	0.18	0.10	0.07	0.06	0.04
P3HT	0.20				0.31				0.29			
λ_i^- / eV												
Ph	0.05	0.05	0.03	0.03	0.27	0.21	0.21	0.20	0.21	0.20	0.07	0.05
Np	0.04	0.04	0.03	0.03	0.26	0.18	0.19	0.18	0.18	0.17	0.06	0.05
An	0.04	0.04	0.03	0.03	0.26	0.18	0.18	0.18	0.12	0.11	0.06	0.05
Py	0.04	0.04	0.03	0.03	0.21	0.21	0.21	0.21	0.10	0.07	0.05	0.05
P3HT	0.18				0.28				0.26			

TABLE 3. Charge transfer integral for holes ($|t_{\text{HOMO}}|$) and electrons ($|t_{\text{LUMO}}|$).

	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
$ t_{\text{HOMO}} / \text{eV}$												
Ph	0.10	0.01	0.06	0.04	0.11	0.01	0.06	0.04	0.11	0.01	0.06	0.05
Np	0.10	0.01	0.05	0.04	0.11	0.01	0.06	0.05	0.11	0.01	0.06	0.05
An	0.07	0.01	0.01	0.05	0.09	0.01	0.01	0.06	0.09	0.01	0.01	0.06
Py	0.06	0.01	0.02	0.01	0.06	0.01	0.02	0.01	0.07	0.01	0.02	0.01
P3HT	0.12				0.13				0.13			
$ t_{\text{LUMO}} / \text{eV}$												
Ph	0.08	0.01	0.03	0.01	0.10	0.01	0.03	0.01	0.10	0.10	0.04	0.01
Np	0.08	0.02	0.06	0.03	0.09	0.02	0.07	0.04	0.10	0.10	0.07	0.04
An	0.01	0.01	0.03	0.07	0.01	0.01	0.04	0.08	0.01	0.01	0.04	0.08
Py	0.05	0.02	0.04	0.01	0.06	0.02	0.04	0.01	0.07	0.07	0.04	0.01
P3HT	0.34				0.38				0.38			

TABLE 4. Charge transfer rate, K_{ET} , and hopping mobilities, μ_{hop} , for holes and electrons motions.

	Holes				Electrons				
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	
B3LYP/6-31G*	$K_{ET} \cdot 10^{-13} / \text{s}^{-1}$								
	Ph	56.92	0.57	26.08	11.59	29.56	0.46	6.52	0.74
	Np	56.92	0.57	18.11	11.59	36.43	2.28	26.08	6.52
	An	27.89	0.57	0.72	18.11	0.57	0.57	6.52	35.50
	Py	2.05	0.57	2.90	0.72	14.23	2.28	1.16	0.72
	P3HT	7.72				36.80			
	$\mu_{hop} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$								
	Ph	27.64	0.30	12.56	5.86	14.36	0.24	3.14	0.36
	Np	28.02	0.28	8.80	5.70	17.94	1.14	12.68	3.20
	An	13.92	0.30	0.36	9.14	0.28	0.30	3.16	17.92
Py	10.56	0.28	1.44	0.36	7.34	1.14	5.74	0.36	
P3HT	3.58				36.80				
CAM-B3LYP/6-31G*	$K_{ET} \cdot 10^{-13} / \text{s}^{-1}$								
	Ph	5.74	0.05	1.93	0.86	2.33	0.05	0.43	0.05
	Np	5.74	0.05	1.93	1.72	2.12	0.27	2.97	1.10
	An	4.34	0.05	0.07	2.47	0.03	0.07	1.10	4.39
	Py	1.93	0.05	0.27	0.07	2.80	0.19	0.76	0.05
	P3HT	2.49				30.03			
	$\mu_{hop} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$								
	Ph	2.78	0.02	0.94	0.44	1.14	0.02	0.20	0.02
	Np	2.82	0.02	0.94	0.84	1.04	0.14	1.44	0.54
	An	2.16	0.02	0.04	1.24	0.02	0.04	0.54	2.22
Py	1.00	0.02	0.14	0.04	1.44	0.10	0.38	0.02	
P3HT	1.18				13.86				
M06-2X/6-31G*	$K_{ET} \cdot 10^{-13} / \text{s}^{-1}$								
	Ph	7.34	0.07	11.57	11.55	4.75	0.05	5.14	0.46
	Np	10.71	0.08	13.77	14.23	6.87	0.31	18.74	7.39
	An	14.07	0.17	0.38	20.49	0.15	0.17	6.12	29.56
	Py	9.84	0.32	1.53	0.46	9.84	1.29	7.39	0.46
	P3HT	3.13				39.88			
	$\mu_{hop} / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$								
	Ph	3.56	0.04	5.58	5.84	1.15	0.01	1.24	0.12
	Np	5.28	0.04	6.70	7.00	1.69	0.08	4.56	1.82
	An	7.02	0.08	0.18	10.34	0.04	0.04	1.48	7.46
Py	5.08	0.16	0.76	0.24	2.54	0.32	1.83	0.12	
P3HT	1.46				9.24				

T = 298K

 $\lambda_0 = 0.0 \text{ eV}$ **TABLE 5.** HOMO and LUMO energies obtained for ArEtT_x and P3HT limit polymers using Meier's equation.

	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
HOMO ENERGY LEVELS / eV												
Ph	-5.03	-5.01	-4.98	-4.96	-6.29	-6.27	-6.24	-6.22	-6.29	-6.26	-6.24	-6.20
Np	-4.90	-4.90	-4.89	-4.88	-6.13	-6.14	-6.13	-6.13	-6.14	-6.14	-6.12	-6.11
An	-4.69	-4.69	-4.69	-4.69	-5.84	-5.84	-5.84	-5.84	-5.85	-5.85	-5.85	-5.85
Py	-5.12	-5.09	-5.06	-5.03	-6.35	-6.32	-6.28	-6.26	-6.37	-6.31	-6.28	-6.23
P3HT	-4.37				-5.61				-5.54			
LUMO ENERGY LEVELS / eV												
Ph	-2.52	-2.56	-2.57	-2.57	-1.36	-1.42	-1.44	-1.45	-1.72	-1.78	-2.54	-1.80
Np	-2.66	-2.68	-2.68	-2.68	-1.54	-1.57	-1.57	-1.61	-1.90	-1.94	-1.94	-1.94
An	-2.90	-2.91	-2.91	-2.91	-1.85	-1.86	-1.86	-1.86	-2.21	-2.21	-2.22	-2.22
Py	-2.30	-2.36	-2.39	-2.40	-1.18	-1.25	-1.27	-1.44	-1.57	-1.62	-1.64	-1.66
P3HT	-2.04				-1.03				-1.30			
HOMO-LUMO DIFFERENCE ENERGIES / eV												
Ph	2.51	2.45	2.41	2.39	4.93	4.85	4.80	4.77	4.57	4.48	3.70	4.40
Np	2.24	2.22	2.21	2.20	4.59	4.57	4.56	4.52	4.24	4.20	4.18	4.17
An	1.79	1.78	1.78	1.78	3.99	3.98	3.98	3.98	3.64	3.64	3.63	3.63
Py	2.82	2.73	2.67	2.63	5.17	5.07	5.01	4.82	4.80	4.69	4.64	4.57
P3HT	2.33				4.58				4.24			

TABLE 6. Ionization Potentials and Electron Affinities (vertical and adiabatic) obtained for ArEtT_x and P3HT limit polymers using Meier's equation.

	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
	AIP / eV											
Ph	5.50	5.42	5.40	5.32	6.42	6.36	6.34	6.30	6.53	6.47	6.44	6.38
Np	5.34	5.29	5.25	5.21	6.22	6.20	6.19	6.17	6.35	6.34	6.31	6.28
An	5.08	5.06	5.03	5.02	5.86	5.85	5.83	5.81	6.03	6.02	6.01	5.99
Py	5.51	5.41	5.38	5.30	6.45	6.40	6.30	6.22	6.56	6.50	6.47	6.36
P3HT		5.04				5.79				5.62		
	VIP / eV											
Ph	5.52	5.40	5.42	5.34	6.54	6.46	6.44	6.39	6.63	6.56	6.48	6.40
Np	5.36	5.31	5.27	5.23	6.32	6.30	6.29	6.26	6.43	6.42	6.34	6.30
An	5.10	5.08	5.05	5.04	5.96	5.95	5.92	5.90	6.08	6.08	6.04	6.01
Py	5.53	5.43	5.40	5.32	6.55	6.50	6.39	6.31	6.61	6.54	6.50	6.39
P3HT		5.14				5.74				5.77		
	AEA / eV											
Ph	2.04	1.98	2.17	2.20	1.24	1.33	1.34	1.35	1.47	1.56	1.58	1.60
Np	2.19	2.12	2.30	2.31	1.47	1.58	1.60	1.71	1.68	1.76	1.78	1.85
An	2.47	2.53	2.55	2.55	1.84	1.84	1.90	1.96	2.02	2.04	2.23	2.29
Py	1.93	2.03	2.07	2.10	1.07	1.17	1.18	1.23	1.33	1.44	1.48	1.52
P3HT		1.54				1.06				1.20		
	VEA / eV											
Ph	2.01	1.95	2.14	2.18	1.10	1.22	1.25	1.26	1.35	1.45	1.55	1.57
Np	2.17	2.10	2.28	2.29	1.33	1.48	1.51	1.61	1.57	1.69	1.75	1.82
An	2.45	2.51	2.52	2.52	1.70	1.74	1.80	1.86	1.95	1.97	2.20	2.26
Py	1.91	2.01	2.06	2.07	1.00	1.06	1.09	1.12	1.28	1.41	1.46	1.49
P3HT		1.45				0.92				1.07		

TABLE 7. Bond length alternation (Å) for neutral, and charged states of ArEtT_x monomers at the B3LYP/6-31G* level.

	Neutral				Cationic				Anionic			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
Ph	0.194	0.194	0.193	0.193	0.160	0.165	0.168	0.172	0.158	0.159	0.163	0.166
Np	0.192	0.191	0.191	0.191	0.160	0.162	0.165	0.168	0.158	0.159	0.162	0.164
An	0.187	0.187	0.187	0.187	0.159	0.160	0.162	0.164	0.157	0.159	0.161	0.163
Py	0.209	0.193	0.193	0.193	0.160	0.164	0.167	0.170	0.158	0.160	0.163	0.165

TABLE 8. Calculated properties for selected functionalized compounds.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
	PhEt ₁ -F	F-PhEt ₁	F-PhEt ₁ -F	NpEt ₁ -F	F-NpEt ₁	F-NpEt ₁ -F	PhEt ₁ -CN	NpEt ₁ -CN
	Crystal Structure							
<i>a</i> / Å	26.355	26.331	26.371	26.378	26.342	26.395	26.229	26.355
<i>b</i> / Å	7.002	7.01	7	7.022	7.04	7.008	7.058	7.002
<i>c</i> / Å	9.823	9.939	9.996	12.945	13.046	13.085	10.776	13.178
	<i>p</i> -Character							
λ_i^+ / eV	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
$ f_{\text{HOMO}} $ / eV	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08	0.09
$K_{\text{GT}}^+ \cdot 10^{13} / \text{s}^{-1}$	56.92	46.10	46.11	56.92	36.43	36.43	36.43	46.11
$\mu_{\text{hop}}^+ / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	27.17	22.06	22.01	27.32	17.58	17.42	17.67	22.07
μ_{rel}^+	7.59	6.16	6.15	7.63	4.91	4.87	4.94	6.16
HOMO / eV	-5.26	-5.50	-5.74	-5.10	-5.29	-5.49	-5.94	-5.94
AIP / eV	5.75	5.98	6.22	5.53	5.74	5.94	6.39	6.10
VIP / eV	5.77	6.00	6.24	5.55	5.76	5.96	6.41	6.12
	<i>m</i> -Character							
λ_i^- / eV	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
$ f_{\text{LUMO}} $ / eV	0.08	0.11	0.10	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07
$K_{\text{GT}}^- \cdot 10^{13} / \text{s}^{-1} / \text{eV}$	29.56	55.89	46.19	36.43	27.89	36.43	29.56	22.63
$\mu_{\text{hop}}^- / \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	14.11	26.74	22.04	17.49	13.39	17.42	14.34	10.83
μ_{rel}^-	0.38	0.39	0.60	0.48	0.36	0.47	0.39	0.29
LUMO / eV	-2.79	-3.04	-3.31	-2.90	-3.20	-3.39	-3.55	-3.57
AEA / eV	2.29	2.58	2.80	2.43	2.75	2.94	3.08	3.14
VEA / eV	2.26	2.55	2.77	2.41	2.73	2.92	3.05	3.11
$\mu_{\text{hop}}^+ / \mu_{\text{hop}}^-$	1.93	0.82	1.00	1.56	1.31	1.00	1.23	2.04

Figures

Scheme 1. Chemical structures of the Ar and T_x units of the different ArEtT_xs studied and chemical structure of P3HT.

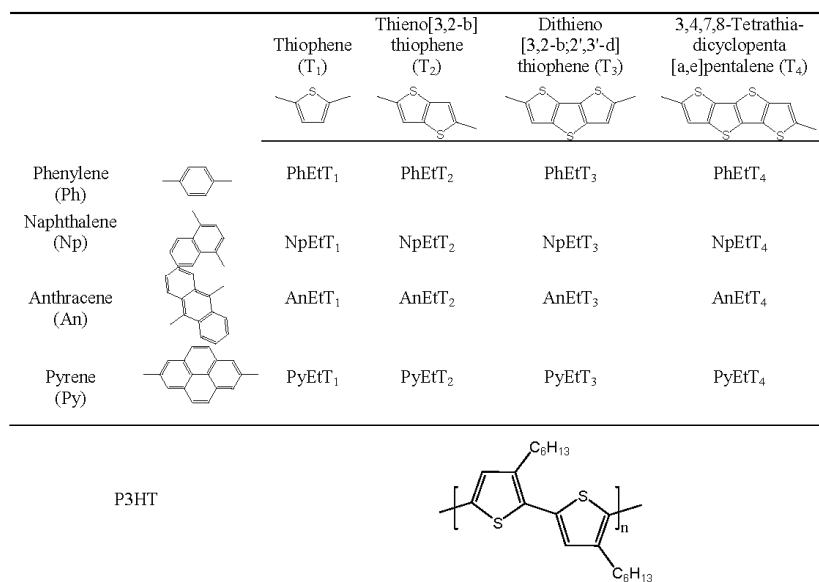
Scheme 2. Chemical structures of the fluorinated ArEtT₁ (Ar = Ph, Np) compounds studied with the corresponding labelling.

Figure 1. Unit cell of the PhEtT₁ polymer.

Figure 2. Mobilities for holes (μ_{rel}^+) and electrons (μ_{rel}^-) relative to P3HT as reference compound and ratio μ_{hop}^+/μ_{hop}^- obtained at the B3LYP/6-31G* level.

Figure 3. HOMO and LUMO energies for functionalized ArEtT₁ (Ar = Ph, Np). Grey lines correspond to the Fermi level of Au (-4.9 eV) and contaminated Au (-4.3 eV) electrodes. Compound labelling is shown in Scheme 2.

Scheme 1.



Scheme 2.

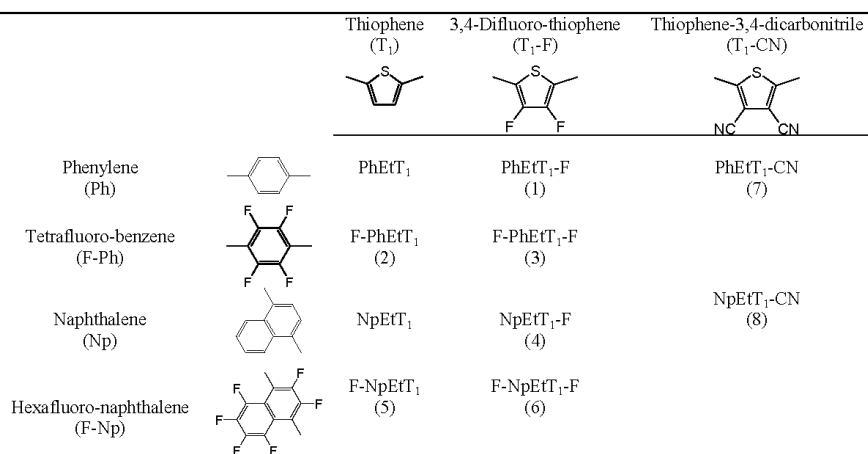


Fig 1.

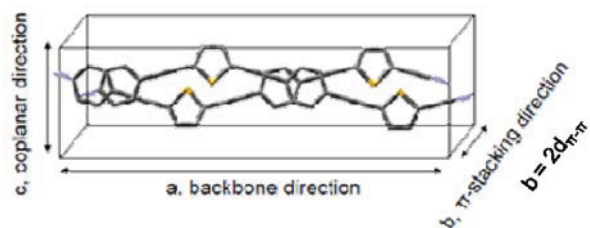


Fig 2.

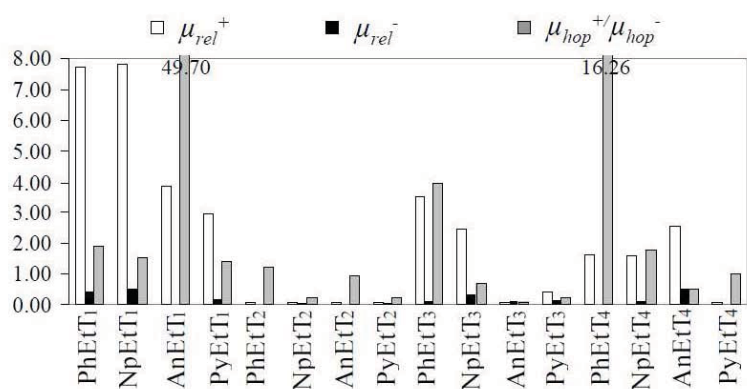
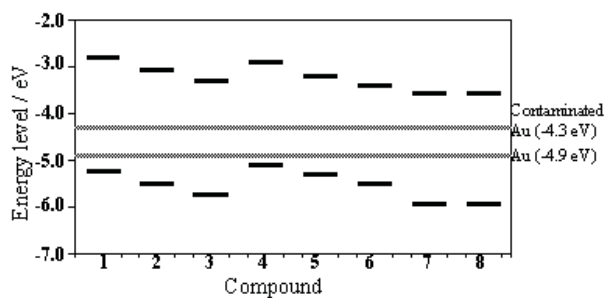


Fig 3.



Supplementary Material**Poly(arylethynyl-thienoacenes) as Precursors of Ambipolar Organic
Semiconducting Materials**

Gregorio García, Mónica Moral, Andrés Garzón, José M. Granadino-Roldán, Amparo Navarro,

Manuel Fernández-Gómez*

Department of Physical and Analytical Chemistry. University of Jaén. Campus Las Lagunillas s/n.
23071, Jaén, Spain.

*e-mail: mfg@ujaen.es

Intramolecular Reorganization Energy

For self exchange reactions, λ_i essentially corresponds to the sum of geometry relaxation energies upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and *vice versa*.^{1,2,44}

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (1)$$

λ_1^* and λ_2^* can be calculated directly from the adiabatic potential energy surface as:

$$\lambda_1 = E^0(G^*) - E^0(G^0) \quad (2)$$

$$\lambda_2 = E^*(G^0) - E^*(G^*) \quad (3)$$

where $E^0(G^0)$ and $E^*(G^*)$ are the ground-state energies of the neutral and ionic states, respectively; $E^0(G^*)$ and $E^*(G^0)$ are the energy of the neutral molecule at the optimal ionic geometry and the energy of the ion state at the optimal geometry of the neutral molecule. Once calculated λ_2 , it is possible to calculate the vertical electron affinity and vertical ionization potential as:

$$\text{VEA} = \text{AEA} - \lambda_2^- \quad (4)$$

$$\text{VIP} = \text{AIP} + \lambda_2^+ \quad (5)$$

where AEA and AIP are defined as:⁸⁴

$$\text{AEA} = E^0(G^0) - E^-(G^-) \quad (6)$$

$$\text{AIP} = E^+(G^+) - E^0(G^0) \quad (7)$$

Electronic Coupling

For cofacially stacking molecules, t can be approximated from a cluster built of two stacked chains with the same conformation as that in the crystal structure, wherein the absolute value of charge transfer integral is approximated as:^{1,2}

$$|t_{HOMO(LUMO)}| = \frac{E_{HOMO(LUMO+1)} - E_{HOMO-1(LUMO)}}{2} \quad (8)$$

where E_{HOMO} , E_{HOMO-1} , E_{LUMO} , E_{LUMO+1} are the energies of the HOMO, HOMO-1, LUMO and LUMO levels, taken from the closed-shell configuration of the neutral state of a cluster of two chains for which the site energies become identical.

Table 1S. Intramolecular hole (λ_i^+) and electron (λ_i^-) reorganization energies, HOMO and LUMO energies, ionization potentials and electron affinities (adiabatic and vertical) for different P3HT oligomers. Units are in eV

	B3LYP/6-31G*					CAM-B3LYP/6-31G*					M06-2X/6-31G*							
	2	3	4	5	7	10	2	3	4	5	7	10	2	3	4	5	7	10
λ_i^+	0.37	0.33	0.28	0.24	0.23	0.21	0.49	0.43	0.43	0.35	0.33	0.32	0.46	0.39	0.34	0.31	0.30	0.29
λ_i^-	0.35	0.28	0.24	0.21	0.19	0.18	0.43	0.36	0.31	0.29	0.28	0.28	0.40	0.32	0.29	0.27	0.26	0.26
AIP	6.84	6.21	5.84	5.60	5.31	5.09	6.99	6.41	6.09	5.90	5.71	5.60	7.21	6.63	6.30	6.10	5.99	5.77
VIP	7.03	6.37	5.98	5.72	5.33	5.19	7.24	6.63	6.29	6.08	5.87	5.75	7.44	6.83	6.47	6.25	5.74	5.93
AEA	-0.44	0.23	0.63	0.89	1.21	1.47	-0.51	0.11	0.46	0.67	0.90	1.04	-0.48	0.17	0.53	0.76	1.01	1.18
VEA	-0.61	0.09	0.51	0.80	1.12	1.38	-0.72	-0.07	0.30	0.53	0.76	0.90	-0.68	0.01	0.39	0.62	0.88	1.05
HOMO	-5.30	-4.93	-4.74	-4.62	-4.50	-4.41	-6.69	-6.25	-6.02	-5.89	-5.74	-5.65	-6.62	-6.19	-5.97	-5.84	-5.70	-5.61
LUMO	-1.08	-1.50	-1.73	-1.87	-2.04	-2.15	0.18	-0.31	-0.57	-0.72	-0.90	-1.02	-0.16	-0.64	-0.90	-1.06	-1.24	-1.24

Table 2S. Intramolecular hole (λ_i^+) and electron (λ_i^-) reorganization energies for different oligomers.

<i>n</i>	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
	λ_i^+ / eV											
PhEt ₁	0.22	0.17	0.12	0.08	0.37	0.33	0.29	0.25	0.35	0.29	0.24	0.21
NpEt ₁	0.20	0.15	0.11	0.07	0.37	0.32	0.27	0.24	0.34	0.29	0.24	0.20
AnEt ₁	0.15	0.11	0.08	0.06	0.34	0.30	0.26	0.23	0.28	0.20	0.15	0.13
PyEt ₁	0.19	0.12	0.08	0.05	0.36	0.25	0.22	0.21	0.33	0.18	0.15	0.13
PhEt ₂	0.22	0.16	0.11	0.07	0.37	0.30	0.25	0.22	0.35	0.28	0.22	0.20
NpEt ₂	0.20	0.15	0.11	0.07	0.37	0.29	0.24	0.22	0.34	0.27	0.23	0.20
AnEt ₂	0.15	0.10	0.07	0.05	0.35	0.27	0.22	0.21	0.28	0.18	0.14	0.12
PyEt ₂	0.20	0.12	0.08	0.05	0.37	0.25	0.22	0.21	0.34	0.18	0.12	0.08
PhEt ₃	0.22	0.15	0.10	0.06	0.37	0.25	0.22	0.21	0.32	0.19	0.12	0.08
NpEt ₃	0.20	0.14	0.09	0.06	0.37	0.24	0.22	0.21	0.31	0.19	0.12	0.08
AnEt ₃	0.15	0.10	0.07	0.05	0.35	0.27	0.21	0.19	0.28	0.17	0.10	0.07
PyEt ₃	0.20	0.11	0.06	0.04	0.37	0.25	0.21	0.19	0.34	0.16	0.10	0.07
PhEt ₄	0.18	0.12	0.08	0.06	0.37	0.25	0.22	0.21	0.32	0.18	0.12	0.08
NpEt ₄	0.16	0.11	0.08	0.06	0.37	0.25	0.21	0.19	0.32	0.17	0.10	0.07
AnEt ₄	0.15	0.10	0.06	0.05	0.35	0.24	0.21	0.19	0.28	0.16	0.10	0.07
PyEt ₄	0.20	0.10	0.06	0.04	0.37	0.24	0.20	0.18	0.34	0.15	0.09	0.06
	λ_i^- / eV											
PhEt ₁	0.26 ^a	0.19 ^a	0.13 ^a	0.08 ^a	0.41	0.34	0.31	0.28	0.38	0.31	0.28	0.23
NpEt ₁	0.24	0.18	0.13	0.08	0.38	0.34	0.31	0.28	0.36	0.31	0.28	0.23
AnEt ₁	0.18	0.13	0.09	0.06	0.34	0.31	0.29	0.27	0.32	0.27	0.22	0.17
PyEt ₁	0.23	0.13	0.08	0.05	0.40	0.33	0.27	0.22	0.32	0.21	0.15	0.10
PhEt ₂	0.25 ^a	0.16 ^a	0.11 ^a	0.06 ^a	0.41	0.32	0.26	0.23	0.37	0.31	0.27	0.23
NpEt ₂	0.21	0.16	0.11	0.07	0.39	0.33	0.27	0.23	0.34	0.29	0.24	0.20
AnEt ₂	0.16	0.12	0.08	0.06	0.37	0.31	0.27	0.23	0.28	0.24	0.22	0.20
PyEt ₂	0.24	0.12	0.08	0.05	0.40	0.30	0.25	0.22	0.35	0.20	0.14	0.08
PhEt ₃	0.24 ^a	0.15 ^a	0.10 ^a	0.05 ^a	0.40	0.31	0.25	0.21	0.36	0.21	0.14	0.09
NpEt ₃	0.22	0.15	0.10	0.05	0.38	0.31	0.26	0.23	0.35	0.20	0.14	0.08
AnEt ₃	0.14	0.10	0.07	0.05	0.35	0.29	0.25	0.23	0.27	0.19	0.13	0.08
PyEt ₃	0.21	0.12	0.06	0.04	0.39	0.29	0.25	0.22	0.35	0.22	0.13	0.07
PhEt ₄	0.23 ^a	0.13 ^a	0.08 ^a	0.04 ^a	0.39	0.29	0.25	0.20	0.35	0.24	0.17	0.09
NpEt ₄	0.20	0.13	0.09	0.04	0.38	0.30	0.25	0.20	0.33	0.24	0.16	0.09
AnEt ₄	0.14	0.10	0.06	0.04	0.33	0.28	0.23	0.21	0.25	0.17	0.12	0.08
PyEt ₄	0.22	0.11	0.06	0.04	0.38	0.26	0.23	0.21	0.34	0.17	0.11	0.07

^a Taken from reference 9**Table 3S.** Relative mobilities for holes (μ_{rel}^+) and electrons (μ_{rel}^-) taking P3HT as referencecompound and ratio μ_{hop}^+/μ_{hop}^- .

	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
	μ_{rel}^+											
Ph	7.72	0.08	3.51	1.64	2.36	0.02	0.80	0.37	2.44	0.03	3.82	4.00
Np	7.83	0.08	2.46	1.59	2.39	0.02	0.80	0.71	3.62	0.03	4.59	4.79
An	3.89	0.08	0.10	2.55	1.83	0.02	0.03	1.05	4.81	0.05	0.12	7.08
Py	2.95	0.08	0.40	0.10	0.85	0.02	0.12	0.03	3.48	0.11	0.52	0.16
P3HT		1.00				1.00				1.00		
	μ_{rel}^-											
Ph	0.39	0.01	0.09	0.01	0.08	1.44e-3	0.01	1.44e-3	0.12	1.08e-3	0.13	0.01
Np	0.49	0.03	0.34	0.09	0.08	0.01	0.10	0.04	0.18	0.01	0.49	0.20
An	0.01	0.01	0.09	0.49	1.44e-3	2.89e-3	0.04	0.16	4.33e-3	4.33e-3	0.16	0.81
Py	0.20	0.03	0.16	0.01	0.10	0.01	0.03	1.44e-3	0.27	0.03	0.20	0.01
P3HT		1.00				1.00				1.00		
	μ_{hop}^+/μ_{hop}^-											
Ph	1.92	1.23	4.00	16.26	2.45	1.39	4.65	21.66	1.55	1.78	2.25	24.30
Np	1.56	0.25	0.69	1.78	2.72	0.19	0.65	1.56	1.56	0.24	0.73	1.92
An	49.70	0.97	0.11	0.51	108.34	0.69	0.06	0.56	87.71	1.11	0.06	0.69
Py	1.44	0.25	0.25	1.02	0.69	0.27	0.36	1.74	1.00	0.25	0.21	0.98
P3HT		0.09				0.09				0.08		

Table 4S. HOMO energies for different ArEtT_x oligomers.

