



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

Brasília–DF

2021

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Mobilidade Eletrônica em Cristais de Bi-rodaminas e
seus Análogos de Enxofre - Uma Previsão Teórica**

Carlos Alberto Moreira de Melo Neto
Orientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Brasília–DF

2021

*“Dedico este trabalho
a meus pais. ”*

Agradecimentos

Nesta jornada que foi o doutorado existem pessoas que foram imprescindíveis para que eu chegasse até a conclusão da tese. Primeiramente meus pais, Carlos Moreira Filho e Deyse Bendahan de Melo, que sempre me deram todo o suporte de educação desde a base e principalmente o exemplo de buscar sempre mais, além do suporte emocional nos momentos mais difíceis para que eu chegasse até aqui. Agradeço também meu irmão, Daniel que como irmãos próximos que somos estamos sempre dispostos a nos ajudar.

Agradeço ao meu orientador, Demétrio Filho, que sempre me deu muita liberdade em conduzir a pesquisa e tomar as decisões durante o decorrer do doutorado, me orientando desde o mestrado na escolha dos melhores caminhos para que as coisas se concretizassem.

Aos professores do PPG do instituto de física que passaram por mim na vida acadêmica tanto como mestres nas aulas quanto nos momentos de dúvidas auxiliando de alguma forma nas discussões do trabalho e que sempre me ajudaram mesmo sem ter obrigação de fazê-lo.

Aos colegas do programa da pós-graduação do instituto de física, que seja com discussões pertinentes, seja com a presença no dia a dia que torna tudo mais agradável ou até me fazendo largar do sedentarismo pra jogar futsal.

À equipe da secretaria do PPG e da limpeza e manutenção que fazem com que tenhamos um ambiente mais agradável para a condução dos trabalhos.

Agradeço também à CAPES pelo apoio financeiro.

True ignorance is not the absence of knowledge, but the refusal to acquire it. Whenever a theory appears to you as the only possible one, take this as a sign that you have neither understood the theory nor the problem which it was intended to solve.

Karl R. Popper

Resumo

Apesar do grande desenvolvimento nas últimas décadas na área de materiais orgânicos, ainda existe muito a ser estudado, desde propriedades básicas até a fabricação eficiente e construção de novos dispositivos, o que possibilitará a fabricação em larga escala e a comercialização de componentes eletrônicos com menor custo de produção e mais eficientes, contribuindo para uma redução do consumo energético e menor degradação do meio ambiente com materiais menos poluentes. Com a evolução do processo de fabricação, nos dias atuais já é possível encontrar uma gama de dispositivos eletrônicos que embarcam componentes orgânicos como os OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), que são os dispositivos de maior avanço e sucesso comercial. Outros tipos de dispositivos, entretanto, ainda necessitam de muito conhecimento para que possam se tornar uma realidade comercial como OFETs (Organic Field Effect Transistor) e OPVs (Organic Photovoltaic). Para que aplicações como células solares tenham sucesso, é necessário que se entenda o funcionamento de propriedades chave de estrutura eletrônica como a criação e recombinação de *excitons*, já para OFETs, a mobilidade eletrônica exerce um papel fundamental. Quanto maior a mobilidade melhor a chance de aplicações reais e para que altas mobilidades existam, outras propriedades apresentam papel fundamental, como o acoplamento eletrônico e a energia de reorganização, por exemplo. Pesquisadores reportaram novos materiais baseados em bi-rodaminas e análogos de enxofre com alta mobilidade eletrônica ($0,24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e estabilidade na presença de oxigênio. Neste trabalho realiza-se uma investigação teórica de propriedades eletrônicas utilizando os modelos de *hopping* semi-clássico de Marcus (SCM) e Marcus-Levich-Jortner (MLJ) em dímeros extraídos da estrutura de raios-X do cristal, onde a maior mobilidade calculada foi de $0,25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ com o modelo MLJ e $0,03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ com o modelo SCM para o mesmo exemplo mencionado, mostrando que o modelo MLJ é capaz de prever a mobilidade eletrônica com maior concordância com os resultados experimentais que o modelo SCM. Verificou-se também que a relação entre acoplamento eletrônico e mobilidade não é necessariamente direta, uma vez que maiores acoplamentos eletrônicos não acarretaram maiores mobilidades nos materiais estudados.

Palavras Chave: Mobilidade Eletrônica; Transporte; Marcus; MLJ; Transistor.

Abstract

Despite the great development in the last decades in the field of organic materials, there are many properties still to be studied, from basic properties to the efficient manufacture and fabrication of new devices which will enable the large-scale production and commercialization of electronic components at a lower production cost and with higher efficiency, contributing energy consumption reduction and less degradation of the environment with less polluting materials. With the evolution of the manufacturing process nowadays it is possible to find a range of electronic devices that ship organic components such as OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), which are the most advanced and commercially successful devices. Other types of devices, however, still need many advances in basic research to achieve commercial success such as OFETs (Organic Field Effect Transistor) and OPVs (Organic Photovoltaic). For applications with OPVs to be successful it is needed to understand the functioning of exciton creation and recombination, whereas for OFETs electronic mobility plays a fundamental role. The greater the mobility, the better the chance of real successful applications, for high electron mobility to exist other properties play a fundamental role such as electronic coupling and reorganization energy for example. Researchers have reported new materials based on bi-rhodanines and sulfur analogues with high electronic mobility ($0.24 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) and stability in the presence of oxygen. This work investigates electronic properties theoretically applying the semi-classical Marcus (SCM) and Marcus-Levich-Jortner (MLJ) hopping models in dimmers extracted from the crystal x-ray structure. The highest mobility calculated was $0.25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ with the MLJ model and $0.03 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ SCM model for the same example mentioned before, showing that the MLJ model is able to predict electronic mobility with greater agreement with experimental results than the SCM model. It was also found that the relationship between electronic coupling and mobility is not necessarily direct, since higher electronic couplings did not lead to greater mobilities in the studied materials.

Keywords: Electronic Mobility; Transport; Marcus; MLJ; Transistor.

Lista de Tabelas

2.1	Exemplos da literatura de energias de reorganização para buracos (λ^+) e para elétrons (λ^-) em eV.	29
2.2	Exemplos da literatura de energias de reorganização externa (λ_e) em eV.	31
3.1	Resultados dos cálculos de ω_{eff} em cm^{-1} , (λ_{in}^{4p}) e (λ_{in}^{Vib}) em eV.	37
3.2	Orbitais: HOMO (E_H), HOMO-1(E_{H-1}), LUMO(E_L), LUMO+1(E_{L+1}) e Gap.	37
3.3	Acoplamento Eletrônico (H_{AD}) em meV, Taxas de Transferência (K_{et}) em s^{-1} e Distância Entre os Núcleos em Å	39
3.4	Resultados para mobilidade eletrônica (modelo semiclássico de Marcus μ_e^{SCM} , modelo de Marcus-Levitch-Jortner μ_e^{MLJ} e experimental) (μ_e) em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	40
B.1	Acoplamento Eletrônico (H_{AD}) em meV, Taxas de Transferência (K_{et}) em s^{-1} , Mobilidade Eletrônica (μ_e) em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ e Distância Entre os Núcleos em Å para os dímeros em SS-R tds as direções calculadas.	69
B.2	Acoplamento Eletrônico (H_{AD}) em meV, Taxas de Transferência (K_{et}) em s^{-1} , Mobilidade Eletrônica (μ_e) em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ e Distância Entre os Núcleos em Å para os dímeros OS-R em todas as direções calculadas.	70

Lista de Figuras

1.1	(a) Réplica do primeiro transistor criado no Bell Labs em 1947 (b) Esquema gráfico do transistor de contato pontual.	14
1.2	Alguns dos semicondutores mais estudados entre os materiais orgânicos (Figura adaptada da referência [8])	15
1.3	Tela flexível produzida com materiais orgânicos desenvolvida na Universidade do Arizona em 2008.	16
1.4	Moléculas de bi-rodamina (OS) e análogos de enxofre (SS) isoladas dos cristais: (a) OS-Metil (b) OS-Etil (c) OS-Propil (d) OS-Butil (e) SS-Metil (f) SS-Propil	18
2.1	Diagrama das curvas de potencial das reações de transferência eletrônica.	27
2.2	Moléculas semicondutoras de baixa energia de reorganização: (a) Antraceno (b) Pentaceno (c) Rubreno (d) Ftalocianina Zinco (ZnPc).	30
2.3	Energia de HOMO -1 , HOMO, LUMO $+1$ e LUMO para dímeros de pentaceno respectivamente (Figura adaptada da referência [116]).	33
3.1	LUMO das moléculas estudadas:(a) OS–Metil (b) OS–(Et)Etil (c) OS–Propil (d) OS–Butil (e) SS–Metil (f) SS–Propil	38
3.2	Representação gráfica das possíveis direções de <i>hopping</i> nos cristais estudados. Pra que fique mais claro, algumas células estão representadas em mais de uma direção: (a-b) SS–Propil, (c-d) SS–Metil, (2) OS–Metil, (f) OS–Propil, (g) OS–Etil, and (h) OS–Propil. Figura adaptada da referência [59].	40
3.3	Mobilidades calculadas com as taxas de SCM e MLJ pela mobilidade medida experimentalmente [59].	41

3.4	Mobilidade eletrônica por energia de reorganização externa(λ_{ex}): (a) OS-Me, (b) OS-Et, (c) OS-Pr, (d) OS-Bu, (e) SS-Me e (f) SS-Pr.	43
B.1	HOMO das moléculas estudadas:(a) OS–Metil (b) OS–(Et)Etil (c) OS–Propil (d) OS–Butil (e) SS–Metil (f) SS–Propil.	71
B.2	HOMO–1 das moléculas estudadas:(a) OS–Metil (b) OS–(Et)Etil (c) OS–Propil (d) OS–Butil (e) SS–Metil (f) SS–Propil.	72
B.3	LUMO+1 das moléculas estudadas:(a) OS–Metil (b) OS–(Et)Etil (c) OS–Propil (d) OS–Butil (e) SS–Metil (f) SS–Propil.	73
B.4	Molécula OS–Metil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e <i>displacement</i> dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].	74
B.5	Molécula OS–Etil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e <i>displacement</i> dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].	75
B.6	Molécula OS–Propil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e <i>displacement</i> dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].	76
B.7	Molécula OS–Butil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e <i>displacement</i> dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].	77
B.8	Molécula SS–Metil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e <i>displacement</i> dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].	78
B.9	Molécula SS–Propil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e <i>displacement</i> dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].	79

Sumário

1	Introdução	13
2	Fundamentos de Estrutura Eletrônica	20
2.1	Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	21
2.1.1	Aproximações para o Termo de Troca e Correlação	22
2.1.2	Conjunto de Bases	24
2.2	Propriedades Eletrônicas	25
2.2.1	Equação de Marcus e Marcus-Levich-Jortner	26
2.2.2	Huang-Rhys e a Energia de Reorganização	27
2.2.3	Acoplamento Eletrônico	31
2.2.4	Mobilidade Eletrônica	33
2.3	Metodologia Computacional	34
3	Resultados	36
3.1	Energia de Reorganização	36
3.2	Acoplamento Eletrônico	37
3.3	Mobilidade Eletrônica	39
	Considerações Finais	44
	Referências	46
A	Software para Calcular a Mobilidade Eletrônica	61
B	Resultados Complementares	69
C	Artigo Publicado	80

Acrônimos e Abreviaturas

B3LYP Funcional híbrido com 3 parâmetros de Becke e Lee-Yang-Parr.

CAM-B3LYP *Coulomb Attenuation Method* com o Funcional Híbrido B3LYP.

CATNIP *Charge Transfer Integral Package*.

DFT *Density Functional Theory*.

FCD *Fragment Charge Difference*.

FET *Field Effect Transistor*.

GGA *Generalized Gradient Approximation*.

HF Hartree-Fock.

HOMO *Highest Occupied Molecular Orbital*.

HOMO-1 Segundo HOMO.

HR Huang-Rhys.

LDA *Local Density Approximation*.

LED *Light Emitting Diode*.

LSDA *Local Spin Density Approximation*.

LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

LUMO+1 Segundo LUMO.

MLJ Marcus-Levich-Jortner.

NDI2OD-T2 [N,N9-bis(2-octyldodecyl)-naphthalene-1,4,5,8-bis(dicarboximide)-2,6-diyl]-alt-5,59-(2,29-bisthiophene).

OFET *Organic Field Effect Transistor.*

OLED *Organic Light Emitind Diode.*

OPV *Organic Photovoltaic.*

SCM *Semi-Classical Marcus.*

TDDFT *Time-Dependent Density Functional Theory.*

TE transferência eletrônica.

TiOPc titanyl ftalocianina.

ZnPc zinco-ftalocianina.

Capítulo 1

Introdução

Semicondutores são essenciais na eletrônica moderna e impulsionaram avanços nas comunicações [1, 2], computação, saúde, sistemas militares, transporte, energia limpa e inúmeras outras aplicações e estão dando origem a novas tecnologias que prometem transformar a sociedade para melhor, realidade virtual, internet das coisas, sensores com eficiência energética, dispositivos automatizados, robótica e inteligência artificial e muito potencial ainda está por ser descoberto.

Podemos dizer que a história dos semicondutores começa em 1874, quando Ferdinand Braun descobre que certos minerais como a galena ou o sulfeto de chumbo tinham a propriedade de condução unidirecional, ou seja, permitiam a passagem de impulsos elétricos de corrente alternada em apenas uma direção, inibindo o seu retorno. Estabelecendo as propriedades de retificação do contato de um fio metálico sobre a superfície do mineral galena, criando assim a primeira junção metálica semicondutora [3].

Décadas depois, John Bardeen e Walter Brattain, dos Laboratórios Bell nos Estados Unidos, desenvolveram o transistor de contato pontual em 1947 (Figura 1.1) [4, 5], porém, foi a criação do transistor de junção que gerou a eletrônica moderna em 1948 com William Shockley [5, 6], o que fez dos semicondutores assumirem o papel de destaque na eletrônica que até então era baseada nos metais, substituindo os eletrônicos de válvulas pelos materiais de estado sólido. Por tais contribuições à pesquisa de semicondutores e ao desenvolvimento do transistor em 1956, o Prêmio Nobel de Física

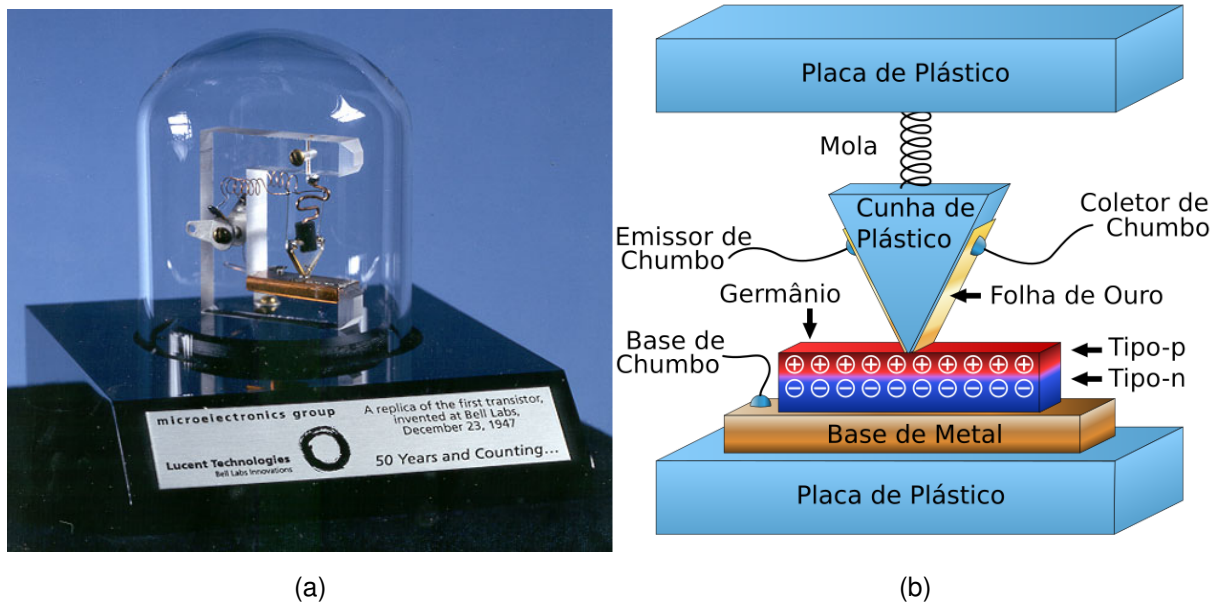


Figura 1.1: (a) Réplica do primeiro transistor criado no Bell Labs em 1947 (b) Esquema gráfico do transistor de contato pontual.

foi concedido em conjunto a Shockley, Bardeen e Brattain.

A partir deste ponto, a área dos semicondutores cresceu rapidamente, nos levando aos microchips e microprocessadores que integram os computadores e eletrônicos em geral nos dias de hoje. Atualmente, os semicondutores a base de silício estão em praticamente todos os componentes eletrônicos modernos, com a evolução tecnológica, a miniaturização dos transistores chegou a um ponto onde os processadores atualmente comportam quase 40 bilhões de transistores como o *AMD EPYC 7003* [7].

Atualmente uma nova classe de semicondutores vem ganhando destaque, conhecidos como semicondutores orgânicos por serem constituídos de cadeias conjugadas de carbono. Alguns dos materiais mais estudados neste ramo, como o pentaceno, rubreno, ftalocianinas entre outros (Figura 1.2), já foram bastante investigados, porém ainda há bastante espaço para pesquisas destes materiais.

A relevância científica dos materiais orgânicos condutores foi reconhecida com o Nobel de Química em 2000, concedido devido a trabalhos com o desenvolvimento de polímeros condutores. Como discutido por Kippelen et al [9], os materiais orgânicos têm grande vantagem na diversidade de aplicações em relação ao silício cristalino pelo seu processamento a baixa temperatura, com isso, ao contrário dos painéis tradicionais, eles podem ser depositados sobre uma grande diversidade de superfícies,

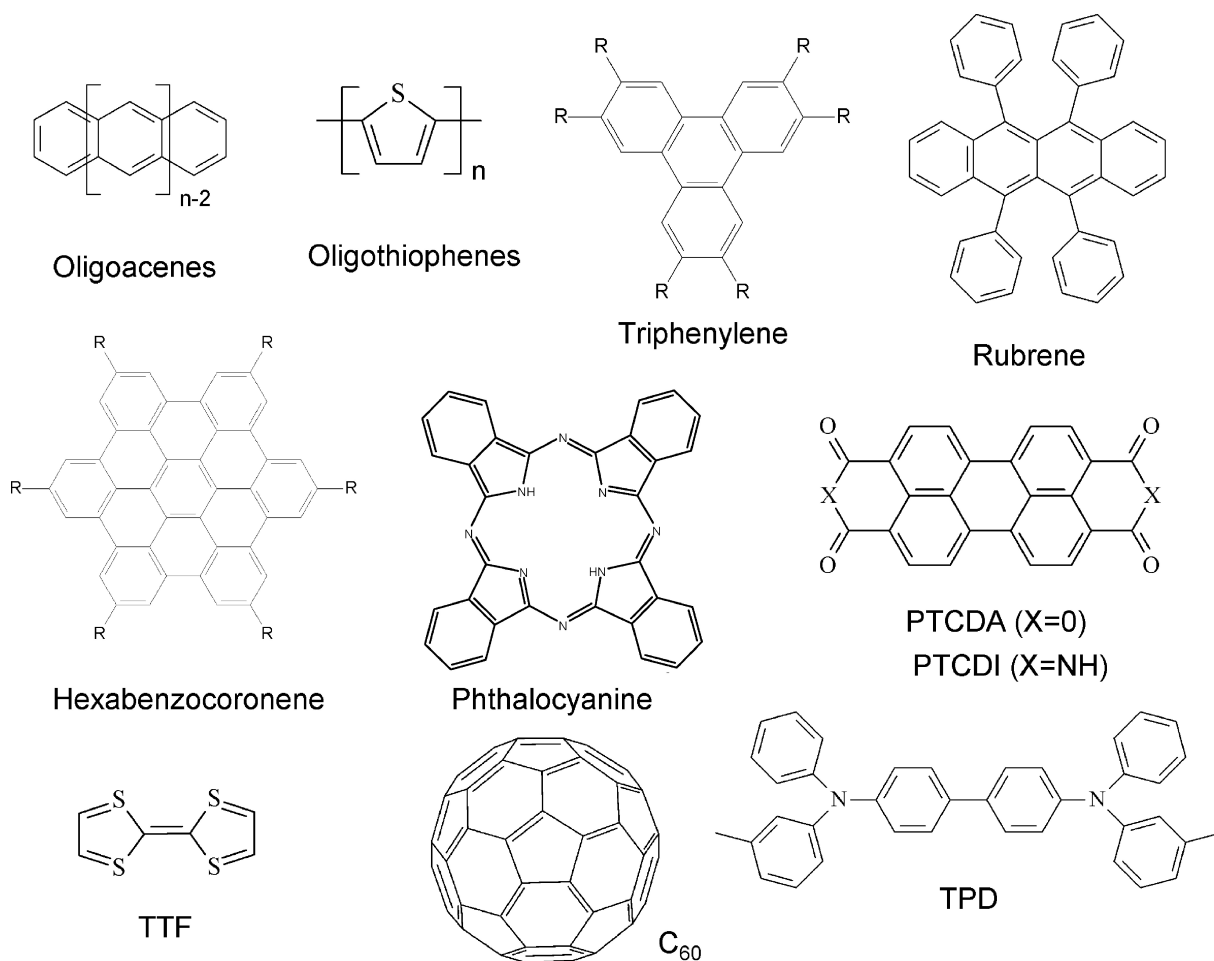


Figura 1.2: Alguns dos semicondutores mais estudados entre os materiais orgânicos (Figura adaptada da referência [8])

inclusive em substratos flexíveis, o que potencializa a integração desta tecnologia ao ambiente urbano.

Apesar de grande interesse atual, os semicondutores orgânicos já são estudados há bastante tempo [10–12], desde a descoberta da eletroluminescência em materiais orgânicos [13], em meados do século passado, propriedades destes materiais tem sido intensivamente estudadas, com o objetivo de entender melhor o funcionamento e possíveis aplicações para os materiais orgânicos. Com os esforços aplicados, percebeu-se que os processos de eletroluminescência nos materiais orgânicos não são exatamente iguais aos que acontecem nos semicondutores inorgânicos e que, para serem desenvolvidas aplicações eficientes, vários mecanismos físicos e químicos precisam ser conhecidos.

Apenas décadas depois da descoberta da eletroluminescência, no final da década

de 80, Ching W. Tang e Steven Van Slyke desenvolvem o primeiro diodo emissor de luz orgânico (OLED do inglês *Organic Light Emitting Diode*) [14] culminando, décadas depois, no desenvolvimento do primeiro *display* flexível colorido de OLED [15], como o desenvolvido na Universidade do Arizona em 2008 (Figura 1.3), e no atual sucesso comercial dos diodos orgânicos, sendo encontrados nos *displays* dos dispositivos mais modernos.

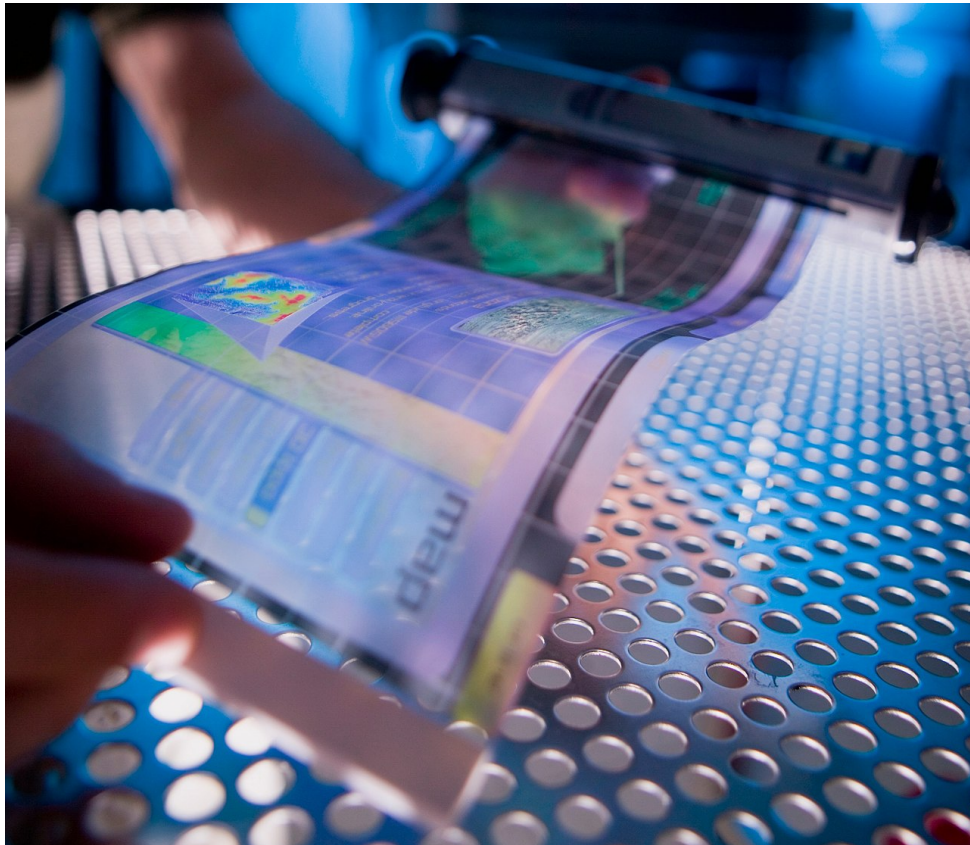


Figura 1.3: Tela flexível produzida com materiais orgânicos desenvolvida na Universidade do Arizona em 2008.

Porém, outros dispositivos como os transistores de efeito campo orgânicos (OFET do inglês *Organic Field Effect Transistor*), ainda estão em estágio bem menos avançado e há ainda muito espaço para novas pesquisas. Os OFETs são considerados candidatos promissores no campo de dispositivos eletrônicos de “plástico” devido às suas propriedades notáveis como flexibilidade, leveza, processamento em larga escala e de baixo custo [16–18]. Muito progresso já foi alcançado na performance dos semicondutores orgânicos [19–23], porém, ainda são muito menos eficientes que seus pares baseados em silício.