<i>n</i>	HOMO ENERGY LEVELS / eV											
	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
PhEtT ₁	-5.25	-5.12	-5.07	-5.04	-6.53	-6.38	-6.33	-6.30	-6.53	-6.38	-6.33	-6.30
NpEtT ₁	-5.12	-4.98	-4.93	-4.90	-6.37	-6.22	-6.17	-6.14	-6.37	-6.23	-6.18	-6.15
AnEtT ₁	-4.84	-4.73	-4.68	-4.66	-6.04	-5.90	-5.85	-5.83	-6.04	-5.91	-5.86	-5.84
PyEtT ₁	-5.22	-5.16	-5.14	-5.13	-6.45	-6.40	-6.37	-6.36	-6.48	-6.40	-6.38	-6.37
PhEtT ₂	-5.20	-5.07	-5.03	-5.01	-6.45	-6.33	-6.30	-6.27	-6.45	-6.32	-6.28	-6.26
NpEtT ₂	-5.09	-4.96	-4.92	-4.90	-6.34	-6.20	-6.16	-6.14	-6.31	-6.20	-6.16	-6.14
AnEtT ₂	-4.84	-4.74	-4.70	-4.68	-6.04	-5.90	-5.85	-5.83	-6.04	-5.92	-5.88	-5.86
PyEtT ₂	-5.14	-5.11	-5.10	-5.09	-6.39	-6.35	-6.33	-6.32	-6.39	-6.35	-6.33	-6.32
PhEtT ₃	-5.12	-5.03	-5.00	-4.98	-6.39	-6.29	-6.26	-6.24	-6.37	-6.28	-6.25	-6.24
NpEtT ₃	-5.03	-4.94	-4.90	-4.89	-6.29	-6.18	-6.15	-6.13	-6.29	-6.17	-6.14	-6.12
AnEtT ₃	-4.82	-4.75	-4.71	-4.69	-6.04	-5.92	-5.89	-5.87	-6.01	-5.92	-5.89	-5.88
PyEtT ₃	-5.09	-5.07	-5.06	-5.06	-6.34	-6.31	-6.29	-6.29	-6.34	6.31	-6.28	-6.28
PhEtT ₄	-5.06	-5.00	-4.98	-4.96	-6.37	-6.26	-6.23	-6.22	-6.31	-6.23	-6.21	-6.20
NpEtT ₄	-5.01	-4.92	-4.89	-4.88	-6.26	-6.16	-6.14	-6.12	-6.23	-6.15	-6.12	-6.11
AnEtT ₄	-4.82	-4.74	-4.72	-4.70	-6.04	-5.94	-5.91	-5.88	-6.01	-5.93	-5.90	-5.87
PyEtT ₄	-5.06	-5.03	-5.03	-5.03	-6.29	-6.27	-6.26	-6.26	-6.28	-6.26	-6.24	-6.23

Table 5S. LUMO energies for different ArEtT_x oligomers.

<i>n</i>	LUMO ENERGY LEVELS / eV											
	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
PhEtT ₁	-1.88 ^a	-2.25 ^a	-2.39 ^a	-2.50 ^a	-0.68	-1.09	-1.24	-1.34	-1.03	-1.45	-1.60	-1.71
NpEtT ₁	-2.04	-2.39	-2.53	-2.64	-0.87	-1.28	-1.42	-1.53	-1.25	-1.65	-1.79	-1.89
AnEtT ₁	-2.34	-2.64	-2.78	-2.88	-1.22	-1.61	-1.74	-1.84	-1.61	-1.98	-2.11	-2.21
PyEtT ₁	-1.93	-2.15	-2.23	-2.29	-0.79	-1.03	-1.11	-1.17	-1.07	-1.35	-1.49	-1.55
PhEtT ₂	-1.99 ^a	-2.33 ^a	-2.45 ^a	-2.55 ^a	-0.82	-1.19	-1.32	-1.41	-1.14	-1.54	-1.68	-1.77
NpEtT ₂	-2.12	-2.46	-2.59	-2.68	-0.95	-1.36	-1.48	-1.57	-1.33	-1.72	-1.84	-1.93
AnEtT ₂	-2.37	-2.69	-2.81	-2.90	-1.28	-1.61	-1.74	-1.84	-1.63	-2.02	-2.14	-2.22
PyEtT ₂	-2.04	-2.22	-2.30	-2.35	-0.90	-1.11	-1.19	-1.24	-1.25	-1.48	-1.56	-1.61
PhEtT ₃	-2.04 ^a	-2.37 ^a	-2.48 ^a	-2.56 ^a	-0.90	-1.24	-1.35	-1.43	-1.22	-2.37	-2.48	-2.56
NpEtT ₃	-2.15	-2.49	-2.60	-2.67	-1.03	-1.39	-1.50	-1.57	-1.39	-1.75	-1.86	-1.93
AnEtT ₃	-2.37	-2.70	-2.80	-2.88	-1.28	-1.66	-1.77	-1.84	-1.66	-2.03	-2.13	-2.21
PyEtT ₃	-2.10	-2.27	-2.33	-2.38	-0.95	-1.16	-1.22	-1.27	-1.31	-1.52	-1.59	-1.64
PhEtT ₄	-2.10 ^a	-2.40 ^a	-2.49 ^a	-2.56 ^a	-0.95	-1.28	-1.38	-1.45	-1.31	-1.63	-1.73	-1.80
NpEtT ₄	-2.20	-2.51	-2.60	-2.67	-1.06	-1.39	-1.51	-1.60	-1.42	-1.77	-1.87	-1.93
AnEtT ₄	-2.39	-2.70	-2.80	-2.87	-1.28	-1.66	-1.77	-1.84	-1.66	-2.04	-2.13	-2.19
PyEtT ₄	-2.12	-2.30	-2.35	-2.40	-1.01	-1.18	-1.31	-1.39	-1.36	-1.55	-1.61	-1.66

^a Taken from reference 9

Table 6S. Ionization Potentials (adiabatic and vertical) for different ArEtT_x oligomers.

<i>n</i>	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
	AIP / eV											
PhEtT ₁	6.46	5.99	5.78	5.57	6.73	6.49	6.43	6.43	6.97	6.68	6.60	6.54
NpEtT ₁	6.18	5.78	5.59	5.40	6.52	6.27	6.23	6.22	6.75	6.48	6.41	6.36
AnEtT ₁	5.80	5.43	5.29	5.12	6.15	5.92	5.87	5.86	6.38	6.13	6.06	6.03
PyEtT ₁	6.48	6.00	5.81	5.58	6.52	6.49	6.47	6.46	6.67	6.62	6.59	6.57
PhEtT ₂	6.30	5.95	5.68	5.48	6.59	6.42	6.38	6.36	6.82	6.59	6.53	6.47
NpEtT ₂	6.08	5.70	5.52	5.35	6.44	6.24	6.21	6.20	6.66	6.43	6.38	6.33
AnEtT ₂	5.74	5.44	5.23	5.12	6.13	5.89	5.86	5.85	6.34	6.10	6.05	6.03
PyEtT ₂	6.08	5.78	5.63	5.48	6.45	6.43	6.41	6.40	6.65	6.59	6.54	6.51
PhEtT ₃	6.18	5.75	5.49	5.42	6.49	6.37	6.34	6.34	6.80	6.55	6.47	6.45
NpEtT ₃	6.00	5.63	5.47	5.30	6.37	6.22	6.20	6.19	6.55	6.40	6.35	6.31
AnEtT ₃	5.70	5.38	5.24	5.09	6.12	5.87	5.84	5.82	6.29	6.07	6.04	6.02
PyEtT ₃	6.07	5.75	5.58	5.44	6.38	6.33	6.31	6.30	6.60	6.53	6.49	6.48
PhEtT ₄	6.11	5.70	5.53	5.36	6.41	6.34	6.31	6.30	6.62	6.47	6.42	6.38
NpEtT ₄	5.92	5.58	5.42	5.26	6.32	6.20	6.18	6.17	6.53	6.36	6.32	6.28
AnEtT ₄	5.66	5.36	5.22	5.07	6.11	5.85	5.83	5.81	6.26	6.05	6.01	5.99
PyEtT ₄	5.92	5.64	5.50	5.36	6.37	6.25	6.23	6.22	6.51	6.48	6.44	6.39
	VIP / eV											
PhEtT ₁	6.58	6.07	5.84	5.61	6.91	6.65	6.57	6.55	7.14	6.82	6.72	6.64
NpEtT ₁	6.28	5.85	5.64	5.44	6.70	6.44	6.37	6.32	6.92	6.62	6.53	6.46
AnEtT ₁	5.87	5.52	5.34	5.15	6.31	6.07	6.00	5.97	6.50	6.23	6.13	6.09
PyEtT ₁	6.57	6.06	5.85	5.60	6.70	6.61	6.58	6.56	6.83	6.71	6.66	6.63
PhEtT ₂	6.41	6.03	5.73	5.51	6.78	6.57	6.51	6.47	7.00	6.73	6.64	6.57
NpEtT ₂	6.18	5.77	5.58	5.38	6.62	6.39	6.33	6.31	6.83	6.54	6.49	6.43
AnEtT ₂	5.81	5.49	5.26	5.14	6.29	6.02	5.97	5.96	6.48	6.19	6.12	6.09
PyEtT ₂	6.18	5.84	5.67	5.50	6.63	6.55	6.52	6.50	6.82	6.68	6.60	6.55
PhEtT ₃	6.29	5.82	5.54	5.45	6.68	6.51	6.46	6.45	6.96	6.65	6.53	6.49
NpEtT ₃	6.10	5.70	5.52	5.33	6.56	6.37	6.32	6.30	6.73	6.53	6.44	6.36
AnEtT ₃	5.77	5.44	5.28	5.12	6.28	6.01	5.96	5.92	6.41	6.23	6.12	6.07
PyEtT ₃	6.17	5.80	5.61	5.46	6.56	6.45	6.41	6.39	6.77	6.61	6.54	6.51
PhEtT ₄	6.21	5.76	5.58	5.39	6.59	6.47	6.42	6.40	6.79	6.59	6.50	6.42
NpEtT ₄	6.02	5.64	5.47	5.29	6.50	6.33	6.29	6.27	6.69	6.47	6.41	6.32
AnEtT ₄	5.73	5.41	5.26	5.10	6.27	5.98	5.94	5.90	6.40	6.13	6.06	6.02
PyEtT ₄	6.02	5.69	5.53	5.38	6.55	6.37	6.33	6.31	6.67	6.55	6.49	6.42

Table 7S. Electron Affinities (adiabatic and vertical) for different ArEt_x oligomers.

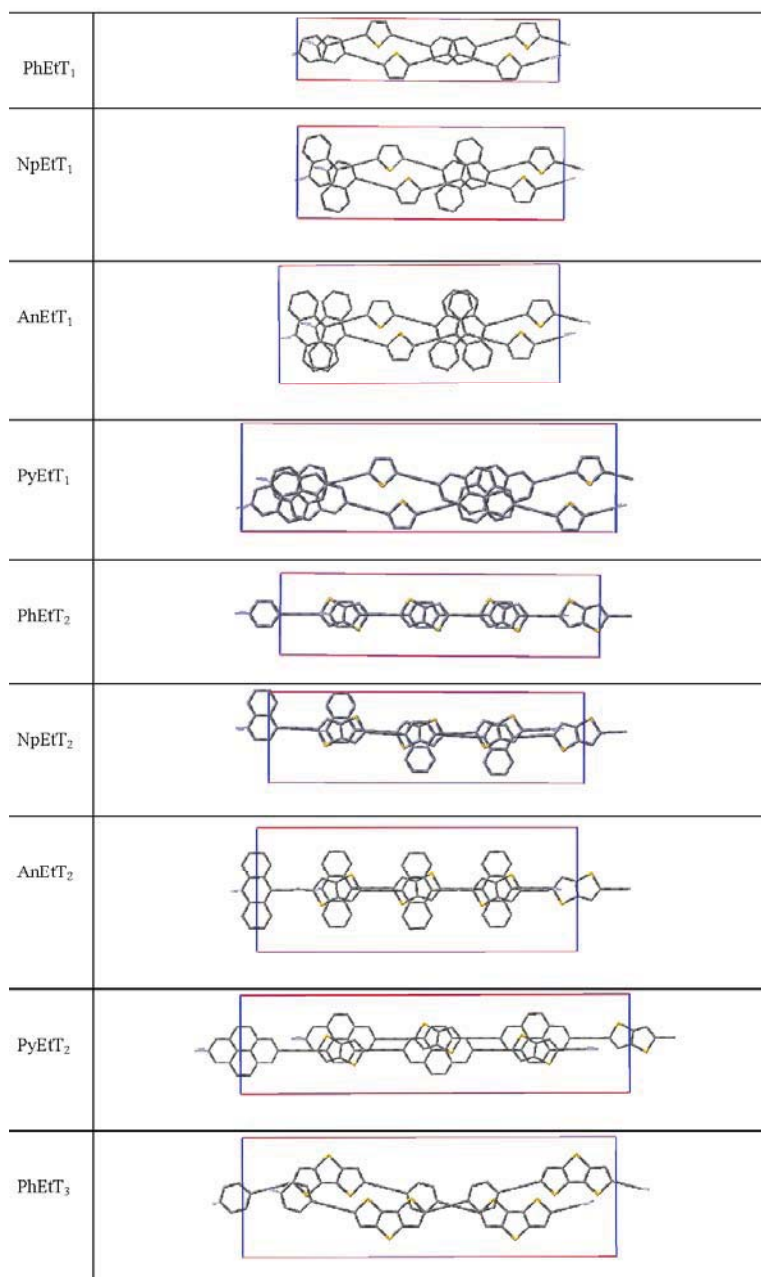
<i>n</i>	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
	AEA / eV											
PhEt ₁	0.76 ^a	1.39 ^a	1.67 ^a	1.95 ^a	0.52	0.99	1.15	1.23	0.63	1.14	1.33	1.46
NpEt ₁	0.93	1.53	1.81	2.09	0.88	1.24	1.38	1.46	0.89	1.39	1.57	1.68
AnEt ₁	1.35	1.85	2.11	2.36	1.14	1.60	1.75	1.83	1.27	1.75	1.92	2.03
PyEt ₁	1.04	1.45	1.65	1.85	0.77	0.92	1.02	1.05	0.61	1.03	1.17	1.31
PhEt ₂	0.93 ^a	1.54 ^a	1.87 ^a	2.05 ^a	0.69	1.11	1.25	1.31	0.79	1.27	1.43	1.55
NpEt ₂	1.17	1.72	1.97	2.09	0.95	1.53	1.57	1.60	1.00	1.49	1.63	1.73
AnEt ₂	1.51	2.00	2.23	2.45	1.20	1.60	1.75	1.83	1.33	1.81	1.95	2.04
PyEt ₂	1.32	1.71	1.90	2.00	0.88	1.00	1.11	1.14	1.02	1.23	1.32	1.41
PhEt ₃	1.05 ^a	1.62 ^a	1.86 ^a	2.10 ^a	0.80	1.16	1.28	1.33	0.90	1.32	1.45	1.57
NpEt ₃	1.25	1.78	2.01	2.23	1.06	1.48	1.56	1.61	1.07	1.62	1.72	1.80
AnEt ₃	1.55	1.96	2.24	2.45	1.32	1.77	1.84	1.89	1.55	2.03	2.14	2.22
PyEt ₃	1.25	1.63	1.81	1.99	0.95	1.07	1.15	1.17	1.08	1.27	1.36	1.45
PhEt ₄	1.15 ^a	1.69 ^a	1.92 ^a	2.14 ^a	0.88	1.21	1.30	1.34	0.99	1.37	1.50	1.59
NpEt ₄	1.33	1.84	2.05	2.26	1.21	1.60	1.66	1.72	1.23	1.66	1.76	1.84
AnEt ₄	1.60	2.06	2.27	2.47	1.43	1.76	1.87	1.85	1.68	2.15	2.23	2.31
PyEt ₄	1.32	1.69	1.87	2.04	1.00	1.08	1.18	1.20	1.14	1.31	1.39	1.48
	VEA / eV											
PhEt ₁	0.62 ^a	1.30 ^a	1.61 ^a	1.91 ^a	0.32	0.83	1.01	1.09	0.44	0.99	1.21	1.32
NpEt ₁	0.82	1.44	1.75	2.05	0.70	1.08	1.23	1.32	0.73	1.25	1.44	1.54
AnEt ₁	1.27	1.79	2.07	2.33	0.98	1.46	1.60	1.70	1.12	1.62	1.81	1.91
PyEt ₁	0.93	1.39	1.61	1.83	0.57	0.76	0.90	0.99	0.47	0.93	1.10	1.25
PhEt ₂	0.88 ^a	1.46 ^a	1.75 ^a	2.03 ^a	0.49	0.95	1.12	1.19	0.61	1.12	1.30	1.43
NpEt ₂	1.06	1.64	1.92	2.06	0.76	1.38	1.44	1.49	0.84	1.35	1.52	1.67
AnEt ₂	1.43	1.93	2.18	2.42	1.03	1.44	1.62	1.72	1.21	1.69	1.85	1.95
PyEt ₂	1.20	1.61	1.86	1.98	0.68	0.85	0.99	1.03	0.84	1.13	1.25	1.38
PhEt ₃	0.93 ^a	1.55 ^a	1.81 ^a	2.07 ^a	0.60	1.02	1.16	1.25	0.72	1.20	1.38	1.53
NpEt ₃	1.15	1.71	1.96	2.21	0.88	1.32	1.43	1.52	0.89	1.52	1.65	1.76
AnEt ₃	1.48	1.91	2.21	2.42	1.17	1.64	1.73	1.81	1.43	1.93	2.08	2.19
PyEt ₃	1.15	1.57	1.78	1.98	0.76	0.93	1.03	1.07	0.91	1.16	1.30	1.42
PhEt ₄	1.04 ^a	1.63 ^a	1.88 ^a	2.12 ^a	0.69	1.07	1.18	1.28	0.82	1.26	1.42	1.54
NpEt ₄	1.23	1.77	2.00	2.23	1.06	1.45	1.54	1.62	1.07	1.53	1.67	1.80
AnEt ₄	1.53	2.02	2.24	2.44	1.38	1.63	1.76	1.85	1.56	2.07	2.18	2.27
PyEt ₄	1.22	1.64	1.83	2.01	0.82	0.95	1.07	1.09	0.97	1.23	1.34	1.45

^a Taken from reference 9**Table 8S.** Differences between AEA / AIP and LUMO / HOMO energies. Units are in eV.

	B3LYP/6-31G*				CAM-B3LYP/6-31G*				M06-2X/6-31G*			
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
	AIP+HOMO differences											
Ph	0.47	0.41	0.42	0.36	0.13	0.09	0.10	0.08	0.24	0.21	0.20	0.18
Np	0.44	0.39	0.36	0.33	0.09	0.06	0.06	0.04	0.21	0.20	0.19	0.17
An	0.44	0.38	0.34	0.33	0.02	0.01	0.01	0.03	0.18	0.17	0.16	0.14
Py	0.39	0.32	0.32	0.27	0.10	0.08	0.02	0.04	0.19	0.19	0.19	0.13
P3HT		0.67				0.18				0.08		
	AEA-LUMO differences											
Ph	0.48	0.45	0.40	0.37	0.12	0.09	0.10	0.10	0.25	0.22	0.96	0.20
Np	0.47	0.56	0.38	0.37	0.07	0.01	0.03	0.10	0.22	0.18	0.16	0.08
An	0.43	0.38	0.36	0.36	0.01	0.02	0.04	0.10	0.19	0.17	0.01	0.07
Py	0.37	0.33	0.32	0.30	0.11	0.08	0.09	0.21	0.24	0.18	0.16	0.14
P3HT		0.50				0.07				0.10		

Table 10S. Intramolecular hole (λ_i^+) and electron (λ_i^-) reorganization energies, HOMO and LUMO energies, ionization potentials and electron affinities (adiabatic and vertical) for different functionalized ArEtT₁ oligomers. Units are in eV

	1	2	3	5	1	2	3	5	1	2	3	5
	PhEtT ₁ -F (1)				F-PhEtT ₁ (2)				F-PhEtT ₁ -F (3)			
λ_i^+	0.25	0.18	0.13	0.08	0.25	0.18	0.13	0.08	0.26	0.19	0.13	0.09
λ_i^-	0.29	0.20	0.14	0.09	0.31	0.21	0.15	0.09	0.32	0.22	0.15	0.09
AIP	6.63	6.19	6.00	5.80	7.03	6.51	6.28	6.05	7.19	6.70	6.39	6.28
VIP	6.75	6.28	6.06	5.84	7.15	6.59	6.34	6.09	7.32	6.80	6.46	6.32
AEA	0.94	1.62	1.92	2.20	1.38	1.98	2.24	2.50	1.56	2.18	2.47	2.72
VEA	0.80	1.52	1.84	2.16	1.23	1.88	2.17	2.45	1.40	2.07	2.40	2.67
HOMO	-5.45	-5.33	-5.30	-5.28	-5.83	-5.64	-5.57	-5.52	-6.00	-5.85	-5.79	-5.76
LUMO	-2.08	-2.47	-2.63	-2.75	-2.49	-2.81	-2.93	-3.02	-2.71	-3.02	-3.16	-3.26
	NpEtT ₁ -F (4)				F-NpEtT ₁ (5)				F-NpEtT ₁ -F (6)			
λ_i^+	0.21	0.16	0.12	0.08	0.20	0.15	0.11	0.08	0.20	0.15	0.11	0.08
λ_i^-	0.23	0.18	0.13	0.09	0.24	0.19	0.13	0.09	0.24	0.19	0.13	0.09
AIP	6.31	5.94	5.77	5.59	6.69	6.23	6.01	5.82	6.82	6.39	6.14	6.00
VIP	6.41	6.02	5.83	5.63	6.79	6.31	6.07	5.86	6.92	6.48	6.20	6.04
AEA	1.20	1.81	2.09	2.35	1.70	2.20	2.44	2.67	1.84	2.38	2.69	2.87
VEA	1.08	1.72	2.02	2.31	1.58	2.11	2.37	2.63	1.72	2.29	2.62	2.82
HOMO	-5.27	-5.16	-5.12	-5.11	-5.64	-5.44	-5.36	-5.31	-5.79	-5.61	-5.55	-5.51
LUMO	-2.23	-2.60	-2.75	-2.87	-2.68	-2.98	-3.08	-3.17	-2.82	-3.15	-3.28	-3.37
	PhEtT ₁ -CN (7)				NpEtT ₁ -CN (8)							
λ_i^+	0.24	0.17	0.11	0.07	0.19	0.14	0.10	0.07				
λ_i^-	0.28	0.19	0.13	0.08	0.21	0.16	0.11	0.08				
AIP	7.02	6.46	6.33	6.25	6.67	6.41	6.24	6.15				
VIP	7.14	6.84	6.58	6.49	6.77	6.48	6.29	6.19				
AEA	1.77	2.34	2.77	2.96	1.75	2.47	2.74	3.06				
VEA	1.63	2.24	2.71	2.92	1.64	2.39	2.69	3.02				
HOMO	-5.97	-5.95	-5.94	-5.94	-5.98	-5.96	-5.96	-5.95				
LUMO	-2.76	-3.18	-3.36	-3.51	-2.78	-3.22	-3.40	-3.54				

Figure 1S. View of ArEtT_x and P3HT unit cells along the *a-c* axis.

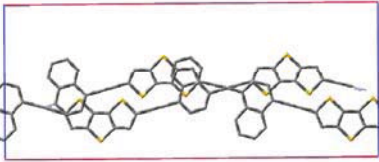
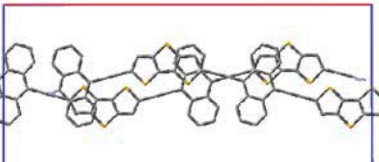
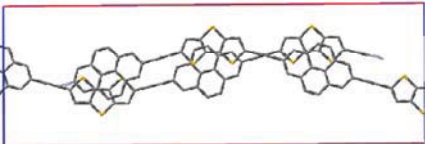
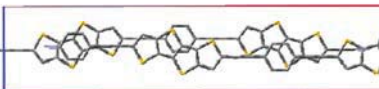
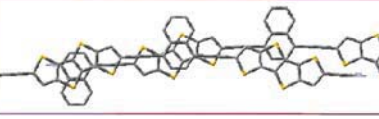
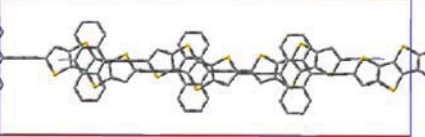
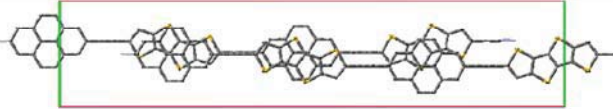
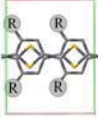
NpEt ₃	 <p>Chemical structure of the NpEt₃ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (Np) and three ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
AnEt ₃	 <p>Chemical structure of the AnEt₃ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (An) and three ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
PyEt ₃	 <p>Chemical structure of the PyEt₃ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (Py) and three ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
PhEt ₄	 <p>Chemical structure of the PhEt₄ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (Ph) and four ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
NpEt ₄	 <p>Chemical structure of the NpEt₄ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (Np) and four ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
AnEt ₄	 <p>Chemical structure of the AnEt₄ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (An) and four ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
PyEt ₄	 <p>Chemical structure of the PyEt₄ polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (Py) and four ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>
P3HT	 <p>Chemical structure of the P3HT polymer repeat unit, showing a chain of fused rings with a central nitrogen atom (P) and three ethyl groups (Et) attached to it. The structure is enclosed in a blue rectangular box.</p>

Figure 2S. Isosurface contours of B3LYP/6-31G* calculated HOMO and LUMO eigenfunctions of ArEtT_x monomers.

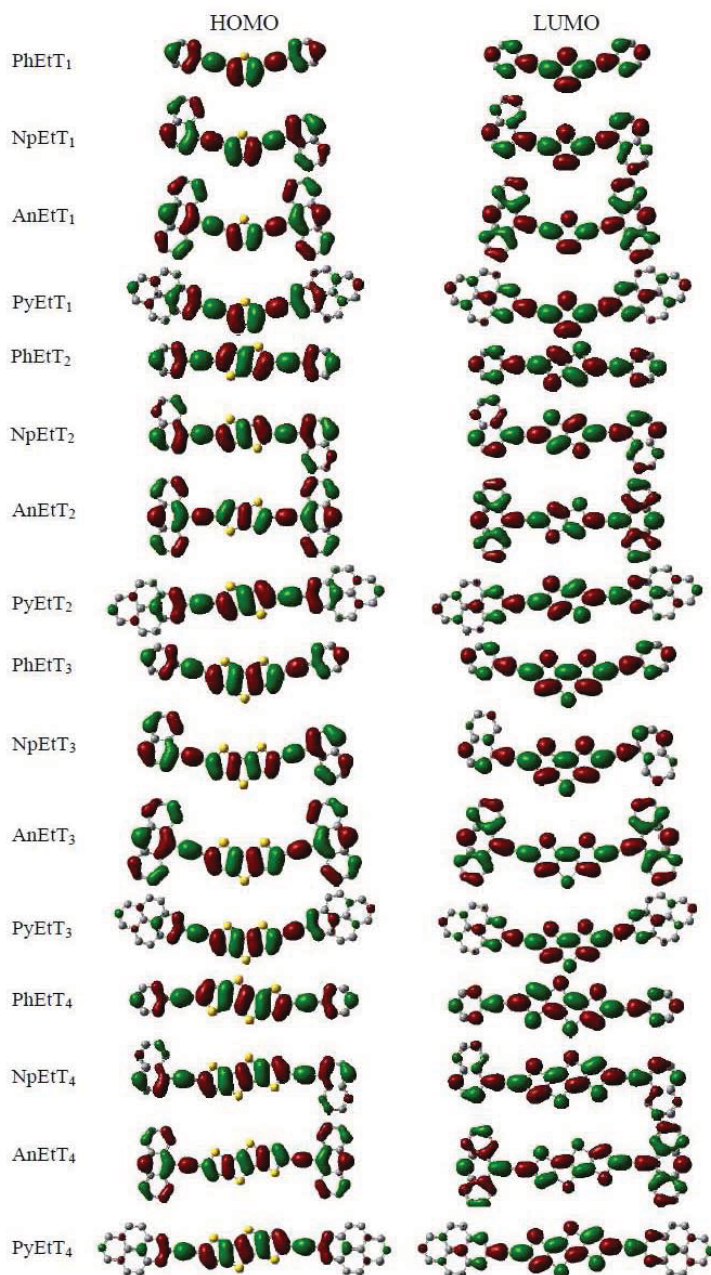


Figure 3S. Relative mobilities for holes (μ_{rel}^+) and electrons (μ_{rel}^-) taking P3HT as reference compound and ratio μ_{hop}^+/μ_{hop}^- obtained at M06-2X/6-31G* level.

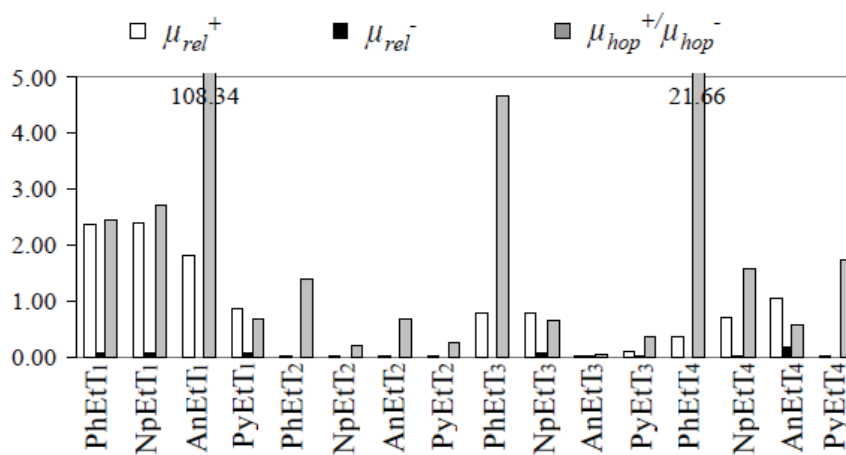


Figure 4S. Relative mobilities for holes (μ_{rel}^+) and electrons (μ_{rel}^-) taking P3HT as reference compound and ratio μ_{hop}^+/μ_{hop}^- obtained at CAM-B3LYP/6-31G* level.