A utilização de moléculas π -conjugadas ganhou grande atenção devido à sua potencial aplicação em FETs, LEDs, células solares e dispositivos sensores [17, 18, 24–30]. Semicondutores orgânicos são um candidato viável de baixo custo para vários componentes em dispositivos eletrônicos e fotônicos e oferecem alta flexibilidade e grande uniformidade de área [27, 28, 31–33].

O transporte de carga em semicondutores orgânicos é um processo fundamental na operação da maioria de suas aplicações, incluindo OLEDs [34, 35], OFETs, [36–39] e fotovoltaicos orgânicos (OPVs do inglês *Organic Photovoltaic*) [40–42]. Existem várias obras na literatura que confrontam medições experimentais com modelos teóricos, a fim de estimar a mobilidade de carga e modelar os fenômenos de transporte de carga [8, 43–49]. Apesar do progresso alcançado neste campo na última década, ainda há desafios cruciais para superar [50, 51]. Em OFETs, por exemplo, há uma necessidade de semicondutores orgânicos de canal-n (condutores de elétrons) com desempenho comparável a materiais de canal-p (condutores de buracos), a fim de promover sua melhoria [52].

Recentemente, grandes esforços vêm sendo feitos para aprimorar a performance de OFETs a base de polímeros, ao incorporar em dispositivos diferentes polímeros conjugados de canal-*n* e canal-*p* [16, 53–57]. Contudo, a comercialização destes dispositivos ainda é bastante restrita devido à sua baixa mobilidade. Pela importância que representa para os OFETs, a mobilidade tem sido bastante explorada por várias abordagens como engenharia de cristais, *tuning* orbital molecular e design molecular [16, 31, 55, 58].

Um grande desafio experimental da área também está em obter materiais mais estáveis em exposição ao oxigênio, que degradem menos com a presença de oxigênio. *Iijima et al* [59] reportaram a fabricação de cristais orgânicos com características de transistores que, quando aplicados a filmes finos, mediu-se mobilidade de carga recorde de $0,24 \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ e com razoável estabilidade na presença de oxigênio.

Este estudo analisa os materiais fabricados por *Iijima* com a finalidade de estimar a mobilidade eletrônica e tentar explicar estes efeitos através de métodos teóricos. Na Figura 1.4 temos as moléculas utilizadas para o estudo.

Para estimar a mobilidade eletrônica com métodos teóricos, a fim de comparar com os resultados experimentais, precisamos calcular várias outras propriedades re-

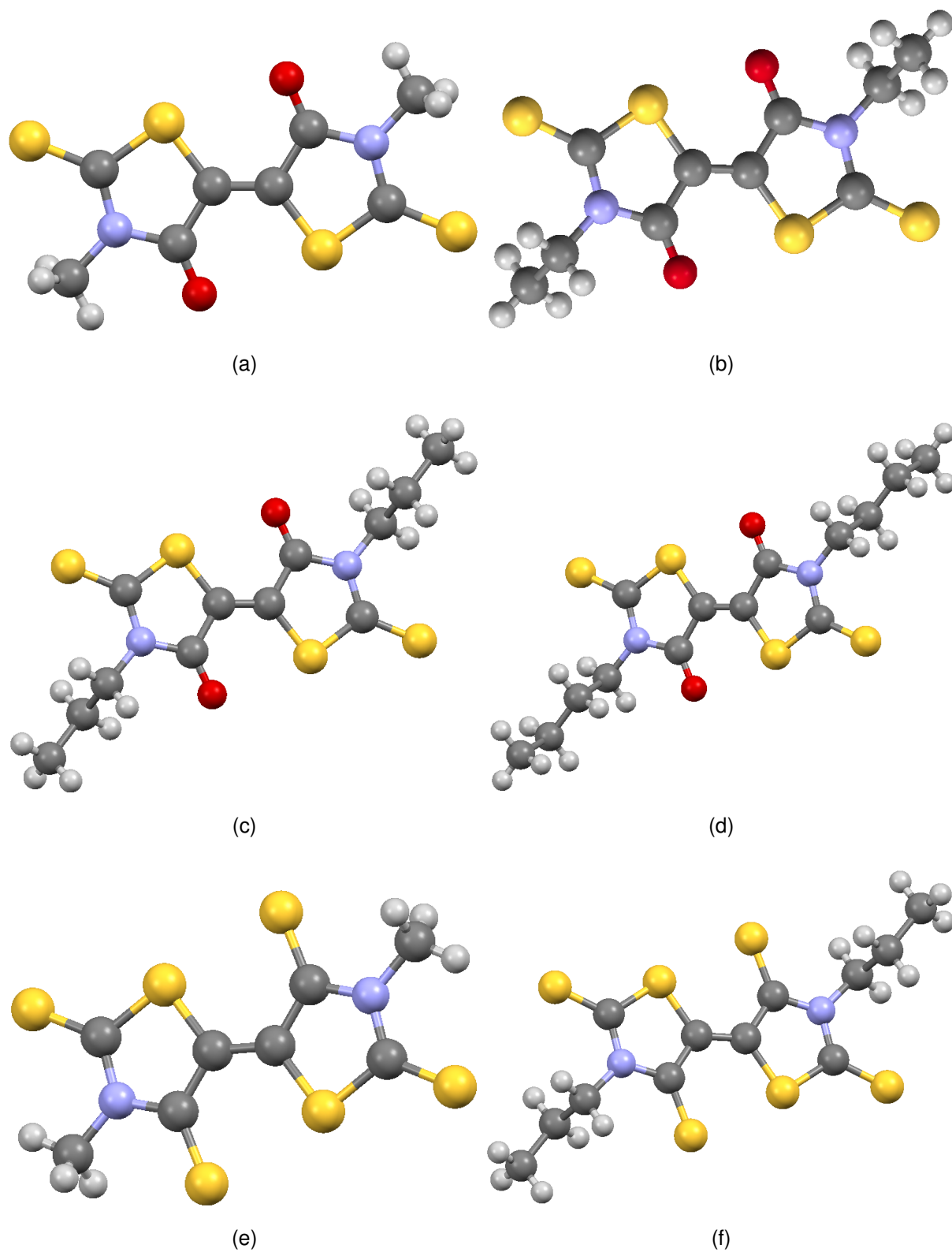


Figura 1.4: Moléculas de bi-rodamina (OS) e análogos de enxofre (SS) isoladas dos cristais: (a) OS-Metil (b) OS-Etil (c) OS-Propil (d) OS-Butil (e) SS-Metil (f) SS-Propil

lacionadas à estrutura eletrônica dos materiais orgânicos. O acoplamento eletrônico, propriedade essencial para o cálculo da mobilidade eletrônica, assim como outras propriedades referentes à estrutura eletrônica dos materiais.

Utilizando softwares para cálculos de química quântica, associados a métodos para cálculo do acoplamento eletrônico, podemos encontrar propriedades específicas dos materiais para então encontrar as soluções das equações semi-clássica de Marcus (SCM) e de Marcus-Levich-Jortner (MLJ) para a taxa de transferência eletrônica, necessárias para a estimativa da mobilidade eletrônica, que é o objetivo principal deste trabalho.

Para analisar os dados gerados por *software* de terceiros, foi escrito um programa em *python* que faz o tratamento dos dados e utiliza em nos códigos criados para estimar as mobilidades eletrônicas com os dois modelos de *hopping* já mencionados.

Este trabalho está estruturado de tal forma que, após a introdução, temos uma revisão teoria relacionada à pesquisa, conduzida durante o período do doutorado, no Capítulo 2, a apresentação e discussão dos resultados obtidos, no Capítulo 3, seguidos das nossas conclusões e as referências que dão base para este trabalho. Após as referências temos alguns apêndices, com o código em *python* no Apêndice A, alguns resultados e figuras complementares no Apêndice B, e o artigo publicado referente a tese no Apêndice C.

Capítulo 2

Fundamentos de Estrutura Eletrônica

O campo teórico da física atômica e molecular tem como um de seus objetivos desenvolver modelos e teorias para o estudo da estrutura eletrônica de materiais moleculares que consigam descrever resultados empíricos. Para tal, a teoria quântica é indispensável e a solução da equação de Schrödinger é fundamental. Para sistemas não relativísticos e independente do tempo a equação assume a seguinte forma:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano e Ψ é a autofunção contendo as coordenadas espaciais e eletrônicas.

O Hamiltoniano que descreve este tipo de problema tem a seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_A \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{B \neq A} \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_B - \vec{r}_A|}, \quad (2.2)$$

onde temos que no primeiro termo do Hamiltoniano a energia cinética dos núcleos e M_A é a massa do núcleo A , no segundo termo a energia cinética dos elétrons, no terceiro termo a interação de Coulomb elétron-núcleo e Z_A é o número atômico do núcleo A , no quarto termo a interação de Coulomb elétron-elétron e no quinto termo a interação de Coulomb núcleo-núcleo.

Porém, resolver a equação de Schrödinger com este Hamiltoniano não tem solução analítica e, a solução numérica para muitos átomos(e muitos elétrons) não é trivial e teria um custo computacional impossível, por este motivo, várias aproximações são necessárias e uma aproximação muito conhecida e utilizada é a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *Density Functional Theory* – DFT).

2.1 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A DFT foi formulada, por Hohenberg, Kohn e Sham [60, 61], com a intenção de reduzir o problema de muitos corpos a um problema de um corpo submetido a um potencial efetivo, onde, o ponto essencial está em que o cálculo da função de onda de muitos corpos é contornado e o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental é suficiente para calcular todas as propriedades físicas de interesse.

A DFT é baseada em dois teoremas fundamentais:

- **Teorema 1:** O potencial externo $v(\mathbf{r})$ é univocamente determinado pela densidade eletrônica ($\rho(\mathbf{r})$), a menos de uma constante trivial e positiva.
- **Teorema 2:** Seja $\rho(\mathbf{r})$ uma densidade eletrônica não negativa normalizada a N .

Então $E_0 < E_v[\rho]$ para:

$$E_v(\rho(\mathbf{r})) = F(\rho(\mathbf{r})) + \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.3)$$

onde,

$$F(\rho(\mathbf{r})) = \langle \psi(\rho(\mathbf{r})) | | \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{U}} | \psi(\rho(\mathbf{r})) \rangle, \quad (2.4)$$

em que $F(\rho(\mathbf{r}))$ é um funcional universal representado pela energia cinética $\hat{\mathbf{T}}$ e pela energia potencial $\hat{\mathbf{U}}$.

Neste contexto podemos considerar que o problema de n elétrons interagentes pode ser transformado em n problemas de um elétron.

$$[-\nabla^2 + V_{ks}(\rho(\mathbf{r}))]\psi_j(\mathbf{r}) = E_j\psi_j(\mathbf{r}) \quad (2.5)$$

ou

$$\hat{\mathbf{H}}_{KS}\psi_j(\mathbf{r}) = E_j\psi_j(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

Esta é uma equação tipo Schrödinger de uma partícula, onde o primeiro termo representa a energia cinética e o segundo termo é a energia potencial e ψ_j representa as autofunções para uma dada partícula. Observe que V_{ks} depende de ρ que depende de $\psi_j(\mathbf{r})$. Desta forma, para resolver esta equação precisamos de um cálculo iterativo auto consistente.

2.1.1 Aproximações para o Termo de Troca e Correlação

Na seção 2.1 apresentamos a equação de *Kohn-Sham*, onde vimos que o potencial $V_{ks}(\rho(\mathbf{r}))$ é dado pela soma da contribuição nuclear (V_N), do potencial eletrostático (V_E) e do termo de correlação e troca (v_{xc}). Este último termo não pode ser obtido de forma exata para um sistema real, sendo assim, torna-se necessário o uso de aproximações.

Aproximação da Densidade Local (LDA)

Uma aproximação bastante utilizada é a Aproximação da Densidade Local (do inglês *Local Density Approximation* – LDA), onde a energia de correlação e troca para um sistema de gás de elétrons não homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$ no ponto r , é dada como igual a essa mesma energia de um gás de elétrons homogêneo com densidade equivalente. Supõe-se ainda que $\rho(\mathbf{r})$ varia suavemente nas proximidades do ponto r , fazendo com que o funcional para a energia de correlação e troca ($E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$) seja:

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (2.7)$$

onde, $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ é a energia de correlação e troca por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$.

Tendo isso, temos que o potencial será dado por:

$$v_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \equiv \frac{d}{d\rho(\mathbf{r})} [\rho(\mathbf{r}) \epsilon(\rho(\mathbf{r}))]. \quad (2.8)$$

Esta é uma aproximação eficiente para tratar sistemas em que a densidade eletrônica varia lentamente.

Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA)

Uma generalização da LDA, conhecida como *Local Spin Density Approximation* (LSDA), foi formulada para incluir o spin eletrônico e o seu termo de troca e correlação é dado da seguinte forma:

$$E_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow] = \int \epsilon_{xc}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) d^3\mathbf{r}. \quad (2.9)$$

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA do inglês *Generalized Gradient Approximation*) também é uma aproximação local, que leva em conta o gradiente da

densidade na mesma coordenada com o seguinte potencial:

$$E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Ao contrário da LDA, onde existe um único $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ correto, na aproximação GGA existem diferentes parametrizações para $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r}))$ que originam funcionais diferentes.

Além das aproximações locais, existe uma classe de funcionais híbridos para a energia de troca e correlação que combinam uma parte exata da teoria Hartree-Fock (HF) para o termo de troca e funcionais DFT puros [62].

B3LYP

o Funcional híbrido com 3 parâmetros de Becke e Lee-Yang-Parr (B3LYP) [63–66] é um funcional híbrido que é chamado assim pois é composto de uma combinação linear de funcionais DFT puros e o termo de troca do método HF. Para sistemas de camada fechada o termo de troca é escrito como:

$$E_x = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \left\langle \phi_i^{KS}(1) \phi_j^{KS}(2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \phi_j^{KS}(1) \phi_i^{KS}(2) \right\rangle. \quad (2.11)$$

O B3LYP é derivado de funcionais de correlação corrigidos pelo gradiente, três parâmetros dos funcionais de *Becke* [63–65] e o funcional de correlação de *Lee, Yang e Parr* (LYP) [66] e é definido da seguinte forma:

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x) E_x^{LSDA} + a_0 E_x^{HF} + a_x E_x^{B88} + (1 - a_c) E_C^{VWN} + a_c E_C^{LYP} \quad (2.12)$$

onde, a_0 , a_x , a_c são constantes e E_x^{LSDA} é o termo de troca da LSDA E_x^{HF} é o termo de troca da teoria de HF, E_x^{B88} é o funcional de troca de *Becke B88*, E_C^{LYP} é o funcional de correlação de LYP e E_C^{VWN} vem da LSDA desenvolvido por Vosko-Wilk-Nusair [67] para o funcional de correlação.

Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP)

Funcional híbrido de troca e correlação que combina as qualidades híbridas do B3LYP e correções de longo alcance propostas por Tawada et al.[68].

Apesar de muito eficiente, em alguns casos o B3LYP possui algumas falhas ao tratar certos problemas, como os de polarizabilidade de cadeias muito longas, excitações

com a teoria do funcional de densidade dependente do tempo (TDDFT do inglês *Time-Dependent Density Functional Theory*) para estados de Rydberg e excitações de transporte de carga. Esta falha acontece pois, a longo alcance, o potencial de troca se comporta como $-0,2r^{-1}$ e não como o valor exato r^{-1} .

Esta deficiência foi vencida por Tawada et al.[68] com o método da soma de Ewald:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} + \frac{\text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2.13)$$

onde o primeiro termo é para interações de curto alcance e o segundo para as de longo alcance.

Generalizando a equação (2.13) com dois parâmetros extras, α e β da seguinte forma:

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1 - [\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})]}{r_{12}} + \frac{\alpha + \beta \cdot \text{erf}(\mu r_{12})}{r_{12}} \quad (2.14)$$

onde as relações $0 \leq \alpha + \beta \leq 1$, $0 \leq \alpha \leq 1$ e $0 \leq \beta \leq 1$ devem ser satisfeitas.

O parâmetro α nos permite incorporar a contribuição de troca HF em todo o domínio por um fator α e o parâmetro β incorpora a parte do DFT por um fator $1 - (\alpha + \beta)$.

Os pesquisadores conseguiram demonstrar que este método estima as energias de atomização com qualidade similar às do B3LYP além de conseguir fazer uma boa estimativa para as excitações de transferência de carga, propriedade na qual o método anterior era pouco eficiente.

2.1.2 Conjunto de Bases

Um conjunto de bases em química teórica e computacional é um conjunto de funções (chamadas funções de base) que é usado para representar a função de onda eletrônica no método HF ou para transformar as equações diferenciais parciais da DFT em equações algébricas adequadas para implementação eficiente em um computador.

O uso de conjuntos de base é equivalente ao uso de uma solução aproximada da identidade: os orbitais ψ_i são expandidos dentro do conjunto de bases como uma combinação linear das funções de base. O conjunto de bases pode ser composto de orbitais atômicos, ondas planas ou abordagens de espaço real. Vários tipos de orbitais

atômicos podem ser usados: orbitais do tipo gaussiano[69–71], orbitais do tipo *Slater* [72, 73] ou orbitais atômicos numéricos [74–77].

O conjunto funções de base utilizado neste trabalho são conhecidas como bases de valência dividida, já que durante a maioria das ligações moleculares, são os elétrons de valência que mais participam das ligações, é comum representar orbitais de valência por mais de uma função de base onde, cada uma pode ser composta de uma combinação linear fixa de funções gaussianas primitivas. Conjuntos de base nos quais existem múltiplas funções correspondentes a cada orbital atômico de valência, são chamados de valência dupla, tripla, quádrupla- ζ e assim por diante e, conjuntos de base ζ , são comumente utilizados para representar o expoente de uma função de base STO [78].

Um caso particular são as bases de Pople [79], a notação utilizada para representar estes conjuntos de bases tem a forma de X - YZG , onde X é o número de gaussianas primitivas que compreendem cada função de base orbital atômica central. O Y e Z indicam que os orbitais de valência são compostos por duas funções de base cada, a primeira composta por uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas X , a outra composta por uma combinação linear de funções Gaussianas primitivas Z .

Neste caso, a presença de dois números após o hífen implica que esse é um conjunto de base duplo- ζ com valência dividida. Conjuntos de base triplo- ζ e quádruplo- ζ de valência dividida também são denotados como X - $YZWG$ e X - $YZWVG$.

2.2 Propriedades Eletrônicas

Para a caracterização de materiais semicondutores, algumas propriedades são de grande interesse tanto teórica quanto experimentalmente, uma dessas propriedades é a mobilidade eletrônica, que mede a capacidade de um elétron em se mover num dado material, o que pode ser utilizado para definir o quão bom um dado material pode ser para certas aplicações. Nesta seção temos os métodos utilizados para o estudo das várias propriedades necessárias para a estimativa da mobilidade eletrônica, assim como alguns fundamentos de física de materiais.

2.2.1 Equação de Marcus e Marcus-Levich-Jortner

Uma das consequências de uma transferência eletrônica é o rearranjo das cargas nos sistemas de doador-aceitador, modelos para calcular a energia necessária e as consequências destas reações são de suma importância na caracterização teórica dos materiais. Um modelo muito utilizado, proposto em 1956 por Rudolph A. Marcus [80, 81], recebeu o prêmio nobel de química em 1992.

Suponha que se deseje calcular a taxa em que um doador (D) fotoexcitado transfere um elétron para um aceitador (A) no estado fundamental, como descrito por:



Supondo que a mudança da geometria do doador e do aceitador seja pequena no processo, e que ambos estejam inicialmente em seus níveis fundamentais, considerando que as condições energéticas favoráveis à transferência venham do movimento térmico do solvente, este sistema pode ser descrito por um hamiltoniano que trata de graus de liberdade eletrônicos e nucleares:

$$\hat{H} = |a\rangle \hat{H}_a \langle a| + |b\rangle (\hbar\omega_{ba} + \hat{H}_b) \langle b| + |a\rangle V \langle b| + |b\rangle V^* \langle a|, \quad (2.16)$$

os estados eletrônicos $D^* + A$ e $D^+ + A^-$ estão representados pelos estados a e b acoplados por um fator de acoplamento eletrônico H .

Fazendo uma simplificação onde os potenciais dos estados $D^* + A$ e $D^+ + A^-$ tem formato parabólico onde um é uma translação do outro mais a adição de uma constante como na Figura 2.1

Quando esta reação ocorre de forma adiabática uma expressão muito utilizada, para determinar a taxa em que acontece a reação de transferência eletrônica (K_{et}) descrita na equação 2.15, é a equação de Marcus:

$$K_{et}^{Marcus} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{AB}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right) \quad (2.17)$$

onde, ΔG^0 é a diferença de energia livre de Gibbs entre doador e aceitador, λ é a energia de reorganização composta pela soma das energias de reorganização interna (λ_{in}) e externa (λ_{ex}) e H_{AD} é o acoplamento eletrônico entre doador e aceitador. Porém a equação de Marcus é conhecida por subestimar essa taxa em algumas ordens de grandeza[81].

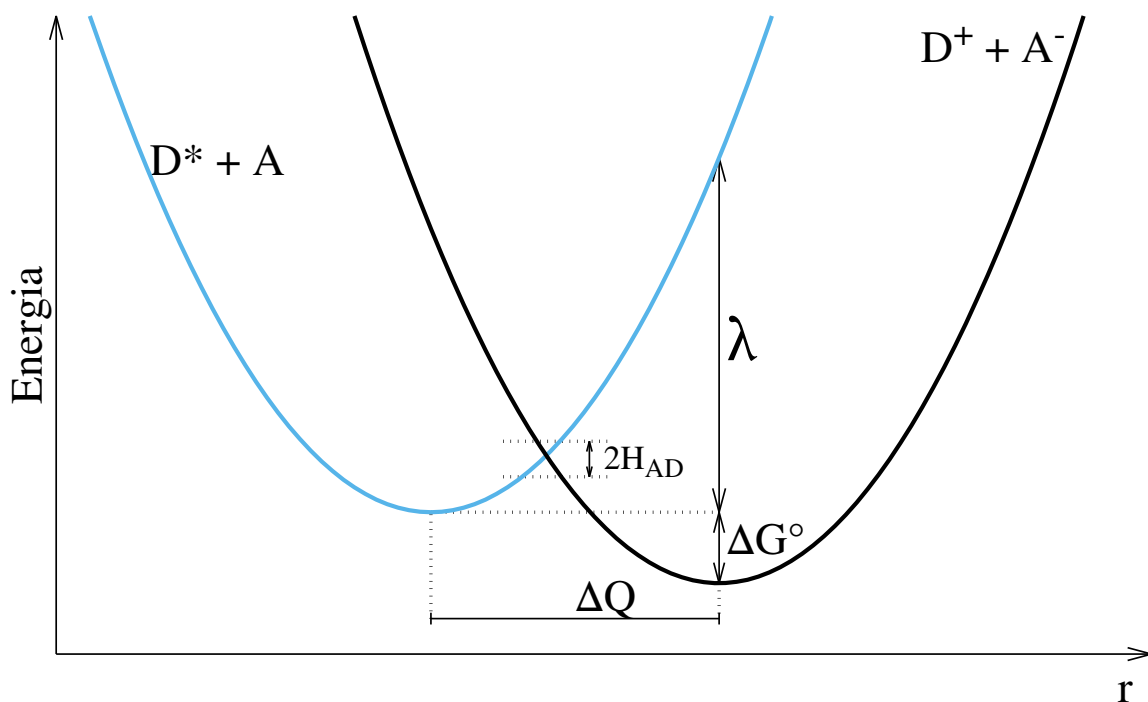


Figura 2.1: Diagrama das curvas de potencial das reações de transferência eletrônica.

Outra abordagem aplicada é uma generalização da equação SCM, que adiciona as contribuições da natureza quântica dos modos de vibração mais ativos na reorganização molecular, conhecida como equação de Marcus-Levich-Jortner (MLJ) [81–83]:

$$K_{et}^{MLJ} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda_{ex} k_B T}} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^{\nu}}{\nu!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_{ex} + \nu \hbar \omega_{eff})^2}{4 \lambda_{ex} k_B T}\right) \quad (2.18)$$

onde, ν é o número quântico do i -ésimo modo normal, S é o parâmetro de Huang-Rhys e ω_{eff} é a frequência efetiva.

2.2.2 Huang-Rhys e a Energia de Reorganização

Quando uma molécula faz uma transição de estado, a posição de equilíbrio do núcleo muda e essa mudança gera vibrações. Para determinar os modos normais ativos temos que projetar o deslocamento do núcleo nos modos normais:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{L} \mathbf{m}^{1/2} (\mathbf{B}_0 \mathbf{x}_0 - \mathbf{x}'_0), \quad (2.19)$$

\mathbf{Q} é o vetor de deslocamento, \mathbf{L} é a matriz dos modos normais, \mathbf{m} é uma matriz diagonal com a massa de cada átomo, \mathbf{B}_0 é a matriz para a mudança de eixos e \mathbf{x}_0 é a posição de equilíbrio do núcleo. Com o vetor de deslocamento obtido fica trivial

calcular o acoplamento elétron fônon:

$$\Lambda = \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^{1/2} \mathbf{Q} \quad (2.20)$$

onde, $\Gamma = \omega/\hbar$ é um vetor contendo as frequências reduzidas.

Na transferência eletrônica, a energia necessária para deslocar o sistema do doador para o aceitador é chamada de energia de reorganização interna (λ_{in}). Esta energia está relacionada aos modos de vibração intramoleculares e pode ser escrita como função de Λ :

$$\lambda_{in} = \hbar\omega_{eff}\Lambda^2 \quad (2.21)$$

onde, ω_{eff} é a soma das frequências de vibração dos estados normais.

A energia de reorganização está relacionada com o transporte de elétrons ou buracos, a diferença entre eles se dá no cálculo, onde, para elétrons o sistema é deslocado entre um estado neutro e um estado de ânion e, para buracos, entre os estados neutro e de cátion. Duas maneiras bastante utilizadas para estimar a energia de reorganização são, a partir das vibrações internas dos modos normais como descrito na equação 2.21 e o método dos quatro pontos de Nelsen [84], onde, a λ_{in}^{4p} é dada como a soma das energias (λ_D^{cn}) do doador (D) passando de um estado carregado (c) para um estado neutro (n) e λ_A^{nc} do aceitador (A) passando do estado neutro (n) para um estado carregado (c):

$$\lambda_{in}^{4p} = \lambda_D^{cn} + \lambda_A^{nc}. \quad (2.22)$$

Tais energias, podem ser encontradas através das energias obtidas na otimização de geometrias de moléculas nos estados neutro e carregado[85]:

$$\begin{aligned} \lambda_D^{cn} &= E_D^{nC} - E_D^{nN} \\ \lambda_A^{nc} &= E_A^{cN} - E_A^{cC} \end{aligned} \quad (2.23)$$

onde, E_D^{nC} é a energia do doador com a estrutura da molécula carregada (C) porém, com a configuração eletrônica neutra (n) onde os outros termos são análogos a este.

De acordo com a teoria de Marcos, materiais com baixa energia de reorganização devem ter alta mobilidade dos portadores de carga, por este motivo, na literatura existem vários estudos com o objetivo de encontrar materiais com esta característica [38, 39, 42, 53, 86–88]. Materiais com baixa energia de reorganização ($\lambda < 100$ meV) são mais comuns nos de tipo-p (transporte de buracos) que de tipo-n (transporte

de elétrons), como oligocenos de cadeia longa [89–93], ftalocianinas (Figura 2.2) [94–98], radicais fenalenos [99] e C60 [100, 101] e complexos azadipirrometeno-zinco [102]. Na Tabela 2.1 temos alguns valores para estes materiais.

Tabela 2.1: Exemplos da literatura de energias de reorganização para buracos (λ^+) e para elétrons (λ^-) em eV.

Molécula	λ^+	λ^-
Naftaleno [89]	0,183	—
Antraceno [89]	0,138	—
Tetraceno [89]	0,113	—
Hexaceno [89]	0,079	—
Rubreno [103]	0,159	—
ZnPc [97]	0,037	—
Pentaceno [89, 92]	0,094	0,133
TiOPc [94]	0,038	0,180
Fulereno C60 [101]	—	0,060
Octacianopentaceno [104, 105]	—	0,095
NDI2OD-T2 [106]	—	0,270

A energia de reorganização na equação de Marcus (equação 2.17) é a soma das contribuições da energia do rearranjo estrutural das moléculas, a energia de reorganização interna (λ_{in}), e da energia dada pela polarização do meio depois do salto do portador de carga, que é conhecida como energia de reorganização externa (λ_{ex}) e pode ser obtida pela expressão:

$$\lambda_{ex} = (\Delta_e)^2 \left[\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right] \left[\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right]. \quad (2.24)$$

Esta equação foi obtida por Marcus usando um modelo em que reagentes e produtos são tratados como esferas e o solvente como um dielétrico contínuo. Aqui a_1 e a_2 são, respectivamente, o raio do doador e aceitador no modelo de esferas de Marcus, R é a distância entre os centros das esferas do doador e aceitador, ϵ_∞ é a constante dielétrica ótica, ϵ_0 é a constante dielétrica estática do solvente e Δ_e é a quantidade de carga transferida. A diferença no inverso das constantes dielétricas está relacionado ao fato de que os graus de liberdade nuclear não podem se reajustar instantanea-

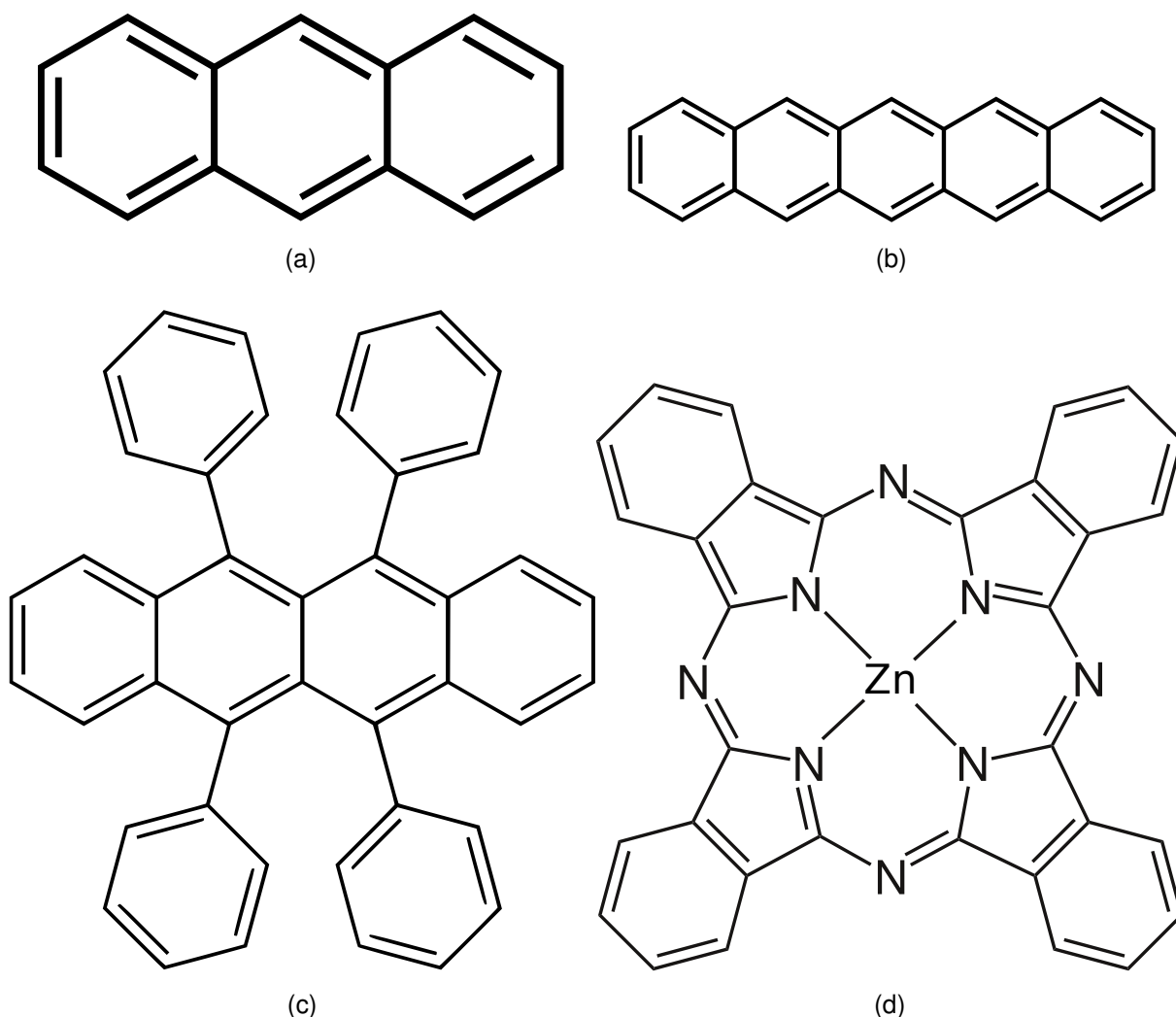


Figura 2.2: Moléculas semicondutoras de baixa energia de reorganização: (a) Antraceno (b) Pentaceno (c) Rubreno (d) Ftalocianina Zinco (ZnPc).

mente ao movimento dos elétrons e, assim, contribuir para a barreira. Neste modelo o solvente é tratado como um dielétrico contínuo e a polarização pode ser considerada como sendo constituída de duas componentes: uma componente eletrônica e uma componente vibracional de reorientação dos dipolos. Na Tabela 2.2 temos exemplos de valores calculados para a energia de reorganização externa [107] em alguns poliacenos.

Além da energia de reorganização é necessário calcularmos o acoplamento entre os níveis eletrônicos e vibracionais que são descritos pelo fator de Huang-Rhys (HR) (S) e que, em função de Λ tem a seguinte forma:

$$S = \Lambda^2 = \frac{\lambda_{in}}{\hbar\omega}, \quad (2.25)$$

com isto, podemos perceber que a energia de reorganização interna, na equação 2.18

Tabela 2.2: Exemplos da literatura de energias de reorganização externa (λ_e) em eV.

Molécula	λ_e (eV)
Naftaleno	0,008
Antraceno	0,005
Tetraceno	0,003
Pentaceno	0,002
Rubreno	0,001

está presente de forma implícita no parâmetro de HR.

2.2.3 Acoplamento Eletrônico

A investigação computacional das reações de transferência eletrônica (TE) tem obtido sucesso em explorar o papel de diferentes fatores que determinam a dinâmica de TE em semicondutores orgânicos e o acoplamento eletrônico é uma propriedade chave para a taxa de TE.

A interação elétron-fônon pode ser descrita por uma Hamiltoniana eletrônica com a aproximação de *tight-binding*[108]:

$$\mathbf{H} = \sum_i \epsilon_i a_i^\dagger a_i + \sum_{i \neq j} t_{ij} a_i^\dagger a_j. \quad (2.26)$$

As energias dos orbitais do dímero podem ser descritas definindo o estado do dímero em termos dos orbitais localizados dos monômeros e considerando apenas as interações entre os LUMOs (Ψ_i) (para a transferência de elétrons e HOMOs para o equivalente em buracos) de cada monômero resolvendo um problema de autovalores[52, 109]:

$$\mathbf{H}\mathbf{C} - E\mathbf{S}\mathbf{C} = \mathbf{0} \quad (2.27)$$

onde, \mathbf{H} é a Hamiltoniana do sistema:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} e_1 & J_{12} \\ J_{12} & e_2 \end{pmatrix}, \quad (2.28)$$

e os elementos (e_i e J_{ij}) de \mathbf{H} tem a seguinte forma:

$$e_i = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_i \rangle, \quad (2.29)$$

$$J_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi_j \rangle, \quad (2.30)$$

S é a matriz de sobreposição na base do LUMO (HOMO) dos monômeros:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{12} \\ S_{12} & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Os elementos da matriz \mathbf{H} , e_i e J_{ij} , são equivalentes a ϵ_i e t_{ij} da equação 2.26, porém, ϵ_i e t_{ij} são obtidos em uma base ortogonal, já e_i e J_{ij} foram obtidos a partir dos orbitais (Ψ_i) dos monômeros que são não ortogonais. Uma base ortonormal que mantenha as características iniciais dos orbitais pode ser derivada de Ψ_i utilizando uma transformação simétrica de *Löwdin* [110]. Aplicando esta transformação a matriz \mathbf{H} passa a ter a seguinte forma:

$$\mathbf{H}^{eff} = \begin{pmatrix} e_1^{eff} & J_{12}^{eff} \\ J_{12}^{eff} & e_2^{eff} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

onde, os elementos da matriz \mathbf{H}^{eff} são:

$$e_{1(2)}^{eff} = \frac{1}{2} \frac{(e_1 + e_2) - 2J_{12}S_{12} \pm (e_1 - e_2)\sqrt{1 - S_{12}^2}}{1 - S_{12}^2}, \quad (2.33)$$

$$J_{12}^{eff} = \frac{J_{12} - \frac{1}{2}(e_1 + e_2)S_{12}}{1 - S_{12}^2}, \quad (2.34)$$

agora, o termo J_{12}^{eff} é o acoplamento eletrônico a ser utilizado no cálculo das equações 2.17 e 2.18.

Apesar de não ser tarefa trivial, existem várias maneiras de calcular o acoplamento eletrônico pela integral de transferência [111–114], segundo Coropceanu e colaboradores podemos utilizar o teorema de Koopman [115], como uma aproximação para o termo da integral de transferência (J_{12}^{eff}) [116], representado nas equações 2.17 e 2.18 por H_{AD} , onde a média da diferença de energia dos orbitais moleculares adjacentes, HOMO e HOMO-1 para buracos e LUMO+1 e LUMO para elétrons (equações 2.35 e 2.36), este método é conhecido como diferença de carga entre fragmentos (FCD do inglês *Fragment Charge Difference*) como representado na Figura 2.3.

Energia de acoplamento para buracos:

$$H_{AD}^{buraco} = \frac{E_H - E_{H-1}}{2}. \quad (2.35)$$

Energia de acoplamento para elétrons:

$$H_{AD}^{eletron} = \frac{E_{L+1} - E_L}{2}. \quad (2.36)$$

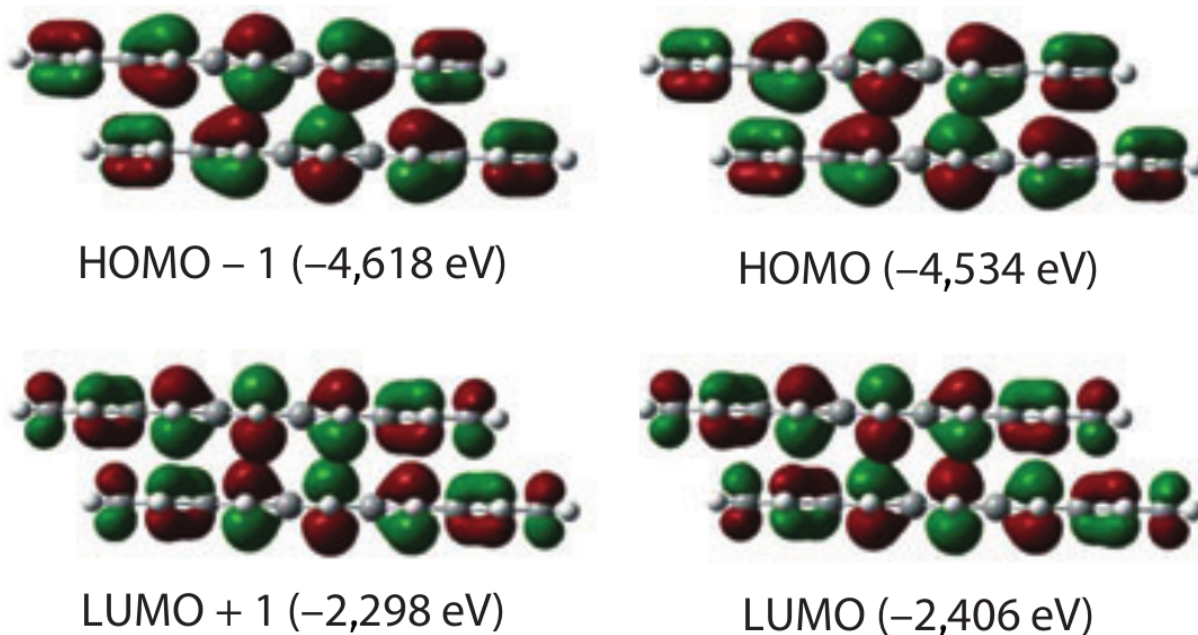


Figura 2.3: Energia de HOMO -1, HOMO, LUMO +1 e LUMO para dímeros de pentaceno respectivamente (Figura adaptada da referência [116]).

Com este método os pesquisadores estimaram o acoplamento eletrônico no pentaceno como 0.042 eV entre HOMO e HOMO-1 (buracos) e 0.054 eV entre LUMO e LUMO+1 (elétrons) [116].

Apesar de muito utilizado [111, 114, 117–123], este método é considerado pouco preciso, principalmente quando os dímeros não estão perfeitamente alinhados.

2.2.4 Mobilidade Eletrônica

Para que o transporte de carga aconteça de forma eficiente em um semicondutor orgânico, as cargas precisam de grande mobilidade, não podendo ficar presas em armadilhas ou ser espalhadas. Por este motivo, encontrar materiais de alta mobilidade dos portadores de carga é de extrema importância para que os materiais orgânicos tenham sucesso em suas aplicações.

A mobilidade elétrica (μ) é uma grandeza que mede a capacidade de uma partícula (elétrons, prótons ou íons) carregada se mover em um meio ao ser aplicado um campo elétrico (E). Quando uma partícula carregada em um gás ou líquido sofre a ação de um campo elétrico uniforme, ela será acelerada até que alcance uma velocidade de

deriva (v_d) constante de acordo com a fórmula:

$$v_d = \mu E \quad (2.37)$$

logo, a mobilidade é descrita como a razão entre a velocidade de deriva e o campo elétrico:

$$\mu = \frac{v_d}{E}. \quad (2.38)$$

Na física de estado sólido a mobilidade elétrica é aplicada para elétrons (mobilidade eletrônica (μ_e)) e para buracos (mobilidade de buracos) e de forma mais geral, mobilidade dos portadores de carga, que se refere tanto a elétrons como buracos. Estas propriedades são de grande interesse na área de semicondutores na busca de materiais mais eficientes.

De acordo com a equação de Einstein para partículas carregadas, temos uma relação entre carga elementar (q), difusão (D) e mobilidade (μ):

$$\mu = \frac{q}{k_B T} D \quad (2.39)$$

onde, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

A difusão pode ser definida em função da taxa (K) em que um elétron pula entre dois sítios a uma distância (r) em um sistema de (n) dimensões:

$$D = K \frac{r^2}{2n}. \quad (2.40)$$

Logo, para descrever o movimento de um elétron em uma dimensão pode-se reescrever a equação 2.39:

$$\mu_e = K_{et} \frac{qr^2}{2k_B T}. \quad (2.41)$$

2.3 Metodologia Computacional

Para aplicar os métodos descritos anteriormente utilizamos uma combinação de programas para cálculos de química quântica e códigos escritos em *python*.

A partir das estruturas dos cristais, obtidas através de difração de raios-x, extraímos as moléculas presentes neste estudo. Inicialmente fizemos otimizações para obter os estados de equilíbrio neutro e carregado para os cálculos da energia de

reorganização. Estas otimizações foram feitas utilizando o Gaussian 09 [124] aplicando DFT como aproximação para a equação de Schrödinger com o funcional CAM-B3LYP [65,66,125,126] e a base 6-31+G(d). Alguns cálculos também foram realizados para calcular o acoplamento eletrônico entre os orbitais LUMO de cada molécula dos dímeros construídos nas direções possíveis de *hopping* nos cristais.

Para o cálculo do acoplamento eletrônico utilizamos um software chamado *Charge Transfer Integral Package* (CATNIP) [127], este programa é baseado na teoria descrita na seção 2.2.3. O código desenvolvido neste trabalho (Apêndice A), e um tutorial de como utilizá-lo, está disponível em <https://github.com/cammneto/carrier-mobility>. Este código foi feito para extrair os dados necessários do *output* do g09 e calcular a frequência efetiva, relativa aos modos normais ativos, fator de HR, o vetor de deslocamento, resolver as equações de taxa de transferência (equações 2.17 e 2.18) e calcular as mobilidades a partir das taxas de transferência.

Capítulo 3

Resultados

O objetivo desta tese é comparar as medidas de mobilidade eletrônica com estimativas teóricas, para isto, precisamos calcular algumas propriedades como descrito anteriormente como energia de reorganização, fator de Huang-Rhys, acoplamento eletrônico e as taxas de transferência com os modelos de hopping escolhidos. Iniciamos este processo isolando moléculas dos cristais moleculares obtidos por difração de raios-x obtemos as estrutura de equilíbrio das moléculas em seus estados fundamental e excitado para analisar as propriedades necessárias.

3.1 Energia de Reorganização

Com as moléculas nos estados fundamental e excitado realizamos uma análise vibracional com gaussian para obter as frequências de cada modo normal ativo e, com isso, calcular a frequência efetiva e a energia de reorganização de cada monômero. Nossos resultados mostram uma frequência média de $779,95 \text{ cm}^{-1}$ onde, a menor foi $765,35 \text{ cm}^{-1}$ para o SS-Pr e a maior $796,67 \text{ cm}^{-1}$ para o OS-Me (Tabela 3.1). A partir desta análise também foi calculado o fator de Huang-Rhys (S).

Para a energia de reorganização dois métodos foram empregados a partir das estruturas de equilíbrio das moléculas, nos estados neutro e cátion, o método dos quatro pontos de Nelsen [84] (λ_{in}^{4p}) e as contribuições vibracionais dos modos normais (λ_{in}^{Vib}) da equação 2.21. Os resultados mostraram que tais métodos são próximos o

suficiente (veja a Tabela 3.1) a ponto de serem considerados equivalentes e que os sistemas OS–R apresentaram maior energia de reorganização que os sistemas SS–R.

Tabela 3.1: Resultados dos cálculos de ω_{eff} em cm^{-1} , (λ_{in}^{4p}) e (λ_{in}^{Vib}) em eV.

	ω_{eff}	λ_{in}^{4p}	λ_{in}^{Vib}
OS–Metil	796,672	0,632	0,645
OS–Etil	782,109	0,636	0,640
OS–Propil	777,088	0,636	0,641
OS–Butil	775,288	0,636	0,643
SS–Metil	783,213	0,472	0,471
SS–Propil	765,346	0,480	0,479

3.2 Acoplamento Eletrônico

Das estruturas obtidas por difração de raio-x escolhemos dímeros em direções diferentes para simular os caminhos possíveis para o *hopping* de carga, apenas os dímeros com *hopping* acima de 1 meV foram selecionados, já que este valor é praticamente igual ao nível de precisão dos métodos utilizados. Na Tabela 3.2 temos os valores das energias de HOMO e LUMO para os materiais estudados.

Tabela 3.2: Orbitais: HOMO (E_H), HOMO–1(E_{H-1}), LUMO(E_L), LUMO+1(E_{L+1}) e Gap.

	E_L (eV)	E_{L+1} (eV)	E_H (eV)	E_{H-1} (eV)	Gap (eV)
OS–Metil	-2,68	-0,85	-8,02	-8,41	5,33
OS–Etil	-2,64	-0,82	-7,95	-8,36	5,32
OS–Propil	-2,62	-0,80	-7,93	-8,34	5,32
OS–Butil	-2,61	-0,79	-7,92	-8,33	5,32
SS–Metil	-3,28	-1,13	-7,95	-8,18	4,67
SS–Propil	-3,23	-1,07	-7,88	-8,11	4,65

Para encontrar a mobilidade dos portadores de carga utiliza-se, no cálculo do acoplamento, as interações LUMO–LUMO para elétrons e HOMO–HOMO para buracos,

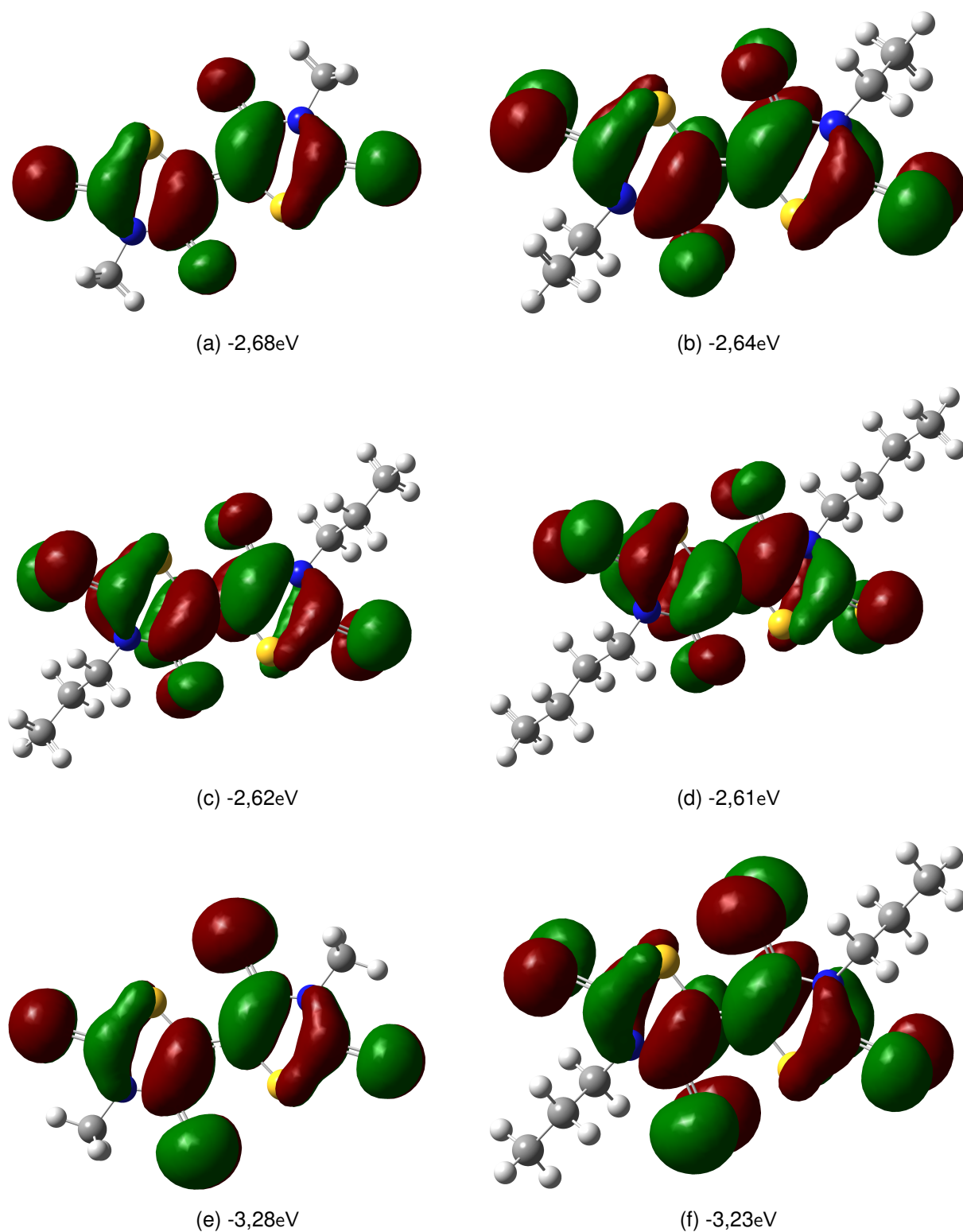


Figura 3.1: LUMO das moléculas estudadas:(a) OS–Metil (b) OS–(Et)Etil (c) OS–Propil (d) OS–Butil (e) SS–Metil (f) SS–Propil

em casos onde os níveis LUMO e LUMO+1 encontram-se muito próximos o LUMO+1 é incluído no cálculo do acoplamento, a mesma coisa acontece para buracos com

HOMO e HOMO-1. Na Figura 3.1 temos uma representação gráfica do LUMO, onde podemos ver que os orbitais estão bem distribuídos ao longo das cadeias principais das moléculas.

Ao calcularmos a integral de transferência, entre os LUMO das moléculas do dímero, nas direções possíveis de acontecer o *hopping* de carga (Figura 3.2), encontramos que em média, as moléculas OS–R apresentam valores maiores e os maiores acoplamentos são 77,57 meV para o OS–Et e 67,77meV para o OS–Bu.