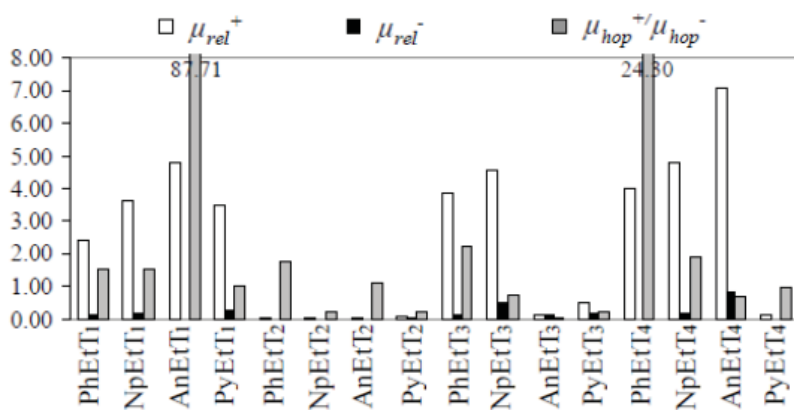


Figure S5. B3LYP/6-31G* bond length differences (\AA) between the neutral and charged monomers of a) ArEtT₁, b) ArEtT₂, c) ArEtT₃ and d) ArEtT₄. Bond labelling is shown at the bottom.

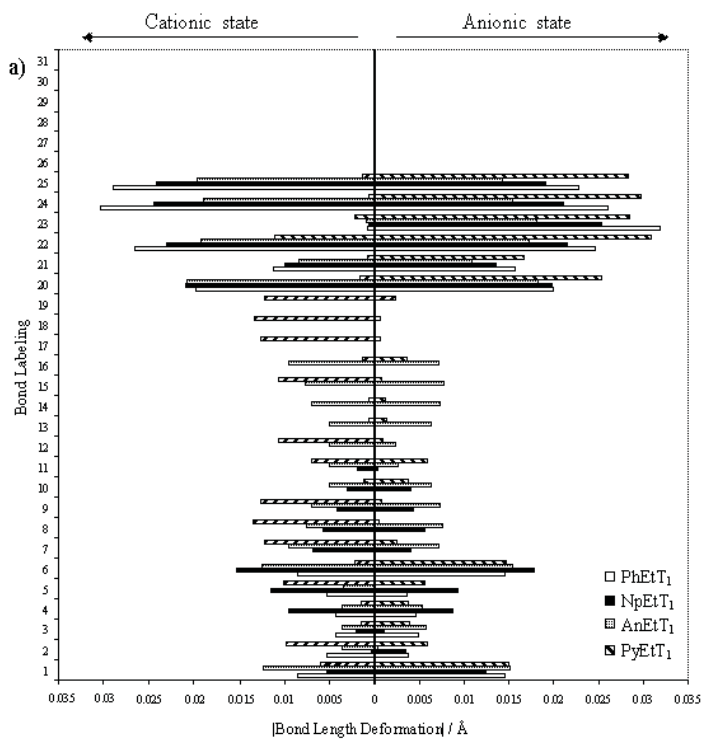


Figure 5S.

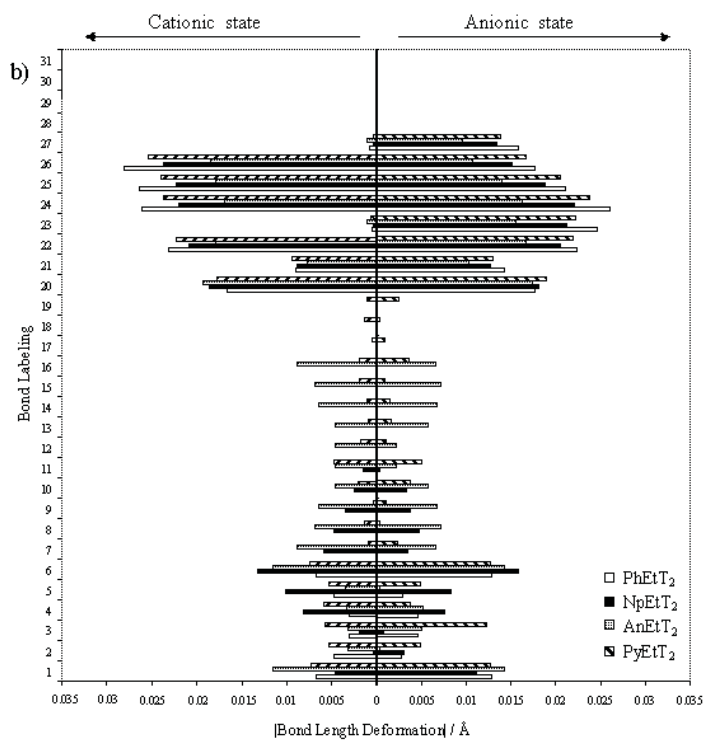


Figure S5.

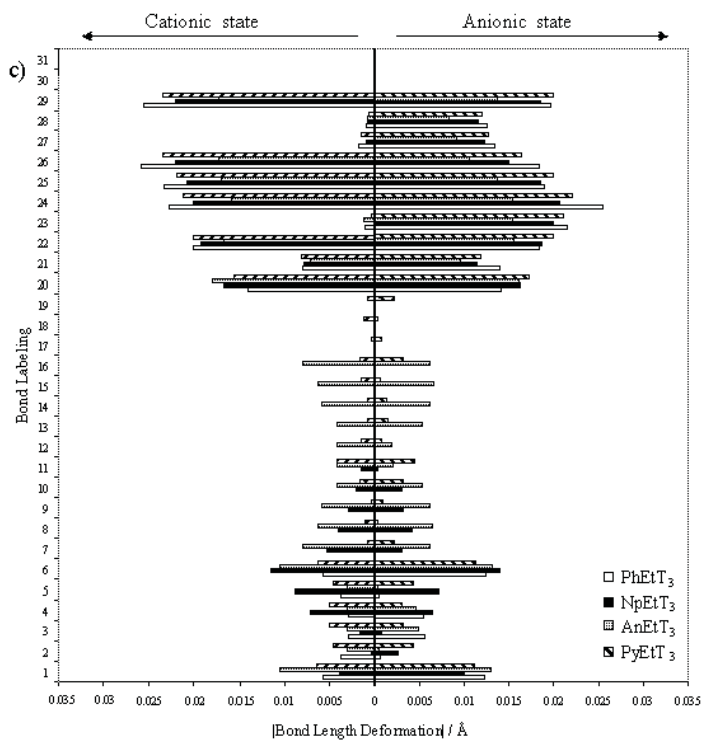
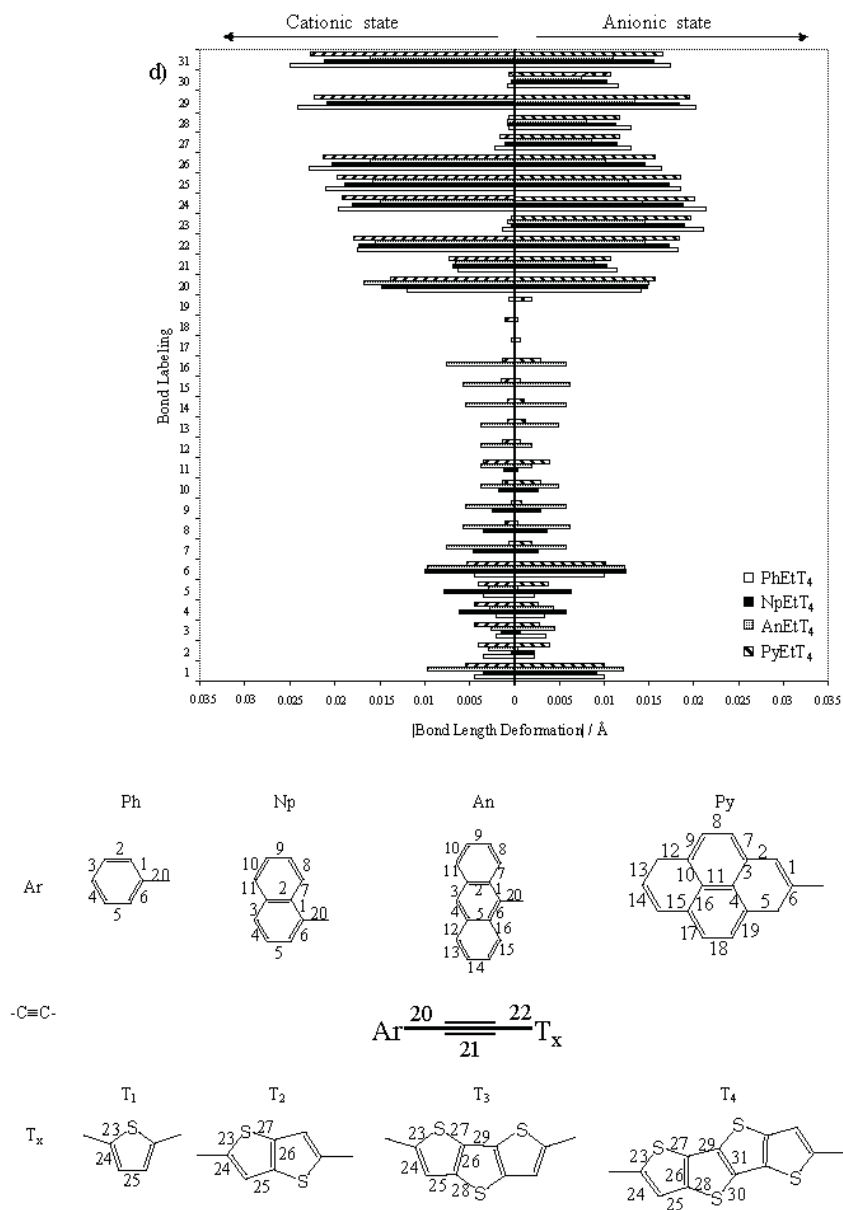
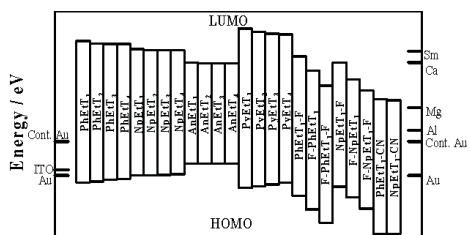


Figure 5S.



TOC



BLOQUE III: Sistemas Discóticos basados en Tiofeno

El artículo presentado en este último bloque (G. García, *et al.*, enviado a publicar, *J. Am. Chem. Soc.*, ID: ja-20120-01429y, 2012) está dedicado al estudio de las propiedades de carga para una serie de sistemas discóticos con anillos de tiofeno en su núcleo aromático. Como se dijo en la introducción, estos sistemas presentan la capacidad de autoorganizarse en columnas debido a las interacciones π entre sus núcleos aromáticos, por lo que permiten un transporte de carga unidireccional a lo largo del eje de apilamiento.

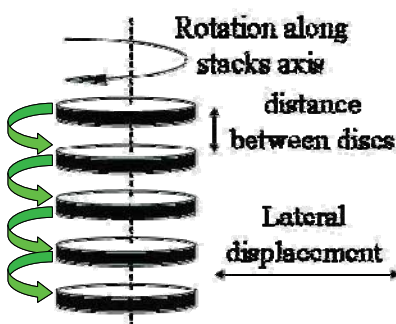


Figura 3.3: Representación de una columna de sistemas discóticos, donde las flechas verdes indicarían el movimiento de los portadores de carga.

Artículo VI: “*Charge Transport in Discotic Systems: The case of Thiophene-based Aromatic Cores*”

G. García, M. Moral, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, A. Navarro, M. Fernández-Gómez

Enviado a publicar, *J. Am. Chem. Soc.*, ID: ja-2012-01429y, **2012**.

Charge transport in discotic systems: The case of thiophene-based aromatic cores

Gregorio García, Mónica Moral, José M. Granadino-Roldán, Andrés Garzón, Amparo Navarro, Manuel Fernández-Gómez

Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén. Campus Las Lagunillas, s/n. 23071, Jaén, Spain.

Supporting Information Placeholder

ABSTRACT: Main parameters that control charge transport at the molecular level have been studied for a series of thiophene-based discotic systems at semiempirical and DFT levels using three different approximations: cluster, dimer model and isolated molecule calculations. Charge carrier mobility was estimated through the charge transfer constant evaluated according to the semi-classical Marcus theory and compared to that obtained for a reference compound, i.e. triphenylene derivative. A set of different density functionals has been essayed in order to search for general patterns for charge transport related properties. As summary, only the compound with four thiophene rings, RO-TetraT shows a significant increase in p -character in comparison to the triphenylene derivative.

1. Introduction

Organic π -conjugated materials are candidates to be used in field-effect transistors (FETs), light-emitting diodes (LEDs) and photovoltaic cells (PVCs) due to their semiconducting properties. For such applications, the degree of structural order and the efficiency of charge mobility inside the material play a key role. Discotic liquid crystals have attracted much attention due to their ability to self assemble into columnar structures (discotic mesophase) which is interesting due to the high conductivity attained by the π -stacking of neighbouring molecules.^{1,2}

Discotic mesophases typically consist on a central, disk-like π -conjugated core to which saturated chains are linked. The liquid crystallinity results from the microsegregation of both, the crystalline character due to π -interactions between conjugated cores and the liquid character from the melting of side chains in the mesophase. The intercolumnar space is occupied by the side chains, which act as insulators. Thus, these systems might be good candidates for demonstrating *quasi* one-dimensional conductivity along the stacks wherein charge transport features are primarily determined by the aromatic character of the cores and π -interactions between them.³⁻⁶

In the case of π -conjugated oligomers and polymers, thiophene based-materials have proven to be a good choice for an assortment of applications (see for instance reference 7). However in the case of discotic systems, most of the works deal only with carbon-based molecules,⁸⁻¹⁰ such as triphenylene (TriPh, Figure 1a) related discotic systems (see Refs. 5,6, 10-24 and references therein). However, very few works on thiophene-based discotic systems and their applications as organic semiconductors are known (see for instance references 25, 26). Here we have selected a set of compounds with a thiophene-based aromatic core (see Figure 1c). The synthesis of the aromatic core of RO-BiPhT and RO-TetraT have already been reported^{7,27,28} while for RO-TriT,

there is a recent work dealing with a related system with the same aromatic core (TriT).²⁵ To our knowledge, no study, either theoretical or experimental, on their semiconducting features has been performed on the selected systems.

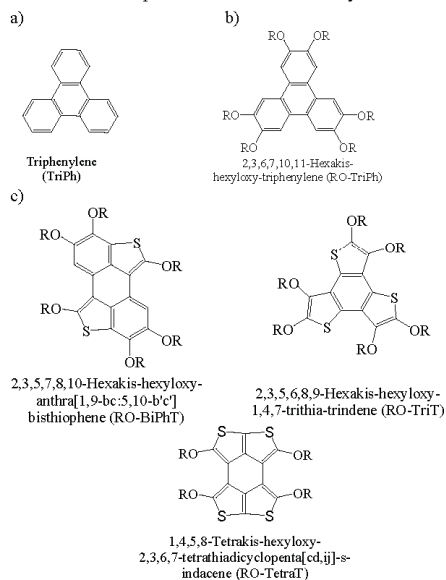


Figure 1. Triphenylene (a) and selected compounds (b, c) formulas showing their corresponding labelling. R = Hexyl chain (C_6H_{13}).

This work is aimed at shedding some light on the electronic

and charge transport properties at the molecular scale of the mentioned discotic systems, using DFT and semiempirical methodologies. All the studied properties were compared to those for the alkoxy-triphenylene derivative (RO-TriPh, Figure 1b) for some of whose derivatives experimental values of HOMO and LUMO energies, optical bandgap and hole mobilities are known (see Refs. 4, 10-24 and references therein). Although, we are only interested on the charge transport related properties for the selected aromatic cores, side chains should be also considered since they could affect to π -interactions between different discs and, therefore, to charge transport.^{3,4,16,19}

2. Theoretical methodology

In this work, three different approximations have been used to assess charge transport related properties. Firstly, semiempirical methods were applied to optimize a cluster of six stacked molecules. From these calculations we obtained the optimal π -stacking distance and the azimuthal angle for each compound. In order to optimize a cluster of discotic molecules, several stackings with different π -stacking distances and azimuthal angles were generated and each of these structures was essayed as starting point in the optimization process. Then, at the optimized π -stacking distance, a restricted energy profile vs. inter-disc azimuthal angle was obtained in steps of 5° for a cluster of two stacked molecules. To obtain information about the effect of azimuthal angle on charge transport properties, a Boltzmann distribution was used to obtain the average value of the calculated charge transfer integrals (t), which were estimated for the above mentioned dimers at each azimuthal angle through the projective method using the code *J-from-g03*.^{29,30} Finally, neutral and charged, anionic and cationic, species were optimized within the isolated molecule approximation. All these calculations have allowed us to evaluate hole and electron mobilities through the charge transfer rate k_{ET} calculated according to Marcus theory.^{1,2}

All the calculations were performed with Gaussian 09 (revision A.02)³¹. Cluster optimizations were carried out using PM6³³ semi-empirical method. This method was selected since several works have proven that it performs well for non-covalent interactions, such as π -stacking.^{33,34} For the remaining calculations, different kinds of density functionals have been selected, *i.e.* pure, global, range separated and double hybrids functionals, along with the 6-31G** basis set. PW91,^{35,36} B3LYP³⁷⁻³⁹ and M06-2X⁴⁰ were chosen as pure and hybrid functionals. The B3LYP level provides theoretical intramolecular reorganization energy values in good quantitative agreement with experimental values from gas-phase ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) measurements.⁴¹ PW91 has been chosen because it yields reliable electronic couplings.^{42,43} M06-2X is recommended to study non covalent interactions such as π -stacking between aromatic molecules since it gives accurate geometries and energies for a variety of dispersion-dominated systems such as DNA base pair stacks and benzene aggregates.⁴⁴ Long range corrected (LR) functionals, have shown to approximately satisfy Koopmans' theorem for HOMO and LUMO orbitals^{45,46} providing this way accurate transition energies.⁴⁷⁻⁴⁹ LC-BLYP,⁵⁰ LC- ω PBE,⁵¹⁻⁵³ and CAM-B3LYP,⁵⁴ were our choice. Differences between experimental and calculated HOMO and LUMO energies (Table 1S) for OR-TriPh amount to ca. 2 eV and 3.5 eV, respectively, when using LC-BLYP and

LC- ω PBE, while for CAM-B3LYP they become 1.09 eV and 1.15 eV, respectively (see Table 3S). Thus, CAM-B3LYP was our choice as LR functional. Finally, B2-PLYP^{55,56} was the double-hybrid functional selected for this work as its accuracy has been satisfactorily demonstrated in diverse fields of chemistry and can be considered as a robust and efficient quantum chemical method of general purpose.⁵⁵⁻⁵⁷

To reduce computational cost, calculations at the molecular level were carried out with R = methyl, since it has been proven that the increase of the side chain length does not influence charge transport related properties such as HOMO and LUMO energies, electron affinities, ionization potential and reorganization energies (see for example ref. 58,59).

Table 1. Calculated optimal π -stacking distances and azimuthal angles between discs along with the experimental value for RO-TriPh.

	π -stacking distance ^b /Å	Azimuthal angle/Degrees		
		PM6 ^b	B3LYP ^c	M06-2X ^c
RO-TriPh	3.65	42.1	45.0	40.0
RO-BiPhT	3.69	32.6	35.0	30.0
RO-TriT	3.74	40.2	45.0	40.0
RO-TetraT	3.88	64.6	65.0	60.0
Exp. ^a	3.7		45.0	

^aTaken from references 3,16,24,61-63 for RO-TriPh.

^bObtained from stack optimization at PM6 level, measured for the central couple of the cluster.

^cObtained from restricted energy profiles using dimer model.

3. Results and Discussion

3.1. Organization within the stacks: distance and azimuthal angle along the stacking axis

Charge mobility parameters are sensitive to the local ordering and relative disposition between molecules.¹⁶ In general, charge transport is favored by face-to-face configurations even though they do not match the most favourable inter-disc interaction potential energy. Therefore, it is important to get reliable intermolecular potential energy curves. These are mostly influenced by the vertical and side distances as well as the azimuthal angle (see Figure 2). Temperature can also influence the relative disposition between molecules, since it usually leads to an increase of the stacking distance and translational mobility of discotic molecules. Both effects cause a decrease of the charge mobility. However, we stated here at the influence of the π -stacking distance and azimuthal angles, since the strongest effects on charge transport are due to both factors.^{3,4,19,25,60}

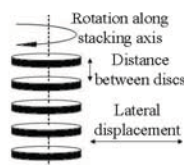


Figure 2. Diagram of the structural fluctuations between discs.

First, a cluster of several molecules was optimized using PM6 method for each compound. From these calculations, we obtained the optimal π -stacking distance and azimuthal angles

(see Table 1). There are only reference data for RO-TriPh, according to which the π -stacking distance and the azimuthal angles are 3.7 Å and 45°, respectively.^{3,16,24,61-63} Here, we obtained a π -stacking distance of 3.65 Å for RO-TriPh, while for thiophene based systems the π -stacking distance increases with the number of thiophene rings, probably due to the larger size of sulphur atoms.

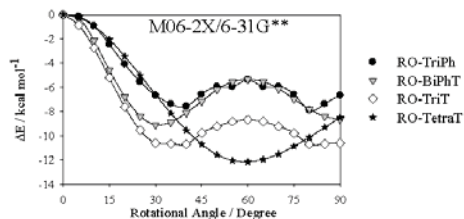


Figure 3. Evolution of relative energy vs. azimuthal angles between discs along staking axis of a dimer at M06-2X/6-31G** level.

Second, we analyzed the effect of the azimuthal angle. Figures 3 and 1S plot the evolution of the relative energy vs. azimuthal angle, setting the π -stacking distance at the optimal value obtained for each compound. Table 1 also gathers the calculated, optimal inter-disc dihedral angles (degrees) along with the experimental value for RO-TriPh derivatives. As can be seen, the aromatic core size plays a key role on the energy profile. Face-to-face configuration emerges as the least stable one regardless of the system and level of theory selected. According to B3LYP (M06-2X) method, the relative energy profile shows a minimum located at 45° (40°) for D_{2h} symmetry compounds (RO-TriPh and RO-TriT), and at 35° (30°) and 65° (60°) for RO-BiPhT and RO-TetraT, respectively. Liquid crystal triphenylene derivatives show an experimental azimuthal angle of $\sim 45^\circ$.^{3,16,24,61-63} In all the cases, azimuthal angles obtained from cluster optimization lie between those calculated from B3LYP and M06-2X. The difference in the azimuthal angles attained at after cluster optimization and the restricted energy profile using the dimer model could be due, in part, to the different environment in each case. As regards the experimental value for RO-TriPh, PW91/6-31G** exhibits the largest deviation (azimuthal angle of 35°), while B3LYP yield the lowest one.

As stated before, in this work values around 40° are predicted for the azimuthal angles, except for RO-TetraT, and the π -stacking distance increases with the number of thiophene rings. Thiophene rings also affect the relative energy of the optimized azimuthal angle relative to face-to-face configurations. These energy differences also increase with the number of thiophene rings while M06-2X/6-31G** level yields the smallest value at the optimal dihedral angles, with values lying between ~ -8 kcal mol⁻¹ and -12 kcal mol⁻¹ for RO-TriPh and RO-TetraT, respectively.

3.2. Charge Transport Properties

As known, the efficiency of an organic semiconductor depends on both the ease to inject electrons/holes on its LUMO/HOMO orbitals and the mobility of charge carriers.

Charge Injection. The LUMO/HOMO energy levels and electron affinity (EA)/ionization potential (IP) control the efficiency of charge injection. Electron/hole injection is

controlled by the resonance condition between the Fermi level of the metal contact and the LUMO/HOMO level. Thus, electrons/holes can flow from the contacts into the LUMO/HOMO.⁶⁵ Although Koopmans' theorem is not applicable to Kohn-Sham orbital energies,⁶⁵ Perdew, using Janak's theorem proved a connection between IPs/EAs and HOMO/LUMO energies.⁶⁶ Furthermore, long-range (LR) corrected functionals reproduce orbital energies quantitatively and hence should render orbital energies close to EAs and IPs, satisfying approximately Koopmans' theorem.⁴⁵ Table 2S collects the differences between HOMO/LUMO energies and the corresponding adiabatic (A)IP/(A)EA. In general, CAM-B3LYP, M06-2X and B2PLYP yield the lowest differences while B3LYP and PW91 provide the largest ones.

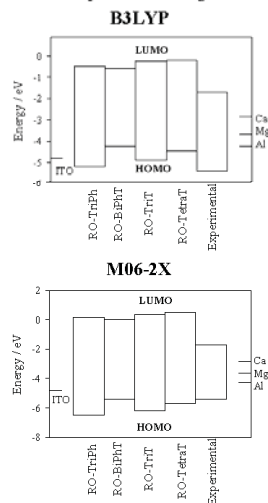


Figure 4. HOMO and LUMO energy levels (eV) calculated at B3LYP and M06-2X levels along with experimental values of RO-TriPh (taken from reference 23).

Figures 4 and 2S and Table 3S show the calculated HOMO and LUMO energies along with experimental values for RO-TriPh as obtained from ultraviolet photoemission spectroscopy.⁷³ As can be seen, CAM-B3LYP, M06-2X and B2PLYP render the lowest/highest HOMO/LUMO energies and they predict a HOMO-LUMO energy gap significantly wider than the observed one. It is noticeable that B3LYP/PW91 gives the best estimate for the HOMO/LUMO level while the latter performs better as the HOMO-LUMO energy gap concerns.

Electron/hole injection is controlled by the difference between LUMO/HOMO energy and the metal electrode's work function (Φ).⁶⁷ Triphenylene derivatives are poor *n*-type materials due, in part, to the high LUMO level as compared to cathode work functions of commonly used electrodes such as Mg ($\Phi = -3.66$ eV), Ca ($\Phi = -2.87$ eV) or Al ($\Phi = -4.26$ eV) (see Figure 3 for RO-TriPh). RO-BiPhT shows the lowest calculated LUMO energies and hence should undergo the easiest electron injection. Nevertheless, calculated LUMO levels are still distant from the above-mentioned cathodes. On the other hand, HOMO energy for RO-TriPh²³ is close to the anode work function for ITO ($\Phi = -4.8$ eV, see Figure 3),

which should allow an easy hole injection. Unfortunately, an increase of both LUMO and HOMO is observed for thiophene-based aromatic cores respect to TriPh ones, except for RO-TriT which yields similar values to RO-TriPh. An increase on LUMO energies means a less easy charge injection. According to B3LYP/6-31G** level, energy differences between ITO work function and HOMO levels are, in eV, 0.56, 0.11 and 0.34 for RO-BiPhT, RO-TriT and RO-TetraT, respectively. To allow an ohmic contact these energy differences should not be larger than 0.3 eV.⁶⁴ Thus, hole injection from ITO anode would be only feasible for RO-TriT and RO-TetraT.

AEA and AIP are defined as the energy released/needed by the system when an electron is added/removed (see supporting material for equations). EA/IP (see Figures 5 and 3S and Table 4S) must be high/low enough to allow an efficient electron/hole injection into the LUMO/HOMO of the molecule. As expected, the evolution of AEAs and AIPs as a function of the theory level mimics that for HOMO and LUMO energies. The highest/lowest AEAs/AIPs were calculated for RO-BiPhT and RO-TetraT. As compared to RO-TriPh, all the studied systems undergo a remarkable decrease in the calculated AIP, specially at the B2LYP level, and therefore we can think of a more favourable hole injection. In general, both compounds RO-BiPhT and RO-TetraT also show an increase of EAs, which would indicate an easier electron injection than for RO-TriPh, although EAs need to be within the range 3.0 eV – 4.0 eV.⁶⁴

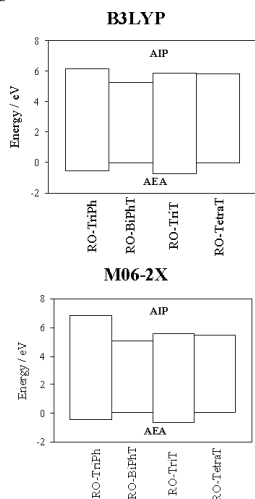


Figure 5. AIP and AEA calculated at B3LYP and M06-2X levels.

Charge mobility. Charge transport within the discotic phase mainly occurs by a hopping mechanism.^{3,4} The charge hopping process is generally described as a self-exchange electron-transfer reaction between two neighbouring molecules, for which the charge transfer rate can be defined according to the semi-classical Marcus theory as:^{1,3}

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4k_B T}\right] \quad (1)$$

where λ and t are the reorganization energy and electronic coupling, respectively. The reorganization energy is determined by fast changes in molecular geometry (the inner contribution) and by slow variations in polarization of surrounding medium (the outer contribution): $\lambda = \lambda_{\text{outer}} + \lambda_{\text{inner}}$. It can be expected that λ_{outer} depends to a lesser extent on the exact chemical structure than on their packing density, likely similar for all the studied molecules. Besides, in the case of a perfectly ordered system, $\lambda_{\text{outer}} \ll \lambda_{\text{inner}}$, and therefore, the outer contribution can be initially neglected.^{1,68,69} Expression used to calculate intramolecular reorganization energies (λ_i from now on) are given as supporting material.