Tabela 3.3: Acoplamento Eletrônico (H_{AD}) em meV, Taxas de Transferência (K_{et}) em s^{-1} e Distância Entre os Núcleos em Å

	H_{AD}	K_{et}^{Marcus}	K_{et}^{MLJ}	R
OS–Me	26,03	$2,45 \times 10^{10}$	$2,43 \times 10^{11}$	4,73
OS–Et	77,57	$2,29 \times 10^{11}$	$2,01 \times 10^{12}$	7,20
OS–Pr	19,37	$1,41 \times 10^{10}$	$1,18 \times 10^{11}$	5,44
OS–Bu	67,77	$1,70 \times 10^{11}$	$1,40 \times 10^{12}$	6,99
SS–Me	1,22	$3,41 \times 10^8$	$2,82 \times 10^{13}$	9,99
SS–Pr	40,14	$3,41 \times 10^{11}$	$2,52 \times 10^{12}$	7,13

3.3 Mobilidade Eletrônica

Com os resultados para o acoplamentos obtidos, podemos então fazer uma análise quanto às estimativas de mobilidade de carga, comparando os resultados do SCM e do MLJ (Tabela 3.3) com as medidas experimentais nota-se que o MLJ apresenta valores mais próximos dos experimentais, onde o dímero de SS–Pr apresentou mobilidade de $0,25 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ quando o valor medido no cristal foi $0,24 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, já com a taxa calculada com o SCM $0,03 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ subestimando o dado experimental em uma ordem de grandeza.

A Figura 3.3 mostra os dados calculados presentes na Tabela 3.4 contra os dados experimentais, onde a linha pontilhada representa a concordância perfeita entre simulação e experimento. De forma geral o MLJ apresenta maior tendência em concordar com as medidas, enquanto o SCM mostra uma tendência em subestimar os

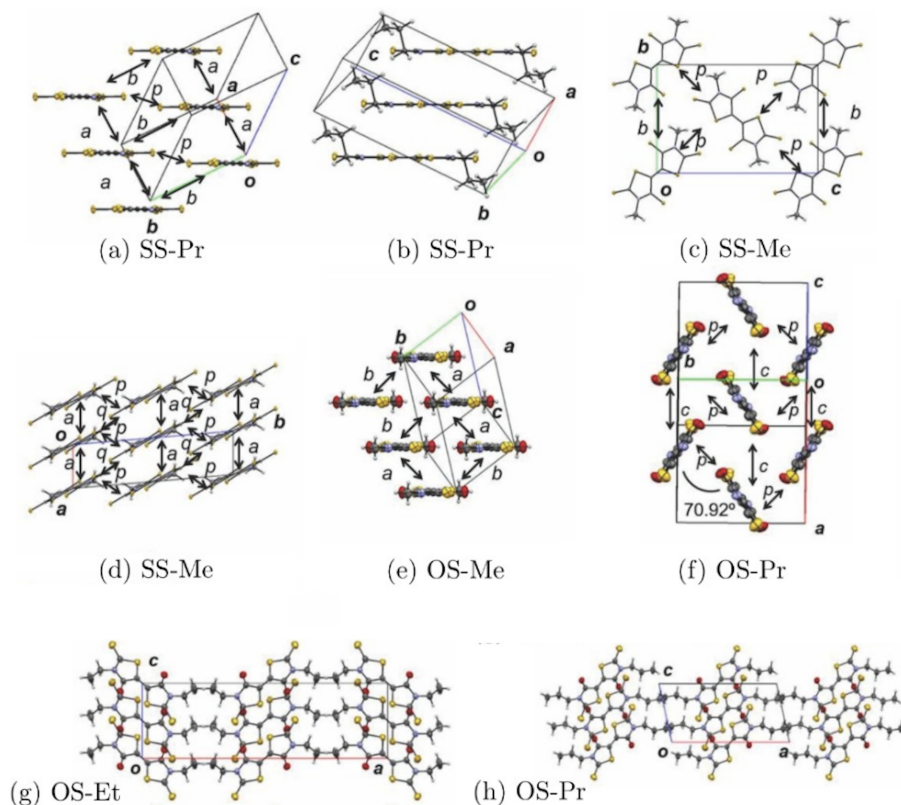


Figura 3.2: Representação gráfica das possíveis direções de *hopping* nos cristais estudados. Pra que fique mais claro, algumas células estão representadas em mais de uma direção: (a-b) SS–Propil, (c-d) SS–Metil, (2) OS–Metil, (f) OS–Propil, (g) OS–Etil, and (h) OS–Propil. Figura adaptada da referência [59].

Tabela 3.4: Resultados para mobilidade eletrônica (modelo semiclássico de Marcus μ_e^{SCM} , modelo de Marcus-Levitch-Jortner μ_e^{MLJ} e experimental) (μ_e) em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

	μ_e^{Marcus}	μ_e^{MLJ}	μ_e^{Exp}
OS–Me	0,0011	0,0107	0,009
OS–Et	0,0233	0,2039	0,15
OS–Pr	0,0008	0,0069	0,05
OS–Bu	0,0162	0,1342	0,07
SS–Me	$6,7 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-4}$	$7,3 \times 10^{-5}$
SS–Pr	0,0340	0,2515	0,24

resultados experimentais. Além disto, os dímeros de OS–Metil e SS–Metil mostram-se como os únicos casos onde tivemos boa concordância para os dois métodos, quando se trata de mobilidades muito baixas os dois métodos se mostram equivalentes. Para

mobilidades mais altas o MLJ resultou em valores mais próximos das medidas como para as moléculas OS–Etil e SS–Propil.

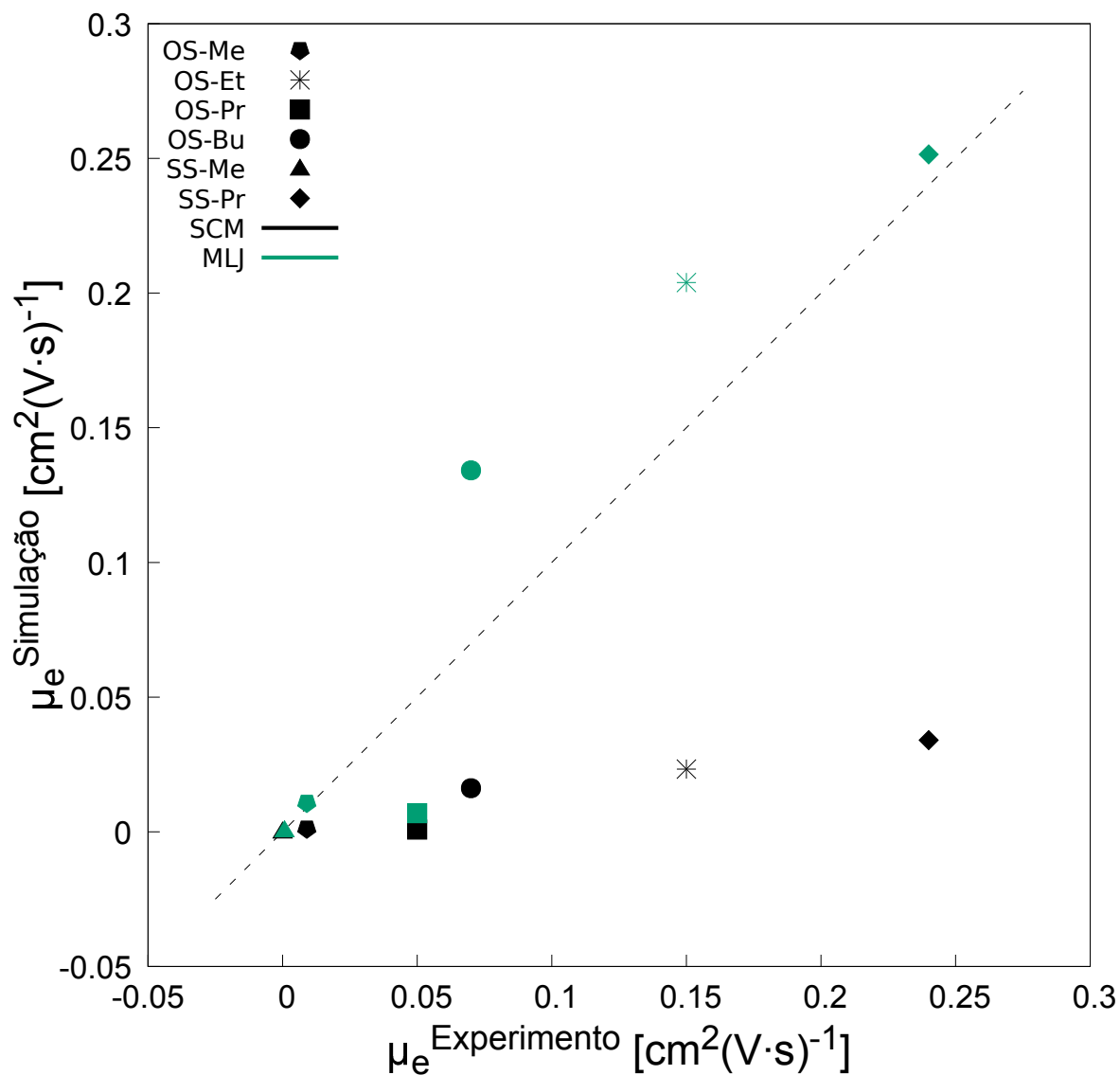


Figura 3.3: Mobilidades calculadas com as taxas de SCM e MLJ pela mobilidade medida experimentalmente [59].

Para a energia de reorganização externa (λ_{ex}), utilizamos nas equações das taxas de transferência, uma média de resultados da literatura para materiais próximos aos estudados neste trabalho, já que carecemos de métodos realmente confiáveis. Portanto, uma análise válida seria variarmos λ_{ex} com o objetivo de observarmos o comportamento da mobilidade em relação a este parâmetro. O intervalo da variação foi entre 1 e 8 meV, com isso, identificamos que o método MLJ apresenta maior de-

pendência em relação à λ_{ex} para todos os materiais.

Enquanto que no método semi-clássico a energia de reorganização é composta pela soma dos termos de energia interna e externa (equação 2.17), no MLJ a energia de reorganização interna está presente de forma implícita na frequência efetiva e no fator de Huang-Rhys e a energia externa está diretamente na equação 2.18.

Enquanto que para o SCM a variação de λ_{ex} gera quase nenhum impacto no valor da mobilidade para o MLJ apresenta bastante variação, decaindo de forma exponencial com o aumento de λ_{ex} . A Figura 3.4 mostra esta dependência de forma clara, onde, ao calcular a mobilidade para vários valores de λ_{ex} num intervalo entre 1 e 10 meV podemos perceber como esta dependência se apresenta. O intervalo foi definido baseado nos materiais orgânicos utilizados como média para o valor do parâmetro.

Apesar desta dependência com λ_{ex} , utilizando a média dos materiais conhecidos como parâmetro, nossos resultados mostram que o MLJ gera estimativas melhores em comparação à abordagem semiclássica de Marcus.

Baseado nos nossos resultados, o material de melhor performance é o SS–Propil por ter maior mobilidade eletrônica que os demais materiais aqui presentes, assim como reportado por Ijima et. al. [59] Porém, se compararmos as mobilidades com seus respectivos valores de acoplamento eletrônico (Tabela 3.4) podemos observar que os materiais com maior acoplamento (K_{et}) nem sempre são os de maior mobilidade (μ_e). Os materiais que apresentaram acoplamentos mais elevados foram OS–Etil e OS–Butil, enquanto o material que apresentou maior mobilidade foi o SS–Propil logo, o material de maior mobilidade não é o de maior acoplamento neste caso.

Isto é interessante pois mostra que estimar apenas os acoplamentos eletrônicos como forma de avaliar os materiais, não é suficiente na busca por materiais mais eficientes, sendo necessário estimar também as mobilidades como forma de comparação entre os materiais e vai de encontro com o que defende-se há muito tempo.

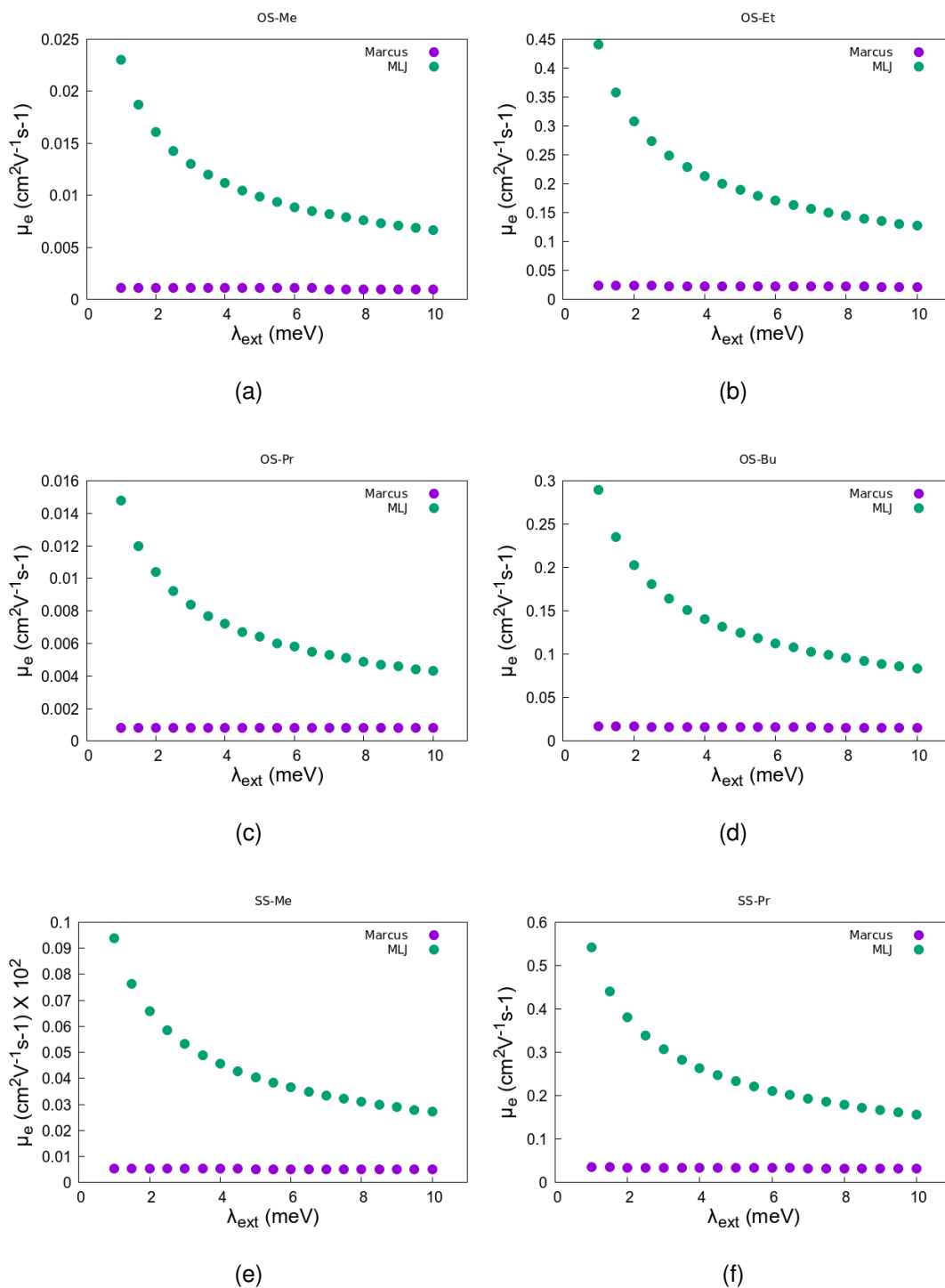


Figura 3.4: Mobilidade eletrônica por energia de reorganização externa (λ_{ex}): (a) OS-Me, (b) OS-Et, (c) OS-Pr, (d) OS-Bu, (e) SS-Me e (f) SS-Pr.

Considerações Finais

Aqui os modelos semiclássico de Marcus e Marcus-Levich-Jortner foram empregados para descrever teoricamente a mobilidade de carga em cristais distintos do tipo bi-rodamina e análogos de enxofre.

Foi mostrado como a equação MLJ parece ser mais precisa do que a equação SCM para taxas de transferência de elétrons em materiais de alto desempenho. Os resultados revelaram que a abordagem MLJ prevê mobilidades de elétrons em boa concordância com o experimento, enquanto SCM subestima este parâmetro, quando aplicados à dímeros extraídos dos cristais.

Apesar da dependência da energia de reorganização externa, nossos resultados mostram o material de maior eficiência é o dímero dímero SS–Propil, onde que, com a equação de MLJ, a mobilidade eletrônica foi de $0,25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ enquanto que a medida experimentalmente no cristal SS–Propil foi de $0,24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [59]). As mobilidades calculadas com a equação SCM são subestimadas, atingindo $0,03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para o mesmo material. Nos resultados da Tabela 3.4 pode-se ver também que este mesmo comportamento acontece para a maioria dos materiais.

É importante ressaltar que a variação da energia de reorganização externa gera pequeno impacto na mobilidade com o modelo SCM, enquanto que, no modelo de MLJ a variação do mesmo parâmetro faz a mobilidade média de elétrons decair exponencialmente com o aumento da energia de reorganização externa.

Embora o dímero SS–Pr apresente a maior mobilidade, como nos dados experimentais [59], ao compararmos os cálculos de acoplamento eletrônico, os materiais que apresentam melhores resultados foram os dímeros OS–Et ($H_{AD} = 0,078 \text{ eV}$) e OS–Bu ($H_{AD} = 0,068 \text{ eV}$). Portanto, pode-se concluir que estimar apenas acoplamentos não deve ser a melhor abordagem para encontrar melhores materiais de transporte

de elétrons, já que, não necessariamente, melhores acoplamentos representam melhores mobilidades.

Este trabalho se propõe em estabelecer maneiras mais eficientes de utilizar os modelos de *hopping* aqui estudados para as pesquisas com mobilidade eletrônica, haja vista que esta propriedade é extremamente importante na busca de materiais mais eficientes, que possibilitem melhores aplicações para os materiais orgânicos como os FETs.

Referências Bibliográficas

- [1] J.-S. Rieh and D.-H. Kim, “An overview of semiconductor technologies and circuits for terahertz communication applications,” in *2009 IEEE Globecom Workshops*, pp. 1–6, IEEE, 2009.
- [2] U. Pfeiffer, E. Ojefors, A. Lisauskas, and H. Roskos, “Opportunities for silicon at mmwave and terahertz frequencies,” in *2008 IEEE Bipolar/BiCMOS Circuits and Technology Meeting*, pp. 149–156, IEEE, 2008.
- [3] F. Braun, “Ueber die stromleitung durch schwefelmetalle,” *Annalen der Physik*, vol. 229, no. 12, pp. 556–563, 1875.
- [4] L. Hoddeson, “The Discovery of the Point-Contact Transistor,” *Historical Studies in the Physical Sciences*, vol. 12, pp. 41–76, 01 1981.
- [5] J. Bardeen, “Research leading to point-contact transistor,” *Science*, vol. 126, no. 3264, pp. 105–112, 1957.
- [6] W. Shockley, “The path to the conception of the junction transistor,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol. 23, no. 7, pp. 597–620, 1976.
- [7] A. Schilling, “8,34 milliarden transistoren: Ein rome-iod zeigt seine details,” Oct 2019.
- [8] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.-L. Brédas, “Charge transport in organic semiconductors,” *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 926–952, 2007.
- [9] B. Kippelen and J.-L. Brédas, “Organic photovoltaics,” *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 3, pp. 251–261, 2009.

- [10] H. Kallmann and M. Pope, "Positive hole injection into organic crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 32, no. 1, pp. 300–301, 1960.
- [11] W. R. Wilcox, R. Friedenber, and N. Back, "Zone melting of organic compounds," *Chemical Reviews*, vol. 64, no. 2, pp. 187–220, 1964.
- [12] M. Kawabe, K. Masuda, and S. Namba, "Saturation of the fluorescence of tetracene in anthracene crystal," *Chemical Physics Letters*, vol. 8, no. 5, pp. 448–450, 1971.
- [13] M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, "Electroluminescence in organic crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 8, pp. 2042–2043, 1963.
- [14] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Applied Physics Letters*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [15] R. Roth, "Sanyo, kodak ramp oled production line." *EETimes*, Dec. 06 2001.
- [16] H.-R. Tseng, H. Phan, C. Luo, M. Wang, L. A. Perez, S. N. Patel, L. Ying, E. J. Kramer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "High-mobility field-effect transistors fabricated with macroscopic aligned semiconducting polymers," *Advanced Materials*, vol. 26, no. 19, pp. 2993–2998, 2014.
- [17] H. Sirringhaus, "Device physics of solution-processed organic field-effect transistors," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 20, pp. 2411–2425, 2005.
- [18] M. Ikawa, T. Yamada, H. Matsui, H. Minemawari, J. Tsutsumi, Y. Horii, M. Chikamatsu, R. Azumi, R. Kumai, and T. Hasegawa, "Simple push coating of polymer thin-film transistors," *Nature Communications*, vol. 3, no. 1, p. 1176, 2012.
- [19] C. Luo, A. K. K. Kyaw, L. A. Perez, S. Patel, M. Wang, B. Grimm, G. C. Bazan, E. J. Kramer, and A. J. Heeger, "General strategy for self-assembly of highly oriented nanocrystalline semiconducting polymers with high mobility," *Nano Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 2764–2771, 2014.
- [20] G. Kim, S.-J. Kang, G. K. Dutta, Y.-K. Han, T. J. Shin, Y.-Y. Noh, and C. Yang, "A thienoisindigo-naphthalene polymer with ultrahigh mobility of $14,4\text{cm}^2/\text{vs}$ that substantially exceeds benchmark values for amorphous silicon semiconductors,"

- Journal of the American Chemical Society*, vol. 136, no. 26, pp. 9477–9483, 2014.
- [21] D. Khim, Y. R. Cheon, Y. Xu, W.-T. Park, S.-K. Kwon, Y.-Y. Noh, and Y.-H. Kim, “Facile route to control the ambipolar transport in semiconducting polymers,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 7, pp. 2287–2294, 2016.
- [22] J. min Cho, T. Higashino, and T. Mori, “Band-like transport down to 20 k in organic single-crystal transistors based on dioctylbenzothienobenzothiophene,” *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 19, p. 193303, 2015.
- [23] Y. Yuan, G. Giri, A. L. Ayzner, A. P. Zoombelt, S. C. B. Mannsfeld, J. Chen, D. Nordlund, M. F. Toney, J. Huang, and Z. Bao, “Ultra-high mobility transparent organic thin film transistors grown by an off-centre spin-coating method,” *Nature Communications*, vol. 5, p. 3005, 2014.
- [24] O. Knopfmacher, M. L. Hammock, A. L. Appleton, G. Schwartz, J. Mei, T. Lei, J. Pei, and Z. Bao, “Highly stable organic polymer field-effect transistor sensor for selective detection in the marine environment,” *Nature Communications*, vol. 5, no. 1, p. 2954, 2014.
- [25] H. Wu, L. Ying, W. Yang, and Y. Cao, “Progress and perspective of polymer white light-emitting devices and materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 3391–3400, 2009.
- [26] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, and Y. Cao, “Materials and devices toward fully solution processable organic light-emitting diodes,” *Chemistry of Materials*, vol. 23, no. 3, pp. 326–340, 2011.
- [27] J. E. Coughlin, Z. B. Henson, G. C. Welch, and G. C. Bazan, “Design and synthesis of molecular donors for solution-processed high-efficiency organic solar cells,” *Accounts of Chemical Research*, vol. 47, no. 1, pp. 257–270, 2014.
- [28] M. Z. Iqbal and M. M. Faisal, “Fowler-nordheim tunneling characteristics of graphene/hbn/metal heterojunctions,” *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 8, p. 084902, 2019.

- [29] X. Feng, L. Liu, S. Wang, and D. Zhu, "Water-soluble fluorescent conjugated polymers and their interactions with biomacromolecules for sensitive biosensors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 2411–2419, 2010.
- [30] S. Siddique, M. Z. Iqbal, and H. Mukhtar, "Cholesterol immobilization on chemical vapor deposition grown graphene nanosheets for biosensors and biofets with enhanced electrical performance," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 253, pp. 559–565, 2017.
- [31] B. H. Lee, B. B. Y. Hsu, S. N. Patel, J. Labram, C. Luo, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "Flexible organic transistors with controlled nanomorphology," *Nano Letters*, vol. 16, no. 1, pp. 314–319, 2016.
- [32] Y. Sun, Y. Liu, and D. Zhu, "Advances in organic field-effect transistors," *J. Mater. Chem.*, vol. 15, pp. 53–65, 2005.
- [33] R. A. Street, "Thin-film transistors," *Advanced Materials*, vol. 21, no. 20, pp. 2007–2022, 2009.
- [34] H. Diker, H. Bozkurt, and C. Varlikli, "Dispersion stability of amine modified graphene oxides and their utilization in solution processed blue oled," *Chemical Engineering Journal*, vol. 381, p. 122716, 2020.
- [35] Z. Hu, Y. Yin, M. U. Ali, W. Peng, S. Zhang, D. Li, T. Zou, Y. Li, S. Jiao, S.-j. Chen, C.-Y. Lee, H. Meng, and H. Zhou, "Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color oled displays," *Nanoscale*, vol. 12, pp. 2103–2110, 2020.
- [36] D. Sagdullina, N. Lukashkin, A. Parfenov, K. Lyssenko, and P. Troshin, "Highly sensitive ofet-based gas sensors using fluorinated naphthalenediimide semiconductor films," *Synthetic Metals*, vol. 260, p. 116289, 2020.
- [37] M. Shaker, B. Park, S. Lee, and K. Lee, "Face-on oriented thermolabile boc-isoindigo/thiophenes small molecules: From synthesis to ofet performance," *Dyes and Pigments*, vol. 172, p. 107784, 2020.

- [38] J. Mei, Y. Diao, A. L. Appleton, L. Fang, and Z. Bao, "Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 18, pp. 6724–6746, 2013.
- [39] X. Zhao and X. Zhan, "Electron transporting semiconducting polymers in organic electronics," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, pp. 3728–3743, 2011.
- [40] H. Li, G. Sini, J. Sit, A. J. Moulé, and J.-L. Bredas, "Understanding charge transport in donor/acceptor blends from large-scale device simulations based on experimental film morphologies," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, pp. 601–615, 2020.
- [41] B. Zheng, J. Liu, X. Pan, Y. Zhang, Z. Wang, F. Liu, M. Wan, and L. Huo, "Functionalized alkenyl side chains: a feasible strategy to improve charge transport and photovoltaic performance," *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, pp. 2171–2177, 2020.
- [42] A. W. Hains, Z. Liang, M. A. Woodhouse, and B. A. Gregg, "Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells," *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 11, pp. 6689–6735, 2010.
- [43] J. Kjelstrup-Hansen, J. E. Norton, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, and H.-G. Rubahn, "Charge transport in oligo phenylene and phenylene–thiophene nanofibers," *Organic Electronics*, vol. 10, no. 7, pp. 1228–1234, 2009.
- [44] H. W. Jung, S. E. Yoon, P. J. Carroll, M. R. Gau, M. J. Therien, and Y. K. Kang, "Distance dependence of electronic coupling in rigid, cofacially compressed, π -stacked organic mixed-valence systems," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 124, no. 6, pp. 1033–1048, 2020.
- [45] G. D'Avino, S. Duhm, R. G. Della Valle, G. Heimel, M. Oehzelt, S. Kera, N. Ueno, D. Beljonne, and I. Salzmann, "Electrostatic interactions shape molecular organization and electronic structure of organic semiconductor blends," *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 3, pp. 1261–1271, 2020.
- [46] D. E. Janzen, M. W. Burand, P. C. Ewbank, T. M. Pappenfus, H. Higuchi, D. A. da Silva Filho, V. G. Young, J.-L. Brédas, and K. R. Mann, "Preparation and characterization of π -stacking quinodimethane oligothiophenes. predicting semiconductor behavior and bandwidths from crystal structures and molecular or-

- bital calculations,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, no. 46, pp. 15295–15308, 2004.
- [47] L. A. Ribeiro Junior and S. Stafström, “Polaron dynamics in anisotropic hols-tein–peierls systems,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 19, pp. 4078–4084, 2017.
- [48] L. A. Ribeiro Junior and S. Stafström, “Polaron stability in molecular semiconductors: theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, pp. 8973–8982, 2015.
- [49] L. A. Ribeiro and S. Stafström, “Impact of the electron–phonon coupling symmetry on the polaron stability and mobility in organic molecular semiconductors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, pp. 1386–1391, 2016.
- [50] S. Canola, C. Graham, Á. J. Pérez-Jiménez, J.-C. Sancho-García, and F. Negri, “Charge transport parameters for carbon based nano hoops and donor-acceptor derivatives,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 2057–2068, 2019.
- [51] L. Cupellini, P. Wityk, B. Mennucci, and J. Rak, “Photoinduced electron transfer in 5-bromouracil labeled dna. a contrathermodynamic mechanism revisited by electron transfer theories,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, pp. 4387–4393, 2019.
- [52] C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J.-L. Brédas, P. C. Ewbank, and K. R. Mann, “Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors,” *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 23, pp. 4436–4451, 2004.
- [53] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, “Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: A material odyssey of organic electronics,” *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 4, pp. 2208–2267, 2012.
- [54] A. T. Yiu, P. M. Beaujuge, O. P. Lee, C. H. Woo, M. F. Toney, and J. M. J. Fréchet, “Side-chain tunability of furan-containing low-band-gap polymers provides control of structural order in efficient solar cells,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 4, pp. 2180–2185, 2012.

- [55] M. J. Iqbal, H. Haq, S. Riaz, M. A. Raza, M. Z. Iqbal, M. U. Chaudhry, and S. Naseem, "On the operational, shelf life and degradation mechanism in polymer field effect transistors," *Superlattices and Microstructures*, vol. 126, pp. 125–131, 2019.
- [56] C. Luo, A. K. K. Kyaw, L. A. Perez, S. Patel, M. Wang, B. Grimm, G. C. Bazan, E. J. Kramer, and A. J. Heeger, "General strategy for self-assembly of highly oriented nanocrystalline semiconducting polymers with high mobility," *Nano Letters*, vol. 14, no. 5, pp. 2764–2771, 2014.
- [57] M. W. Iqbal, M. Z. Iqbal, M. F. Khan, M. A. Kamran, A. Majid, T. Alharbi, and J. Eom, "Tailoring the electrical and photo-electrical properties of a ws2 field effect transistor by selective n-type chemical doping," *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 24675–24682, 2016.
- [58] H.-R. Tseng, L. Ying, B. B. Y. Hsu, L. A. Perez, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, "High mobility field effect transistors based on macroscopically oriented regioregular copolymers," *Nano Letters*, vol. 12, no. 12, pp. 6353–6357, 2012.
- [59] K. Iijima, Y. L. Gal, T. Higashino, D. Lorcy, and T. Mori, "Birhodanines and their sulfur analogues for air-stable n-channel organic transistors," *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, pp. 9121–9127, 2017.
- [60] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1952.
- [61] W. Kohn and L. Shan, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [62] W. Kohn, A. Becke, and R. G. Parr, "Density functional theory of electronic structure," *J. Phys. Chem.*, vol. 100(31), pp. 12974–12980, 1996.
- [63] A. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, p. 3098, 1988.
- [64] A. Becke, "A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories," *J. Chem. Phys.*, vol. 98, pp. 1372–1377, 1993.

- [65] A. Becke, "Density–functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange," *J. Chem. Phys*, vol. 98, p. 5648, 1993.
- [66] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, "Development of the colle–salvetti correlation–energy formula into a functional of the electron density," *Phys. Rev. B*, vol. 37, p. 785, 1988.
- [67] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, "Accurate spin–dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis," *Canadian Journal of Physics*, vol. 58(8), pp. 1200–1211, 1980.
- [68] T. T. Yoshihiro Tawada and S. Yanagisawa, "A long-range-corrected time-dependent density functional theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, p. 8425, 2004.
- [69] G. E. Scuseria, "Linear scaling density functional calculations with gaussian orbitals," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, no. 25, pp. 4782–4790, 1999.
- [70] P. Briddon and R. Jones, "Lda calculations using a basis of gaussian orbitals," *physica status solidi (b)*, vol. 217, no. 1, pp. 131–171, 2000.
- [71] H. B. Schlegel, J. M. Millam, S. S. Iyengar, G. A. Voth, A. D. Daniels, G. E. Scuseria, and M. J. Frisch, "Ab initio molecular dynamics: Propagating the density matrix with gaussian orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, no. 22, pp. 9758–9763, 2001.
- [72] I. I. Guseinov, "New complete orthonormal sets of exponential-type orbitals and their application to translation of slater orbitals," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 90, no. 1, pp. 114–118, 2002.
- [73] D. CALDERINI, S. CAVALLI, C. COLETTI, G. GROSSI, and V. AQUILANTI, "Hydrogenoid orbitals revisited: From slater orbitals to coulomb sturmians," *Journal of Chemical Sciences volume*, vol. 124, p. 187–192, 2012.
- [74] V. Blum, R. Gehrke, F. Hanke, P. Havu, V. Havu, X. Ren, K. Reuter, and M. Scheffler, "Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals," *Computer Physics Communications*, vol. 180, no. 11, pp. 2175–2196, 2009.

- [75] F. Knuth, C. Carbogno, V. Atalla, V. Blum, and M. Scheffler, "All-electron formalism for total energy strain derivatives and stress tensor components for numeric atom-centered orbitals," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 190, pp. 33–50, 2015.
- [76] S. Lehtola, "A review on non-relativistic, fully numerical electronic structure calculations on atoms and diatomic molecules," *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 119, no. 19, p. e25968, 2019.
- [77] C. Liu, J. Kloppenburg, Y. Yao, X. Ren, H. Appel, Y. Kanai, and V. Blum, "All-electron ab initio bethe-salpeter equation approach to neutral excitations in molecules with numeric atom-centered orbitals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 4, p. 044105, 2020.
- [78] E. R. Davidson and D. Feller, "Basis set selection for molecular calculations," *Chemical Reviews*, vol. 86, no. 4, pp. 681–696, 1986.
- [79] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople, "Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 54, no. 2, pp. 724–728, 1971.
- [80] R. A. Marcus, "On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. i," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 24, p. 966, 1956.
- [81] S. Chaudhuri, S. Hedström, D. D. Méndez-Hernández, H. P. Hendrickson, K. A. Jung, J. Ho, and V. S. Batista, "Electron transfer assisted by vibronic coupling from multiple modes," *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 13, no. 12, pp. 6000–6009, 2017.
- [82] J. Jortner, "Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules," *J. Chem. Phys.*, vol. 64, pp. 4860–4867, 1976.
- [83] P. F. Barbara, T. J. Meyer, and M. A. Ratner, "Contemporary issues in electron transfer research," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 13148–13168, 1996.
- [84] S. F. Nelsen, S. C. Blackstock, and Y. Kim, "Estimation of inner shell marcus terms for amino nitrogen compounds by molecular orbital calculations," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, no. 3, pp. 677–682, 1987.

- [85] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, "Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 11, pp. 4971–5004, 2004.
- [86] J. E. Anthony, "Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics," *Chemical Reviews*, vol. 106, no. 12, pp. 5028–5048, 2006.
- [87] K. Takimiya, S. Shinamura, I. Osaka, and E. Miyazaki, "Thienoacene-based organic semiconductors," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 38, pp. 4347–4370, 2011.
- [88] Y. Shirota and H. Kageyama, "Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices," *Chemical Reviews*, vol. 107, no. 4, pp. 953–1010, 2007.
- [89] M. Watanabe, Y. J. Chang, S. W. Liu, T. H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C. H. Yuan, Y. T. Tao, T. Shinmyozu, and T. J. Chow, "The synthesis, crystal structure and charge-transport properties of hexacene," *Nat. Chem.*, vol. 4, p. 574, 2012.
- [90] N. E. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, and J. L. Brédas, "The vibrational reorganization energy in pentacene: Molecular influences on charge transport," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, p. 7918, 2002.
- [91] M. Malagoli, V. Coropceanu, D. A. d. S. Filho, and J. L. Brédas, "A multimode analysis of the gas-phase photoelectron spectra in oligoacenes," *J. Chem. Phys.*, vol. 120, p. 7490, 2004.
- [92] H. Y. Chen and I. Chao, "Effect of perfluorination on the charge-transport properties of organic semiconductors: Density functional theory study of perfluorinated pentacene and sexithiophene," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 401, p. 539, 2005.
- [93] J. C. Sancho-Garcia and A. J. Perez-Jimenez, "Charge-transport properties of prototype molecular materials for organic electronics based on graphene nanoribbons," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, p. 2741, 2009.
- [94] J. E. Norton and J. L. Brédas, "Theoretical characterization of titanyl phthalocyanine as a p-type organic semiconductor: Short intermolecular $\pi - \pi$ interactions

- yield large electronic couplings and hole transport bandwidths," *J. Chem. Phys.*, vol. 128, p. 034701, 2008.
- [95] A. Zhong, Y. Bian, and Y. Zhang, "Semiconductor performance of phthalocyaninato lead complex and its nonperipheral substituted derivatives for organic field effect transistors: Density functional theory calculations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 3248, 2010.
- [96] X. Cai, Y. Zhang, D. Qi, and J. Jiang, "Density functional theory study on the semiconducting properties of metal phthalocyanine compounds: Effect of axially coordinated ligand," *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, p. 2500, 2009.
- [97] D. A. da Silva, V. Coropceanu, N. E. Gruhn, P. H. D. Neto, and J. L. Brédas, "Intramolecular reorganization energy in zinc phthalocyanine and its fluorinated derivatives: A joint experimental and theoretical study," *Chem. Commun.*, vol. 49, p. 6069, 2013.
- [98] D. Pouladsaz, M. Schreiber, and T. G. Gopakumar, "Dft study of vibronic properties of d8 (ni-, pd-, and pt-) phthalocyanines," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, p. 014306, 2013.
- [99] Y. C. Chang and I. Chao, "An important key to design molecules with small internal reorganization energy: Strong nonbonding character in frontier orbitals," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, p. 116, 2010.
- [100] A. Devos and M. Lannoo, "Electron-phonon coupling for aromatic molecular crystals: Possible consequences for their superconductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 8236, 1998.
- [101] S. Larsson, A. Klimkans, L. Rodriguez-Monge, and G. Duskesas, "Reorganization energies in organic π systems," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 425, p. 155, 1998.
- [102] W. Senevirathna, C. M. Daddario, and G. Sauvé, "Density functional theory study predicts low reorganization energies for azadipyrromethene-based metal complexes," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, p. 935, 2014.

- [103] D. A. da Silva Filho, E.-G. Kim, and J.-L. Brédas, "Transport properties in the rubrene crystal: Electronic coupling and vibrational reorganization energy," *Advanced Materials*, vol. 17, no. 8, pp. 1072–1076, 2005.
- [104] A. Klimkāns and S. Larsson, "Reorganization energies in benzene, naphthalene, and anthracene," *Chemical Physics*, vol. 189, no. 1, pp. 25–31, 1994.
- [105] M.-Y. Kuo, H.-Y. Chen, and I. Chao, "Cyanation: Providing a three-in-one advantage for the design of n-type organic field-effect transistors," *Chemistry – A European Journal*, vol. 13, no. 17, pp. 4750–4758, 2007.
- [106] D. Fazzi, M. Caironi, and C. Castiglioni., "Quantum-chemical insights into the prediction of charge transport parameters for a naphthalenetetracarboxydiimide-based copolymer with enhanced electron mobility," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 47, pp. 19056–19059, 2011.
- [107] D. P. McMahon and A. Troisi, "Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, no. 6, pp. 941–946, 2010.
- [108] C. E. S. Pope, Martin, *Electronic processes in organic crystals and polymers*. New York: Oxford University Press, second edition. ed., 1999.
- [109] K. Senthilkumar, F. C. Grozema, C. F. Guerra, F. M. Bickelhaupt, F. D. Lewis, Y. A. Berlin, M. A. Ratner, and L. D. A. Siebbeles, "Absolute rates of hole transfer in dna," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 42, pp. 14894–14903, 2005.
- [110] P. Löwdin, "On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 18, no. 3, pp. 365–375, 1950.
- [111] A. A. Voityuk and N. Rösch, "Fragment charge difference method for estimating donor–acceptor electronic coupling: Application to dna π –stacks," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, p. 5607, 2002.
- [112] N. Gillet, L. Berstis, X. Wu, F. Gajdos, A. Heck, A. de la Lande, J. Blumberger, and M. Elstner, "Electronic coupling calculations for bridge-mediated charge

- transfer using constrained density functional theory (cdft) and effective hamiltonian approaches at the density functional theory (dft) and fragment-orbital density functional tight binding (fodftb) level,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 12, no. 10, pp. 4793–4805, 2016.
- [113] R. J. Cave and M. D. Newton, “Calculation of electronic coupling matrix elements for ground and excited state electron transfer reactions: Comparison of the generalized mulliken–hush and block diagonalization methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 106, p. 9213, 1997.
- [114] A. Pershin and P. G. Szalay, “Development of highly accurate approximate scheme for computing the charge transfer integral,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 143, no. 7, p. 074109, 2015.
- [115] V. Balzani, *Electron transfer in chemistry*. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 2001.
- [116] V. Coropceanu, H. Li, P. Winget, L. Zhu, and J.-L. Brédas, “Electronic-structure theory of organic semiconductors: Charge-transport parameters and metal/organic interfaces,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 43, pp. 63–87, 2013.
- [117] P. J. Vallett, J. L. Snyder, and N. H. Damrauer, “Tunable electronic coupling and driving force in structurally well-defined tetracene dimers for molecular singlet fission: A computational exploration using density functional theory,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 117, no. 42, pp. 10824–10838, 2013.
- [118] K. Kilså, J. Kajanus, J. Mårtensson, and B. Albinsson, “Mediated electronic coupling: Singlet energy transfer in porphyrin dimers enhanced by the bridging chromophore,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 34, pp. 7329–7339, 1999.
- [119] A. A. Voityuk, “Estimation of electronic coupling for photoinduced charge separation and charge recombination using the fragment charge difference method,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 6, pp. 2670–2675, 2013.
- [120] H.-H. Chou, C.-H. Yang, J. T. Lin, and C.-P. Hsu, “First-principle determination of electronic coupling and prediction of charge recombination rates in dye-

- sensitized solar cells,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 2, pp. 983–992, 2017.
- [121] C.-H. Yang and C.-P. Hsu, “A multi-state fragment charge difference approach for diabatic states in electron transfer: Extension and automation,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, no. 15, p. 154104, 2013.
- [122] R. N. Sampaio, E. J. Piechota, L. Troian-Gautier, A. B. Maurer, K. Hu, P. A. Schauer, A. D. Blair, C. P. Berlinguette, and G. J. Meyer, “Kinetics teach that electronic coupling lowers the free-energy change that accompanies electron transfer,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 28, pp. 7248–7253, 2018.
- [123] S.-J. Lee, H.-C. Chen, Z.-Q. You, K.-L. Liu, T. J. Chow, I.-C. Chen, and C.-P. Hsu, “Theoretical characterization of photoinduced electron transfer in rigidly linked donor–acceptor molecules: the fragment charge difference and the generalized Mulliken–Hush schemes,” *Molecular Physics*, vol. 108, no. 19-20, pp. 2775–2789, 2010.
- [124] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, “Gaussian 09 Revision C.01.” Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.

- [125] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, “A new hybrid exchange–correlation functional using the coulomb–attenuating method (cam-b3lyp),” *Chemical Physics Letters*, vol. 393, pp. 51–57, 2004.
- [126] M. P. McGrath and L. Radom, “Extension of gaussian-1 (g1) theory to bromine-containing molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 94, no. 1, pp. 511–516, 1991.
- [127] J. S. Brown, “Catnip (version 1.7),” 2018. Available from https://github.com/JoshuaSBrown/QC_Tools.

Apêndice A

Software para Calcular a Mobilidade Eletrônica

Código para extrair as informações dos arquivos de saída do Gaussian, calcular o acoplamento eletrônico e calcular a mobilidade de carga para um exemplo simples com um dímero de etileno. A documentação com um tutorial, com os exemplos de *input* para o Gaussian 09 e de como utilizar este código, pode ser encontrada em: <https://github.com/cammneto/carrier-mobility>.

```
1  #!/bin/env python3
2  # -*- coding: utf-8 -*-
3
4  # Author: Carlos A M de Melo Neto
5  # Contact: cammneto@gmail.com
6
7  import sys
8  import numpy as np
9  from scipy import constants as spc
10 from math import factorial as fct
11 from cmtools import *
12
13 np.set_printoptions(precision=4)
14
```

```

15 ### carrier mobility input files ###
16 xyzfile = 'ethylene-0-dimer.xyz'          ### Path of geometry
    ↪ file .xyz
17 log      = 'ethylene-neutral-displacement.log' ### Path of neutral to
    ↪ excited displacement Gaussian .log file
18 log1     = 'ethylene-anion-displacement.log' ### Path of excited to
    ↪ neutral displacement Gaussian .log file
19 ### CATNIP input files ### For more details check CATNIP page
20 pun_file = 'ethylene-0-dimer.pun'        ### Path of Dimer pun
    ↪ file for CATNIP
21 pun_file_1 = 'ethylene-0-m1.pun'        ### Path of 1st monomer
    ↪ pun file for CATNIP
22 pun_file_2 = 'ethylene-0-m2.pun'        ### Path of 2nd monomer
    ↪ pun file for CATNIP
23
24 print('\n', 'Open Files', '\n', log, '\n', log1, '\n', xyzfile, '\n', pun_file,
    ↪ '\n', pun_file_1, '\n', pun_file_2)
25
26 ### Choose orbital for coupling calculation with CATNIP
27 orb_ty_1 = 'LUMO'                        ### 1st
    ↪ orbital chosen for coupling (ex: LUMO, HOMO...)
28 orb_ty_2 = 'LUMO'                        ### 2nd
    ↪ orbital chosen for coupling (ex: LUMO, HOMO...)
29
30 ### Constants ###
31 c = spc.c*2*spc.pi*100
32 kb = spc.value(u'Boltzmann constant in eV/K')
33 hbar = spc.value(u'Planck constant over 2 pi in eV s')
34 bohrme = spc.value('Bohr radius')*(np.sqrt(spc.m_e))
35
36 ### Defined Variables ###
37 T = 298 ### Temperature in Kelvin

```

```

38 G0 = 0.00    ### Gibbs free energy
39 ls = 0.04    ### Type here your sample external reorganization energy in
    ↪ eV.
40
41 ### Computed Variables
42 W = freq(log)
43 dQ = shift(log)
44 Si=((dQ**2)*W)/(2*spc.hbar)
45 weff=np.sum(Si*W)/np.sum(Si)
46 W1 = freq(log1)
47 dQ1 = shift(log1)
48 Si1=((dQ1**2)*W1)/(2*spc.hbar)
49 n = len(W)
50 print('\n', 'Frequencies (\u03C9i) ', '\n', '\u03C9i =', W)
51 print('\n', 'Shift Vector (dQ) times sqrt(\u03BCi) ', '\n', 'dQ*sqrt(\u03BC)
    ↪ =', dQ)
52 print('\n', 'Effective Frequency (\u03C9_eff)', '\n', '\u03C9_eff =',
    ↪ round(weff/c,4), 'cm-\u00b9{SUPERSCRIPT ONE}')
53 lv0=np.sum(Si*hbar*W)
54 lv1=np.sum(Si1*hbar*W1)
55 lv=lv0+lv1
56 print('\n', ' Vibronic Internal Reorganization Energy (\u03bbv)
    ↪ ', '\n', '\u03bb_v =', round(lv,4), 'eV')
57 print('Calling CATNIP to compute transfer integral (J_eff) between
    ↪ '+orb_ty_1+' and '+orb_ty_2) #orbitals defined in begining of this
    ↪ file.
58 J_eff=CATNIP(pun_file_1,orb_ty_1,pun_file_2,orb_ty_2,pun_file)
59
60 ### MLJ calculation
61 Had=float(J_eff[1])**2
62 SOMA = 0
63 C = spc.pi/(hbar*np.sqrt(spc.pi*kb*T*ls))

```



```

64 S = lv/(hbar*weff)
65 S1 = np.exp(-S)
66 for ni in range(len(W)):
67     S2 = (S**ni)/fct(ni)
68     S3n = (-G0 + ls + ni*hbar*weff)**2
69     S3d = 4*ls*kb*T
70     S3 = np.exp(-S3n/S3d)
71     SOMA += S2*S3
72 K_mlj=C*Had*S1*SOMA
73 ### Semi-Classical Marcus (SCM) calculation
74 lamb=lv+ls
75 Cm = 2*spc.pi/(hbar*np.sqrt(4*spc.pi*lamb*kb*T))
76 Smn=(lamb-G0)**2
77 Smd=(4*lamb*kb*T)
78 Sm=np.exp(-Smn/Smd)
79 K_scm=Cm*Had*Sm
80 ### Array with transfer rates
81 ket=np.array([K_scm,K_mlj])
82 print('\n', 'SCM and MJL rates respectively', '\n', ket, 's-\N{SUPERSCRIPT
    ↪ ONE}')
83 ### Carrier Mobility
84 R = centerDistance_vec(xyzfile)
85 d = np.sqrt((R[0]**2)+(R[1]**2)+(R[2]**2))/10**8
86 print('\n', 'Site Distance =', round(d*10**8,4), 'Angstroms')
87 mob=(spc.e*ket*(d**2))/(2*spc.k*T)
88 print('\n', 'SCM and MJL mobilities respectively', '\n', mob, 'cm\u00b2
    ↪ V-\N{SUPERSCRIPT ONE} s-\N{SUPERSCRIPT ONE}', 'for T =', T, 'K')

1 #!/bin/env python3
2 # -*- coding: utf-8 -*-
3
4 # Author: Carlos A M de Melo Neto
5 # Contact: cammneto@gmail.com

```

```
6
7 import numpy as np
8 import pandas as pd
9 import subprocess
10 from scipy import constants as spc
11 np.set_printoptions(precision=5)
12
13 def importXYZGeom(fileName):
14     xyzGeom = pd.DataFrame(columns=['atomName', 'x', 'y', 'z'])
15     with open(fileName, 'r') as openFile:
16         lines = openFile.readlines()[2:]
17     for line in lines:
18         line = line.split()
19         if line == []:
20             continue
21         else:
22             xyzGeom = xyzGeom.append({'atomName':line[0],
23                                     ↪ 'x':float(line[1]), 'y':float(line[2]),
24                                     ↪ 'z':float(line[3])} , ignore_index=True)
25     return xyzGeom
26
27 def centerOFmass(mol):
28     atomSym = mol['atomName'].tolist()
29     weights = {'H':1, 'C':12} #Atomic symbol and number
30     totalMass = np.sum([weights[i] for i in atomSym])
31     centerOFmassx = np.sum(np.array([weights[i] for i in
32     ↪ atomSym])*np.array([mol[['x']][i] for i in
33     ↪ mol[['x']]])))/totalMass
34     centerOFmassy = np.sum(np.array([weights[i] for i in
35     ↪ atomSym])*np.array([mol[['y']][i] for i in
36     ↪ mol[['y']]])))/totalMass
```

```

31     centerOFmassz = np.sum(np.array([weights[i] for i in
    ↪     atomSym])*np.array([mol[['z']][i] for i in
    ↪     mol[['z']]])))/totalMass
32     centerOFmass = np.array([centerOFmassx,centerOFmassy,centerOFmassz])
33     #print(centerOFmass)
34     return centerOFmass
35
36 def centerDistance_vec(fileName):
37     mol1 =
    ↪     importXYZGeom(fileName).loc[:int((len(importXYZGeom(fileName))-1)/2)]
38     mol1.index = mol1.index + 1
39     mol2 =
    ↪     importXYZGeom(fileName).loc[int((len(importXYZGeom(fileName)))/2):]
40     mol2.index = mol2.index + 1
41     R = centerOFmass(mol1) - centerOFmass(mol2)
42     return R
43
44 def readFile(dispatchFile):
45     infile = open(dispatchFile, "r")
46     return infile
47
48 def freq(dispatchFile):
49     c=spc.c*2*spc.pi*100
50     f=readFile(dispatchFile)
51     freqs=[]
52     for line in f:
53         if "Frequencies --" in line:
54             freqs.extend([float(i) for i in line.split()[-3:]])
55     W = np.asarray(freqs[:int(len(freqs)/3)])*c
56     #print('\n Frequencies (W)', '\n W =',W)
57     return W
58

```

```

59 def shift(dispFile):
60     bohrme = (spc.value('Bohr radius')*(np.sqrt(spc.m_e)))
61     f=readFile(dispFile)
62     masses=[]
63     shift=[]
64     for line in f:
65         if line.find("Red. masses --") != -1:
66             masses.extend([float(i) for i in line.split()[-3:]])
67         if line.find("Shift") != -1:
68             for line in f:
69                 if line.find("1") != -1:
70                     for line in f:
71                         if line.find('0') != -1:
72                             shift.extend(line.split()[-1:])
73             mu = np.asarray(masses[:int(len(masses)/3)])
74             shift = shift[:int(len(mu))]
75     for i in range(len(shift)):
76         shift[i] = float(shift[i].replace('D', "E"))
77     dQ = np.asarray(shift)*bohrme
78     #print('\n', 'dQ=', dQ)
79     #print('\n', 'Reduced Masses (\u03BCi) ', '\n', '\u03BCi =', mu)
80     return dQ
81
82 def CATNIP(pun_file_1,orb_ty_1,pun_file_2,orb_ty_2,pun_file):
83     print('\n', 'Calculating electronic coupling...')
84     args = ("./calc_J", "-p_1", pun_file_1, '-orb_ty_1', orb_ty_1,
85     ↪ '-p_2', pun_file_2, '-orb_ty_2', orb_ty_2, '-p_P', pun_file)
86     popen = subprocess.Popen(args, stdout=subprocess.PIPE)
87     popen.wait()
88     output = popen.stdout.read()
89     outline = output.splitlines()
90     #for i in outline:

```

```
90     #     print(i)
91     J_eff = output.split()[-3:]
92     print('\n', 'Electronic Coupling (H_ad)', '\n', 'H_ad
↪     =', (float(J_eff[1])), 'eV')
93     return J_eff
```

Apêndice B

Resultados Complementares

Tabela B.1: Acoplamento Eletrônico (H_{AD}) em meV, Taxas de Transferência (K_{et}) em s^{-1} , Mobilidade Eletrônica (μ_e) em $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ e Distância Entre os Núcleos em Å para os dímeros em SS-R tds as direções calculadas.