Tables 2 and 4S gather intramolecular hole and electron reorganization energies (λ_i^+ and λ_i^- , respectively). In general, all the compounds, except RO-TriPh, mainly show $\lambda_i^- > \lambda_i^+$ although a value of λ_i^- smaller than λ_i^+ does not directly lead to an stronger n -character, as it also depends on charge injection and electronic coupling (see below). The lack of experimental data for λ_i prevents us to conclude about the accuracy of our theoretical estimations, although it has been established that B3LYP/6-31G** can provide quantitative agreement with the corresponding experimental values from gas-phase, ultraviolet photoelectron spectroscopy measurements.⁴¹ Accordingly, based on intramolecular reorganization energies, RO-TetraT and RO-BiPhT show the largest increase on p -character in comparison to RO-TriPh. Again, RO-TriT shows similar values than those of RO-TriPh for λ_i^+ . As to electron intramolecular reorganization energies, all thiophene-based systems yield larger values than those of RO-TriPh. Hence, the ability to transport charge of these thiophene-based systems cannot be a priori assessed since it also depends of charge injection and the charge transfer integral.

The charge transfer integral (or electronic coupling), t , is a measure of the strength of the electronic interactions between two adjacent molecules. It is defined by the matrix element $t_{ab} = \langle \psi_a | H | \psi_b \rangle$, where H is the electronic Hamiltonian of the system and ψ_a and ψ_b are the wavefunctions of two charge-localized states.^{1,4} Table 5S gives the evolution of $|t|$ as a function of the inter-discs rotational angle. As expected, face-to-face configurations yield the largest values of $|t|$ for which $|t_{\text{HOMO}}| \approx |t_{\text{LUMO}}|$, while $|t_{\text{HOMO}}|$ becomes progressively larger than $|t_{\text{LUMO}}|$ as the rotational angle increases.

The charge transfer integral is mainly influenced by the azimuthal angle,³ so the thermodynamic average of t was calculated taking into account those configurations obtained by rotation along the stacking axis (see supporting material), which allow us to obtain a t value which takes into account all possible hopping pathways between each couple of stacked discs with different azimuthal angles according to their thermodynamic probability. In this sense, Demenev et al.²⁵ have recently reported on discotic systems where the substituents lead to H-bonded stacks and, consequently, relative orientations and distances between discs were well defined. For the selected compounds, RO-TetraT could show relative orientations and distances between discs well defined in comparison to the remaining compounds, since it shows the smallest relative energy at the optimal azimuthal angle.

Table 2. Intramolecular hole (λ_h^+) and electron (λ_e^-) reorganization energies, average values of electronic coupling for holes ($|t_{\text{HOMO}}|$) and electrons ($|t_{\text{LUMO}}|$), calculated mobilities (using $\lambda_{\text{outer}} = 0$ eV) for hole and electron hopping motions, relative charge mobilities values for hole and electrons (μ_{rel}^+ and μ_{rel}^-) taking the hole and electron mobilities of RO-TriPh as reference and the ration between hole and electron hopping mobilities ($\mu_{\text{rel}}^+/\mu_{\text{rel}}^-$) calculated at B3LYP and M06-2X levels. Intramolecular reorganization energies and charge transfer integrals are in eV, while hopping mobilities are in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

	λ_h^+	λ_e^-	$ t_{\text{HOMO}} $	$ t_{\text{LUMO}} $	μ^+	μ^-	μ_{rel}^+	μ_{rel}^-
B3LYP								
RO-TriPh	0.45	0.38	0.04	0.03	0.01	0.02	1.00	1.00
RO-BiPhT	0.56	0.86	0.09	0.07	0.02	0.00	1.59	0.03
RO-TriT	0.70	0.98	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
RO-TetraT	0.11	0.84	0.11	0.04	6.16	0.00	473.34	0.00
M06-2X								
RO-TriPh	0.35	0.45	0.09	0.04	0.20	0.01	1.00	1.00
RO-BiPhT	0.45	0.99	0.09	0.06	0.07	0.00	0.34	0.01
RO-TriT	0.66	1.05	0.10	0.04	0.01	0.00	0.05	0.00
RO-TetraT	0.12	0.93	0.11	0.08	5.35	0.00	27.06	0.03

Tables 2 and 6S collect the average values of $|t|$ obtained at each essayed theoretical level. HOMO electronic couplings are systematically larger than LUMO ones. All the thiophene derivatives display an increase of $|t_{\text{HOMO}}|$ regardless the method, RO-TetraT showing the largest one while RO-BiPhT and RO-TriT yield similar values for $|t_{\text{HOMO}}|$. In general, $|t_{\text{LUMO}}|$ also increases, except for RO-TriT, relative to RO-TriPh, irrespective of the method. RO-BiPhT and RO-TetraT show the largest values of $|t_{\text{LUMO}}|$. It is known that electronic coupling decreases with the distance between molecules. However, thiophene rings could bring an increase on t . In the case of RO-TetraT, the largest values of t despite their inter-disc distance is obtained. As concerns the influence of the density functional, all the methods provide similar values for $|t_{\text{HOMO}}|$ while the largest differences between methods are obtained for $|t_{\text{LUMO}}|$.

Once the reorganization energies and electronic couplings are calculated, k_{BT} can be estimated. Then, charge mobility (μ) may be estimated through Einstein's equation:^{1,2,70}

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} = \frac{eI^2}{k_B T} k_{\text{BT}} \quad (2)$$

where for a one-dimensional system, $D = I^2/k_{\text{BT}}$, being I the spacing between molecules and k_{BT} the charge-transfer rate constant between adjacent molecules. Due to the neglect of the stack dynamics and the simplicity of the formalism used to estimate k_{BT} only qualitative trends of charge mobilities are expected. Thus, charge mobilities, μ_{rel} , relative to RO-TriPh, the one for which experimental values are known, were also estimated (see Table 2 and Table 6S). In most cases, $\mu^+ > \mu^-$, and therefore these compounds show a larger p -character. Besides, in all cases, the negligible values for μ^- indicate that none of the compounds under study should be thought of as suitable for electron transport materials.

For RO-TriPh, a noticeable difference between theoretical and experimental values of μ^+ is obtained, i.e. $0.10 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.²⁰ This may be due to the neglect of λ_{outer} and stack dynamics, although the later was corrected in part through electronic couplings estimated according to Boltzmann distribution and the neglect of side chains. Also, the high intramolecular reorganization energies obtained might lead to low mobilities. All the density functionals essayed, except M06-2X, underestimate hole mobilities. The neglect of λ_{outer} provides larger values of mobilities. Thus, in order to obtain more realistic values of μ^+ , we have also analyzed the effect of λ_{outer} at M06-2X/6-31G** level. This can be considered as a tuning parameter varying in a range from 0.0 to 0.4 eV.^{1,41,71} Figure 4S plots the evolution of μ^+ with λ_{outer} . As expected, μ^+

diminishes as λ_{outer} increases and thereby values of $\lambda_{\text{outer}} \sim 0.12$ eV are needed in order to get theoretical values close to the experimental ones.

According to our results, only RO-TetraT provides a remarkable increase of μ^+ respect to RO-TriPh, mainly due to the fact that this compound yields the lowest λ_e^- and the largest $|t|$ values. Both effects are capable to balance the inter-disc distance, l , whose increase would lead to a decrease of hopping mobilities according to Eq. 2. Thus, we would conclude that RO-TetraT could behave as p -type semiconductor material with improved features relative to RO-TriPh.

The stacks dynamic (mainly rotation along the stacking axis) also influences the low mobilities obtained for all compounds. In this sense, an experimental work using TriT as aromatic core, wherein the stack positions are fixed by intramolecular H-bonds demonstrated that this compound is adequate as a precursor or semiconducting material.²⁵ However in our work, wherein rotation along the stacking axis has an important effect, RO-TriT yields negligible hole and electron mobilities at M06-2X level. Moreover, RO-TetraT yields the largest energy change with the azimuthal angles as well as the largest mobilities.

4. Conclusions

In the present work, a theoretical analysis on the magnitudes which govern the charge injection and transport in a series of thiophene-based discotic compounds has been performed. Hole and electron mobilities relative to RO-TriPh have been calculated. Intramolecular reorganization energies and electronic couplings were also evaluated both for hole and electron transport. Electronic coupling was calculated according to a Boltzmann distribution in order to consider all charge transfer paths between two discs with different azimuthal angles. Charge injection was evaluated through LUMO/HOMO energy levels and EAs/ IPs.

As to the organization within the stacks, the presence of thiophene rings increase the optimal distance between discs; however, RO-TetraT shows the largest charge transfer integral, which seems to increase with the number of thiophene rings. RO-TetraT is the only one with hole intramolecular reorganization energies lower than RO-TriPh. Both effects lead to a remarkable improvement of hole mobilities (at M06-2X/6-31G** level). Besides, this compound also provides the most efficient hole injection. However, all

the compounds show low electron mobilities and high electron injection barriers so that electron transport should not be favoured.

As summary, RO-TetraT discotic system entails an improvement in the electronic and charge transport properties relative to typical discotic compounds such as TriPh derivatives. We hope these results may drive the appearance of new research devoted to this promising area of thiophene-based semiconducting discotic materials.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information. Expression used to evaluate ionization potentials, electron affinities, intramolecular reorganization energies and electronic couplings, charge transport related values for CAM-B3LYP, PW91 and B2-LYP functionals, differences between AEA/AIP and LUMO/HOMO energies HOMO \rightarrow LUMO excitation energies, evolution of the electronic couplings as a function of the azimuthal angle and plots of relative energy vs. azimuthal angle. This material is available free of charge via de Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Manuel Fernández-Gómez, email: mfg@ujaen.es
Gregorio García, e-mail: gjgarcia@ujaen.es

ACKNOWLEDGMENT

Support from Consejería de Innovación, Ciencia y Empresa, Junta de Andalucía (Spain) (PAI-FQM-337 contract) and Centro Informático Científico de Andalucía is gratefully acknowledged. We thank Prof. J. Kirkpatrick (Oxford University) for allowing us the use of the *J-from-g03 code*. G.G. thanks the Unidad Asociada CSIC-Universidad de Jaén for a pre-doctoral grant.

REFERENCES

- Coropceanu, V.; Cornil, J.; Filho, D. A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926.
- Wang, L.; Nan, G.; Yang, X.; Peng, Q.; Li, Q.; Zhigang, S. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 423.
- Lemaur, V.; Filho, D. A. S.; Coropceanu, V.; Lhemann, M.; Geerts, Y.; Piris, J.; Debije, M. g.; van de Craats, A. M.; Senthilkumar, K.; Siebbeles, L. D. A.; Warman, J. M.; Brédas, J. L.; Cornil, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3271.
- Sergeyev S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902.
- Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J.Y.M.; Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1179.
- Feng, X.; Marcon, V.; Pisula, W.; Ryan-Hansen, M.; Kirkpatrick, J.; Grozema, F.; Andrienko, D.; Kremer, K.; Müllen, K. *Nature Materials*, **2009**, *8*, 421.
- Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F. *Handook of Thiophene-Based Materials. Applications in Organic Electronic and Photonics. Volume 1*. Wiley, United Kingdom, **2009**.
- Debije, M. G.; Piris, J.; Hass, M. P. de; Warman, J. M.; Tomovic, Z.; Simpson, C. D.; Watson, K. Müllen, M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4641.
- Kaafari, B. R. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 378.
- Pisula, W.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 554.
- Sergeyev S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902.
- Pisula, W.; Zorn, M.; Chang, J.Y.M.; Müllen, K. *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1179.
- Feng, X.; Marcon, V.; Pisula, W.; Ryan-Hansen, M.; Kirkpatrick, J.; Grozema, F.; Andrienko, D.; Kremer, K.; Müllen, K. *Nature Materials*, **2009**, *8*, 421.
- Donovan, K.J.; Kreouzis, T.; Boden, N.; Clements, J. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 10400.
- Warman, J.M.; Haas, M. P.; Dicker, G.; Grozema, F. C.; Piris, J.; Debije, M. G. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4600.
- Chen J.; Huang.; Xu, B.; Li, Q.; Zhao, K. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2009**, *52*, 1192.
- Blancafort, L.; Duran, M.; Poater, J.; Salvador, P.; Simon, S.; Solá, M.; voityuk A. A. *Theor. Chem. Acc.*, **2009**, *123*, 29.
- Boden, N.; Bushby, R.J.; Clements, J.; Movaghar, B. *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2081.
- Cinacchi, G.; Prampolini, G. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 9501.
- Andrienko, D.; Kirkpatrick, J.; Marcon, V.; Nelson, J.; Kremer, K. *Phys. Stat. sol. (b)*, **2008**, *245*, 830.
- Cornil, J.; Lemaur, V.; Calbert, J. P.; Brédas, J. L. *Adv. Mat.*, **2002**, *14*, 726.
- Chen, J.; Cai, J.; Xu, B. Y.; Li, Q.; Zhao, K. Q. *Chin. J. Chem.*, **2008**, *26*, 2292.
- Seguy, I.; Jolinet, P.; Destruel, P.; Farenc, J.; Mamy, R.; Bock, H.; Ip, J.; Nguyen, T. P. *J. Appl. Phys.*, **2001**, *89*, 5442.
- Senthilkumar, K.; Grozema, F. C.; Bickelhaut, F.M.; Siebbeles, L.D.A. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 9809.
- Demenev, A.; Holger-Eichhorn, S.; Teurum T.; Perepichka, D. F.; Patwardhan, S.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A.; Klenkler, R. *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1420.
- Yasuda, T.; Shimizu, T.; Liu, F.; Ungar, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 13437.
- Wudl, F.; Haddon, R.C.; Zellers, E.T.; Bramwell, F.B. *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 2491.
- Kono, Y.; Miyamoto, H.; Aso, Y.; Otsubo, T.; Ogura, F.; Tanaka, T.; Wasada, M. *Angew. Chem. Int.*, **1989**, *101*, 1254.
- Baumeier, B.; Kirkpatrick, J.; Andrienko, D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11103.
- Kirkpatrick, J. *Int. J. Quantum Chem.*, **2008**, *108*, 51.
- M. J. Frisch, et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT (2009).
- Stewart, J. J. P. *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 1173.
- Stone, J. *Mol. Phys.*, **2008**, *106*, 1486.
- Korth, M.; Thiel, W. *J. Chem. Theory. Comput.*, **2011**, *7*, 2929.
- Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B*, **1992**, *45* 13244.
- Perdew, J. P.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; fiolhais, C. *Phys. Rev. B*, **1992**, *46*, 6671.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
- Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 200.
- Zhao, Y.; Truhlar, D.G. *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215.
- Coropceanu, V.; Malagoli, M.; Filho, D. A. S.; Grunh, N. E.; Bill, T. G.; Brédas, J. L. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *89*, 275503.
- Huang, J.; Kertesz, M. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 234707.
- Troisi, A.; Orlandi, G. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *344*, 509.
- Hohenstein, E.G.; Chill, S.T.; Sherrill, C.D. *J. Chem. Theory. Comput.*, **2008**, *4*, 1996.
- Tsuneda, T.; Song, J. W.; Suzuki, S.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 174101.
- Rienstra-Kiracofe, J. C.; Tschumper, G. S.; Schaefer, H. F.; Nandi, S.; Ellison, G. B. *Chem. Rev.*, **2002**, *102*, 231.
- Jacquemin, D.; Perpète, E. A.; Scuseria, G. E.; Ciofini, I.; Adamo, C. *J. Chem. Theory Comput.*, **2008**, *4*, 123.
- Li, H.; shi, L.; Zhang, M.; Su, Z.; Wang, X.; Hu, L.; Chen, G. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 144101.
- Wong, B.; Hsieh, T. H. *J. Chem. Theory. Comput.*, **2010**, *6*, 3704.
- Iikura, H.; Tsuneda, T.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 3540.
- Tawada, Y.; Tsuneda, T.; Yanagisawa, S.; Yanai, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 8425.
- Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 234109.

- (53) Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Perdew, J. P. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 154109.
- (54) Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. *Chem. Phys. Lett.*, **2004**, *393*, 51.
- (55) Grimme, S. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *124*, 034108.
- (56) Schwave, T.; Grimme, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 4398.
- (57) Jacquemin, D.; Adamo, Carlo, *J. Chem. Theory Comput.*, **2011**, *7*, 369.
- (58) García, G.; Garzón, A.; Granadino-Roldán, J.M.; Moral, M.; Fernández-Liencres, M.P.; Navarro, A.; Fernández-Gómez, M. *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, 1297.
- (59) Granadino-Roldán, J. M.; Garzón, A.; García, G.; Moral, M.; Navarro, A.; Fernández-Liencres, M. P.; Peña-Ruiz, T.; Fernández-Gómez, M. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 2865.
- (60) Tant J.; Geerts Y. H.; Lehmann M.; Cupere V.; Zucchi G.; Laursen B. W.; Bjornholm T.; Lemaure V.; Marcq V.; Burquel A.; Hennebicq E.; Gardebien F.; Viville P.; Beljonne D.; Lazzaroni R.; Cornil J. *J. Phys. Chem. B*; **2005**; *109*, 20315.
- (61) Heiney, P.A.; Fontes, E.; Jeu, W. H.; Riera, A.; Carroll, P.; Smith, A. B. *J. Phys. (Paris)*, **1989**, *50*, 461.
- (62) Mulder, F. M.; Stride, J.; Picken, S. J.; Kouwer, P. H.; de Hass, M. P.; Siebbeles, L. D. A. Kearley, G. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3860.
- (63) Shen, X.; Dong, R. Y.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Martin, P. S.; Wood, A. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 4324.
- (64) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Filho, D. A. S.; Brédas, J. L.; Ewback, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
- (65) Jansson, E.; Jha, P. C.; Ågren, H. *Chem. Phys.*, **2006**, *330*, 166.
- (66) Perdew, P. in: R.M. Dreizler, J. Providencia. *Density Functional Methods in Physics*. Plenum Press, New York and London, **1985**.
- (67) Lindell, L.; Burquel, A.; Jakobsson, F. L. E.; Lemaure, V.; Gergren, M.; Lazzaroni, R.; Cornil, J.; Salaneck, W. R.; Crispin, X. *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4246.
- (68) Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Mark, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2339.
- (69) McMahon, P.; Troisi, A. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 941.
- (70) Pope, P.; Swenberg, C. E. *Electronic Process in Organic Crystals and Polymers. 2nd Edition*. Oxford, New York. **1999**.
- (71) Lemaure, V.; Steel, M.C.; Beljonne, D.; Bredas, J.L.; Cornil, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6077.
- (72) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 173.
- (73) Wang, H.; Wang, X.; Wang, L.; Wang, H.; Aihong, L. *Int. J. Quantum Chem.*, **2007**, *107*, 937.
- (74) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's guide to Density Functional Theory. 2nd Ed.* Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

Supporting Information Available

Charge transport in Discotic systems: The case of thiophene-based aromatic cores

Gregorio García, Mónica Moral, José M. Granadino-Roldán, Andrés Garzón, Amparo Navarro, Manuel Fernández-Gómez

Departamento de Química Física y Analítica. Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén. Paraje las Lagunillas, s/n. 23071, Jaén, Spain.

*E-mail: mfg@ujaen.es, gjgarcia@ujaen.es

Opto-Electronic properties: Optical bandgap. Opto-Electronic properties are related to the optical bandgap, which controls the nature of the electroluminescence signal in light-emitting diodes and the efficiency of light absorption in solar cells.⁷² Experimentally, the optical bandgap is obtained from UV/Vis spectra as the lowest excitation energy from the ground state to the first dipole-allowed excited state. Optical bandgaps (see Table 7S) were estimated only for RO-TriPh by the energy of the HOMO→LUMO transition using TD-DFT. This is to be compared to the lowest, high-oscillator strength transitions involving fully delocalized frontier orbitals as obtained by TD-DFT.^{72,73} Note that the TD-DFT approach only involves properties of the ground state, i.e. the Kohn-Sham orbitals and their corresponding orbital energies obtained in a ground state calculation. Hence, HOMO → LUMO excitation energies are expressed in terms of ground state properties.⁷⁴

Table 5S collects the optical bandgap along with the experimental value reported for the TriPh derivative in (BuO)₆ thin film.²³ As seen in Table 5S, TD-CAM-B3LYP/6-31G** and TD-B2PLYP/6-31G** give the smallest deviation respect to the experimental value for RO-TriPh ($\epsilon_r \sim 2.7\%$), while TD-B3LYP/6-31G** and TD-PW91/6-31G** provide the highest relative errors.

IPs, EAs and Intramolecular Reorganization Energy: Neglecting λ_{outer} , the intramolecular reorganization energy consists of two terms corresponding to the geometry relaxation energies upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and *vice versa*.^{1,2}

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (1S)$$

λ_1 and λ_2 can be calculated directly from the adiabatic potential energy surface as:

$$\lambda_1 = E^0(G^*) - E^0(G^0) \quad (2S)$$

$$\lambda_2 = E^*(G^0) - E^*(G^*) \quad (3S)$$

where $E^0(G^0)$ and $E^*(G^*)$ are the ground-state energies of the neutral and ionic states, respectively; $E^0(G^*)$ and $E^*(G^0)$ are the energies of the neutral molecule at the optimal ionic geometry and the energy of the ion state at the optimal geometry of the neutral molecule. Once λ_2 is calculated, it is possible to obtain the value of the vertical electron affinity (VEA) and vertical ionization potential (VIP) as:

$$VEA = AEA - \lambda_2^- \quad (4S)$$

$$VIP = AIP + \lambda_2^+ \quad (5S)$$

where AEA and AIP are defined as:⁷⁰

$$AEA = E^0(G^0) - E^-(G^-) \quad (6S)$$

$$AIP = E^+(G^+) - E^0(G^0) \quad (7S)$$

The thermodynamic average of t^2 was obtained through a Boltzmann distribution:

$$\langle t^2 \rangle = \frac{\sum_i n_i t_i^2}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i t_i^2 \exp(-E_i / kT)}{\sum_i \exp(-E_i / kT)} \quad (8S)$$

n_i is the thermodynamic probability of configuration i at room temperature (300K), with E_i being the relative energy of the rotamer with respect to the global minimum. Eq. (8S) hence allows us to obtain a t value which takes into account all possible hopping pathways between each couple of two stacked discs with different azimuthal angles according to their thermodynamic probability.

Table 1S. HOMO and LUMO levels and HOMO \rightarrow LUMO excitation energies for RO-TriPh calculated using LR functionals along 6-31G** basis set. Units are in eV.

	CAM-B3LYP	LC-BLYP	LC- ω PBE	Experimental ^a
HOMO	-6.49	-7.41	-7.37	-5.4
LUMO	0.45	1.8	1.62	-1.7
Bandgap (TD)	3.67	4.58	4.44	3.72

^a Taken from reference 23**Table 2S.** Differences between AEA/AIP and LUMO/HOMO energies (eV).

	B3LYP	M06-2X	CAM-B3LYP	PW91	B2PLYP
AIP + HOMO differences					
RO-TriPh	0.97	-0.63	-0.04	2.01	0.63
RO-BiPhT	1.02	-0.31	0.06	1.63	0.64
RO-TriT	0.96	-0.62	-0.04	1.77	0.55
RO-TetraT	1.33	-0.23	0.23	1.92	0.74
AEA+LUMO differences					
RO-TriPh	-1.00	-0.22	-0.22	-2.17	0.04
RO-BiPhT	-0.63	0.08	0.20	-1.43	0.44
RO-TriT	-1.01	-0.28	-0.23	-1.88	-0.02
RO-TetraT	-0.23	0.53	0.27	-1.05	0.63

Table 3S. HOMO and LUMO energy (eV) levels along with experimental values of RO-TriPh.^a Units are in eV.

Compound	B3LYP		M06-2X		CAM-B3LYP		PW91		B2PLYP		Exp. ^a	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
RO-TriPh	-5.19	-0.47	-6.51	0.13	-6.49	0.45	-4.49	-0.99	-6.05	0.58	-5.4	-1.7
RO-BiPhT	-4.24	-0.59	-5.39	0.03	-5.40	0.33	-3.56	-1.03	-5.02	0.41		
RO-TriT	-4.91	-0.25	-6.21	0.35	-6.24	0.62	-4.17	-0.73	-5.85	0.78		
RO-TetraT	-4.46	-0.21	-5.71	0.50	-5.73	0.68	-3.76	-0.72	-5.40	0.82		

^a Taken from reference 23.**Table 4S.** Intramolecular hole (λ_i^+) and electron (λ_i^-) reorganization energies, Ionization Potentials (IP) and Electron Affinities (EA). Units are in eV.

		λ_i^+	AIP	VIP	λ_i^-	AEA	VEA
RO-TriPh	CAM-B3LYP	0.52	6.45	6.83	0.47	-0.67	-0.90
	PW91	0.57	5.88	6.24	0.45	-0.35	-0.80
	B2PLYP	0.58	6.50	6.83	0.38	-1.18	-1.38
RO-BiPhT	CAM-B3LYP	0.60	5.46	5.75	0.96	-0.13	-0.62
	PW91	0.45	5.08	5.31	0.85	0.05	-0.40
	B2PLYP	0.62	5.18	5.49	0.92	-0.39	-0.89
RO-TriT	CAM-B3LYP	0.73	6.19	6.57	1.04	-0.85	-1.36
	PW91	0.66	5.59	5.94	0.85	-0.63	-1.08
	B2PLYP	0.74	5.94	6.32	1.11	-1.15	-1.69
RO-TetraT	CAM-B3LYP	0.33	5.96	6.13	0.93	-0.41	-0.90
	PW91	0.12	5.48	5.54	0.85	0.03	-0.42
	B2PLYP	0.10	5.67	5.73	0.87	-0.33	-0.77

Table 5S. Evolution of the electronic coupling for holes (t_{HOMO}) and electrons (t_{LUMO}) as a function of the rotational angle (degrees) between neighbouring discs. Electronic couplings are in eV.

Angle	B3LYP		M06-2X		CAM-B3LYP		PW91		B2PLYP		
	t_{HOMO}	t_{LUMO}	t_{HOMO}	t_{LUMO}	t_{HOMO}	t_{LUMO}	t_{HOMO}	t_{LUMO}	t_{HOMO}	t_{LUMO}	
RO-TnPh	0	0.37	0.38	0.41	0.43	0.41	0.41	0.34	0.34	0.42	0.44
	5	0.36	0.36	0.40	0.41	0.40	0.40	0.33	0.32	0.42	0.42
	10	0.33	0.32	0.37	0.36	0.37	0.35	0.30	0.28	0.38	0.37
	15	0.29	0.25	0.33	0.28	0.32	0.28	0.26	0.22	0.34	0.29
	20	0.25	0.15	0.28	0.18	0.28	0.18	0.23	0.14	0.30	0.18
	25	0.19	0.09	0.22	0.11	0.22	0.11	0.17	0.08	0.23	0.11
	30	0.14	0.03	0.16	0.04	0.16	0.04	0.13	0.03	0.17	0.04
	35	0.09	0.01	0.11	0.01	0.11	0.00	0.08	0.01	0.12	0.01
	40	0.05	0.03	0.07	0.04	0.07	0.03	0.04	0.03	0.07	0.04
	45	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04
	50	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03
	55	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03
	60	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
	65	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03
	70	0.01	0.03	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.02	0.02	0.03
	75	0.03	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.04
80	0.05	0.03	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.07	0.04	
85	0.09	0.01	0.11	0.01	0.04	0.04	0.08	0.01	0.12	0.01	
90	0.14	0.03	0.16	0.04	0.07	0.03	0.13	0.03	0.17	0.04	
RO-BiPhT	0	0.39	0.38	0.43	0.43	0.43	0.42	0.37	0.36	0.45	0.44
	5	0.38	0.37	0.41	0.41	0.41	0.40	0.35	0.34	0.43	0.42
	10	0.32	0.31	0.36	0.36	0.36	0.35	0.30	0.29	0.38	0.37
	15	0.25	0.24	0.27	0.27	0.27	0.26	0.23	0.21	0.28	0.28
	20	0.15	0.15	0.17	0.17	0.17	0.16	0.14	0.13	0.18	0.18
	25	0.05	0.06	0.06	0.08	0.06	0.07	0.04	0.05	0.06	0.08
	30	0.04	0.01	0.04	0.00	0.05	0.00	0.04	0.01	0.04	0.00
	35	0.13	0.05	0.13	0.05	0.14	0.05	0.12	0.05	0.14	0.05
	40	0.19	0.06	0.20	0.06	0.20	0.06	0.17	0.06	0.21	0.06
	45	0.22	0.04	0.24	0.04	0.24	0.04	0.20	0.04	0.25	0.04
	50	0.23	0.00	0.25	0.01	0.25	0.01	0.21	0.00	0.26	0.01
	55	0.22	0.05	0.24	0.07	0.24	0.06	0.20	0.04	0.24	0.07
	60	0.18	0.11	0.20	0.13	0.20	0.12	0.17	0.09	0.21	0.13
	65	0.14	0.15	0.15	0.17	0.15	0.16	0.12	0.13	0.15	0.16
	70	0.08	0.16	0.10	0.19	0.10	0.18	0.08	0.15	0.10	0.19
	75	0.03	0.15	0.04	0.17	0.04	0.17	0.03	0.14	0.05	0.18
80	0.01	0.12	0.00	0.13	0.00	0.13	0.01	0.11	0.00	0.14	
85	0.03	0.06	0.03	0.07	0.03	0.07	0.03	0.06	0.03	0.08	
90	0.04	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00	
RO-TrIT	0	0.41	0.39	0.45	0.49	0.44	0.49	0.39	0.43	0.44	0.45
	5	0.39	0.35	0.41	0.40	0.40	0.40	0.34	0.32	0.39	0.39
	10	0.36	0.32	0.37	0.36	0.37	0.38	0.32	0.29	0.36	0.37
	15	0.32	0.23	0.34	0.30	0.33	0.31	0.28	0.21	0.33	0.30
	20	0.28	0.15	0.30	0.19	0.30	0.20	0.25	0.12	0.31	0.19
	25	0.20	0.10	0.21	0.11	0.20	0.11	0.17	0.08	0.20	0.10
	30	0.12	0.05	0.15	0.06	0.15	0.07	0.10	0.04	0.14	0.07
	35	0.07	0.02	0.08	0.04	0.09	0.04	0.06	0.00	0.07	0.03
	40	0.07	0.00	0.06	0.01	0.06	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01
	45	0.08	0.00	0.04	0.01	0.05	0.01	0.07	0.01	0.09	0.01
	50	0.07	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01
	55	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00
	60	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00
	65	0.07	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.07	0.00	0.08	0.00
	70	0.07	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01
	75	0.08	0.00	0.04	0.01	0.05	0.01	0.07	0.01	0.09	0.01
80	0.07	0.00	0.06	0.01	0.06	0.01	0.07	0.01	0.08	0.01	
85	0.07	0.02	0.08	0.04	0.09	0.04	0.06	0.00	0.07	0.03	
90	0.12	0.05	0.15	0.06	0.15	0.07	0.10	0.04	0.14	0.07	
R O-	0	0.43	0.39	0.47	0.44	0.48	0.43	0.40	0.36	0.49	0.46
	5	0.43	0.39	0.47	0.44	0.47	0.42	0.39	0.35	0.48	0.45

10	0.41	0.37	0.45	0.42	0.45	0.41	0.37	0.34	0.46	0.44
15	0.38	0.35	0.42	0.40	0.42	0.39	0.35	0.32	0.43	0.41
20	0.34	0.32	0.38	0.37	0.38	0.36	0.31	0.30	0.39	0.38
25	0.31	0.30	0.33	0.33	0.33	0.32	0.28	0.27	0.34	0.34
30	0.26	0.26	0.28	0.30	0.28	0.29	0.24	0.23	0.29	0.31
35	0.20	0.22	0.23	0.26	0.23	0.25	0.19	0.20	0.23	0.27
40	0.15	0.18	0.17	0.21	0.16	0.21	0.14	0.16	0.17	0.22
45	0.09	0.14	0.11	0.17	0.10	0.16	0.08	0.12	0.11	0.18
50	0.04	0.11	0.05	0.13	0.04	0.12	0.03	0.09	0.05	0.14
55	0.02	0.07	0.01	0.09	0.02	0.09	0.01	0.06	0.01	0.10
60	0.07	0.04	0.07	0.06	0.07	0.06	0.06	0.03	0.07	0.07
65	0.11	0.02	0.12	0.04	0.12	0.03	0.10	0.01	0.12	0.04
70	0.15	0.00	0.16	0.01	0.17	0.01	0.14	0.01	0.17	0.02
75	0.19	0.01	0.20	0.00	0.21	0.00	0.17	0.02	0.21	0.01
80	0.21	0.01	0.23	0.00	0.24	0.01	0.20	0.02	0.24	0.00
85	0.24	0.01	0.26	0.00	0.26	0.00	0.22	0.02	0.26	0.00
90	0.25	0.00	0.27	0.01	0.28	0.00	0.23	0.01	0.28	0.01

Table 6S. Average values of electronic coupling for holes (t_{HOMO}) and electrons (t_{LUMO}), calculated mobilities (using $\lambda_{\text{outer}} = 0$ eV) for hole and electron hopping motions, relative charge mobilities values for hole and electrons (μ_{rel}^+ and μ_{rel}^-) taking the hole and electron mobilities of RO-TriPh as reference and the ration between hole and electron hopping mobilities ($\mu_{\text{rel}}^+/\mu_{\text{rel}}^-$) calculated at CAM-B3LYP, PW91 and B2PLYP levels. Charge transfer integrals are in eV, and hopping mobilities are in $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

	t_{HOMO}	t_{LUMO}	μ^+	μ^-	μ_{rel}^+	μ_{rel}^-
CAM-B3LYP						
RO-TriPh	0.06	0.03	0.01	0.01	1.00	1.00
RO-BiPhT	0.09	0.07	0.01	0.00	0.98	0.03
RO-TriT	0.09	0.04	0.00	0.00	0.26	0.03
RO-TetraT	0.13	0.06	0.58	0.00	42.34	0.04
PW91						
RO-TriPh	0.07	0.03	0.01	0.01	1.00	1.00
RO-BiPhT	0.08	0.06	0.05	0.00	4.83	0.06
RO-TriT	0.08	0.02	0.01	0.00	0.53	0.01
RO-TetraT	0.12	0.04	6.37	0.00	578.35	0.03
B2PLYP						
RO-TriPh	0.08	0.03	0.01	0.02	1.00	1.00
RO-BiPhT	0.10	0.07	0.01	0.00	1.05	0.02
RO-TriT	0.10	0.02	0.00	0.00	0.31	0.00
RO-TetraT	0.15	0.07	13.24	0.00	1023.84	0.03

Table 7S. HOMO \rightarrow LUMO excitation energies (eV) calculated within the isolated molecule approximation along with experimental value for RO-TriPh.