Dimers	H_{AD}	K_{et}^{Marcus}	K_{et}^{MJL}	μ_e^{Marcus}	μ_e^{MJL}
SS-Me-b	1,216	$3,41 \times 10^8$	$2,82 \times 10^9$	$6,67 \times 10^{-5}$	$5,51 \times 10^{-4}$
SS-Pr-a	4,508	$4,30 \times 10^9$	$3,18 \times 10^{10}$	0,0002	0,0012
SS-Pr-b	40,143	$3,41 \times 10^{11}$	$2,52 \times 10^{12}$	0,0340	0,2515
SS-Pr-p	20,142	$8,59 \times 10^{10}$	$6,35 \times 10^{11}$	0,0103	0,0762
SS-Pr-Avg	21,598	$1,44 \times 10^{11}$	$1,06 \times 10^{12}$	0,0457	0,1096

Tabela B.2: Acoplamento Eletrônico (H_{AD}) em meV, Taxas de Transferência (K_{et}) em s^{-1} , Mobilidade Eletrônica (μ_e) em $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ e Distância Entre os Núcleos em Å para os dímeros OS–R em todas as direções calculadas.

Dimers	H_{AD}	K_{et}^{Marcus}	K_{et}^{MJL}	μ_e^{Marcus}	μ_e^{MJL}
OS-Me-a	26,025	$2,45 \times 10^{10}$	$2,43 \times 10^{11}$	0,0011	0,0107
OS-Me-b	9,012	$2,94 \times 10^9$	$2,91 \times 10^{10}$	0,0002	0,0018
OS-Me-Avg	17,519	$1,37 \times 10^{10}$	$1,36 \times 10^{11}$	0,0007	0,0063
OS-Et-b	6,100	$1,42 \times 10^9$	$1,24 \times 10^{10}$	0,0002	0,0015
OS-Et-c	77,570	$2,29 \times 10^{11}$	$2,01 \times 10^{12}$	0,0233	0,2039
OS-Et-p	34,545	$4,54 \times 10^{10}$	$3,98 \times 10^{11}$	0,0026	0,0224
OS-Et-Avg	56,058	$1,37 \times 10^{11}$	$1,02 \times 10^{12}$	0,0130	0,1132
OS-Pr-b	0,365	$5,00 \times 10^6$	$4,20 \times 10^7$	$6,52 \times 10^{-7}$	$5,48 \times 10^{-6}$
OS-Pr-c	0,137	$7,04 \times 10^5$	$5,92 \times 10^6$	$2,63 \times 10^7$	$2,21 \times 10^6$
OS-Pr-p	-19,371	$1,41 \times 10^{10}$	$1,18 \times 10^{11}$	0,0008	0,0069
OS-Pr-Avg	9,754	$7,05 \times 10^9$	$5,90 \times 10^{10}$	0,0004	0,0035
OS-Bu-b	0,501	$9,28 \times 10^6$	$7,68 \times 10^7$	$1,19 \times 10^{-6}$	$9,82 \times 10^{-6}$
OS-Bu-c	67,765	$1,70 \times 10^{11}$	$1,40 \times 10^{12}$	0,0162	0,1342
OS-Pr-p	17,994	$1,20 \times 10^{10}$	$9,89 \times 10^{10}$	0,0007	0,0055
OS-Pr-Avg	42,880	$9,10 \times 10^{10}$	$7,49 \times 10^{11}$	0,0085	0,0699

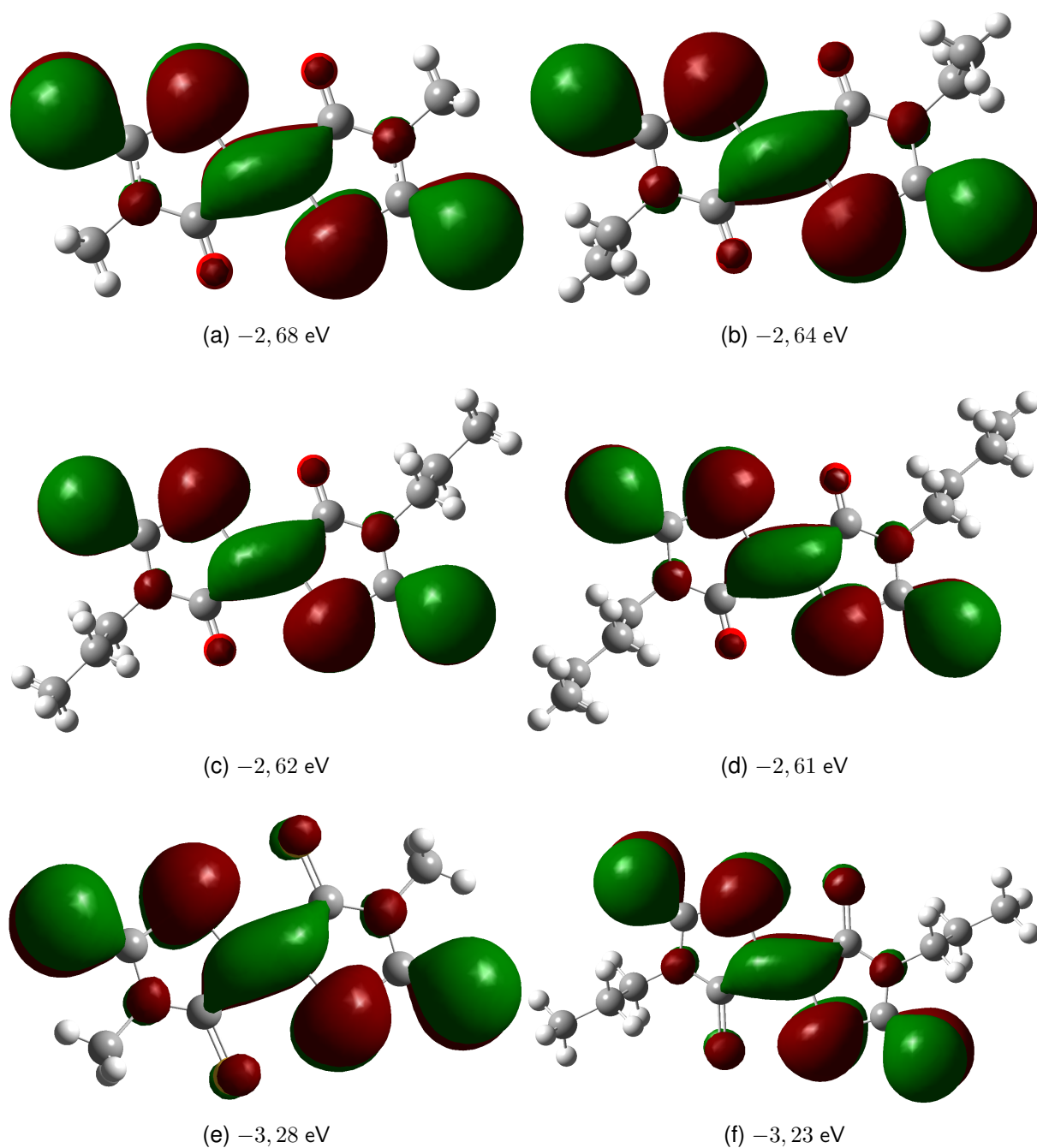


Figura B.1: HOMO das moléculas estudadas:(a) OS-Metil (b) OS-(Et)Etil (c) OS-Propil (d) OS-Butil (e) SS-Metil (f) SS-Propil.

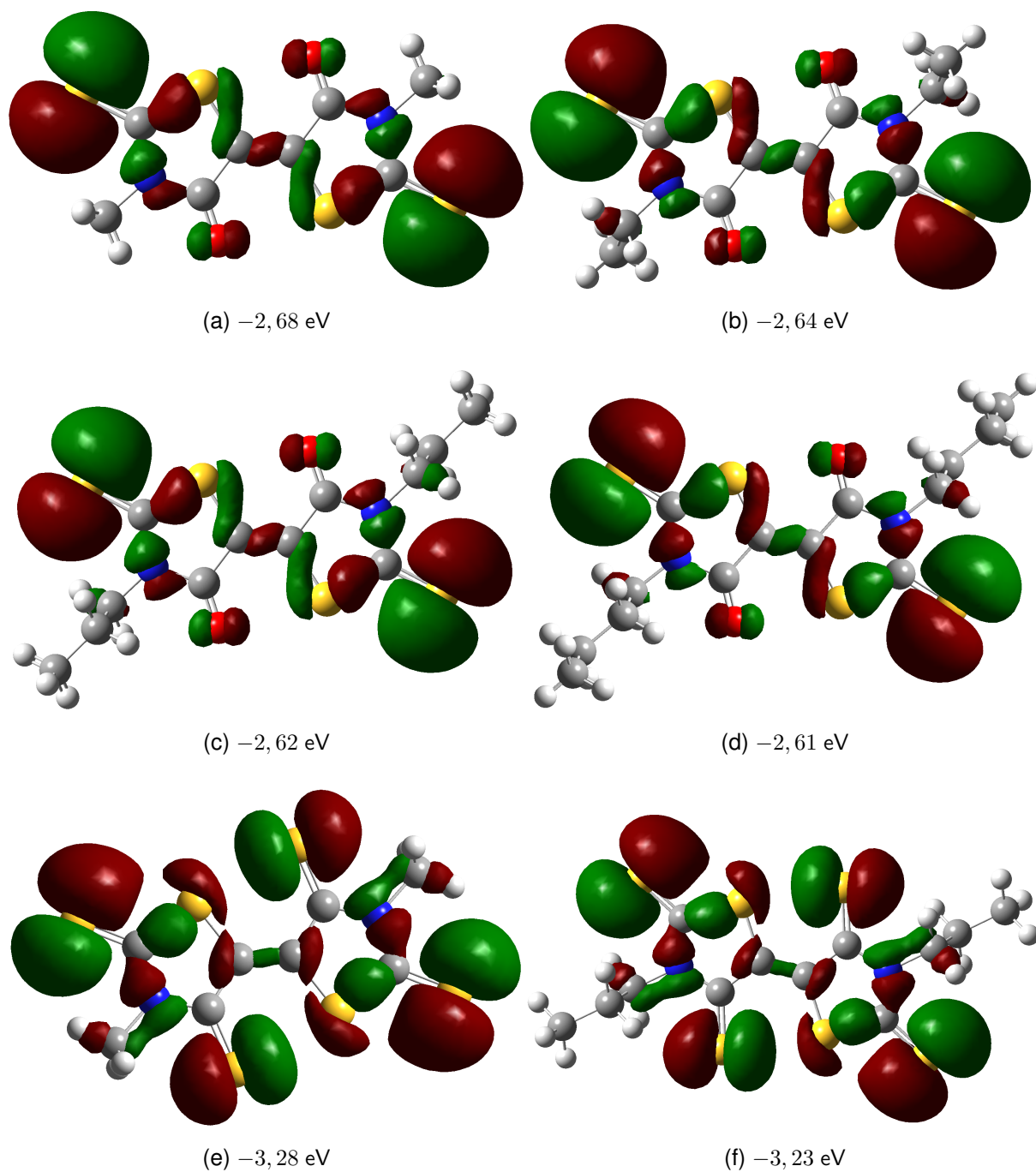


Figura B.2: HOMO-1 das moléculas estudadas:(a) OS-Metil (b) OS-(Et)Etil (c) OS-Propil (d) OS-Butil (e) SS-Metil (f) SS-Propil.

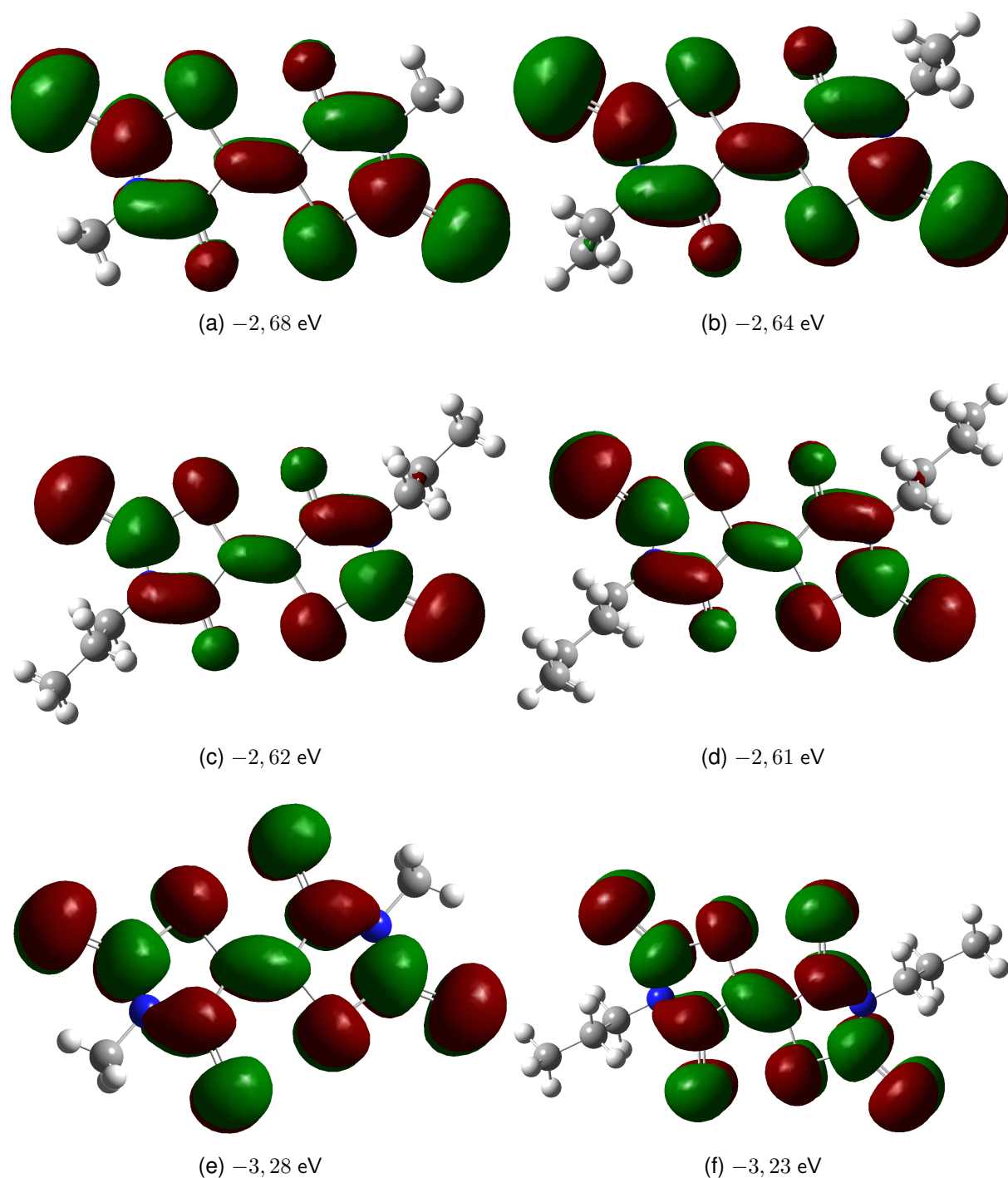


Figura B.3: LUMO+1 das moléculas estudadas:(a) OS-Metil (b) OS-(Et)Etil (c) OS-Propil (d) OS-Butil (e) SS-Metil (f) SS-Propil.

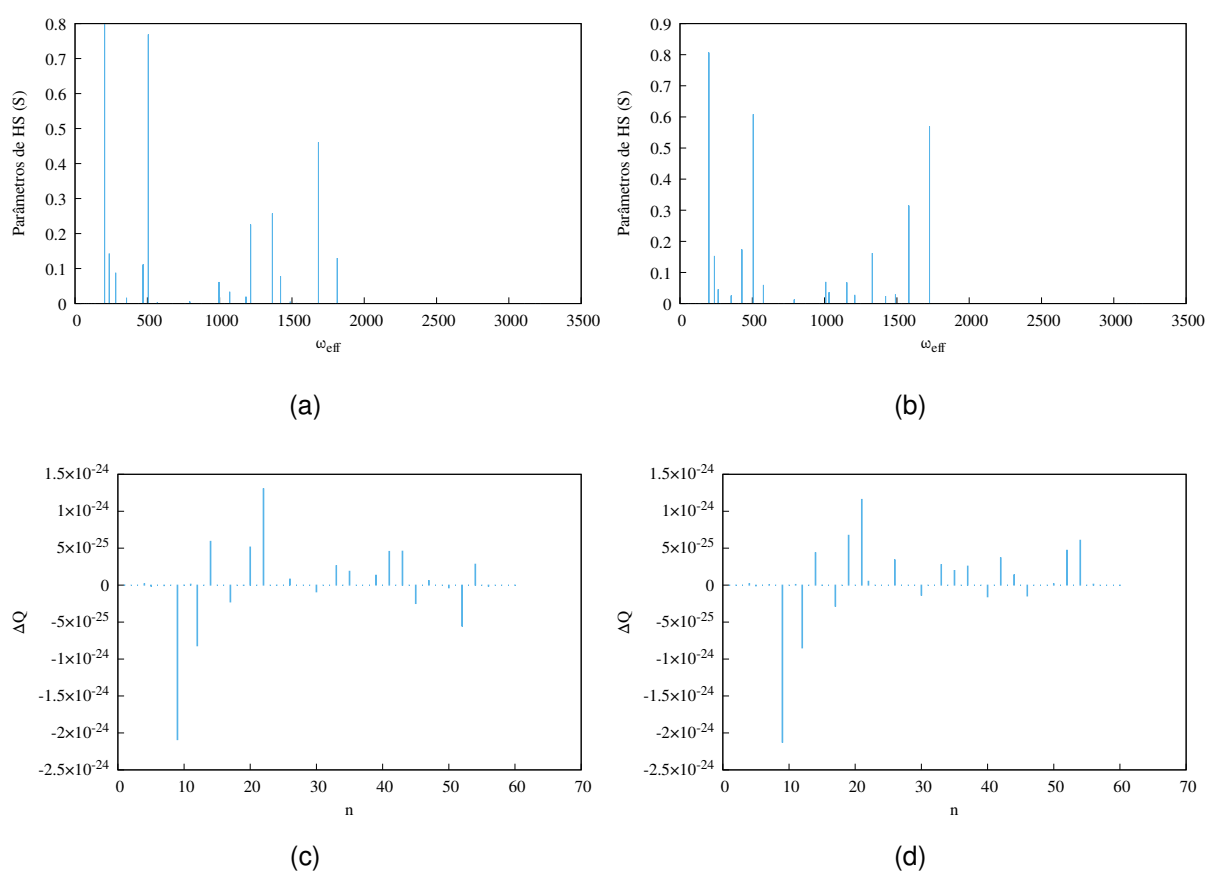


Figura B.4: Molécula OS–Metil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e *displacement* dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].

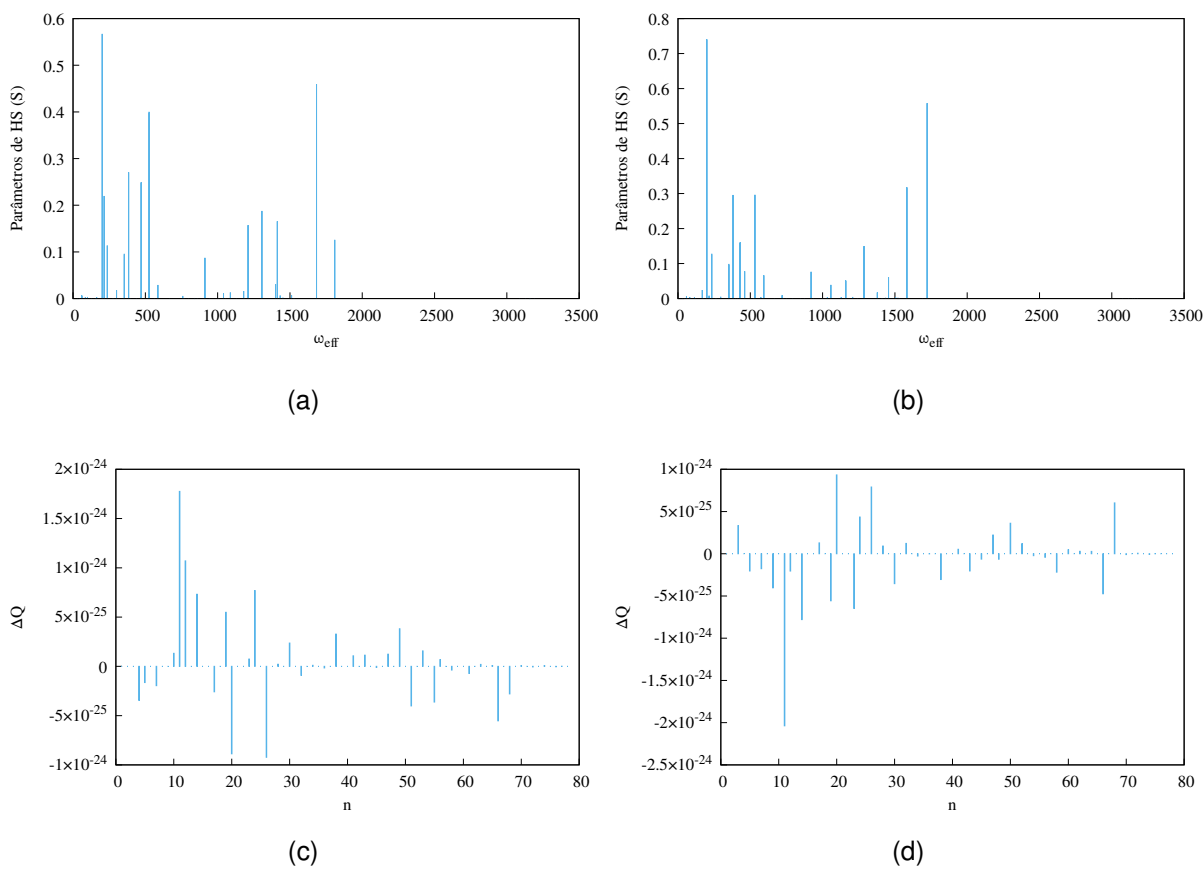


Figura B.5: Molécula OS–Etil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e *displacement* dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].

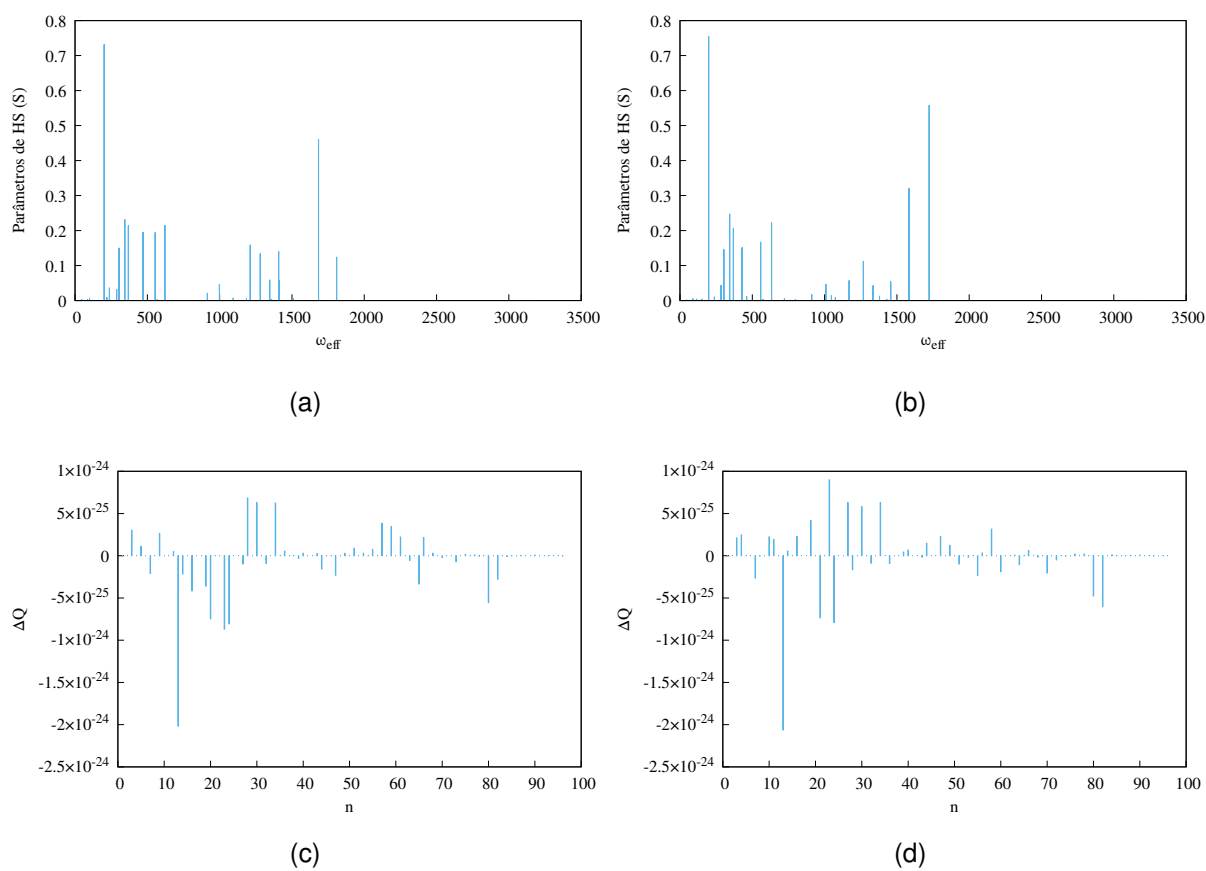


Figura B.6: Molécula OS–Propil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e *displacement* dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].

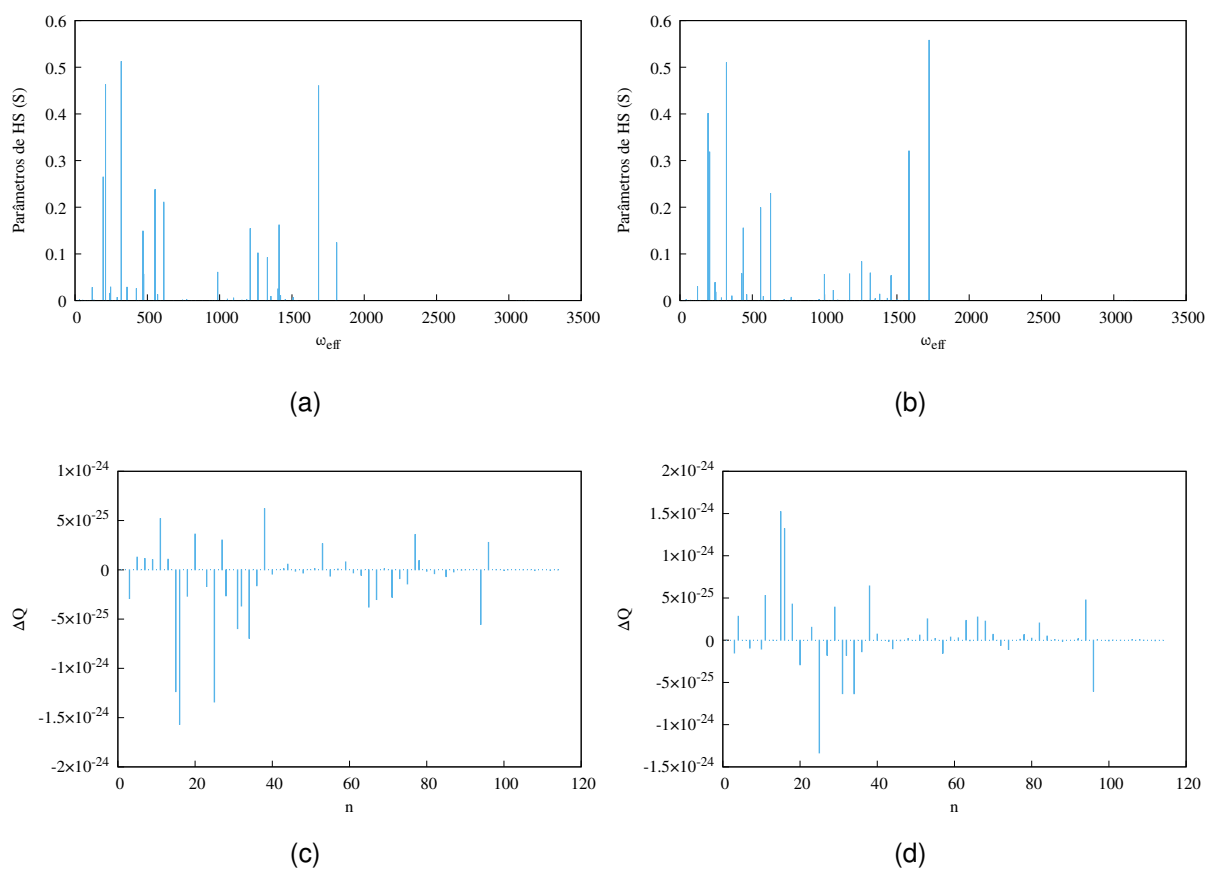


Figura B.7: Molécula OS–Butil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e *displacement* dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].

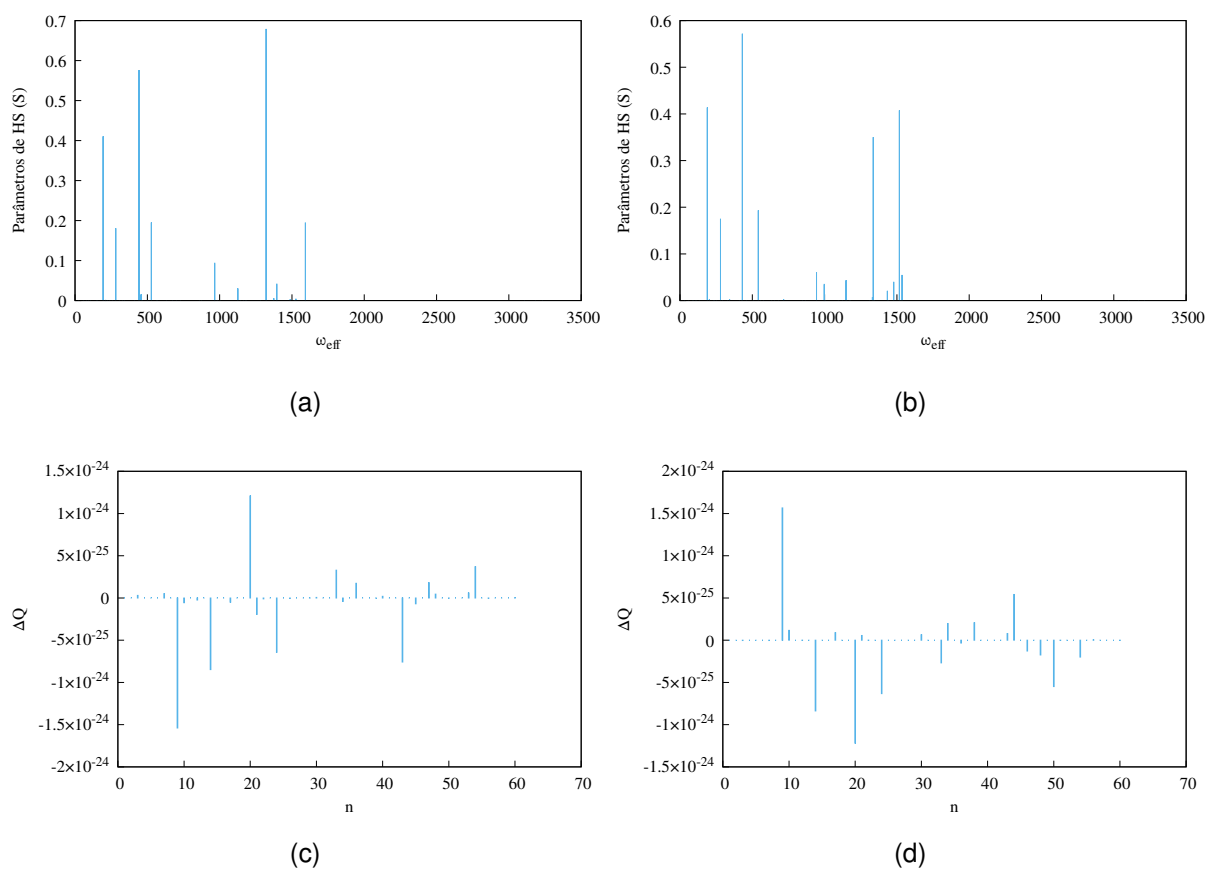


Figura B.8: Molécula SS–Metil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e *displacement* dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].

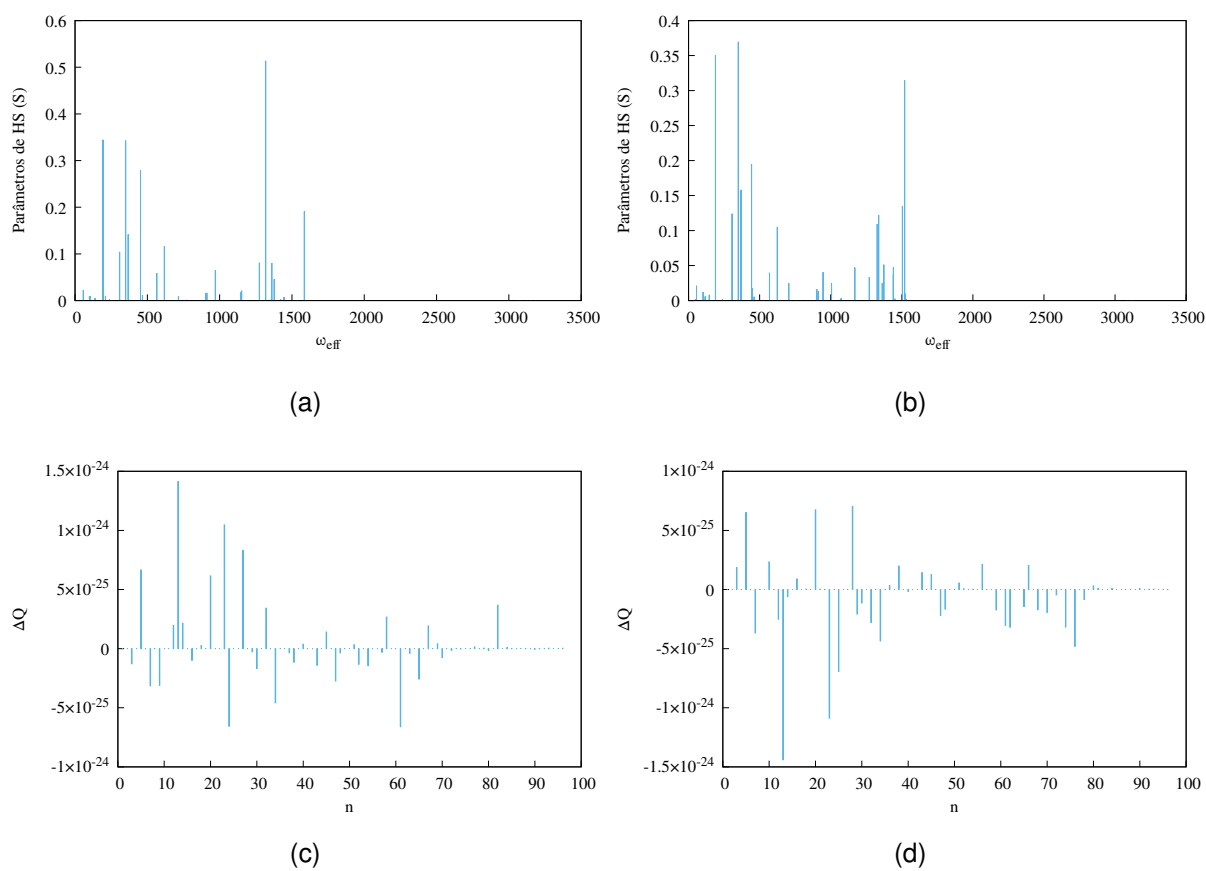


Figura B.9: Molécula SS-Propil: Parâmetros HR x frequência dos modos normais nos estados [(a) neutro e (b) carregado] e *displacement* dos modos normais nos estados [(c) neutro e (d) carregado].

Apêndice C

Artigo Publicado



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Physics Letters

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

Research paper

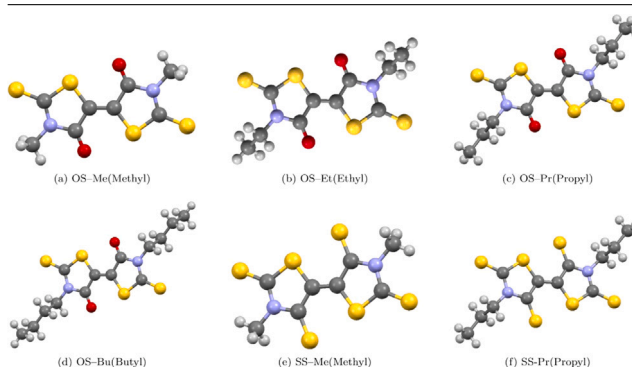
Theoretical prediction of electron mobility in birhodanine crystals and their sulfur analogs

Carlos A.M. de Melo Neto ^a, Marcelo L. Pereira Junior ^a, Luiz A. Ribeiro Junior ^{a,b}, Luiz F. Roncaratti ^a, Demétrio A. da Silva Filho ^{a,*}^a Institute of Physics, University of Brasília, Brasília, Brazil^b PPGCIMA, Campus Planaltina, University of Brasília, 73345-010, Brasília, Brazil

HIGHLIGHTS

- First theoretical prediction of Charge Mobility in Birhodanine Crystals.
- Used hopping models predict charge mobilities in agreement with the experiment.
- Electron mobility decays by increasing external reorganization energy.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Birhodanine
Charge transport
Molecular crystals

ABSTRACT

Molecular crystals compose the current state of the art when it comes to organic-based optoelectronic applications. Charge transport is a crucial aspect of their performance. The ability to predict accurate electron mobility is needed in designing novel organic semiconducting materials. In the present work, the Semi-Classical Marcus (SCM) and Marcus–Levich–Jortner (MLJ) hopping models are employed to numerically describe the charge mobility in six distinct birhodanine-like crystals. These materials were recently used in n-channel organic transistors as electron transporting layers. Results have revealed that the MLJ approach predicts electron mobilities in good agreement with the experiment, whereas SCM underestimates this parameter. Remarkably, we found for one of the birhodanine derivatives studied here average electron mobility of $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which agrees with the one reported in experimental investigations. Moreover, it was identified that the MLJ approach presents a strong dependency on external reorganization energy. For SCM, a change in the reorganization energy value has a small impact on mobility, while for MLJ it impacts the average electron mobility that exponentially decays by increasing the external reorganization energy. Importantly, we highlight the primary source of the differences in predicting the electron mobility presented by both approaches, providing useful details that will help the selection of one of these two models for study different species of organic molecular crystals.

* Corresponding author.

E-mail address: dasf@unb.br (D.A. da Silva Filho).<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.138226>

Received 28 August 2020; Accepted 25 November 2020

Available online 28 November 2020

0009-2614/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Charge transport in organic semiconductors is a key process behind the operation in most of their applications, including OLEDs [1,2], OFETs [3,4], and OPVs [5,6]. Several works in literature were conducted by confronting experimental measurements with theoretical models in order to estimate charge carrier mobility and model the charge transport phenomena [7–23]. Despite the progress achieved in this field in the past decade, there are still crucial challenges to overcome [24,25]. From the experimental point of view, one of the main challenges is to obtain air-stable semiconductors for the electron transport, once electron mobility in organic-based materials usually decays rapidly after a period in exposure to air. In OFETs, for instance, there is a need for n-channel (electron-conducting) organic semiconductors with performance comparable to p-channel (hole conducting) materials, in order to promote their improvement [26].

Recently, birhodanines and their sulfur analogs – rich electron acceptor molecular crystals – were reported as high-performance n-channel transistors with impressive air stability in a study conducted by Iijima and coworkers [27]. In their work, systematic experimental investigations were performed on a series of thin-film transistors (TFTs) based on various birhodanines to study their charge transport efficiency and molecular packing trend. The employed materials were 3,3'-dialkyl-5,5'-bithiazolidinylidene-2,2'-dione-4,4'-dithiones (OS-R) and their sulfur analogs, 3,3'-dialkyl-5,5'-bithiazolidinylidene-2,4,2',4'-tetrathiones (SS-R), where R = Me, Et, Pr, and Bu. Their findings revealed that sulfur atoms impact molecular packing and the performance of the transistors. The SS-R crystals show characteristic tilted stacking structures attributed to the pronounced intermolecular S-S interactions. On the other hand, OS-R crystals have the ordinary herringbone structure owing to the reduced intermolecular interactions. Moreover, their results showed that SS-R TFTs exhibit better performance than the OS-R transistors as a consequence of the elongation of the alkyl chain length. Importantly, among all the birhodanine derivatives studies, SS-Pr exhibited remarkable stability even after air exposure for three months. Since birhodanine crystals have presented interesting traits in developing more efficient organic-based optoelectronic applications, the charge transport mechanism in these materials should be further understood to promote their broad usage.

Herein, the Semi-Classical Marcus (SCM) and Marcus–Levich–Jortner (MLJ) hopping models are employed to theoretically describe the charge mobility in six distinct birhodanine-like crystals. Our numerical protocol is based on comparing these different theoretical methods for obtaining electronic properties in these materials. The results are contrasted with experimental data reported in Ref. [27] to help the understanding of the procedures on simulating electron mobility for these recently developed high-performance electron-transport materials. Our findings showed that the MLJ approach predicts electron mobilities in good agreement with the experiment. For one of the birhodanine derivatives studied here, we found average electron mobility of $0.14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, which agrees with the one reported in experimental investigations [27]. Importantly, the SCM approach underestimates this parameter.

2. Methods

Motivated by the recent achievements on air-stable birhodanine-like crystals, we have performed a theoretical investigation of electron mobility in the systems presented in Fig. 1. As demonstrated by Wetzelaer et al. [28], in the thermal equilibrium regime, the electron mobility in disordered semiconductors can be estimated by the Einstein relation as follows:

$$\frac{D}{\mu_e} = \frac{k_B T}{q}, \quad (1)$$

where D is the diffusion, μ_e the electron mobility, k_B the Boltzmann's constant, T the Temperature, and q the elementary charge. As one can

Table 1

Electronic coupling (meV) absolute value for the different directions in each crystal.

Direction	OS-Me	OS-Et	OS-Pr	OS-Bu	SS-Me	SS-Pr
a	26.03	—	—	—	103.27	4.51
b	9.01	—	—	—	1.22	40.14
c	—	77.57	0.14	67.77	—	—
p	—	34.55	19.37	17.99	79.82	20.14
q	—	—	—	—	31.11	—

define the diffusion as $D = K_{et} r^2 / 2n$, with K_{et} being the transfer rate of electrons from donors (D) to acceptors (A), r the distance between two sites, and n the dimension of the system ($n = 1$ for our systems), Eq. (1) can be rewritten as

$$\mu_e = K_{et} \frac{qr^2}{2k_B T}. \quad (2)$$

To obtain an estimate for μ_e it is necessary to evaluate the transfer rates theoretically. The Semi-Classical Marcus equation [29] has been the standard method to calculate K_{et} and has the following form

$$K_{et}^{Marcus} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda k_B T}} \exp\left(\frac{-(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right), \quad (3)$$

where ΔG^0 is the free energy difference between two sites, λ is the reorganization energy — i.e. the sum of internal (λ_{in}) and external (λ_{ext}) reorganization energies —, and H_{AD} is the electronic coupling term between LUMO levels of each molecule. Albeit widely used in calculating the charge transfer rates for organic materials, the Marcus theory usually underestimates these rates [30].

A more realistic way of obtaining the transfer rates is by Marcus–Levich–Jortner equation [31,32], which includes quantum corrections for the Marcus equation taking into account the quantum nature of most active vibrational modes in molecular reorganization as follows

$$K_{et}^{MLJ} = \frac{\pi |H_{AD}|^2}{\hbar \sqrt{\pi \lambda_{ex} k_B T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-S} \frac{S^v}{v!} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_{ex} + v\hbar\omega_{eff})^2}{4\lambda_{ex} k_B T}\right), \quad (4)$$

where v is the quantum number of the i th normal mode, $S = \lambda_{in} / \hbar\omega_{eff}$, and ω_{eff} is the effective frequency.

To apply the methods described above, optimized geometrical structures are necessary to perform vibrational analysis and electronic properties calculations of the chosen molecular systems. For this purpose, it was applied *Gaussian 09* [33] software suite with DFT/CAM-B3LYP [34] functional along with 6-31+g(d) [35] as the basis set. Different possible dimers were selected from the X-ray structure [27] to simulate the various possible pathways that charge hopping can happen. Only directions with coupling larger than 1 meV (which is roughly the accuracy of our estimation for this parameter) were considered in our analysis. In Table 1 it is shown the hopping for all directions. These directions are illustrated in Fig. 2. Importantly, we considered isolated molecules to compute the electronic properties of interest of each material.

With that in hand, python codes were implemented to extract Huang–Rhys [7,36,37] factor, effective frequencies, and internal reorganization energies from Gaussian log files, by calling CATNIP [38]. With these data, they solve the equations for the transfer rates and carrier mobilities using both SCM and MLJ methods. The effective frequency can be found accounting the contribution from all frequencies from each normal mode and is associated to Huang–Rhys factor, according to the following expression

$$\omega_{eff} = \frac{\sum_{i=1}^N F_i \omega_i}{\sum_{i=1}^N F_i}, \quad (5)$$

where F_i is the Huang–Rhys factor which can be found by the vibrational analysis through all normal modes i using the following equation

$$F_i = \frac{\Delta Q_i^2 \mu_i \omega_i}{2\hbar}. \quad (6)$$

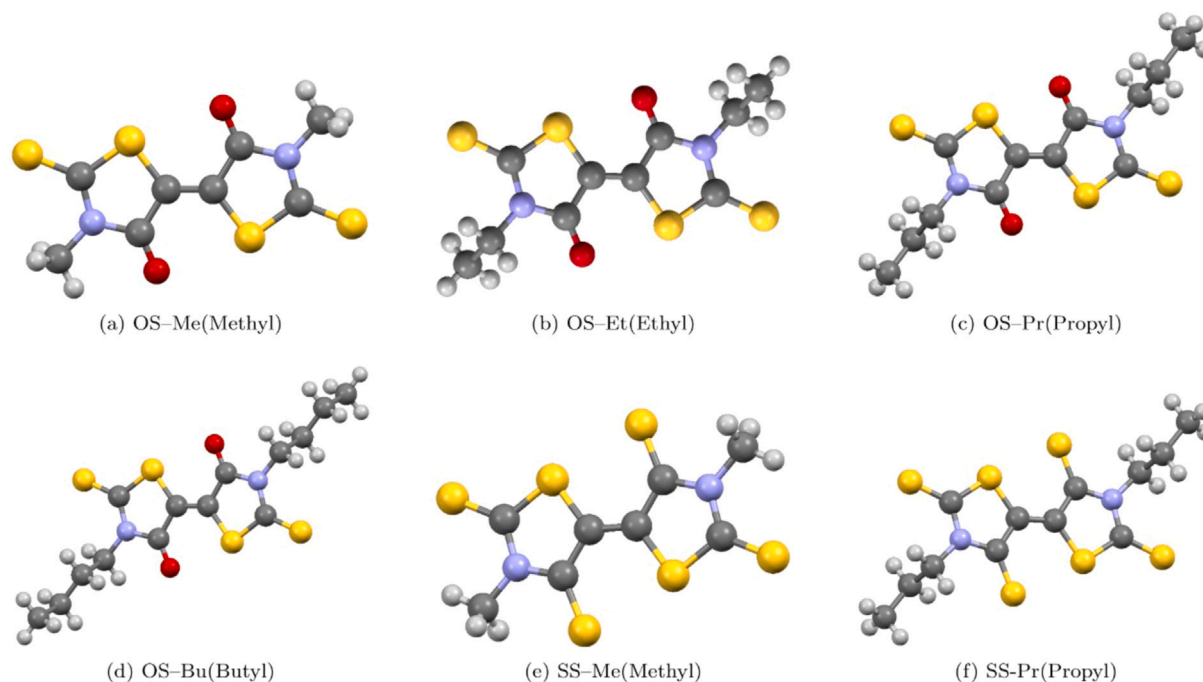


Fig. 1. Diagrammatic representation of the birhodanine derivatives considered here: (a) OS-Methyl, (b) OS-Ethyl, (c) OS-Propyl, (d) OS-Butyl, (e) SS-Methyl, and (f) SS-Propyl.

In the equation above, ΔQ is the projection along with each normal mode of the geometrical displacement associated with the change in the charged state, *i.e.*, from neutral to negatively charged state, μ_i is the reduced mass associated to the frequency ω_i of the *i*th mode.

The total reorganization energy (λ) is a sum of internal (λ_{in}) and external (λ_{ext}) reorganization energies, where the internal reflects changes in geometry between neutral and charged states. This parameter was estimated in two ways: (i) employing the four-point method [39]; and by adding up the contributions of each frequency mode to the changes in geometry, which is shown that both methods generate similar results [40].

The four-point method is calculated using the energy of geometry optimizations from neutral E_0^0 and charged E_-^- states, and single point energy calculations from charged state with neutral state geometry E_-^0 , and neutral state with charged state geometry E_0^- by the following expression:

$$\lambda_{in}^{4p} = E_0^- - E_0^0 + E_-^0 - E_-^- \quad (7)$$

The reorganization energy can also be calculated accounting the contributions from the vibrational modes and the Huang–Rhys factors to the conformation of the molecules as follows

$$\lambda_{in}^{vib} = \sum_{i=1}^N F_i \hbar \omega_i \quad (8)$$

The λ_{ext} used in our simulations (4 meV) is an average value obtained from other λ_{ext} values reported in the Ref. [41]. This value was used to generate the results presented in Fig. 4. Based on this average λ_{ext} , an interval was defined to study the impact of this parameter on the mobility predictions of both methodologies (SCM and MLJ) for the sake of comparison, as shown in Fig. 5.

The electronic couplings were calculated using the CATNIP (Charge Transfer Integral Package) [38] software, that applies the transfer integral method [42,43], which calculates the transfer integral between orbital levels from two molecules. For electrons is considered LUMO–LUMO interactions, although in cases where the difference between LUMO and LUMO+1 are too close from each other LUMO+1 must be considered in the electron couplings. In molecular crystals – due to the very nature of the weak intermolecular interactions – electrons and

Table 2

Effective frequencies in cm^{-1} , four point method (λ_{in}^{4p}) and vibrational contributions to (λ_{in}^{vib}) reorganization energies in eV.

	ω_{eff}	λ_{in}^{4p}	λ_{in}^{vib}
OS-Methyl	796.672	0.632	0.645
OS-Ethyl	782.109	0.636	0.640
OS-Propyl	777.088	0.636	0.641
OS-Butyl	775.288	0.636	0.643
SS-Methyl	783.213	0.472	0.471
SS-Propyl	765.346	0.480	0.479

holes tend to be localized in a central unity of the crystal (molecule) being a part of their wave function shared among next-neighboring molecules [7]. Besides, there are two important energy differences here: one is the HOMO–LUMO gap. Another is the LUMO–LUMO gap. The latter we call LUMO splitting. The HOMO–LUMO gap of a periodic molecular crystal differs from the one from an isolated molecule by the polarization energy of the crystal. On the other hand, according to the Tight-Binding approximation, the LUMO–LUMO splitting in the dimer is equal to half of the conduction bandwidth [44].