	Bandgap/ eV
TD-B3LYP/6-31G**	3.28
TD-M06-2X/6-31G**	3.49
TD-CAM-B3LYP/6-31G**	3.68
TD-PW91/6-31G**	2.98
TD-B2PLYP/6-31G**	3.64
Experimental ^a	3.7

^a Taken from reference 23

Figure 1S. Evolution of relative energy vs. rotational angles between discs along staking axis of a dimer at each essayed level.

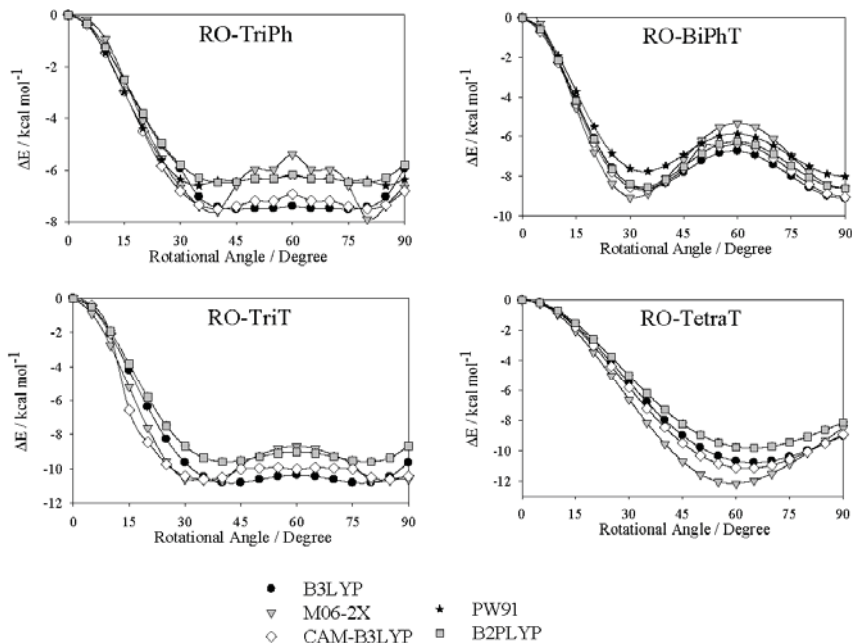


Figure 2S. HOMO and LUMO energy (eV) levels calculated at CAM-B3LYP, PW91 and B2PLYP levels along with experimental values of RO-TriPh (taken from reference 23)

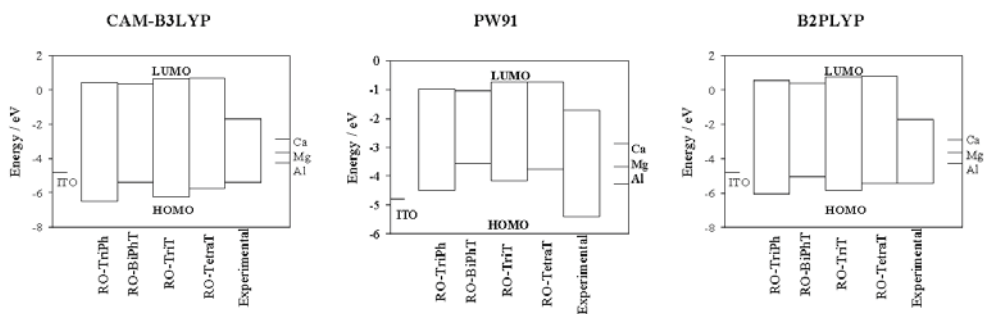
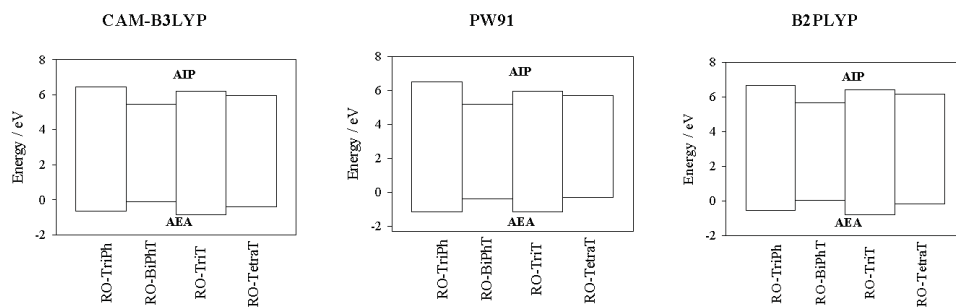
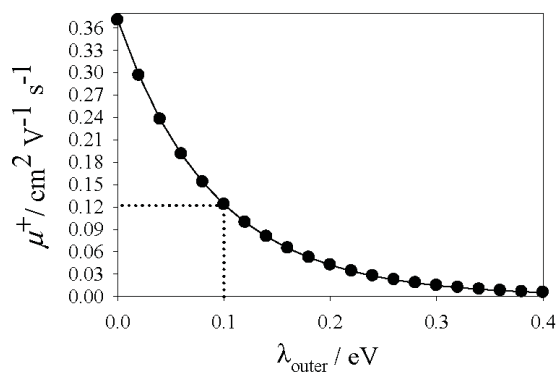


Figure 3S. AIP and AEA levels calculated at CAM-B3LYP, PW91 and B2PLYP levels.**Figure 4S.** Evolution of μ^+ with λ_{outer} for RO-TriPh at M06-2X/6-31G** level.

4.1. Discusión general de resultados

En la presente Tesis Doctoral se ha abordado el estudio teórico de las propiedades electrónicas, estructurales y de transporte de carga para una serie de semiconductores orgánicos π -conjugados, los cuales contienen anillos de tiofeno como uno de los elementos principales de su estructura química. En este capítulo se han mostrado los resultados obtenidos (en forma de artículos) en esta Tesis. A continuación, también agrupados en tres bloques, se recoge una breve discusión de resultados.

BLOQUE I: Derivados del Politiofeno

Los sistemas basados en politiofeno presentan multitud de posibilidades a la hora de obtener derivados con unas propiedades concretas. En el desarrollo de este tipo de materiales, la incorporación de grupos laterales (en la posición 3 del anillo de tiofeno) conlleva una mejora considerable de sus propiedades, entre las que cabe destacar un aumento de su procesabilidad. Además, la incorporación de estos grupos laterales con propiedades estructurales y electrónicas adecuadas podría ayudarnos en la obtención de semiconductores con propiedades mejoradas. Así, el principal objetivo de este primer bloque ha sido evaluar el efecto de las cadenas laterales (concretamente alquílicas y alcoxílicas) sobre las propiedades de transporte de carga (concretamente carácter tipo p) del politiofeno.

2,2'-Bitiofeno y sus derivados

Como una primera aproximación (artículo I), centramos nuestra atención sobre el 2,2'-bitiofeno (BT) junto con sus derivados alquílicos y alcoxílicos sustituidos en posición 3 y 4' (3,4'ABT y 3,4'OABT, respectivamente) donde la variación en la longitud de la cadena alquílica ($-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$), con n entre 0 y 5, permitió evaluar el efecto de la misma sobre las propiedades de interés. Todos los cálculos realizados se llevaron dentro de la aproximación de la molécula aislada, monitorizando la evaluación de las propiedades tales como cambios en la

geometría molecular, deslocalización electrónica, *bandgap* óptico, inyección de cargas positivas y energías de reorganización intramolecular.

Geometría molecular y barreras de rotación. Los métodos usados para optimizar la geometría del BT fueron MP2 y los funcionales B3LYP, mPW91PW91, M05-2X y PBE0 en combinación con las bases 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G** y 6-311+G**. La barrera rotacional se estudió usando éstos mismos métodos junto con la base 6-31G*. Los derivados alquílicos y alcoxílicos sólo se optimizaron a nivel B3LYP usando las bases 6-31G* y 6-31+G*.

En el caso del BT, la geometría molecular optimizada a los distintos niveles de cálculo fue comparada con la experimental (difracción de electrones en fase gas y difracción de rayos X). La molécula de BT muestra dos conformeros en fase gas, *cis* y *trans*. Las mayores diferencias entre los distintos métodos teóricos respecto a los valores experimentales se obtienen en los ángulos diedros inter-anillo para ambos conformeros, los cuales toman un valor medio alrededor de 36° y 154° para las conformaciones *cis* y *trans*, respectivamente. Respecto a la barrera rotacional entre anillos, ésta muestra la presencia de estos dos conformeros, siendo el *trans* más estable con una diferencia de energía respecto al *cis* de ~2.9 KJ mol⁻¹ para los métodos DFT y 2.1 KJ mol⁻¹ para MP2. La mayor estabilidad del conformero *trans* es atribuida a un impedimento estérico entre átomos de azufre en la conformación *cis*.

Antes de optimizar la estructura de los derivados alquílicos y alcoxílicos, se analizó la influencia de cada sustituyente sobre la orientación relativa del otro, obteniéndose diferentes barreras rotacionales entre los distintos sustituyentes. Los principales cambios geométricos entre el BT y los derivados 3,4'ABT y 3,4'AObT se observan en la planaridad entre anillos. Los derivados alquílicos/alcoxílicos conllevan un aumento/disminución de la planaridad entre anillos, lo cual está en concordancia con el incremento/disminución del carácter de doble enlace para el enlace entre anillos (evaluado a través de la distancia de enlace). Los derivados

alcoxílicos presentan ángulos diedros inter-anillo próximos a 180° . Esta disminución de planaridad para los derivados alquílicos se debe, en parte, a un impedimento estérico entre la cadena alquílica en posición 3 y el átomo de azufre. Sin embargo, en el caso de los derivados alcoxílicos, el efecto inductivo del grupo alcoxi favorece la deslocalización electrónica del sistema, aumentando la planaridad del mismo a pesar del impedimento estérico. Respecto a la influencia de la longitud de la cadena lateral sobre la geometría molecular, todos los parámetros permanecen constantes (o con pequeñas variaciones) a partir de $n=1$. Referente a la barrera rotacional entre anillos, la diferencia de energía entre conformeros aumenta/disminuye para los derivados alquílicos/alcoxílicos.

El efecto de los distintos sustituyentes sobre la planaridad de la molécula se estudió mediante la variación de la distancia del enlace entre anillos (distancia enlace simple C-C 1.54 \AA , y distancia enlace doble C=C 1.33 \AA), la variación en su densidad electrónica (a partir de cálculos AIM) y la transferencia de carga entre anillos (mediante la teoría NBO), obteniéndose que los derivados alquílicos/alcoxílicos muestran un aumento/disminución en la distancia del enlace inter-anillo, una disminución/aumento de la densidad electrónica y transferencia de carga entre anillos respecto al BT. Todo ello sería coherente con el aumento de planaridad obtenido para los derivados alcoxílicos. Este aumento de planaridad también podría atribuirse a la interacción entre el oxígeno de la cadena en posición 3 y el átomo de S. Dicha interacción se evaluó a través de la teoría AIM, obteniéndose nuevamente que la longitud de la cadena lateral no afecta de forma considerable a las propiedades analizadas.

Bandgap óptico. Mediante cálculos TD-DFT utilizando los funcionales anteriormente mencionados (B3LYP para los compuestos sustituidos) en combinación con las bases 6-31G* y 6-31+G*, se obtuvo el *bandgap* óptico, observándose diferencias entre 0.05 y 0.12 eV entre ambas bases. La presencia de las cadenas alquílicas/alcoxílicas conlleva un aumento/disminución de 0.21/0.46 eV (a nivel B3LYP-6-31+G*) en el *bandgap*, lo cual podría relacionarse con la

disminución/aumento en la planaridad del sistema. Al igual que los parámetros moleculares, los valores calculados de *bandgaps* permanecen constantes a partir de $n=1$ y $n=0$ para los derivados alquílico y alcoílico, respectivamente.

Inyección de carga: potenciales de ionización y energías de reorganización intramolecular. Las geometrías catiónicas se optimizaron empleando los funcionales anteriormente indicados con la base 6-31+G*. Los principales cambios en la geometría molecular debidos al impacto de la inyección de carga se observan en la planaridad de los compuestos. Así, las formas catiónicas para el BT y el 3,4'ABT presentan ángulos diedros entre anillos próximos a 180°. En todos los casos se produce un aumento del carácter de doble enlace entre anillos (disminuye su distancia inter-enlace). En los derivados alcoílicos también se observa una disminución en la distancia del enlace C-O para la cadena alquílica en posición 3, lo cual estaría relacionado con el carácter electrón-donador del oxígeno, concediéndole cierto carácter de doble enlace. Este efecto electrón-donador del átomo de oxígeno se hace más notable en el forma catiónica del derivado alcoílico, para compensar la pérdida de un electrón.

Las cadenas alcoílicas reducen el potencial de ionización (IP) en mayor medida que las cadenas alquílicas. En el caso de los derivados alquílicos, la disminución del IP es debida solamente al efecto inductivo del sustituyente, el cual tiene efecto a lo largo de 2-3 enlaces, así el metil derivado presenta valores más cercanos al BT. En el caso de los derivados alcoílicos, estos presentan una mayor disminución del IP debido al efecto electrón-donador del átomo de oxígeno y el efecto inductivo de la cadena hidrocarbonada. En las referente a las energías de reorganización, los mayores cambios se obtienen para los compuestos alquílicos, los cuales conllevan un aumento en la energía de reorganización respecto al BT. Este efecto podría relacionarse con un mayor cambio en el ángulo diedro entre las especies neutras y catiónicas para los derivados alquílicos. Una vez más, la longitud de la cadena lateral ejerce poca influencia sobre las propiedades analizadas.

Transporte de carga y propiedades electrónicas en derivados del politiofeno

Puesto que las propiedades más importantes dependen, en parte, de las conformaciones individuales de las cadenas poliméricas y de su estructura tridimensional, el siguiente paso en este estudio fue caracterizar los efectos de las cadenas alquílicas y alcoílicas en los derivados del politiofeno sobre la estructura cristalina, la estructura electrónica y las propiedades de transporte de carga (artículo II). Para ellos, se han seleccionado los polímeros regio-regulares cabeza-cola poli(3-hexil-tiofeno) (P3HT) y poli(3-oxihexil-tiofeno) (P3OHT). En este caso, todos los cálculos se realizaron mediante el programa SIESTA, empleando el funcional PBE junto con la base DZP.

Estructura cristalina. El primer paso fue la optimización de las estructuras cristalinas para ambos polímeros. Hasta donde sabemos, solo existen datos experimentales para el P3HT, el cual presenta una celdilla unidad ortorrómbica caracterizada por tres vectores coincidentes con las direcciones interplanares, π -stacking y del backbone (ejes a , b y c , respectivamente). Para el P3OHT se adoptó una configuración de partida similar. Las mayores diferencias entre los parámetros de celdilla unidad experimentales y teóricos se obtuvieron para el eje b , relacionado con la distancia π -stacking entre cadenas, lo cual puede deberse en parte a que los cálculos DFT no consideran el sustrato sobre el que se deposita el sistema, el cual puede influir en la orientación de las distintas cadenas poliméricas. Esta distancia π -stacking está relacionada con el diedro formado entre la cadena lateral y el backbone. Por lo tanto, los mayores valores para esta distancia se obtendrían para ángulos diedros de 90° , que es el valor experimental encontrado para otros derivados alquílicos del politiofeno. En este trabajo, obtenemos un ángulo diedro de $\sim 102^\circ$ para el P3HT, así la diferencia entre los valores experimentales y teóricos para el eje b , también podría deberse a la diferencia entre el ángulo diedro experimental y el calculado. Para el P3OHT, se produce un incremento en el eje a . Dicho eje es mayor para el caso del P3OHT, ya que la cadena lateral (paralela al eje a) presenta un átomo más. Además, las cadenas

alcoxílicas son coplanares con el *backbone*, lo cual permite un acercamiento entre las distintas cadenas (una disminución del eje *b*). Al igual que en artículo I, hemos analizado el ángulo diedro y la distancia entre anillos. En estado sólido, ambos *backbones* son prácticamente planos, permitiendo que la deslocalización electrónica supere los impedimentos estéricos entre las cadenas laterales y el azufre. Respecto a la distancia inter-anillo, este presenta un mayor carácter de doble enlace (menor longitud de enlace), lo cual explica que para el P3OHT el eje *c* sea menor. Al igual que en el caso de los derivados del bitiofeno, el enlace entre el anillo de tiofeno y la cadena alcoxílica (enlace C-O) tiene cierto carácter de doble enlace, debido al efecto electrón donador del oxígeno.

Estructura electrónica. Los cambios en la estructura electrónica se analizaron a través de la estructura de bandas (anchura de bandas, masas efectivas, *bandgap*), densidad de estados y poblaciones de solapamiento cristal orbital. La menor distancia entre cadenas en el P3OHT, hace que este presente mayores anchuras de banda (para ambas bandas, de valencia y de conducción) respecto al P3HT a lo largo de la dirección $\Gamma \rightarrow X$ (coincidente con la dirección π -stacking). Estas mayores anchuras de banda para el P3OHT provocan que también presente un menor *bandgap* (calculado como la diferencia de energía HOMO-LUMO en el punto Γ). En el caso del P3HT, tras aplicar un factor de corrección, se obtuvieron valores cercanos a los valores experimentales. Gracias a las densidades de estado parciales, pudimos observar que la disminución en el *bandgap* para el P3OHT se debía a que los orbitales *p* de los átomos de oxígeno contribuían a la energía de los niveles HOMO/LUMO provocando su desestabilización/estabilización. Las COOP nos permitieron analizar el carácter enlazante o antienlazante de las distintas bandas. A partir de las estructuras de bandas, obtuvimos las masas efectivas, que se emplearon como un indicador de la movilidad mediante *hopping*. Puesto que se trata de semiconductores tipo *p*, y la conducción de la carga es intra-cadena, la masa efectiva se calculó para la banda de valencia (HOMO) a lo largo de la dirección $\Gamma \rightarrow X$. El derivado alquílico presenta mayores masas efectivas, lo cual

indica que la movilidad por *hopping* está más favorecida para el derivado alcoílico.

Propiedades de transporte de carga. Como era de esperar, tanto el IP como la λ_i mejoran al aumentar el tamaño del *backbone*. Al igual que en el artículo I, el derivado alcoílico (P3OHT) presenta menores IPs, debido al carácter electrón-donor del grupo alcoxi. Sin embargo, IPs muy bajos podrían originar un dopado no intencionado, provocando radios ON/OFF muy bajos e inestabilidad ambiental. Por ello, es conveniente evitar este efecto, lo cual se puede hacer disminuyendo la anchura de la capa activa de material en el dispositivo o incorporando grupos con carácter electrón atrayente, lo que aumentaría el IP.

Para las λ_i se obtuvieron valores similares para ambos compuestos. La integral de transferencia de carga se calculó mediante la aproximación del *splitting* para un clúster de dos cadenas extraídas de la estructura cristalina. Como era de esperar, el P3OHT presenta mayores integrales de transferencia de carga, debido a su menor distancia entre cadenas. A continuación, se calculó la movilidad para los huecos. Para obtener valores de movilidad cercanos a los experimentales ($0.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para el P3HT, fue necesario considerar el efecto de la energía de reorganización del medio. Así se calcularon valores de movilidad de $0.15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (valor experimental $0.10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y $0.49 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para el P3HT y P3OHT, respectivamente.

En resumen, el derivado alcoílico del politiofeno, P3OHT, presenta unas propiedades electrónicas y de transporte de carga mejoradas respecto al derivado alquílico, lo cual podría ser de interés en el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos basados en poli(alcoxi-tiofeno).

BLOQUE II: Poli(Ariletinil-tienoacenos)

Como se dijo en la introducción, la mayoría de las moléculas orgánicas π -conjugadas tradicionalmente se han utilizado como semiconductores tipo *p*,

mientras que en el desarrollo de materiales tipo n podemos encontrar diversos problemas, entre los que cabe destacar bajos niveles de energía LUMO y bajas afinidades electrónicas, lo cual dificulta el proceso de inyección de carga desde el electrodo de trabajo y aumenta su inestabilidad ambiental. En este segundo bloque, nosotros hemos centrado nuestro interés en los poliariletinilenos (PAE). Concretamente se han estudiado aquellos PAE formados por diferentes unidades arilo (Ar: benceno=Ph, naftaleno=Np, antraceno=An y pireno=Py) unidos mediante un grupo etinilo a unidades de tienoaceno, que contenían entre uno y cuatro anillos de tiofeno fusionados: $\text{ArEtT}_{x=1-4}$. Concretamente, los sistemas $\text{PhEtT}_{x=1,4}$ se estudiaron como precursores de materiales semiconductores tipo n (artículos III y IV, dedicados a los monómeros y oligómeros, respectivamente) y la familia completa $\text{ArEtT}_{x=1,4}$ como precursores de sistemas ambipolares (artículo V).

Todos los cálculos se realizaron con Gaussian y SIESTA. El código SIESTA se empleó para las optimizaciones de las estructuras tridimensionales de los diversos polímeros $\text{ArEtT}_{x=1-4}$, empleando el funcional PBE junto con la base DZP. El programa Gaussian se usó para los restantes cálculos, en los que se emplearon diversos métodos: MP2 (artículo III), B3LYP (artículos III, IV y V), PBE0 y M05-2X (artículos III y IV), CAM-B3LYP (artículos IV y V) y M06-2X (artículo V).

Geometría molecular y *bandgap* óptico para fenil(etinil-tienoacenos)

Geometría molecular. De los diversos sistemas estudiados en este bloque, sólo se conocía la geometría experimental (a partir de datos de difracción de rayos X) para el monómero de PhEtT_1 , cuyas geometrías se optimizaron combinando los métodos empleados anteriormente con las bases 6-31G*, 6-31+G*, 6-311G** y 6-31+G**. Comparando dichas geometrías teóricas con la experimental, se observa que los cálculos DFT predicen los peores resultados. Debido al elevado coste computacional asociado al tamaño de los sistemas, sólo fue posible el uso de bases con funciones difusas (concretamente 6-31+G*) para el cálculo de propiedades como *bandgap* óptico, energía del orbital LUMO, afinidades electrónicas o energías de reorganización en el artículo III, si bien en el artículo IV pudimos

comprobar que la influencia de la base (6-31+G* o 6-31G*) en el valor de estas propiedades era insignificante, y que además disminuía al aumentar el tamaño de la cadena polimérica. Así, la base 6-31G* fue la empleada en los artículos IV y V.

Para los monómeros PhEtT_{x=1,4} (artículo III) se analizaron las barreras rotacionales entre las subunidades Ph y tienoaceno a nivel B3LYP/6-31G*; para PhEtT₁ también se empleó MP2/6-31G*. A nivel B3LYP/6-31G* se obtuvieron barreras torsionales alrededor de 1.0 kcal mol⁻¹, mientras que MP2/6-31G* predijo valores alrededor de 0.7 kcal mol⁻¹. Las diferencias entre ambos métodos podrían deberse a una sobreestimación de la aromaticidad en los métodos DFT. Estos perfiles rotacionales se analizaron también mediante cálculos AIM y NBO. La teoría AIM también se empleó en el artículo IV para estudiar el efecto del tamaño del *backbone* sobre la aromaticidad del sistema. Para ello a nivel B3LYP/6-31G*, se analizaron los puntos críticos de enlace (concretamente se calcularon las densidades electrónicas de enlace y sus laplacianas) para los enlaces entre el grupo etinilo y las subunidades Ph y T_{x=1-4} y para el triple enlace el grupo etinilo. Además se recurrió al cálculo de la alternancia en la longitud de enlace, (BLA, *Bond Length Alternation*), definida como la diferencia entre la media aritmética de los enlaces sencillos (enlaces entre el grupo etinilo y las subunidades Ph y T_{x=1-4}) y el triple enlace, como un parámetro más para la evaluación de la aromaticidad del sistema. Como era de esperar, del estudio de los perfiles rotacionales se obtuvo que las formas totalmente planas son las que permiten una mayor deslocalización electrónica a lo largo del sistema. Para los oligómeros de distinta longitud y polímeros infinitos, la deslocalización electrónica aumenta con la longitud de la cadena, aunque dichas propiedades se encuentran saturadas a partir de los pentámeros. El número de anillos de tiofeno no afectaba de forma significativa a la aromaticidad, aunque como veremos a continuación, éste sí influye en aquellas propiedades relacionadas con el transporte de carga.

Bandgap óptico. El *bandgap* óptico se obtuvo mediante la teoría TD-DFT (sistemas PhEtT_{x=1,4}, artículos III y IV). Como se dijo, la base 6-31+G* sólo se

empleó en el caso de los monómeros, si bien apenas se obtienen diferencias cuando los resultados se comparan con los obtenidos con la base 6-31G*. Hasta donde sabemos, solo se conocen valores experimentales de *bandgap* para el monómero del PhEtT₁ (3.54 eV en CHCl₃). Para dicho compuesto, el valor experimental del *bandgap* se sitúa entre los valores teóricos obtenidos por B3LYP y PBE0 (límite inferior) y M05-2X y CAM-B3LYP (límite superior), siendo CAM-B3LYP el que proporciona un mejor acuerdo con el valor experimental con un error relativo del 3% aproximadamente. El valor del *bandgap* para el polímero infinito mediante la ecuación de Meier. Como era de esperar, el valor del *bandgap* disminuye al aumentar el tamaño del *backbone*. Para un mismo método, el valor del *bandgap* entre los distintos compuestos llega a ser similar para el polímero infinito. El incremento en el número de anillos de tiofeno en la unidad de tienoaceno produce leves disminuciones del *bandgap*. Así, por ejemplo, a nivel B3LYP/6-31G*, para las parejas PhEtT₁/PhEtT₂ y PhEtT₂/PhEtT₃ se obtienen disminuciones en el valor del *bandgap* de 0.05 eV y 0.03 eV, mientras que para la pareja PhEtT₃/PhEtT₄ solo se obtiene una disminución de 0.01 eV.