3. Results

Our analysis begins by calculating effective frequency and reorganization energies from isolated molecules for each crystal. For the systems analyzed here, the average frequency is 780 cm^{-1} , the lowest is 765.346 cm^{-1} for SS-Pr and the highest 796.672 cm^{-1} for OS-Me. The equilibrium structures of single molecules were computed for ground and cation states in order to calculate reorganization energies from two methods, the four-point method and the contributions from normal modes vibrations, where results showed close enough to be considered equal. The OS-R systems accounted for higher reorganization energy than SS-R ones as it can be seen in Table 2.

With the electronic couplings presented in Table 4 and the parameters previously acquired, SCM and MLJ rates can be computed. Since our objective is to investigate the transfer of electrons, the electronic coupling must be between LUMO levels from each dimer of the molecules considered here (see Fig. 3). Importantly, the LUMO

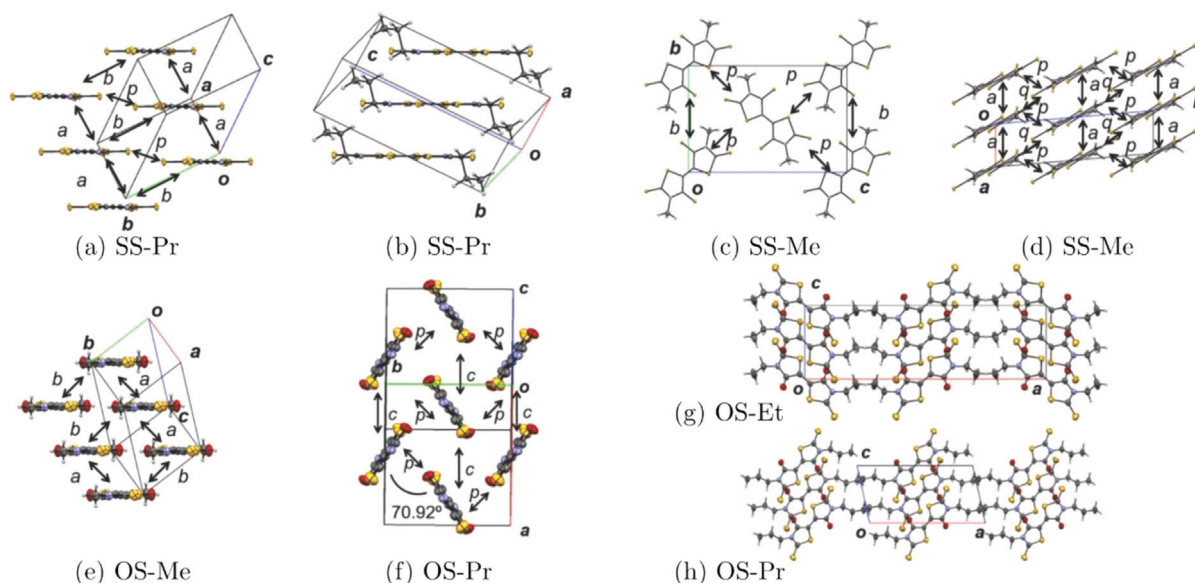


Fig. 2. Diagrammatic representations of the possible hopping directions for studied crystals. For the sake of clarity, some cells are highlighted in two distinct orientations: (a-b) SS-Propyl, (c-d) SS-Methyl, (2) OS-Methyl, (f) OS-Propyl, (g) OS-Ethyl, and (h) OS-Propyl.

Source: This figure was adapted from Ref. [27].

Table 3

Energy levels HOMO (H), HOMO-1(H-1), LUMO(L), LUMO+1(L + 1) and electronic gaps in eV.

	E_L	E_{L+1}	E_H	E_{H-1}	Gap
OS-Methyl	-2.68	-0.85	-8.02	-8.41	5.33
OS-Ethyl	-2.64	-0.82	-7.95	-8.36	5.32
OS-Propyl	-2.62	-0.80	-7.93	-8.34	5.32
OS-Butyl	-2.61	-0.79	-7.92	-8.33	5.32
SS-Methyl	-3.28	-1.13	-7.95	-8.18	4.67
SS-Propyl	-3.23	-1.07	-7.88	-8.11	4.65

level is uniformly distributed over the molecules and it present similar shape among them. The results for orbital energies and electronic gaps are in Table 3. Comparing electron mobilities computed with SCM and MLJ equations it was found that the second is in better agreement with the experimental data. For SS-Pr crystal with MLJ our result for μ_e is $0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and the experimental measure is $0.24 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [27] while with SCM rate the charge mobility estimated was $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, one order of magnitude lower, underestimating μ_e as expected.

Fig. 4 contrasts the electron mobilities calculated here using SCM and MLJ with the experimental values reported in Ref. [27]. As a guide for the eye, the dashed line marks the ideal relationship between theory and experiment. In this figure, one can note that just in the OS-Methyl and SS-Methyl cases there is a good concordance with the experiment for both approaches. In regimes of considerably small electron mobilities, SCM and MLJ are equivalent in predicting the electron mobilities in organic molecular crystals. As a general trend, MLJ tends to present mobility values close to the experimental ones, while SCM tends to underestimate them. For higher electron mobilities, the SS-Propyl molecule has presented the best agreement with the experimental data ($0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for MLJ and 0.24 for the experimental mobility [27]).

Here, it was identified that the MLJ approach presents a strong dependency on the external reorganization energy, and to the best of our knowledge, there is no reliable method to estimate this property. While for SCM approach the reorganization energy is the sum of external and internal energies, for MLJ the internal reorganization energy appears as a dependency on the effective frequency and on the external relaxation energy directly in the equation. This correlation with the

Table 4

Electronic couplings (H_{AB}) in meV, transfer rates (K_{et}) in s^{-1} , electron mobilities (μ_e) in $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and distance between monomer centers (R) in Å.

	H_{AB}	K_{et}^{Marcus}	K_{et}^{MLJ}	μ_e^{Marcus}	μ_e^{MLJ}	μ_e^{Exp}	R
OS-Me	26.03	2.45×10^{10}	2.43×10^{11}	0.0011	0.0107	0.009	4.73
OS-Et	77.57	2.29×10^{11}	2.01×10^{12}	0.0233	0.2039	0.15	7.20
OS-Pr	19.37	1.41×10^{10}	1.18×10^{11}	0.0008	0.0069	0.05	5.44
OS-Bu	67.77	1.70×10^{11}	1.40×10^{12}	0.0162	0.1342	0.07	6.99
SS-Me	1.22	3.41×10^8	2.82×10^{13}	6.7×10^{-5}	5.5×10^{-4}	7.3×10^{-5}	9.99
SS-Pr	40.14	3.41×10^{11}	2.52×10^{12}	0.0340	0.2515	0.24	7.13

external reorganization energy can be seen in Fig. 5, where for pure SCM, a change in reorganization energy value has small impact on mobility, while for MLJ it impacts the average electron mobility that exponentially decays by increasing the external reorganization energy. In this figure, the interval was set based on known external reorganization energies for organic materials and the equations evaluated for SS-Pr as a representative case, once it is the crystal with higher electron mobility. Despite this dependence on the value of reorganization energy, our results shows that MLJ approach better estimates the mobility values when contrasted to SCM one, considering the external reorganization energy as a medium from other similar organic materials. It is worthwhile to mention that the ionic donor/acceptor radicals associated with electron transfer (ET) processes in organic molecular crystals can be isolated and characterized under experimental conditions by employing single crystal X-ray analysis [45–47]. From those X-ray structures, one of the ET parameters, λ , can be calculated with the Marcus-Hush theories [48,49]. However, some investigations in literature showed λ values fitted by experiments are lower than those predicted from previous theoretical calculations based on the out-sphere Marcus theory [50].

Based on our findings, the best material was SS-Pr due to its high electron mobility when compared to the other ones studied here as was also reported in the experimental data [27]. Comparing the mobilities with electronic coupling, (see Table 4) highest couplings not always leads to best mobilities as in OS-Et and OS-Bu, the best material (SS-Pr) was not the one with the highest coupling. Thus one can conclude that estimate only the electronic coupling is not sufficient in finding materials with better average mobilities.

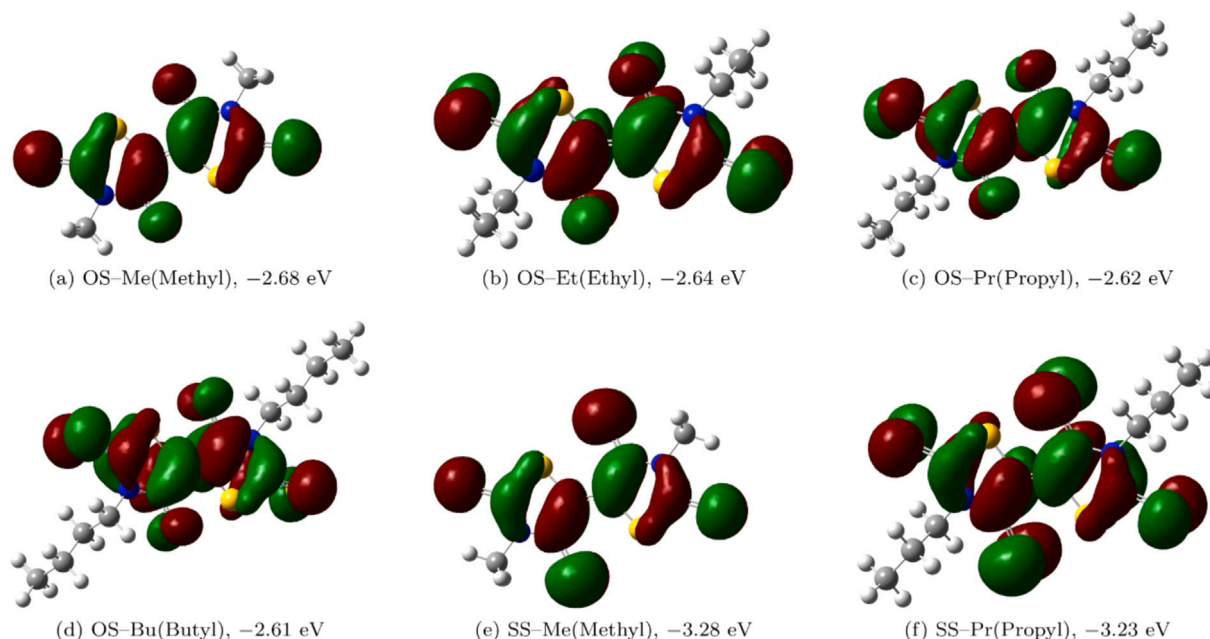


Fig. 3. LUMO levels configuration for studied molecules: (a) OS-Me(Methyl), (b) OS-Et(Ethyl), (c) OS-Pr(Propyl), (d) OS-Bu(Butyl), (e) SS-Me(Methyl), and (f) SS-Pr(Propyl).

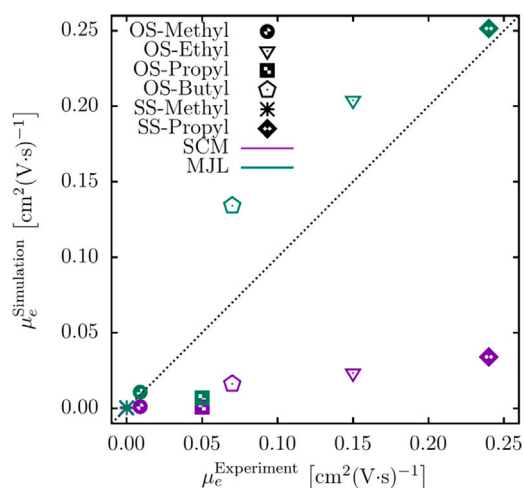


Fig. 4. Mobilities calculated with SCM and MJL rates versus experimental mobility [27].

4. Conclusion

In summary, the Semi-Classical Marcus and Marcus–Levich–Jortner hopping models were employed to theoretically describe the charge mobility in distinct birhodanine-like crystals. Here, it was showed how the MLJ equation appears to be more accurate than the SCM equation for electron transfer rates in high-performance materials. Results have revealed that the MLJ approach predicts electron mobilities in good agreement with the experiment, whereas SCM underestimates this parameter. Despite the dependency on external reorganization energy, our results shown MLJ calculated values closer to the experimental data (0.25 $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ for MLJ and 0.24 for the experimental mobility [27]). Mobilities calculated with the pure SCM equation are underestimated for most cases. Importantly, a change in the reorganization energy value has a small impact on mobility when the SCM approach was employed, while for MLJ it impacts the average electron mobility that exponentially decays by increasing the external reorganization energy. The material with the highest estimated mobility was

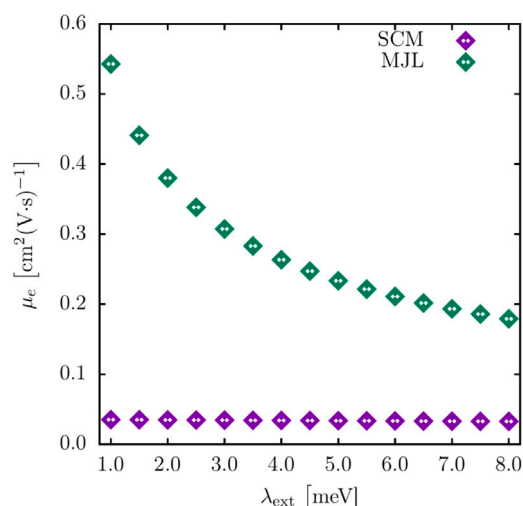


Fig. 5. Mobilities as function of the external reorganization energy (λ_{Ext}) for the SS-Pr as the representative case, once it is the crystal with higher electron mobility.

SS-Pr as in experimental data [27], although for electronic coupling was not the highest one. For OS-Et and OS-Bu was computed higher couplings. Therefore, one can conclude that estimate only couplings should not be the best approach in finding better electron-transport materials.

CRediT authorship contribution statement

Carlos A.M. de Melo Neto: Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing - original draft. **Marcelo L. Pereira Junior:** Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing - original draft. **Luiz A. Ribeiro Junior:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - reviewing & editing. **Luiz F. Roncaratti:** Data curation, Formal analysis, Methodology, Writing - original draft. **Demétrio A. da Silva Filho:** Conceptualization, Supervision, Funding acquisition, Writing - reviewing & editing.

Declaration of competing interest

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

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FAPDF and CENAPAD-SP [http://dx.doi.org/10.13039/501100010047] for providing the computational facilities. L.A.R.J. gratefully acknowledges, respectively, the financial support from FAP-DF and CNPq grants 00193.0000248/2019-32 and 302236/2018-0. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from DPI/DIRPE/UnB (Edital DPI/DPG 03/2020) grant 23106.057541/2020-89 and from IFD/UnB (Edital 01/2020) grant 23106.090790/2020-86. D.A.S.F acknowledges the financial support from the Edital DPI - UnB N. 04/2019, from CNPq (grants 305975/2019-6 and 420836/2018-7) and FAP-DF grants 193.001.596/2017 and 193.001.284/2016.

References

- [1] Halide Diker, Hakan Bozkurt, Canan Varlikli, Dispersion stability of amine modified graphene oxides and their utilization in solution processed blue oled, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122716.
- [2] Zhiping Hu, Yongming Yin, Muhammad Umair Ali, Wenxiang Peng, Shijie Zhang, Dongze Li, Taoyu Zou, Yuanyuan Li, Shibo Jiao, Shu-jih Chen, Chia-Yu Lee, Hong Meng, Hang Zhou, Inkjet printed uniform quantum dots as color conversion layers for full-color oled displays, *Nanoscale* 12 (2020) 2103–2110.
- [3] Diana Sagdullina, Nikita Lukashkin, Alexei Parfenov, Konstantin Lyssenko, Pavel Troshin, Highly sensitive ofet-based gas sensors using fluorinated naphthalenediimide semiconductor films, *Synth. Met.* 260 (2020) 116289.
- [4] Mohamed Shaker, Byoungwook Park, Seongyu Lee, Kwanghee Lee, Face-on oriented thermolabile boc-isoidigo/thiophenes small molecules: From synthesis to ofet performance, *Dye. Pigment.* 172 (2020) 107784.
- [5] Haoyuan Li, Gjergji Sini, Joseph Sit, Adam J. Moulé, Jean-Luc Brédas, Understanding charge transport in donor/acceptor blends from large-scale device simulations based on experimental film morphologies, *Energy Environ. Sci.* (2020) –.
- [6] Bing Zheng, Juan Liu, Xuexue Pan, Yu Zhang, Zaiyu Wang, Feng Liu, Meixiu Wan, Lijun Huo, Functionalized alkenyl side chains: a feasible strategy to improve charge transport and photovoltaic performance, *J. Mater. Chem. C* (2020) –.
- [7] Veaceslav Coropceanu, Jerome Cornil, Demetrio A. da Silva Filho, Yoann Olivier, Robert Silbey, Jean-Luc Brédas, Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.* 107 (4) (2007) 926–952.
- [8] Jakob Kjelstrup-Hansen, Joseph E. Norton, Demetrio A. da Silva Filho, Jean-Luc Brédas, Horst-Günter Rubahn, Charge transport in oligo phenylene and phenylenethiophene nanofibers, *Organ. Electron.* 10 (7) (2009) 1228–1234.
- [9] Hae Won Jung, Sung Ewn Yoon, Patrick J. Carroll, Michael R. Gau, Michael J. Therien, Youn K. Kang, Distance dependence of electronic coupling in rigid, cofacially compressed, π -stacked organic mixed-valence systems, *J. Phys. Chem. B* (2020) null.
- [10] Gabriele D'Avino, Steffen Duhm, Raffaele Guido Della Valle, Georg Heimel, Martin Oehzelt, Satoshi Kera, Nobuo Ueno, David Beljonne, Ingo Salzmann, Electrostatic interactions shape molecular organization and electronic structure of organic semiconductor blends, *Chem. Mater.* (2020) null.
- [11] Daron E. Janzen, Michael W. Burand, Paul C. Ewbank, Ted M. Pappenfus, Hiroyuki Higuchi, Demetrio A. da Silva Filho, Victor G. Young, Jean-Luc Brédas, Kent R. Mann, Preparation and characterization of π -stacking quinodimethane oligothiophenes. Predicting semiconductor behavior and bandwidths from crystal structures and molecular orbital calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (46) (2004) 15295–15308.
- [12] Marcelo Lopes Pereira Junior, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Polaron stability in oligoacene crystals, *J. Mol. Model.* 23 (3) (2017) 89.
- [13] Marcelo Lopes Pereira Junior, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Polaron dynamics in oligoacene stacks, *J. Mol. Model.* 23 (9) (2017) 257.
- [14] Marcelo Lopes Pereira Junior, Rafael Timóteo de Sousa Júnior, Geraldo Magela e Silva, Luiz Antônio Ribeiro Júnior, Stationary polaron properties in organic crystalline semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (5) (2019) 2727–2733.
- [15] Marcelo Lopes Pereira Jr, Rafael Timóteo de Sousa Jr, Geraldo Magela e Silva, Luiz Antonio Ribeiro Jr, Modeling polaron diffusion in oligoacene-like crystals, *J. Phys. Chem. C* 123 (8) (2019) 4715–4720.
- [16] Marcelo Lopes Pereira Jr, Wiliam Ferreira da Cunha, Rafael Timóteo de Sousa Jr, Geraldo Magela e Silva, Luiz Antonio Ribeiro Jr, Stationary and dynamical properties of polarons in anisotropic c60-crystals, *J. Phys. Chem. C* 123 (22) (2019) 13410–13418.
- [17] Marcelo Lopes Pereira Junior, Rafael Timóteo de Sousa Júnior, Bernhard Georg Enders Neto, Geraldo Magela e Silva, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Polaron properties in 2d organic molecular crystals: directional dependence of non-local electron-phonon coupling, *J. Mol. Model.* 25 (6) (2019) 149.
- [18] Marcelo Lopes Pereira Junior, Rayane Tayná da Costa Torres, Bernhard Georg Enders, Wiliam Ferreira da Cunha, Rafael Timóteo de Sousa Júnior, Luiz Antonio Ribeiro Júnior, Polaron properties in pentathienoacene crystals, *Synth. Met.* 253 (2019) 34–39.
- [19] Marcelo Lopes Pereira, Rafael Timóteo de Sousa, William Ferreira Giozza, Luiz Antonio Ribeiro, Polaron diffusion in pentathienoacene crystals, *Sci. Rep.* 10 (1) (2020) 1–10.
- [20] Luiz Antonio Ribeiro Junior, Sven Stafström, Polaron dynamics in anisotropic holstein-peierls systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (5) (2017) 4078–4084.
- [21] Luiz Antonio Ribeiro Junior, Sven Stafström, Polaron stability in molecular semiconductors: Theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (14) (2015) 8973–8982.
- [22] Luiz Antonio Ribeiro, Sven Stafström, Impact of the electron-phonon coupling symmetry on the polaron stability and mobility in organic molecular semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (3) (2016) 1386–1391.
- [23] Luciano Almeida Leal, Rafael Timóteo de Sousa Júnior, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Stefan Blawid, Demetrio Antonio da Silva Filho, Wiliam Ferreira da Cunha, Combined umc—dft prediction of electron-hole coupling in unit cells of pentacene crystals, *J. Mol. Model.* 23 (5) (2017) 153.
- [24] Sofia Canola, Christina Graham, Ángel José Pérez-Jiménez, Juan-Carlos Sanchez-García, Fabrizia Negri, Charge transport parameters for carbon based nanostructures and donor-acceptor derivatives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 2057–2068.
- [25] Lorenzo Cupellini, Pawel Wityk, Benedetta Mennucci, Janusz Rak, Photoinduced electron transfer in 5-bromouracil labeled dna. a contrathermodynamic mechanism revisited by electron transfer theories, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 4387–4393.
- [26] Christopher R. Newman, C. Daniel Frisbie, Demetrio A. da Silva Filho, Jean-Luc Brédas, Paul C. Ewbank, Kent R. Mann, Introduction to organic thin film transistors and design of n-channel organic semiconductors, *Chem. Mater.* 16 (23) (2004) 4436–4451.
- [27] Kodai Iijima, Yann Le Gal, Toshiaki Higashino, Dominique Lorc, Takehiko Mori, Bihodanines and their sulfur analogues for air-stable n-channel organic transistors, *J. Mater. Chem. C* 5 (2017) 9121–9127.
- [28] L.J.A. Wetzelaer, P.W.M. Blom, Validity of the Einstein relation in disordered organic semiconductors, *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011) 066605.
- [29] R.A. Marcus, On the theory of oxidation/reduction reactions involving electron transfer. I, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 966.
- [30] Subhajyoti Chaudhuri, Svante Hedström, Dalvin D. Méndez-Hernández, Heidi P. Hendrickson, Kenneth A. Jung, Junming Ho, Victor S. Batista, Electron transfer assisted by vibronic coupling from multiple modes, *J. Chem. Theory Comput.* 13 (12) (2017) 6000–6009.
- [31] J. Jortner, Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules, *J. Chem. Phys.* 64 (1976) 4860–4867.
- [32] P.F. Barbara, T.J. Meyer, M.A. Ratner, Contemporary issues in electron transfer research, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13148–13168.
- [33] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, 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, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09 Revision C.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [34] Mark P. McGrath, Leo Radom, Extension of Gaussian-1 (G1) theory to bromine-containing molecules, *J. Chem. Phys.* 94 (1) (1991) 511–516.
- [35] P.C. Hariharan, J.A. Pople, The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies, *Theor. Chim. Acta* 28 (3) (1973) 213–222.
- [36] Jean-Luc Brédas, David Beljonne, Veaceslav Coropceanu, Jérôme Cornil, Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: A molecular picture, *Chem. Rev.* 104 (11) (2004) 4971–5004.
- [37] Harald Oberhofer, Karsten Reuter, Jochen Blumberger, Charge transport in molecular materials: An assessment of computational methods, *Chem. Rev.* 117 (15) (2017) 10319–10357.
- [38] J.S. Brown, *Catnip* (version 1.7), 2018, Available from https://github.com/JoshuaSBrown/QC_Tools.

- [39] Stephen F. Nelsen, Silas C. Blackstock, Yaesil Kim, Estimation of inner shell marcus terms for amino nitrogen compounds by molecular orbital calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (3) (1987) 677–682.
- [40] V. Coropceanu, M. Malagoli, D.A. da Silva Filho, N.E. Gruhn, T.G. Bill, J.L. Brédas, Hole- and electron-vibrational couplings in oligoacene crystals: Intramolecular contributions, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 275503.
- [41] David P. McMahon, Alessandro Troisi, Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (6) (2010) 941–946.
- [42] Edward F. Valeev, Veaceslav Coropceanu, Demetrio A. da Silva Filho, Seyhan Salman, Jean-Luc Brédas, Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (30) (2006) 9882–9886.
- [43] Björn Baumeier, James Kirkpatrick, Denis Andrienko, Density-functional based determination of intermolecular charge transfer properties for large-scale morphologies, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 11103–11113.
- [44] Jean-Luc Brédas, Jean Philippe Calbert, DA da Silva Filho, Jérôme Cornil, Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99 (9) (2002) 5804–5809.
- [45] Vellaichamy Ganesan, Sergiy V. Rosokha, Jay K. Kochi, Isolation of the latent precursor complex in electron-transfer dynamics. Intermolecular association and self-exchange with acceptor anion radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (9) (2003) 2559–2571.
- [46] Sergiy V. Rosokha, Jay K. Kochi, Molecular and electronic structures of the long-bonded π -dimers of tetrathiafulvalene cation-radical in intermolecular electron transfer and in (solid-state) conductivity, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (4) (2007) 828–838.
- [47] Sergiy V Rosokha, Marshall D Newton, Almaz S Jalilov, Jay K Kochi, The spectral elucidation versus the X-ray structure of the critical precursor complex in bimolecular electron transfers: Application of experimental/theoretical solvent probes to ion-radical (redox) dyads, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (6) (2008) 1944–1952.
- [48] Noel S. Hush, Homogeneous and heterogeneous optical and thermal electron transfer, *Electrochim. Acta* 13 (5) (1968) 1005–1023.
- [49] Rudolph A. Marcus, Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment, *Rev. Modern Phys.* 65 (3) (1993) 599.
- [50] Hai-Sheng Ren, Mei-Jun Ming, Jian-Yi Ma, Xiang-Yuan Li, Theoretical calculation of reorganization energy for electron self-exchange reaction by constrained density functional theory and constrained equilibrium thermodynamics, *J. Phys. Chem. A* 117 (33) (2013) 8017–8025.