Propiedades transporte de carga en poli(aril-etiniltienoacenos)

Como ya se dijo, para los compuestos PhEtT_{x=1,4} se evaluaron aquellas propiedades relacionadas con el transporte de carga (inyección de carga y movilidad de los portadores de carga) relacionadas con el transporte de electrones, mientras que para el conjunto total ArEtT_{x=1,4} se evaluaron dichas propiedades para huecos y electrones, para obtener información acerca de su idoneidad como precursores de materiales ambipolares. En ambos casos, las energías de reorganización intramoleculares, EAs e IPs de los polímeros de cadena infinita se obtuvieron ajustando el valor de dichas propiedades para los n-meros a la ecuación de Meier. Como ocurría en el bloque I, el valor de dichas propiedades mejora con la longitud de la cadena. En el artículo III, todos los cálculos se realizaron dentro de la aproximación de la molécula aislada, así que no pudimos obtener información acerca de la integral de transferencia de carga. En los artículos IV y V, las

integrales de transferencia de carga se evaluaron a través del *splitting*. En el artículo IV se construyeron clústeres moleculares para los distintos sistemas $\text{PhEtT}_{x=1-4}$ formados por dos oligómeros neutros (concretamente dos trímeros) y se estudió el efecto del desplazamiento a lo largo de los ejes moleculares y de la distancia π -stacking entre ambas cadenas. Para $\text{ArEtT}_{x=1-4}$, se obtuvieron clústeres moleculares de dos cadenas infinitas y apiladas con la misma conformación que en la estructura cristalina (previamente optimizada con el código SIESTA).

Fenil(etiniltienoacenos) como semiconductores tipo *n*. Respecto al carácter tipo *n* para $\text{PhEtT}_{x=1-4}$ (artículos III y IV), se obtuvo que este aumentaba con el número de anillos de tiofeno de la unidad de tienoaceno. Para los oligómeros, las especies cargadas solo se optimizaron a nivel B3LYP/6-31G*. En todos los casos (a nivel B3LYP/6-31G*) la diferencia de energía entre el nivel LUMO y la función de trabajo para electrodos como el Sm o el Ca fue menor a 0.3 eV, lo cual hace posible un contacto óhmico permitiendo la inyección de electrones desde éstos. Las EAs presentan una tendencia similar a la energía de los orbitales LUMO. Desafortunadamente, los valores de EA están lejos de 3.0 eV. El número de anillos de tiofeno provoca una disminución/aumento en la energía de los orbitales LUMO/EAs, facilitando así la inyección de electrones. Para los polímeros infinitos, se observa que los efectos debido al número de anillos de tiofeno fusionados son menores a medida que aumenta la longitud del *backbone*, y el número de los mismos.

Respecto a λ_i , se obtuvieron valores entre 21-56 meV, que son menores que las encontradas en literatura para otros compuestos tipo *n* como fluoro-derivados del oligotiofeno ($\lambda_i = 0.22 - 0.34$ eV) y derivados del pentaceno ($\lambda_i \approx 0.13$ eV). Como ya se dijo, en el artículo IV se construyeron clústeres moleculares formados por dos trímeros y se analizó el efecto de la distancia entre ambas cadenas y de los desplazamientos a lo largo de los ejes moleculares sobre $|t|$ para un carácter tipo *n*. Los mayores $|t|$ se obtienen para configuraciones totalmente cofaciales (poco frecuentes en las estructuras cristalinas). Estos valores máximos para $|t|$ oscilan

entre 0.10 eV y 0.16 eV y son mayores que los obtenidos para compuestos modelo como fluoro-derivados del oligotiofeno ($|t| \approx 0.06$ eV). Los compuestos con mayor linealidad ($\text{PhEtT}_{x=2,4}$) muestran mayores $|t|$ y presentan una evolución distinta a $\text{PhEtT}_{x=1,3}$. El aumento de la distancia entre cadenas y cualquier desplazamiento a lo largo de los ejes moleculares (lo cual supone una desviación de la situación cofacial) provoca que se obtengan menores $|t|$. De forma general, para configuraciones no cofaciales, se obtienen mayores valores de $|t|$ en aquellos casos donde las unidades de tienoaceno se encuentran solapadas.

En resumen los compuestos $\text{PhEtT}_{x=1-4}$, han proporcionado valores para la inyección de carga, energías de reorganización intramolecular e integrales de transferencia de carga para electrones, que los hacen adecuados para considerarlos como precursores de semiconductores tipo *n*.

Aril(etiniltienoacenos) como semiconductores ambipolares. Los compuestos $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ fueron estudiados como precursores de materiales ambipolares, para lo cual se emplearon los funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y M06-2X en combinación con la base 6-31G* y donde las estructuras de los cristales tridimensionales se optimizaron a nivel a nivel PBE/DZP (mediante el código SIESTA). En este caso, todas las propiedades de transporte de carga se compararon con las obtenidas para el P3HT empleando los mismos niveles de cálculo. Respecto al efecto de las unidades de T_x y Ar, las energías HOMO/LUMO aumentan/disminuyen con el tamaño de ambas subunidades, estando, en general, las energías LUMO más afectadas por el tamaño de la unidad Ar. Las EAs e IPs presentan una evolución similar a la energía de los orbitales LUMO y HOMO. El P3HT presenta valores de energía HOMO idóneos para permitir una inyección de huecos a través de un contacto óhmico de ánodos como el ITO. La mayoría de los compuestos $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ tienen energías HOMO similares a la del P3HT, por lo que también permitirían la inyección de huecos desde un ánodo de ITO. Respecto a la inyección de electrones, el P3HT presenta valores de energía LUMO muy elevados para cualquier cátodo de los comúnmente empleados. Los polímeros $\text{ArEtT}_{x=1-4}$

muestran valores de energías LUMO menores que el P3HT, facilitando así la inyección de electrones. Para electrodos como el Sm o el Ca, los polímeros $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ presentan diferencias de energía menores a 0.3 eV entre la energía del orbital LUMO y la función de trabajo de dichos electrodos, permitiéndose así un contacto óhmico. Sin embargo para que un compuesto presente comportamiento ambipolar, debe permitir la inyección de huecos y electrones desde un electrodo de oro. Desafortunadamente ningún de los polímeros $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ posee valores de energía LUMO para permitir la inyección de electrones desde un electrodo de oro. Además, estos compuestos presentan EAs lejanas a 3.0 e IPs elevados, lo cual podría originar inestabilidad ambiental.

Los valores de λ_i disminuyen con el tamaño de la cadena, y con el tamaño de las unidades de tienoaceno (ésta tendencia ya se observó en los artículos III y IV) y Ar, aunque el número de anillos de tiofeno muestra un mayor efecto sobre los valores de λ_i . A pesar del efecto de ambas unidades, dentro de un mismo método, todos los sistemas tienden a proporcionar valores de energías de reorganización intramolecular muy próximas entre sí. Respecto a $|t|$, la tendencia general es que los valores obtenidos para electrones y huecos son similares con algunas excepciones como por ejemplo AnEtT_1 o PhEtT_3 , los cuales presentan mayores valores para huecos. Los mayores valores de $|t|$ se obtienen para ArEtT_1 (Ar = Ph and Np). A continuación se calcularon los valores de movilidad mediante *hopping*, los cuales se compararon con los obtenidos para el P3HT (cuyo valor experimental de movilidad para huecos es conocido). En general, ArEtT_1 (Ar = Ph, Np, An, Py), ArEtT_3 (Ar = Ph, Np) y ArEtT_4 (Ar = Ph, Np, An) presentan mejores movilidades para huecos en comparación con el P3HT. El P3HT proporciona movilidades para electrones muy elevadas (aunque se utiliza como material tipo *p* debido su elevada energía del nivel LUMO), lo cual hace que todos los polímeros $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ presenten valores de movilidad para electrones muy pequeños en comparación con el P3HT. Además, también hemos evaluado la ratio entre movilidades para huecos y electrones. Así por ejemplo, compuestos como $\text{PyEtT}_{x=1-4}$ y AnEtT_2 presentan

ratios entre huecos y electrones próximos a 1.0, lo cual es indicativo de un buen balance entre movilidades para huecos y electrones.

Hacia la obtención de semiconductores ambipolares con altas movilidades de carga basados en Poli(ariletinil-tienoacenos). De entre los polímeros $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ podemos encontrar sistemas que podrían comportarse como semiconductores tipo *p* y/o tipo *n*, pero no un comportamiento ambipolar, ya que la elevada energía de sus orbitales LUMO imposibilita la inyección de electrones desde un electrodo de Au. Con el fin de obtener compuestos ambipolares, los sistemas con mayores movilidades de carga y ratios entre movilidades próximos a 1.0, ArEtT_1 (Ar = Ph, Np), se funcionalizaron con grupos electrón-atrayentes (F y CN), lo cual disminuiría la energía del orbital LUMO facilitando así la inyección de electrones desde un electrodo de Au. Puesto que para los compuestos $\text{ArEtT}_{x=1-4}$ se obtuvieron resultados similares independientemente del método, los compuestos resultantes solo se estudiaron a nivel B3LYP/6-31G*. Dichas funcionalizaciones produjeron pequeños cambios en los valores de λ_i y $|t|$, por lo que todos los nuevos compuestos seguían presentando ratios entre movilidades próximas a la unidad. Como era de esperar, los mayores cambios se obtuvieron en las energías de los orbitales HOMO y LUMO y EAs e IPs. En la mayoría de los compuestos funcionalizados, las diferencias de energía entre los orbitales HOMO y LUMO y el nivel de Fermi del electrodo de Au resultaron ser similares. Esto permitiría la inyección de huecos y electrones desde el mismo electrodo (Au) mediante un mecanismo tipo Schottky. Además, la incorporación de estos grupos electrón-atrayente permite que los valores de EAs se acerquen más a 3.0 eV y que no se obtengan IPs tan elevados con respecto a los compuestos originales, lo que aumentaría la estabilidad ambiental.

Cuando estudiamos propiedades relacionadas con el impacto de la inyección de carga sobre la geometría molecular (λ_i , IP, EAs, HOMO, LUMO), se observa que todas ellas mejoran conforme aumenta el número de anillos de tiofeno. En los artículos III y IV, se mostraron las diferencias en las longitudes de enlace entre las

especies aniónicas y neutras para los monómeros y trímeros, respectivamente, mientras que el artículo V presentaba dichas diferencias para las especies neutras y cargadas (catiónicas y aniónicas) para los monómeros de $\text{ArEtT}_{x=1-4}$. En el artículo III, además se calcularon las barreras rotacionales entre las unidades Ph y T_x para las especies aniónicas y la diferencias en las cargas NBO. Todo ello se abordó a nivel B3LYP/6-31G*. En todos los casos podemos concluir que la mejora en las propiedades de transporte de carga con el número de anillos de tiofeno, podría deberse, en parte, a que los átomos de azufre tienden a acumular la mayor parte del exceso de carga en el sistema (positiva o negativa). Hay que indicar que, en menor medida, este exceso de carga también se localiza en los alrededores del grupo etinilo.

BLOQUE III: Sistemas Discóticos basados en Tiofeno

Los sistemas discóticos tienen la propiedad de autoensamblarse mediante interacciones π -*stacking* entre sus núcleos aromáticos, mientras que las cadenas laterales ocupan el espacio intercolumna, actuando como aislantes entre las distintas columnas. Por ello, estos sistemas presentan un transporte de carga unidireccional a lo largo del eje de apilamiento, el cual depende principalmente de las interacciones π entre moléculas.

En este último bloque (artículo VI), los principales parámetros que controlan las propiedades de transporte de carga (para huecos y electrones) a nivel molecular han sido estudiados para una serie de sistemas discóticos con 2, 3 ó 4 anillos de tiofeno en su núcleo aromático (RO-BiPhT, RO-TritT y RO-TetraT, respectivamente) mediante cálculos semiempíricos y DFT. Todas las propiedades estudiadas fueron comparadas con las obtenidas para el derivado alcoílico del trifenileno (RO-TriPh), el cual puede considerarse como un sistema de referencia, y para el cual se conocen experimentalmente gran número de las propiedades estudiadas. Aunque solo estamos interesados en el efecto de los distintos núcleos aromáticos seleccionados, las cadenas laterales también han sido consideradas en

este estudio, ya que éstas pueden influir en las interacciones π -entre anillos y, por tanto, en el transporte de carga.

Respecto a la metodología teórica, el método semiempírico PM6 fue seleccionado para la optimización de los clústeres de sistemas discóticos, puesto que este método describe adecuadamente las interacciones no covalentes. El resto de los cálculos se realizaron a nivel DFT junto con la base 6-31G**. Los funcionales empleados fueron: i) B3LYP, puesto que este método junto con la base 6-31G** proporciona valores teóricos de energía de reorganización en concordancia con los valores experimentales; ii) PW91, que aporta valores aceptables para las integrales de transferencia de carga; iii) M06-2X que es recomendado para estudiar interacciones tipo π -stacking entre moléculas aromáticas; por último iv) CAM-B3LYP y v) B2-PLYP se emplearon como funcionales de largo rango y doble-híbrido, respectivamente. De todos los funcionales empleados, solo M06-2X proporcionó valores de movilidad para el RO-TriPh en concordancia con los valores experimentales. Todos los cálculos se realizaron con la suite *Gaussian09 Revision A02*.

Organización dentro de las columnas. Puesto que la organización dentro de las columnas puede influir en las propiedades de transporte de carga, el primer paso fue obtener información sobre dicha organización (principalmente sobre distancia de apilamiento y ángulo azimutal entre discos). A partir de la optimización de un clúster de seis moléculas, se obtuvieron los valores óptimos para la distancia π -stacking y el ángulo azimutal entre discos. En el caso del derivado del RO-TriPh, se obtuvieron valores teóricos en concordancia con los experimentales. Para el resto de compuestos, las distancias π -stacking aumentan con el número de anillos de tiofeno. A continuación, fijando la distancia π -stacking al valor previamente optimizado, se estudió la evolución de la energía en función del ángulo azimutal para clústeres formados por dos moléculas. Nuevamente, para el RO-TriPh se obtuvieron valores teóricos en concordancia con los experimentales, es decir, ángulos azimutales teóricos próximos al valor experimental eran los que menor

energía proporcionaban. En todos los casos las configuraciones cara-cara son las menos estables, aumentando la diferencia de energía entre la disposición óptima y la configuración cara-cara con el número de anillos de tiofeno.

Inyección de carga. En lo concerniente a la inyección de carga, es conocido que los derivados del trifenileno no son buenos conductores tipo n ya que presentan niveles de energía LUMO muy elevados respecto a las funciones de trabajo de los electrodos convencionales para inyectar electrones (Mg, Ca o Al). Para el resto de los compuestos, también se obtuvieron niveles de energía LUMO muy altos para permitir una fácil inyección de electrones. Por otro lado, RO-TriPh presenta una energía HOMO cercana a la función de trabajo del ánodo ITO, permitiendo la inyección de huecos. Puesto que para permitir un contacto óhmico las diferencias de energía entre el nivel HOMO y la función de trabajo deben ser ≥ 0.3 eV, la inyección de electrones solo sería posible para el RO-TriT ($\Delta E = 0.1$ eV) y el RO-TetraT ($\Delta E = 0.3$ eV). Respecto a EAs/IPs, todos los sistemas con anillos de tiofeno presentan mayores/menores valores respecto a aquellas obtenidas para el RO-TriPh, lo cual podría hacernos pensar en una inyección de electrones/huecos más favorecida. Sin embargo, las EAs están muy alejadas del rango necesario para permitir una fácil inyección de electrones y estabilidad ambiental (3.0 eV – 4.0 eV).

Movilidad de la carga. En general, todos los compuestos presentaban mayores energías de reorganización intramoleculares para electrones. Los menores valores de λ_i para huecos se obtuvieron para RO-TetraT y el RO-BiPhT. La integral de transferencia de carga, se evaluó para dímeros formados por dos moléculas teniendo en cuenta la influencia del ángulo azimutal. Los acoplamientos electrónicos para los huecos resultaron ser siempre mayores que los obtenidos para los electrones. Además, en el caso del transporte de huecos, t aumenta con el número de anillos de tiofeno, siendo RO-TetraT el que mayor t presenta. Una vez conocidos ambos parámetros, se calculó la constante de transferencia de carga y la

movilidad de los portadores de carga para todos los compuestos. Al igual que en el bloque I, fue necesario tener en cuenta la energía de reorganización del medio para obtener valores de movilidad en concordancia con los datos experimentales. En todos los casos las movilidades para electrones fueron mucho menores (cercanas a cero) que la movilidad para huecos. Entre los compuestos estudiados, sólo RO-TetraT mostró un aumento considerable en la movilidad de huecos respecto al RO-TriPh.

Según todos estos resultados, el aumento en la movilidad de huecos para el RO-TetraT se debe, en parte, a que este compuesto presenta los menores/mayores valores de energía de reorganización intramolecular/integral de acoplamiento electrónico para huecos. Ambos efectos son capaces de compensar que este compuesto tuviera una mayor distancia inter-disco.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES

“La ciencia no es más que un refinamiento del pensamiento cotidiano”

Albert Einstein

En la presente Tesis Doctoral se ha abordado el estudio teórico de las propiedades electrónicas, estructurales y de transporte de carga para una serie de semiconductores orgánicos π -conjugados, los cuales contienen anillos de tiofeno como uno de los elementos principales de su estructura química. La aplicación de los métodos teóricos nos ha permitido racionalizar, en parte, las propiedades estructurales y de transporte de carga de las distintas familias de compuestos estudiadas. A continuación se señalan algunos de los resultados más relevantes obtenidos para los diversos sistemas.

BLOQUE I: Derivados del Politiofeno

- En el artículo I se estudiaron diversas propiedades en función de la longitud de la cadena lateral, observándose que los parámetros estudiados permanecen constantes para cadenas alquílicas a partir de longitudes superiores a dos (etil) o tres (propil) átomos de carbono, siendo las diferencias entre metilo y etilo muy pequeñas. Esto es debido al efecto inductivo que solo tiene alcance a lo largo de dos o tres enlaces C-C. Sin embargo, en el caso de las cadenas alcoxílicas, debido al efecto electrón-donante del oxígeno, se observaba una saturación en las propiedades ya desde el oximetil derivado.
- Los derivados con cadenas alquílicas y alcoxílicas presentan energías de reorganización similares, sin embargo estos últimos muestran mayores acoplamientos electrónicos, lo cual permite obtener mayores movilidades para el P3OHT. Además el P3OHT también presenta menores potenciales de ionización con respecto al P3HT.
- A partir de los trabajos presentados en este bloque, podemos concluir que las cadenas alcoxílicas mejoran las propiedades electrónicas y de transporte de carga con respecto a las cadenas alquílicas. Así, los resultados obtenidos podrían motivar a los experimentalistas a ensayar el P3OHT como semiconductor para obtener una mejora en las propiedades de transporte de carga con respecto al P3HT.

BLOQUE II: Poli(Ariletinil-tienoacenos)

- Los artículos III y IV están dedicados al estudio de Poli(Feniletinil-tienoacenos) como precursores de semiconductores tipo n . A partir de ambos trabajos, podemos observar que el número de anillos de tiofeno no afecta a propiedades tales como la aromaticidad o barreras rotacionales entre distintas unidades. Sin embargo, al aumentar el número de anillos de tiofeno sí se produce una mejora en la inyección de electrones y en el carácter tipo n (ya que se produce una disminución de la energía de reorganización). Todas estas propiedades mejoran a medida que aumenta la longitud de la cadena oligomérica. Así, los oligómeros basados en $\text{PhEtT}_{x=1-4}$ presentan valores adecuados de afinidades electrónicas, energías del nivel LUMO y energías de reorganización para ser considerados candidatos a semiconductores tipo n .
- A partir del estudio del impacto de la inyección de electrones en la geometría molecular (cambios en la geometría molecular cuando se añade un electrón), se observa que la mejora en la energía de reorganización se debe a un menor impacto por la inyección de carga, ya que los átomos de azufre acumulan gran parte del exceso de carga negativa.
- También se ha estudiado una serie de Poli(Ariletinil-tienoacenos), ArEtT_x , como precursores de materiales ambipolares. En este trabajo, se han optimizado las estructuras cristalinas mediante el código SIESTA, mientras que propiedades tales como energía de los niveles HOMO y LUMO, potencial de ionización, afinidad electrónica, energía de reorganización y acoplamiento electrónico se han calculado haciendo uso del paquete Gaussian. Todos los compuestos estudiados muestran valores de energía para los niveles HOMO y LUMO adecuados para ser considerados semiconductores tipo p o tipo n , pero por separado. Sin embargo todos muestran niveles LUMO muy altos como para permitir una inyección de huecos y electrones desde un electrodo de Au.

- Por ello, en el artículo V los sistemas ArEtT_x con altas movilidades para huecos y electrones y un balance entre ambas han sido funcionalizados con grupos electrón-atrayentes, con el fin de disminuir la energía de los niveles LUMO. Esto nos ha permitido obtener compuestos que podrían considerarse como candidatos a materiales ambipolares y con altas movilidades de huecos y electrones. Nuevamente se observó una mejora de las propiedades con el aumento de la longitud de la cadena y el número de anillos de tiofeno, como la energía de reorganización. Esto puede ser debido principalmente a que los átomos de S acumulan el exceso de carga (tanto positiva como negativa).

BLOQUE III: Sistemas Discóticos basados en Tiofeno

- En este trabajo se han seleccionado diversos funcionales para estudiar las propiedades de transporte de carga para una serie de sistemas discóticos basados en anillos de tiofeno. De todos estos funcionales, sólo M06-2X proporcionó valores teóricos de movilidad en concordancia con los experimentales.
- En lo que concierne a la organización dentro de las columnas, la distancia inter-anillo aumenta con el número de anillos de tiofeno. Sin embargo, el sistema RO-TetraT proporciona los mayores valores para las integrales de transferencia de carga para huecos. Además, este es el único compuesto con energías de reorganización intramoleculares para huecos menores que el RO-TriPh. Ambos factores contribuyen a que el RO-TetraT presente un aumento considerable en la movilidad de huecos respecto al RO-TriPh. Además, RO-TetraT permitía una inyección de huecos favorable respecto al electrodo ITO. Estos resultados podrían ser útiles para futuras investigaciones sobre sistemas discóticos basados en anillos de tiofeno como semiconductores orgánicos.

ENGLISH SUMMARY

1. Introduction

Since the discovery in 1977^{1,2} of the increase in conducting properties of polyacetylene upon doping by Alan G. Heeger, Alan G. MacDiarmid and Hideki Shirakawa, a large amount of π -conjugated organic semiconductors (based in small molecules and polymers) has been developed aimed at their use instead of silicon based semiconductors in applications such as field effect transistors (FETs), light emitting diodes (LEDs) and photovoltaic cells.^{3,4} This thrust is supported, at least in part, by some advantages that organic semiconducting materials offer:⁵⁻⁹

- Low cost: In these devices, the active layers are used like thin films. Inorganic semiconductors are deposited from vapor phases, increasing the cost. However, organic materials are deposited by a *dissolution process*, which allows a decrease of production costs.
- Interesting mechanical properties, wherein flexibility does not imply loss of performance.
- Ease tailoring of properties for specific applications. For example, electronic properties can be tuned by chemical functionalization with aromatic rings, double bonds, some functional groups, etc.

However, they also show some drawbacks, such as air instability, which requires a device encapsulation. Also, organic compounds sometimes yield lower performance than the inorganic devices.^{5,7-10}

Optimizing the performance of organic semiconductor based devices requires a deep understanding of the physical and chemical properties of the materials. So, physics, chemists, engineers, etc., take part in this multidisciplinary research field.

In the next sections, we show a short survey of organic semiconductors, main applications and some notions of charge transport properties.

1.1. Classification of organic semiconductors

Organic semiconductors can be classified as a function of their properties, applications, size, etc. Here, organic semiconductors have been grouped in: small molecules, polymers, discotic systems, charge transfer complex, and fullerenes, nanotubes and graphenes.^{5,7-12}

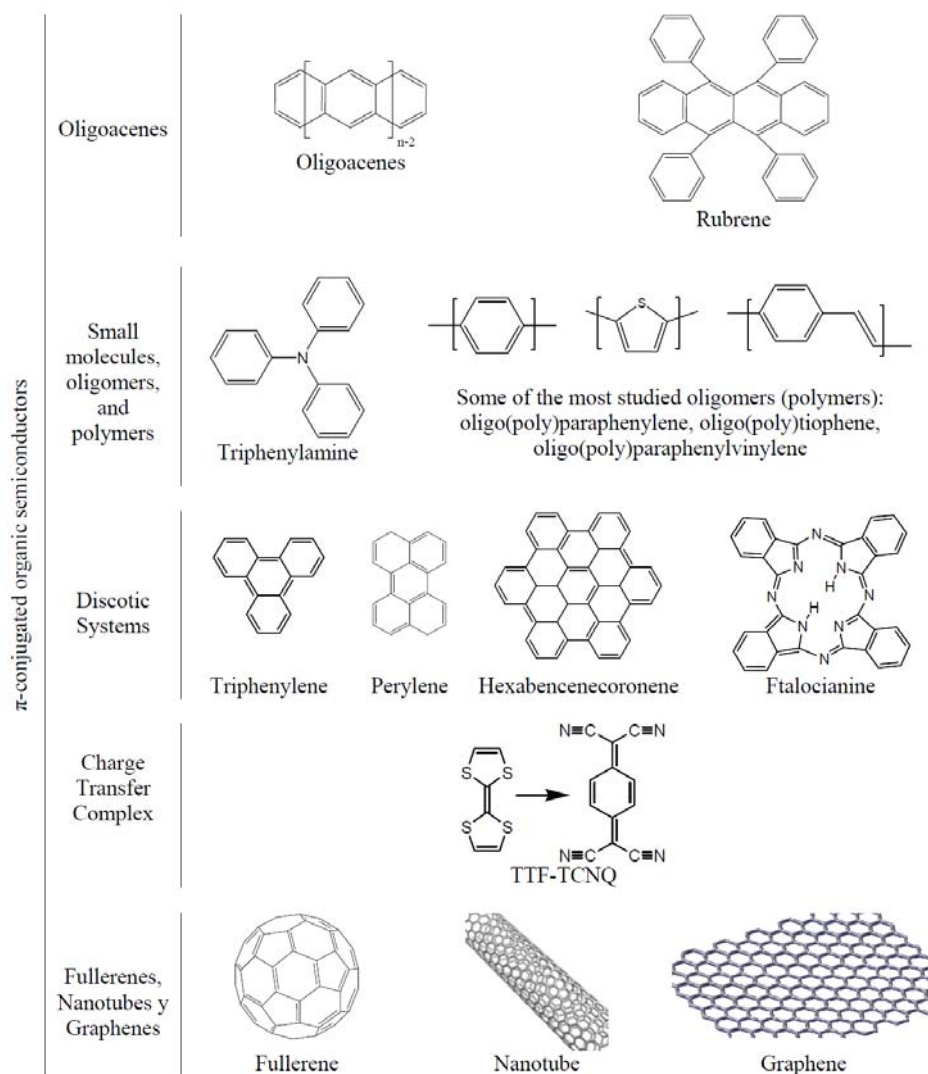


Figure 1. Organic semiconductor classification along with some examples.

Compounds such as oligoacenes and oligomers can also be considered as small molecules; however, they are accounted independently due to the great interest which they have received.

a) Oligoacenes: Molecules such as pentacene ($n = 5$, being n the number of repeat units) and tetracene ($n = 4$), and their derivatives are the most important systems within this family. In these systems, π -interactions influence the charge transport properties. For example, pentacene show several crystals structures with different π -interactions which can be useful to analyze the relationship between structure and charge transport.¹³⁻²⁰

b) Oligomers and polymers, which are built from repeating units (monomers), being the number of these ones very large in the case of polymers. In these systems, their properties depend on the backbone aromaticity. Oligomer properties tend towards saturation upon backbone elongation, so we can study polymer properties through their oligomers. Oligothiophenes and polythiophenes are the most studied oligomers and polymers. These systems offer great versatility since their physical and chemical properties can be easily modified. Thus, polythiophene derivatives yield high mobilities (up to $0.1 \text{ cm}^2 / \text{V s}^{-1}$) due to their highly ordered crystal structure.²¹⁻²⁶

A special kind of oligothiophenes would be thieno-acenes (o thio-acenes), made of several fused thiophene rings, and they can be considered the thiophene oligoacene derivatives. These systems show an enhanced π -electronic delocalization respect to oligothiophenes, increased π -stacking interactions and mobilities.^{27,28}

The so-called Poly(Arylethynylenes), PAE, whose general structure is $-(\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}'-\text{C}\equiv\text{C})$, where Ar and Ar' are (equal or different) aromatic units, have also received interest due to their transport, energy transfer and luminescence properties. Among other, their properties are due to the axial symmetry of triple

bond, which allows keeping the π -conjugation between adjacent aryl groups in varying degrees.^{29–33}

c) Small molecules. Within this group, oligomers and oligoacenes could also be included. Here, we could mention systems such as triphenylene derivatives, which have been widely used in organic light emitting diodes.³⁴

d) Discotic systems, which are made of aromatic core functionalized with several side chains and they can self-assemble in columns. Such columns allow a *quasi* one-dimensional charge transport along the columnar axis and it is so influenced by π -stacking interactions between neighbor molecules. Some typical examples of discotic systems would be triphenylene, perylene, ftalocianine, etc.^{10,35}

e) Charge Transfer Complexes, wherein partial charge transfers between donor and acceptor molecules occur. The best known charge transfer complex is TTF-TCNQ. In these complexes, both units are disposed into separated stacks of donor and acceptor molecules. The π -overlapping between adjacent molecules lead to a high delocalization which allows high electron mobility across the stacks.^{36–39}

f) Fullerenes, Nanotubes and Graphenes. Fullerenes are the third allotropic form of carbon, along with the graphite and diamond. The most popular is the fullerene C₆₀, with 60 sp² hybridized carbon atoms over a spherical surface. C₆₀ and their derivatives are considered good electron semiconductors.⁴⁰ Nanotubes show excellent electric and mechanical properties, so they are good candidates to take part in nanomeric devices.⁴¹ Graphenes are single layers of carbon atoms forming a hexagonal tessellation plane (similar to a honeycomb), in which each carbon atom shows sp² hybridization, which allows each carbon atom to keep an electron in a π orbital. Therefore, these structures have a high aromaticity, wherein π electrons are delocalized throughout the graphene layer. This π conjugation in graphene yields extraordinary thermal, mechanical and electrical properties.^{42,43}

Traditionally, organic semiconductors are classified as *p*- or *n*-type depending on they conduct across their HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) or their LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital),^{7,8,10,44-47} respectively. Most of the non substituted organic semiconductors are *p*-type, since they show low HOMO energy levels allowing an easy hole injection. However, the main problem in the search for new *n*-type organic semiconductors is getting LUMO levels as low as possible as well as an electron affinity high enough in order to allow an easy electron injection without threatening their air stability. In this sense, electron acceptor functional groups (F, Cl, CN, CF₃, etc.) could lead to *n*-character, since they provoke a decrease of LUMO energy.⁴⁸⁻⁵⁷ Finally, ambipolar materials are those with an efficient charge injection and high mobilities for hole and electrons.^{7,8,10,44-46}

1.2. Electronic structure of π -conjugated organic semiconductors

The basic structure of aromatic backbone is constituted by σ and π bonds, resulting from the overlapping between sp^2 and p_z orbitals of carbon aromatic backbone atoms (see Figure 2). This overlap between p_z orbitals leads to both π bonding orbital (with lower energy) and π^* antibonding orbital (with higher energy), which brings about the origin of the valence (HOMO) and the conduction (LUMO) bands.

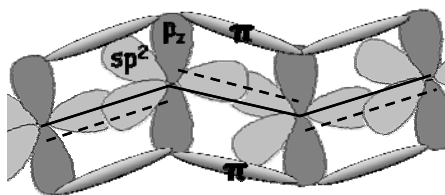


Figure 2. Schematic representation of atom carbon with sp^2 hybridization, which shows the formation of σ and π bonds, resulting from overlapping of sp^2 and p_z orbitals respectively.

Figure 3 plots the evolution of both HOMO and LUMO orbitals as a function of the system size (backbone length) for a π -conjugated polymer. Overlapping between molecular orbitals increases with the backbone length, giving rise to energy bands.

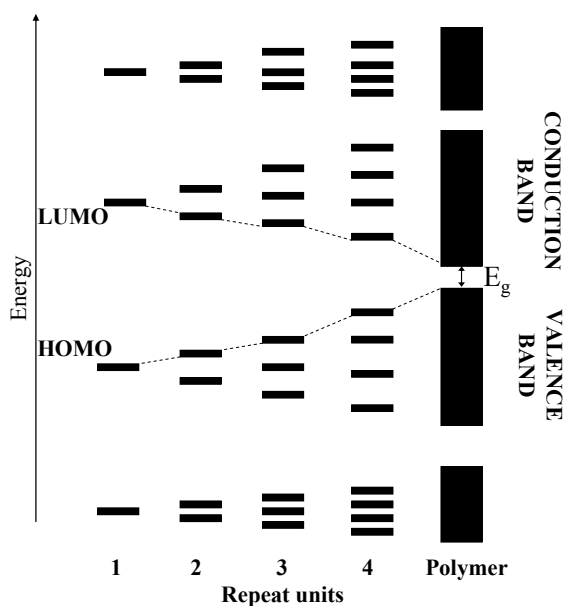


Figure 3. Formation of energy bands in a π -conjugated polymer.

1.3. Main applications

1.3.1. Organic field-effect transistors (OFETs)

Organic field-effect transistors (which are the most common) are constituted by three electrodes (gate, source and drain), an insulating (or dielectric layer) and the organic semiconductor layer.⁷ Organic layer connects both source and drain electrodes (see Figure 4). When no voltage is applied between gate and source electrodes, there is no current between them and the transistor is in *OFF* state. The application of a voltage between the gate and source electrodes (V_{SG}) leads to a polarization of the organic layers which provokes a charge injection. Then, a voltage between source and drain electrodes (V_{SD}) implies the charge to move between the source and drain electrodes. Now, the transistor is in *ON* state. For negative/positive V_{SG} y V_{SD} , the HOMO/LUMO levels gets in resonance with the Fermi level of the source electrode and holes/electrons fill the region between the source and drain electrodes.²⁶ OFETs can be constructed in two different geometries (see Figure 4):

- a) Top contact geometry: The source and drain electrodes are deposited on top of the organic layer. This geometry allows a more efficient contact between organic layer and electrodes without obstacles.
- b) Bottom contact geometry: The organic layer is over the electrodes, which are directly deposited on the dielectric layer. This geometry is the most appropriated for dissolution processed organic semiconductors.

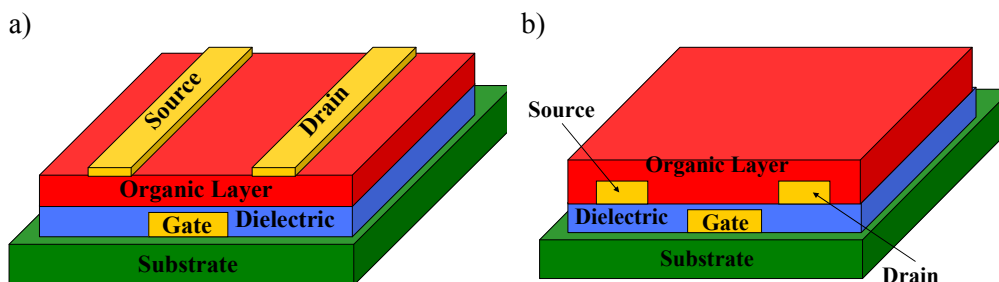


Figure 4. Schematic representation of OFET in a) top contact and b) bottom contact geometries.

Most devices only have one organic layer with *p*- or *n*-character. Ambipolar devices are those with two organic semiconductors with *p*- and *n*-type character combined within the same device. Also, ambipolar devices can be based on only one organic semiconductor material, which shows ambipolar character.⁴⁶

1.3.2. Organic light emitting diodes (OLEDs)

OLEDs are built from an organic layer sandwiched between two electrodes, the cathode (Ca, Al, Mg) capable to inject negative charges and the anode (ITO) that inject holes (see Figure 5a).⁷⁻⁹ When electrons and holes are spatially close, they are able to form an exciton and they recombine to emit a photon (see Figure 5b). The external quantum efficiency characterizes the efficiency of the OLEDs and it is defined as the ratio between the number of photons produced and the number of charge injected. So, a balance between positive and negative charges is a crucial key.^{7-9,58,59}

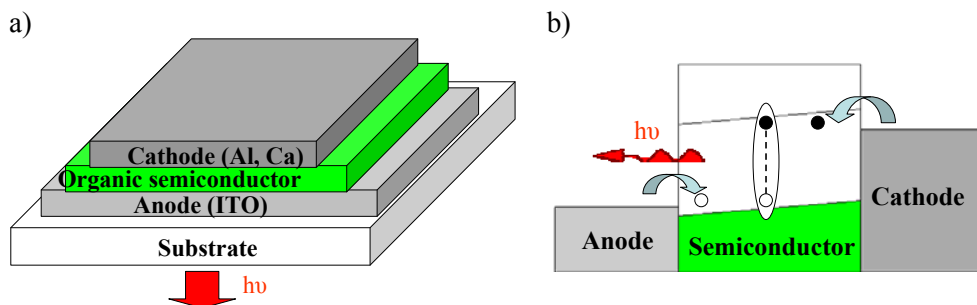


Figure 5. Representation of a) OLEDs architecture and b) the charge recombination process in LEDs.

1.3.3. Photovoltaic Cells (PVCs)

PVCs show a similar, but opposite, process that OLEDs. PVCs absorb solar light, to convert into an electric current (see Figure 6.a). Now, the organic layer is sandwiched between two electrodes (see Figure 6.b). The anode (*e.g.* ITO) and cathode (*e.g.* Al) collect holes and electrons, respectively, resulting from the dissociation of the excitons created by photon absorption. The photovoltaic efficiency is given by the ratio between the number of charges collected at the electrodes and the number of photons absorbed.^{7-9,60}

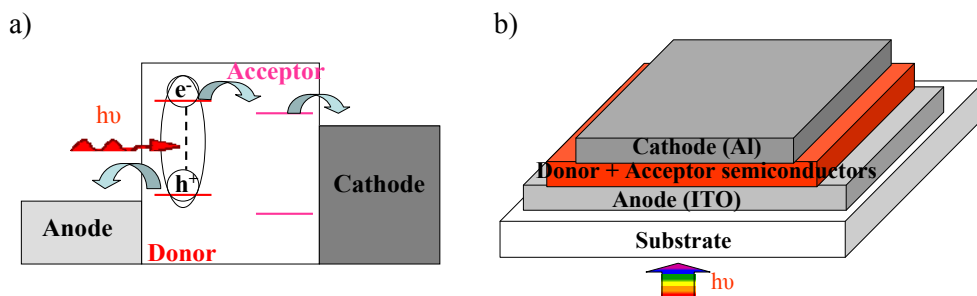


Figure 6. Schematic representation of a) the photon-induced charge generation process responsible of the creation of an electric current and b) PVCs structure (bulk heterojunction).

The largest efficiencies are achieved when both electron donor and acceptor components are combined together within the active layer. This can be carried out using bilayer devices or bulk heterojunctions devices, where donor and acceptor are blended together.^{7-9,60}

1.3.4. Common aspects

From the previous considerations, it is obvious that the charge injection and charge carrier mobility are the two key parameters. In OFETs, the mobility will determine the electric current between electrodes and charge injections allow the existence of sufficient charge carriers. In OLEDs/PVCs, the recombination/separation efficiency is maximized when the charge carrier mobilities for hole and electrons are similar. Besides, high mobilities allow that both charges meet/separate quickly at the active layer, which also increase the efficiency. Thus, a deep understanding of charge injection and charge transport mechanism are two main goals, between others, to develop new organic semiconductor materials.

1.4. What factors affect charge mobility?

An efficient charge transport needs that charge carriers can move quickly between molecules. Recent works demonstrate that charge mobility is influenced by structural defects, since there are large differences between theoretical (without defects) and experimental mobilities.⁶¹ The most important factors which affect to charge transport are described below.¹⁰

1.4.1. Molecular Packing and disorder, impurities and traps

Organic molecules mostly interact through van der Waals interactions (mainly π -stacking) and coulombic interactions due to the presence of small molecular dipole moments. There are two types of molecular packing, *i.e.* herringbone and π -stacked structures (Figure 7). The first one is typical in small molecules and oligomers (e. g. pentacene and oligothiophenes), while the second one is common in polymers and discotic systems. All the systems selected for this Ph.D. Thesis show π -stacked structures. In both structures, electronic coupling (see below) between neighbor molecules, which is a key parameter of the mobility, is dependent on the relative disposition between molecules.¹⁰ Organic semiconductors show hopping conduction (see below), and thus for π -stacked systems it is convenient that π -stacking direction is aligned between electrodes.⁴⁵

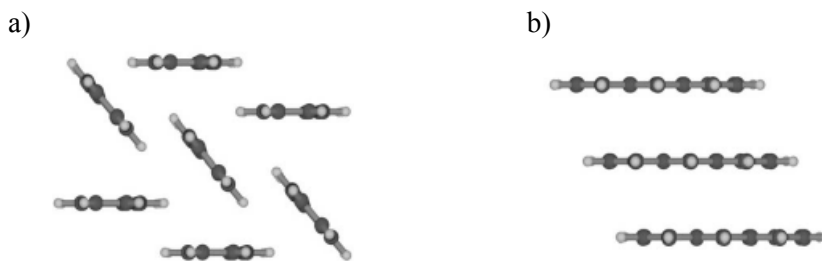


Figure 7. Different types of molecular packing for the anthracene molecule a) herringbone and b) π -stacking.

Molecular disorder (due to impurities, structural defects, traps, etc.) could lead to the presence of regions with different HOMO and LUMO energies, different pathway with higher or lower mobilities, trapped charges, etc.

Impurities and traps could lead to the disorder. For holes/electrons, traps are defined as regions with high/low HOMO/LUMO energy levels. These states are thermodynamically more stable, thus traps are often occupied. Normally, impurities come from no desired reaction products. Impurities can affect the molecular order and originate regions with different HOMO and/or LUMO energy levels.

1.4.2. Electric field

The dependence upon the electric field is a function of the order of our systems. At low temperatures, in single crystals, the mobility decreases with the electric field. However, in disordered systems the mobility increases with high electric fields.

1.4.3. Temperature

Dependence between mobility and temperature is more common in systems which show band conduction mechanism. However, for a hopping mechanism, high temperature is needed to hope the energetic barrier.

1.4.4. Charge carrier Density

Charge injection is the previous step to charge transport. Thus, non efficient charge injection process leads to few charge carriers within the organic layer, which gives rise to low mobilities.

2. Objectives

This Ph.D. Thesis presents a predictive study of charge transport related properties at molecular scale for different thiophene-based organic semiconductor materials by means of theoretical methodology (*ab initio*, DFT and semiempirical calculations) as a previous step to design organic semiconductor devices. This allows us to propose structural and chemical modifications, which produce new materials with improved features. We have selected three families of compounds: Polythiophene derivatives, Poly(Arylethynyl-thienoacenes) and discotic systems.

It is known that oligo- and polythiophenes are a focus of interest since they are used in a large variety of electronic devices.^{9,62} Besides, these compounds offer wide possibilities to fine-tune their properties. The major development of polythiophenes is based on the processability achieved with the incorporation of substituents at position 3 of the thiophene rings. It has been established that the incorporation of pendant substituents with appropriate structural and electronic properties could make easier the obtainment of compounds with improved features.⁶³ Poly(3-alkylthiophene) (see Figure 8. a) is a typical *p*-type organic semiconductors.⁶⁴ It is known that alkoxy chains could facilitate hole injection due to their electron-donating character.⁶⁵ So, poly(3-alkoxythiophene) was also selected (see Figure 8. b). Firstly, the effect of side chain length was analyzed in the case of bithiophene. Then, the effect of alkyl and alkoxy chains on the crystal structure, electronic structure and charge transport properties was studied by means of periodic calculations.

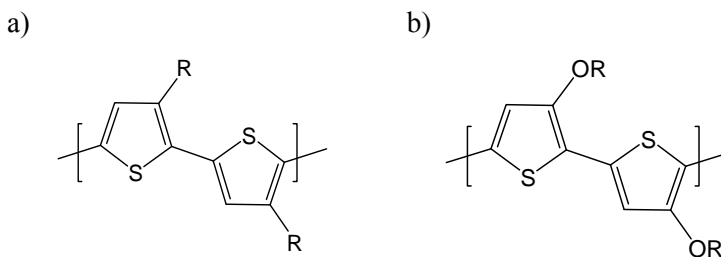


Figure 8. Chemical structure of a) Poly(3-alkylthiophene) and b) Poly(3-alkoxythiophene). R = Alkyl chain.

As to polythiophene derivatives, most of the organic semiconductors show *p*-character, while the development of *n*-type materials has faced different obstacles, mainly air instability due to high electron affinity. Poly(Arilethynylenes) PAE were selected as precursors of *n*-type organic semiconductors. PAEs show the general structure $-(Ar-C\equiv C-Ar'-C\equiv C)-$, where Ar and Ar' are aromatic, equal or different, units. Thienoacene aromatic heterocycles with up to four fused thiophene rings and several arenes were selected as central (Ar') and Ar units, respectively (see Figure 9). Among others, thienoacenes ease multiple S \cdots S contacts and interactions between molecules, which improves charge transport.^{66,67} Firstly, some systems (those with Ar = Ph) were studied as precursors of *n*-type materials. Taking into account that i) most of organic semiconductors are prone to show *p*-character, ii) these poly(phenyl-thienoacenes) had yielded adequate properties to be considered as *n*-type materials, iii) the search for ambipolar materials is an attention focus, iv) several works have demonstrated that thienoacene units could be used as precursors of ambipolar materials,²⁷ so the study was extended over all compounds gathered in Figure 9, which were studied as precursors of ambipolar semiconducting materials.

-(Ar-C≡C-Ar'-C≡C)-		Ar				
		Phenylene (Ph)	Naphthalene (Np)	Anthracene (An)	Pyrene (Py)	
Ar'	Thiophene (T ₁)		PhEtT ₁	NpEtT ₁	AnEtT ₁	PyEtT ₁
	Thieno[3,2-b] thiophene (T ₂)		PhEtT ₂	NpEtT ₂	AnEtT ₂	PyEtT ₂
	Dithieno [3,2-b;2',3'-d] Thiophene (T ₃)		PhEtT ₃	NpEtT ₃	AnEtT ₃	PyEtT ₃
	3,4,7,8- Tetrathia- dicyclopenta [a,e]pentalene (T ₄)		PhEtT ₄	NpEtT ₄	AnEtT ₄	PyEtT ₄

Figure 9. Chemical structure of different Ar and Ar' motifs.

Finally, a set of thiophene-based discotic systems was selected (see Figure 10). These systems show liquid crystallinity, which results from the crystalline character due to π -interactions between conjugated cores and the liquid character from the melting of alkyl chains in the mesophase, where the intercolumnar space is occupied by the side chains, which act as insulators. Thus, these systems might be good candidates for demonstrating *quasi* one-dimensional conductivity along the stacks wherein charge transport features are primarily determined by the aromatic character of the cores and π -interactions between them.^{35,68,69} To our knowledge, there are few works on thiophene-based discotic systems as organic semiconductors, so we have selected a set of compounds with a thiophene-based aromatic core (see Figure 10). The synthesis of the aromatic core of RO-BiPhT and RO-TetraT have already been reported^{62,70,71} while for RO-TriT, there is a recent work dealing with a related system with the same aromatic core.⁷²

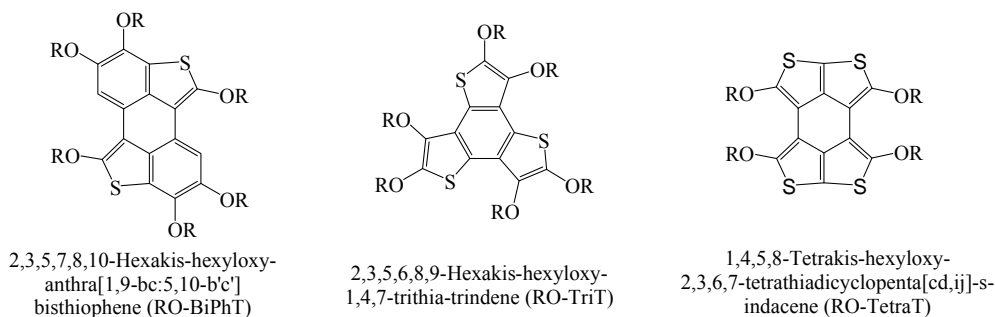


Figure 10. Chemical structure of thiophene-based aromatic cores.

Our general goals would be the theoretical study by means of theoretical, *ab initio*, DFT and semiempirical methodology of the molecular and crystal structure and charge transport related-properties such as hole/electron injection (HOMO/LUMO energies and ionization potentials/electron affinities) and charge mobility, which are related to the charge transfer rate, reorganization energy and electronic coupling.

3. Charge transport properties: Basic concepts about charge injection and charge mobility

3.1. Charge injection

3.1.1. Charge injection barrier

Hole/electron injection barrier is defined as the energy difference between metal Fermi level (E_F) and HOMO/LUMO level of the organic semiconductor. Thus, the ideal situation for charge injection is that where HOMO/LUMO levels are resonant with metal E_F (see Figure 11).^{5,12,26,73,74}

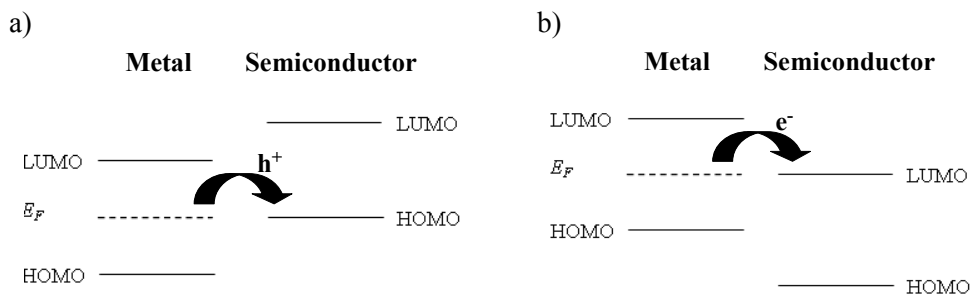


Figure 11. Resonance condition for a) hole and b) electron injection.

Figure 12 plots the position of HOMO and LUMO levels relative to E_F when no potential between source and drain electrodes exists ($V_{SD} = 0$) (Figure 12. a). Application of negative /positive voltage between the gate and the source electrodes (V_{SG}) gives rise to an electric field in the metal-semiconductor interface, which leads to the alignment between HOMO / LUMO energy levels (Figure 12. b-c). Finally, a V_{SD} will produce an electrical current between source and drain electrodes (Figure 12. d-e).²⁶

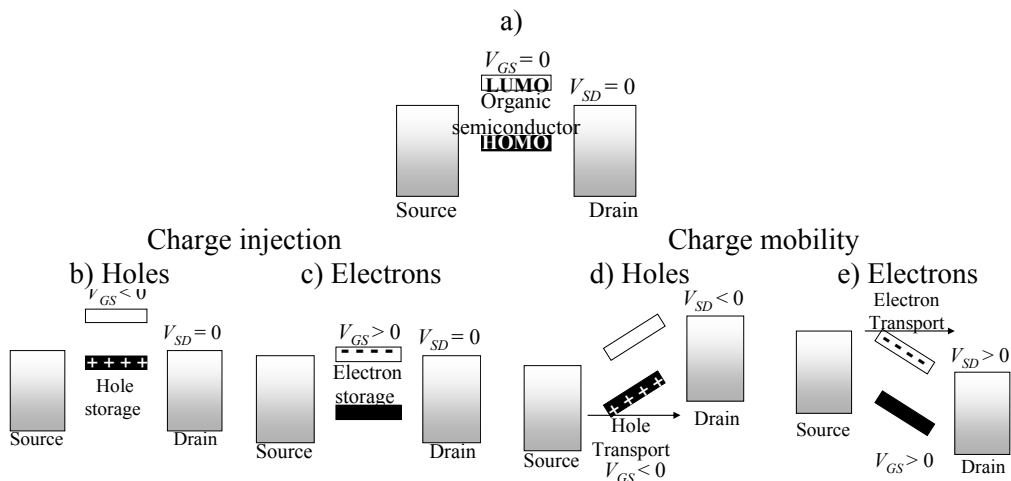


Figure 12. a) Energy levels in a OFET for VSG = 0. b-c) Charge Storage. d-e) Charge Transport.

There are several models to explain charge injection, which are classified as a function of barrier height.^{8,75} An ohmic contact is expected for lower barriers.²⁶ This contact could provide as many charges as the organic material could transport. Thus, device features would be conditioned by charge mobility. However, if the

injection barrier is high, device features will be dominated by charge injection process. In this case, there are two models: *i*) Fowler-Nordheim model, according to which charge injection is explained by tunneling effect; and *ii*) Richardson-Schottky model, which describes the injection process as a thermally activated hop over the barrier.

3.1.2. Electrodes

From Figure 12, one could infer that any material would be able to transport hole or electrons as a function of the applied potential. However, some materials are more appropriate for hole injection, while other materials are more susceptible for electron injection. Table 2.1 gathers the main metals used as electrodes for hole (anode) and electron (cathode) injection.^{7,12}

Table 1. Main metals used as electrodes along their work function, Φ (eV).

<i>p</i> -type (anode)	<i>n</i> -type (cathode)
ITO, $\Phi \simeq 4.7$ eV	Cs, $\Phi \simeq 2.1$ eV
Pt, $\Phi \simeq 5.7$ eV	Na, $\Phi \simeq 2.6$ eV
Au, $\Phi \simeq 5.0$ eV	Sm, $\Phi \simeq 2.7$ eV
	Ca, $\Phi \simeq 2.8$ eV
	Mg, $\Phi \simeq 3.2$ eV
	Ag, $\Phi \simeq 4.2$ eV

Metals used as anode show E_F near the typical HOMO energies of organic semiconductors (between ~ -4.9 and -5.6 eV), while LUMO energies (between ~ -2.0 and -3.5 eV) are far from cathode E_F .^{56,76,77} Au electrodes are also used to inject holes in *p*-materials and they are the most common in ambipolar devices, wherein holes and electrons are injected from the same electrode.^{56,76,77}

3.1.3. Ionization potentials and Electron affinities

An efficient hole/electron injection also requires low/high ionization potentials (IPs)/electron affinities (EAs).^{12,26} IP/EA are defined as the necessary/released energy when one electron is eliminated/added. According to Koopmans theorem, IP/EA and HOMO/LUMO energies are related since absolute

value of HOMO/LUMO energies should be equal to IPs/EAs.⁷⁸ Besides IPs and EAs are related with air stability. For hole injection, low IPs are desired. However, very low IPs would lead to unintentional doping.^{62,79} EAs between 3.0 eV and 4.0 eV are needed.

3.1.4. Charge injection assessment

Charge injection assessment is a non easy process, so in this Ph. D. Thesis, charge injection was assessed by means of E_F and HOMO or LUMO energy difference and IPs and EAs.

3.2. Charge mobility

Mobility can be defined as the ratio between charge carriers velocity and the driving electric field.⁸⁰ There are two main mechanisms to explain charge carrier transport: the standard band theory is usually suitable for highly ordered systems and thinks the charge as delocalized throughout the crystal, and the hopping model, where the charge is localized and hops between adjacent molecules by a thermally activated process. Accordingly, the total mobility (μ) can be expressed as:^{5,7,10,44,80,81}

$$\mu = \mu_{tun} + \mu_{hop} \quad (1)$$

where the first term is due to electron tunneling, which dominates transport at low temperatures, and the second term is related to hopping motion, being dominant at room temperature. Since in organic semiconductors the interactions between molecules are weak, e. g. Van der Waals forces, and they hinder the charge delocalization along the band (band width < 1 eV), this leads the hopping mechanism to become predominant at relevant temperatures for practical technological applications. Thus, it has been established that, in a π -conjugated organic semiconductors, the charge transport mainly occurs through the hopping mechanism.^{5,7-10,44,80,81}

3.2.1. Hopping mechanism: Marcus Theory

Charge transport is characterized by a diffusive process, wherein the charges hop between adjacent molecules. Within the hopping mechanism in the low field limit, the drift mobility (μ_{hop}) and diffusion coefficient (D) are related by the Einstein relation:^{5,7,10,44,80,81}

$$\mu_{hop} = \frac{eD}{k_B T} \quad (2)$$

where D is related to the system dimensionality. All the studied systems in this Ph. D. Thesis only show charge transport along the π -stacking direction, so only one neighbor molecule is considered. Thus, D is defined as:

$$D = k_{ET} l^2 \quad (3)$$

In this equation l is the distance between molecules and k_{ET} the charge transfer rate constant between adjacent molecules. At the molecular level, k_{ET} can be studied within the framework of Marcus Theory, where the hopping process is generally described as a self-exchange electron-transfer reaction between neighboring molecules. According to Marcus theory, at high-temperature regimes k_{ET} becomes:^{5,8,10,44,81-84}

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right] \quad (4)$$

where the reorganization energy (λ), and the charge transfer integral (t , or electronic coupling) are the two key magnitudes. ΔG^0 is the variation of Gibbs free energy, which would be equal to zero for a self-exchange electron transfer reaction:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} t^2 \exp\left[\frac{-\lambda}{4k_B T}\right] \quad (5)$$

Other models such as Marcus-Levich-Jorner takes into account tunneling effects.⁸⁶⁻⁸⁹ However, for these models K_{ET} mainly depends on the reorganization energy and the charge transfer integral. Thus, Marcus Theory can be used as a first approximation to study charge transport properties.⁵⁹

3.2.2. Reorganization energy and charge transfer integral

Reorganization energy is determined by fast changes in molecular geometry (intramolecular reorganization energy, λ_i) and by slow variations in the polarization of the surrounding medium (the outer contribution, λ_o), *i.e.* $\lambda = \lambda_i + \lambda_o$. In the case of a perfectly ordered systems $\lambda_i \gg \lambda_o$ and therefore, the outer contribution can be neglected.^{5,10,44,81-85} Intramolecular reorganization energy needs to be minimized in order to obtain high charge-transfer rates and it is defined as the sum of geometry relaxation energies upon going from the neutral state geometry to the charged-state geometry and *vice versa*:^{5,10,44,80,82,83}

$$\lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 \quad (6)$$

$$\lambda_1 = E^0(G^*) - E^0(G^0) \quad (7)$$

$$\lambda_2 = E^*(G^0) - E^*(G^*) \quad (8)$$

where $E^0(G^0)$ and $E^*(G^*)$ are the ground-state energies of the neutral and charge states with optimal geometries, G^0 and G^* , respectively; $E^0(G^*)$ and $E^*(G^0)$ are the energy of the natural molecule at the optimal charged geometry, G^* , and the energy of the polaronic state at the optimal geometry of the neutral molecular, G^0 , respectively. Equations 6 and 7 are a consequence of Frank-Condon principle, whereby nuclear configurations before and after charge transfer must be the same (see Figure 13). Adiabatic ionization potentials (AIP) and electron affinities (AEA) can be calculated as:

$$AEA = E^0(G^0) - E^-(G^-) \quad (9)$$

$$AIP = E^+(G^+) - E^0(G^0) \quad (10)$$

Now, we can calculate verticals ionization potentials (VIP) and electron affinities (VEA):

$$VEA = AEA - \lambda_2^- \quad (11)$$

$$VIP = AIP + \lambda_2^+ \quad (12)$$

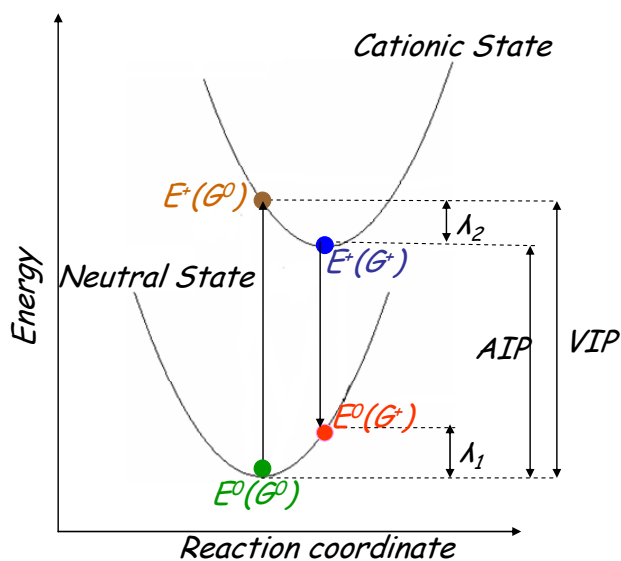


Figure 13. Representation of potential energy surface for neutral and charge molecules.

Charge transfer integral describes the strength of the interactions between adjacent molecules, so it is spatially dependent. Charge transfer integral between two neighbor molecules is defined by the matrix element:^{5,10,44,80,82,83}

$$t = \langle \Psi_a | H | \Psi_b \rangle \quad (13)$$

H is the Electronic Hamiltonian of the system, Ψ_a and Ψ_b are the wavefunctions of two charge-localized states, in the hypothetical situation where there is not interaction between molecules.

According to the dimer model,^{10,44,80,82} *i.e.*, a cluster built of two molecules between which the self-exchange electron reaction occurs, the charge excess in the transition state is delocalized between both molecules, and thus t is defined as:

$$|t_{HOMO[LUMO]}| = \frac{E_{HOMO[LUMO+1]} - E_{HOMO-1[LUMO]}}{2} \quad (14)$$

where $E_{HOMO[LUMO]}$ and $E_{HOMO-1[LUMO+1]}$ are the HOMO [LUMO] and HOMO-1 [LUMO+1] orbital energies for a dimer. This method needs the use of charged geometry of transition state. However, this process is simplified using the geometry of a non charged dimer.⁸⁰ If both molecules have different positions in the crystal, they will show different energy sites (e_1 y e_2) due to the different environments. Thus, the splitting becomes $\sqrt{(e_1 - e_2)^2 + 4V^2}$, where V is the correct charge transfer integral. In the case of π -stacked systems $e_1 = e_2$,⁸⁰ so V would be equal to the splitting.

Charge transfer integral could also be evaluated by means of the projective method,^{86,87} which is based in the Zerner Independent Neglect of Differential Orbital (ZINDO) approximation. *J-from-g03* program^{86,87} was used to calculate t according to the projective method.

3.2.3. Charge mobility assessment

Prior to calculate the hopping mobility, the charge transfer rate (k_{ET}) should be calculated. Thus, intramolecular reorganization energy could be calculated from geometry optimization of neutral and charged states. Charge transfer integral can be analyzed as a function of the relative disposition between two molecules as well as from a cluster of two molecules directly obtained from the crystal structure.

4. Results

The results (as papers) shown in this Ph.D. Thesis are grouped in three blocks, each one corresponding to each family of compounds indicated above:

BLOCK I: PolyThiophene Derivatives

Paper I: “*The Role of Linear Alkyl and Alkoxy Side Chains in the Modulation of the Structure and Electrical Properties of Bithiophene: a Theoretical Study*”. *Aust. J. Chem.*, **2010**, 63, 1297.

Paper II: “*Influence of the alkyl and alkoxy side chains on the Electronic Structure and Charge-Transport Properties of Polythiophene derivatives*”. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 10091.

BLOCK II: Poly(ArylEthyne-yl-thienoacenes)

Paper III: “*Theoretical Study of Bis(Phenylethyne)thienoacenes as Precursors of Molecular Wires for Molecular Electronics*”. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 314, 12325.

Paper IV: “*Optoelectronic and Charge Transport Properties of Oligomers Based on Phenylethyne Units linked to Thienoacenes: A DFT Study*”. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 6922.

Paper V: “*Poly(Arylethyne-yl-thienoacenes) as Precursors of Ambipolar Organic Semiconducting Materials*”. Manuscript sent for publication. *J. Phys. Chem. C*, ID: jp-2012-022369 **2012**.

BLOCK III: Thiophene-Based Discotic Systems

Paper VI: “*Charge Transport in Discotic Systems: The case of Thiophene-based Aromatic Cores*”. Manuscript sent for publication. *J. Am. Chem. Soc.*, ID: ja-2012-01429y, **2012**.

5. Conclusions

Polythiophene derivatives

- In Paper I, the role of the nature and length of the side chain on several properties such as molecular geometry, optical bandgap, intramolecular reorganization energies and ionization potential has been studied. The monitored properties become invariable just from $n = 0$ and from $n = 1$ for alkyl and alkoxy bithiophene derivatives, respectively. This is explained on the basis that the inductive effect is only effective for a hydrocarbon chain along two or three C–C bond lengths. However, in the case of alkoxy derivatives, the electron-donor effect of the oxygen atom must be also considered.
- Both alkyl and alkoxy derivatives yield similar intramolecular reorganization energies. However, alkoxy derivative show the largest electronic coupling, which allows to obtain the largest hole mobilities. Besides, the alkoxy derivative yields lower ionization potentials than the alkyl one.
- From both papers shown in this block, we could conclude that alkoxy chains improve charge transport and electronic properties respect to alky ones. Thus, obtained results could motivate experimentalist to try out alkoxy polythiophene derivative for an improved behaviour.

Poly(Arylethynyl-thienoacenes)

- Papers III and IV are focussed on the study of Poly(phenylethynyl-thienoacenes) as precursors of n -type semiconducting materials. The number of fused thiophene rings does not affect properties such as aromaticity or rotational barriers between phenyl and thieno-acene motifs. However, the increase of thiophene rings leads to an enhancement of the n -character. Besides, charge transport related properties improve upon backbone elongation. Thus, Phenylethynyl-thienoacenes oligomers show

adequate values of electron affinities, LUMO energies and electron intramolecular reorganization energies to be considered as precursors of electron transport materials.

- Then, a series of poly(arylethynyl-thienoacenes), ArEtT_x, was assessed as precursors of ambipolar, organic semiconductor materials. Studied compounds show adequate values of HOMO/LUMO energies, ionization potentials/electron affinities, hole/electron intramolecular reorganization energies and charge transfer integral to be considered hole or electrons transport materials separately. However, all compounds yield high LUMO energies to allow electron injection from gold electrode.
- Therefore, those compounds with high hole and electron mobilities and ratios between both near to 1.0 between both mobilities have been functionalized with electron withdrawing substituents to ease electron injection from gold electrode. In general, functionalized compounds would show suitable hole and electron injections from Au electrode and high hole and electron mobilities. Therefore, they could be considered as precursors of ambipolar organic semiconductors.

Thiophene-based discotic systems

- As to the organization within the stacks, the presence of thiophene rings increases the optimal distance between discs; however, RO-TetraT shows the largest charge transfer integral, which seems to increase with the number of thiophene rings. RO-TetraT is the only one with hole intramolecular reorganization energies lower than RO-TriPh. Both effects lead to a remarkable improvement of hole mobilities (at M06-2X/6-31G** level). We hope these results may drive the appearance of new research devoted to this promising area of thiophene-based semiconducting discotic materials.

References

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1977**, 578.
2. C. K. Chiang, J. C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, J. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1978**, *40*, 1472.
3. M. A. Reed, J. M. Tour, *Scientific American*, **2000**, *June*, 86.
4. R. L. Carrol, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 4378.
5. M. Pope, C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 2nd Edition, Oxford University Press, New York, **1999**.
6. T. Blythe, D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*, 2nd Edition, Cambridge University Press, New York, **2005**.
7. S. S. Sun, L. R. Dalton, *Introduction to Organic Electronic and Optoelectronic Materials and Devices*, CRC Press, Taylor & Francis Group, London, **2005**.
8. G. Hadziioannou, G. G. Malliaras, *Semiconducting Polymers*. Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
9. T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, *Conjugated Polymers. Theory, Synthesis, Properties and Characterization*; Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, **2007**.
10. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. S. Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J. L. Brédas, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 926.
11. Y. Yamashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, *10*, 024313.
12. J. Sworakowski, J. Ulanski, *Annu. Rrep. Promg. Chem., Sect. C*, **2003**, *99*, 87.
13. W. Warta, N. Karl, *Phys. Rev. B*, **1985**, *32*, 1172.
14. R. W. I. de Boer, M. e. Gershenson, A. F. Morpurgo, V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A*, **2004**, *201*, 1302.
15. I. M. Rutengerg, O. A. Scherman, R. H. Grubss, W. R. Jiang, E. Garfunkel, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4062.
16. R. Zeis, C. Bernard, T. Siegrist, C. Schollockermann, X. L. Chi, C. Kloc, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 244.

17. V. C. Sundar, J. Zumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers, *Science*, **2004**, *303*, 1644.
18. V. Podzorov, E. Menard, A. Borissov, V. Kiryukhin, J. A. Rogers, M. E. Gershenson, *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, *93*, 086602.
19. V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, v. M. Pudalov, M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, *83*, 3504.
20. C. C. Matteus, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, T. T. M. Plastra, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 6323.
21. D. Fichou, *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 571.
22. P. C. Chang, J. Lee, D. Huang, Subramanian, V. A. R. Murphy, J. M. J. Frechet, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4783.
23. F. Garnierd, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava, *Science*, **1994**, *265*, 1684.
24. Y. Sakamoto, T. Suzuki, M. Kobayashi, Y. Gao, Y. Fukai, Y. Inoue, f. Sato, S. Tokito, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 8138.
25. M. H. Yoon, A. Facchetti, C. E. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *128*, 5792.
26. C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva, J. L. Brédas, P. C. Ewback, K. R. Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
27. R. Ponce-Ortiz, J. Casado, V. Hernández, J. T. López Navarrete, E. Ortí, P. M. Viruela, B. Milián, S. Hotta, G. Zotti, S. Zecchin, B. Vercelli, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 531.
28. K. Takimiya, S. Shinamura, Itaru Osaka, E. Miyazaki, *Adv. Materials*, **2011**, *23*, 4347.
29. U. W. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*. 1605.
30. J. Seminario, A. G. Zacarias, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 3015.
31. T. Yamamoto, W. Yamda, M. Tagaki, K. Kizu, T. Maruyama, N. Ooba, S. Tomaru, S. Kurihara, T. Kaino, K. Kubota, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 6620.

32. J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 234907.
33. A. Garzón, J. M. Granadino Roldán, M. Moral, G. García, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 064901.
34. Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 75.
35. S. Sergejev, W. Pisula, Y.H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 1902
36. C. Rovira, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5289.
37. M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 984.
38. M. Mas-Torrent, P. Hadley, s. t. Bromly, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovida, *Appl. Phys. Lett.*, **2005**, *86*, 012110.
39. J. Ferraris, d. O. Cowan, V. V. Walatka, J. H. Perltein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 948.
40. C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Mat.*, **2001**, *11*, 15.
41. T. Durkop, B. M. Kim, M. S., Fuhrer, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2004**, *16*, R553.
42. M. J. Allen, V. C Tung, R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 132.
43. X. Jia, J. Campos-Delgado, M. Terrones, V. Meunier, M. S. Dresselhaus, *Nanoescale*, **2011**, *3*, 86.
44. J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4971.
45. M. J. Malachowski, J. Zmija, *Opto-Electron. Rev.*, **2010**, *18*, 121.
46. J. Zumseil, H. Sirringhaus, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1296.
47. J. Filo, M. Putala, *J. Elec. Eng.* **2010**, *61*, 314.
48. R. Schmidt, M. M. Ling, J. H. Oh, M. Winkler, M. Könemann, Z. N. bao, F. Würthner, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692.

49. R. Schmidt, J. H. Oh, Y. S. Sun, M. Deppisch, A. M. Krause, K. Radacki, H. Braunschweig, M. Könemann, P. Erk, Z. Bao, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6215.
50. Z. Bao, A. J. Lovinger, J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *120*, 207.
51. J. Casado, V. Hernández, M. C. Ruiz-Delgado, R. P. Ortiz, J. T. López-Navarrete, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 13364.
52. S. Salman, M. C. Ruiz-Delgado, V. Coropceanu, J. L. Brédas, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3593.
53. M. C. Ruiz-Delgado, E. G. Kim, D. A. S. Filho, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 3375.
54. B. A. Jones, M. J. Ahrens, M. H. Yoon, A. Facchetti, T. J. Marks, M. R. Wasielewski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6363.
55. A. Facchetti, M. Mushrush, H. e. Katz, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 33.
56. M. L. Tang, J. H. Oh, A. D. Reichardt, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 3733.
57. M. L. Tang, Z. Bao, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 446.
58. N. Chopra, J. Lee, Y. Zheng, S. H. Eom, J. Xue, F. So, *Appl. Materials & Interfaces*, **2009**, *6*, 1169.
59. X. Zhao, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 3278.
60. J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London, **2003**.
61. X. Feng, V. Marcon, W. Pisula, M. R. Hansen, J. Kirkpatrick, F. Grozema, D. Adrienko, K. Kremer, K. Müllen, *Nature Materials*, **2009**, *8*, 421.
62. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, *Synthesis, characterization and properties of regio-regular polythiophene-based materials. Handbook of Thiophene-Based Materials*. Wiley, Chichester, UK, **2009**.
63. E. G. Kim, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 16880.
64. Y. A. Berlin, G. R. Hutchison, P. Rempala, M. A. Ratner, J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3970.

65. R. D. McCulough, R. D. Lowe, M. Jayaramn, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.*, **1993**, *58*, 904.
66. I. S. Moreira, D. W. Franco, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 450.
67. K. Takahashi, T. Nihura, K. Akiyama, Y. Ikegami, E. Kukuyo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 620.
68. V. Lemaure, D.A.S. Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piris, M. G. Debije, A.M.V. Craats, K. Senthilkumar, L.D.A. Siebbeles, J.M. Warman, J.L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3271.
69. Tracz, A.; Jeszka, J.K.; Watson, M.D.; Pisula, W.; Müllen, K.; Pakula, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *125*, 1682.
70. Wudl, F.; Haddon, R.C.; Zellers, E.T.; Bramwell, F.B. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1491-2493.
71. Y. Kono, H. Miyamoto, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1222.
72. A. Demenev, S. Holfer-Eichhorn, T. Teurum, D. F. Perepicka, S. Patwardhan, F. Grozema, L. D. A. Siebbeles, R. Klenkler, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 1420.
73. N. Koch, E. Zojer, A. Rajagopal, J. Ghijsen, R. L. Johnson, G. Leising, J. Pircaux, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2000**, *598*, 11.
74. L. Lindell, A. Burquel, F. L. E. Jakobsson, V. Lemaour, M. Berggren, R. Lazzaroni, J. Cornil, W. R. Salaneck, X. Crispin, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 4246.
75. S. V. Yampolskii, Y. A. Genenko, C. Melzer, K. Stegmaier, H. V. Seggern, *J. Appl. Phys.*, **2008**, *104*, 073719.
76. H. Usta, C. Risko, Z. Wang, H. Huang, M. K. Delimeroglu, A. Zhukhovitskiy, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 5586.
77. Y. Zhang, X. Cai, Y. Bian, J. Jiang, *Struct. Bond*, **2010**, *135*, 275.
78. T. Tsuneda, J. W. Song, S. Suzuki, K. J. Hirao, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 174101.

79. L. Reséndiz, M. Estrada, A. Cerdeira, B. Iñiguez, M. J. Deen, *Organic Electronics*, **2010**, *11*, 1920.
80. L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 423.
81. X. Yang, Q. Li, Z. Shuai, *Nanotechnology*, **2007**, *18*, 424029.
82. G. R. Hutchison, M. A. Ratner, T. J. Mark, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 2339.
83. Y. A. Berlin, G. R. Hutchison, P. Rempala, M. A. Ratner, J. Michl, *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3970.
84. A. Troisi, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *40*, 2743.
85. P. McMahon, A. Troisi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 941.
86. J. Kirkpatrick, *Int. J. Quant. Chem.*, **2008**, *108*, 51.
87. B. Baumeier, J. Kirkpatrick, D. Andrienko, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 11103.

ANEXO

Glosario

AIM	Átomos en moléculas (<i>Atoms in Molecules</i>)
AM1	<i>Austin Method 1</i>
BCP	Punto crítico de enlace (<i>Bond Critical Point</i>)
BLA	Alternancia en la longitud de enlace (<i>Bond length alternation</i>)
BZ	Zona de Brillouin (<i>Brillouin Zone</i>)
CAM	Método de atenuación coulombiana (<i>Coulomb Attenuation Method</i>)
CCP	Punto crítico de caja (<i>Cage critical point</i>)
CGTO	Orbitales gaussianos Contraídos (<i>Contracted Gaussian Type Orbitals</i>)
CI	Interacción de configuraciones (<i>Configuration Interaction</i>)
CLOA	Combinación lineal de orbitales atómicos
CNDO	Aproximación del desprecio completo del solapamiento orbital (<i>Compleat neglect of differential overlpap approach</i>)
COHP	Poblaciones de solapamiento hamiltoniano orbital (<i>Crystal Orbital Hamiltonian Populations</i>)
COOP	Poblaciones de solapamiento cristal orbital (<i>Crystal Orbital Overlap Populations</i>)
DFT	Teoría del funcional de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
DH	Doble híbrido (<i>Double hybrids</i>)
DOS	Densidad de estados (<i>Density of States</i>)
EA	Afinidad electrónica (<i>Electron Affinity</i>)
(O)FET	Transistor (orgánico) de efecto campo
FCI	Interacción de Configuraciones Completa (<i>Full Configuration Interaction</i>)
GGA	Aproximación del gradiente generalizado (<i>Generalized Gradient approximation</i>)
GTO	Orbitales gaussianos (<i>Gaussian Type Orbitals</i>)
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado (<i>Highest occupied molecular orbital</i>)
IP	Potencial de ionización (<i>Ionization Potential</i>)
IR	Infrarrojo
ITO	Ánodo de óxido de indio y estaño
KS	Kohn-Sham
LC	Corregido de largo rango (<i>Long range corrected</i>)
LDA	Aproximación de la densidad local (<i>Local density approximation</i>)
(O)LED	Diodo (orgánico) emisor de luz
LSDA	Aproximación de la densidad local de espín (<i>Local density spin approximation</i>)
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado (<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
MP	Moller-Pleset

MNDO	Aproximación del desprecio modificado del solapamiento orbital (<i>Modified neglect of differential overlap approach</i>)
NAO	Orbitales atómicos numéricos (Numerical atomic orbital)
NBO	Orbital natural de enlace (<i>Natural Bond Orbital</i>)
NCP	Puntos críticos de núcleo (<i>Nuclear Critical Point</i>)
PA	Poliacetileno
PM3	<i>Parametric Method 3</i>
PM6	<i>Parametric Method 6</i>
PDOS	Densidad de estados parcial (<i>Partial Density of States</i>)
PVC	Célula fotovoltaica
RCP	Punto crítico de anillo (<i>Ring Critical Point</i>)
RHF	Hartree Fock restringido de capa cerrada (<i>Restricted Closed-Shell Hartree-Fock</i>)
ROSHF	Hartree Fock restringido de capa abierta (<i>Restricted Open-Shell Hartree-Fock</i>)
SCF	Campo autosistente (<i>Self Consistent Field</i>)
SR	Corto Rango (<i>Short Range</i>)
STO	Orbitales Tipo Slater, (<i>Slater Type Orbitals</i>)
TD- DFT	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (<i>Time Dependent Density Functional Theory</i>)
TCNQ	Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano
TTF	Tetratiofulvaleno
UHF	Hartree Fock de capa abierta no restringido (<i>Unrestricted Open-Shell Hartree-Fock</i>)
ZDO	Aproximación del solapamiento orbital cero (<i>Zero differential overlap approach</i>)

Coste computacional aproximado

La siguiente tabla recoge el número aproximado de cálculos para cada uno de los artículos presentados en esta tesis:

Trabajo (Artículo)	Número de cálculos necesarios
I: Derivados del Bitiofeno	~160
II Derivados del Politiofeno	~110
III: Bis(feniletinil-tienoacenos)	~180
IV: Poli(feniletinil-tienoacenos)	~560
V: Poli(ariletinil-tienoacenos)	~1850
VI: Sistemas discóticos basados en tiofeno	~1310
Total:	~ 4170

Todos estos cálculos resultaron en un tiempo de coste computacional aproximadamente de 43335 días, 89640 horas, 397305 minutos, 374490 segundos. Lo cual equivaldría a:

$$4091060790 \text{ segundos} = 4.0911 \cdot 10^9 \text{ segundos} \sim 129 \text{ años}$$

Si tenemos en cuenta que una hora de cálculo tiene un precio de 0.25€(centro de Supercomputación de Cataluña), resultaría un coste total de **28400€** aproximadamente.

Publicaciones científicas

En esta parte se muestran una serie de artículos publicados a lo largo de mi etapa predoctoral.

1. J.M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro y M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 234907.
2. A Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, G. García, María P. Fernández-Liencres, A. Navarro, T. Peña-Ruiz y M. Fernández-Gómez, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 064901.
3. G. García, A. Navarro, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, T. Peña-Ruiz, María P. Fernández-Liencres, M. Melguizo, A. Peñas, G. Pongor, J. Eori, M.-Fernández-Gómez, *Chem. Phys.*, **2010**, *374*, 62.
4. G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, 1297.
5. G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, M. Moral, T. Peña-Ruiz, A. Navarro, M. P. Fernández-Liencres, M. Fernández-Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 12325.
6. G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *J. Phys. Chem. C.*, **2011**, *115*, 6922.
7. G. García, V. Timón, A. Hernández-Laguna, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 10091.
8. M. Moral, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, M. Fernández-Gómez, *Chem. Phys.*, **2011**, *379*, 51.
9. J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, M. Moral, A. Navarro, M. P. Fernández-Liencres, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 2867.
10. G. García, M. Moral, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, enviado a publicar, *J. Phys. Chem. C*, ID: jp-2012-022369, **2012**.

11. G. García, M. Moral, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, enviado a publicar, *J. Am. Chem. Soc.*, ID: ja-2012-01429y, **2012**.

Los artículos 4, 5, 6, 7, 10 y 11 son los recogidos en esta Tesis Doctoral. Además, mi estancia en el laboratorio del profesor C. Adamo dará lugar a dos artículos, lo cuales se encuentran en preparación.

También se han presentado un total de veinte comunicaciones a Congresos Científicos, de carácter nacional e internacional:

1. G. García, A. Navarro, T. Peña-Ruiz, M^a Paz Fernández-Liencres, J. M. Granadino-Roldán, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *2-Hydroxy-styrene. A case of coupling between rotors.*

TIPO DE PARTICIPACION: Póster.

CONGRESO: *6th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications ESPA2008*, Palma de Mallorca (España), 02–05/09/2008.

2. G. García

TITULO: *Diseño Racional de Polímeros Conductores mediante Técnicas Espectroscópicas y Cálculos Mecano-cuánticos.*

TIPO DE PARTICIPACION: Comunicación Oral

CONGRESO: *I Congreso Científico de Investigadores en Formación*, Córdoba (España), 15–16/10/2009.

3. G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, M^a Paz Fernandez-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *DFT Study of the Effect Hydrocarbonated Chains on the Electronic Properties of some Oligothiophene Derivatives.*

TIPO DE PARTICIPACION: Póster

CONGRESO: *13 th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry ECSOC13th*, <http://www.mdpi.org/ecsoc/>, Universidad de Santiago de Compostela, 1–31/11/2009.

4. M. Moral, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, G. García, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *B3LYP study of electrical properties of the series of compound with formula Ph-(C_{2+n}N_{4-n}H_n)-Ph as candidates to electron conducting materials.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *13 th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry ECSOC13th*, <http://www.mdpi.org/ecsoc/>, Universidad de Santiago de Compostela, 1–31/11/2009.
5. G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, M. Moral, V. Timon, A. Hernández-Laguna, M. Paz Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Theoretical study of Polythiophene derivatives: From isolated molecule to 3D structure.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *VI Reencuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido*, Tarragona (España), 17-20/03/2010.
6. A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, G. García, M. Moral, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, T. Peña-Ruiz M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Poly(arylene-ethynylene)s as n-type Semiconductors and materials with opto-electronic applications.*
TIPO DE PARTICIPACION: Comunicación Oral
CONGRESO: *VI Reencuentro Franco-Español de Química y Física del Estado Sólido*, Tarragona (España), 17-20/03/2010.
7. G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Liencres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *DFT study of charge injections in π -conjugated phenylethynyl-thienoacene oligoemers.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications ESPA 2010*, Oviedo (España), 29/06-2/07/2010.

8. M. Moral, G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, M. P. Fernández-Lienres, A. Navarro, T. Peña-Ruiz, M. Fernández-Gómez
TITULO: *DFT study of poly(aryl-s-tetrazine)s as n-type conducting materials.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications ESPA 2010*, Oviedo (España), 29/06-2/07/2010.
9. A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, G. García, M. Moral, T. Peña-Ruiz, A. Navarro, M. P. Fernández-Lienres, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Modeling of the three-dimesional structure of a series of poly[(dialkoxy-phenyl-ethynyl)-thiadiazole]s and study of their electron conductivity.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications ESPA 2010*, Oviedo (España), 29/06-2/07/2010.
10. G. García, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, M. Moral, T. Peña-Ruiz, A. Navarro, M. P. Fernández-Lienres, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Theoretical study on the optical bandgap in a series of poly-(phenylethynyl)-thienoacenes.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *8th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications ESPA 2010*, Oviedo (España), 29/06-2/07/2010.
11. T. Peña-Ruiz, G. García, M. Moral, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, M. P. Fernández-Lienres, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *TD-DFT study of the bandgap in a series of poly(aryl-ethynylenes).*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *Modeling & Design of Molecular Materials 2010*, Wroclaw (Polonia) 4-8/07/2010.
12. J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, G. García, M. Moral, T. Peña-Ruiz, A. Navarro, M. P. Fernández-Lienres, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *Effect of alkyl and alkoxy pendant chains on the molecular structure and electronic properties of poly(phenyl-ethylene): a DFT study.*

TIPO DE PARTICIPACION: Póster

CONGRESO: *8th European Conference on Computational Chemistry*, Lund (Suiza), 25-28/08/2010.

13. G. García, A. Navarro, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, T. Peña-Ruiz, M. P. Fernández-Lienres, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *DFT study of Poly(arylethynylene-thienoacenes) as n-type conducting materials.*

TIPO DE PARTICIPACION: Comunicación Oral

CONGRESO: *Theoretical Chemistry Congress in Latin Language, CHITEL 2010*, Anglet (Francia), 19-24/09/2010.

14. G. García, A. Navarro, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Moral, T. Peña-Ruiz, , M. P. Fernández-Lienres, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *Charge Transport Properties of polythiophene derivatives in their solid state.*

TIPO DE PARTICIPACION: Póster

CONGRESO: *Theoretical Chemistry Congress in Latin Language, CHITEL 2010*, Anglet (Francia), 19-24/09/2010.

15. G. García, M. Moral, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *Estudio DFT de las propiedades de transporte de carga de oligómeros basados en feniletinil-tienoacenos.*

TIPO DE PARTICIPACION: Póster

CONGRESO: *NanoUCOIII*, España, 2011, Córdoba (España), 10-11/02/2011.

16. M. Moral, G. García, Antonio Peñas, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Melguizo, M. Fernández-Gómez.

TITULO: *Estudio teórico y experimental de las propiedades conductoras de la 3,6-difenil-s-tetrazina.*

CONGRESO: *NanoUCOIII*, España, 2011, Córdoba (España), 10-11/02/2011.

17. M. Moral, G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *DFT study of poly(aril-s-tetrazines) as n-type conducting materials.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *The World Association of Theoretical and Computational Chemists, WATOC*, España, 2011, Santiago de Compostela (España), 17-22/07/2011.
18. G. García, M. Moral, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Thiophene-based discotic Systems as Precursors of Organic Semiconductors: A DFT-Study.*
TIPO DE PARTICIPACION: Póster
CONGRESO: *The World Association of Theoretical and Computational Chemists, WATOC*, España, 2011, Santiago de Compostela (España), 17-22/07/2011.
19. M. Moral, G. García, A. Garzón, J. M. Granadino-Roldán, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Estudio DFT de las propiedades electrónicas relacionadas con el carácter semiconductor tipo n de una serie de polímeros basados en unidades repetitivas de Aril-s-Tetracina.*
TIPO DE PARTICIPACION: Presentación Flash
CONGRESO: *XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ*, Valencia (España), 25-28/07/2011.
20. G. García, M. Moral, J. M. Granadino-Roldán, A. Garzón, A. Navarro, M. Fernández-Gómez.
TITULO: *Sistemas Discóticos Basados en Tiofeno como precursores de Semiconductores Orgánicos.*
TIPO DE PARTICIPACION: Presentación Flash
CONGRESO: *XXXIII Reunión Bienal de la RSEQ*, Valencia (España), 25-28/07/2011.

