



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Modelización molecular y cálculo de propiedades optoelectrónicas de nuevos sistemas donor- aceptor derivados del cromenopirazol con aplicaciones en dispositivos OLEDs

Alumno: Antonio Pulgar Rubio

Junio, 2019



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Modelización molecular y cálculo de propiedades optoelectrónicas de nuevos sistemas donor- aceptor derivados del cromenopirazol con aplicaciones en dispositivos OLEDs

Alumno: Antonio Pulgar Rubio

Junio, 2019

ÍNDICE

1. RESUMEN / ABSTRACT	3
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. Antecedentes	4
2.2. Estructura y funcionamiento de un OLED.	5
2.3. Fluorescencia y fosforescencia.	8
2.4. Introducción a la química computacional y compuestos estudiados.	10
2.5. Objetivos.	12
3. PROPIEDADES A ESTUDIAR.....	13
3.1. Inyección de carga.	13
3.2. Transporte de carga.	14
3.2.1. <i>Energía de reorganización.</i>	14
3.2.2. <i>Integral de transferencia.</i>	16
3.2.3. <i>Movilidad de carga.</i>	16
4. METODOLOGÍA	17
4.1. Introducción.....	17
4.2. Método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	17
4.3. Método de funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).	19
4.4. Funciones de base.	19
4.5. Detalles computacionales.	20
5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	22
5.1. Optimización de geometrías moleculares.	22
5.2. Barreras rotacionales.	28
5.3. Representación de los orbitales moleculares.	31
5.4. Afinidad electrónica y potencial de ionización.	35
5.5. Energía de reorganización de huecos y electrones.....	35
5.6. Transiciones electrónicas.	36
5.7. Emisión.	40
5.7.1. <i>Geometría estado fundamental y primer estado excitado.</i>	40
5.7.2. <i>Transiciones electrónicas de emisión.</i>	43
6. CONCLUSIONES	45
7. BIBLIOGRAFÍA	46

1. RESUMEN / ABSTRACT

En las últimas décadas, el diseño y estudio de sistemas donor-aceptor de electrones ha aumentado progresivamente, debido a las numerosas aplicaciones y ventajas que presentan. Son candidatos excepcionales para la fabricación de dispositivos electrónicos, como los OLEDs, gracias a sus propiedades optoelectrónicas. Por ello se están desarrollando diferentes investigaciones dedicadas al análisis de modificaciones estructurales que consigan mejorar estas propiedades.

En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado un estudio teórico, mediante cálculos mecánico-cuánticos, de dos moléculas derivadas de la unidad cromenopirazol (CP), tales como 8-(9H-carbazol-9-il)-3-metil-1-fenilcromeno[4,3-c]pirazol-4(1H)ona (CzCP) y 8-(9H-[3,9'-bicarbazol]-9-il)-3-metil-1-fenilcromeno[4,3-c]pirazol-4(1H)ona (2CzCP). Se han podido determinar propiedades optoelectrónicas como energía de los orbitales HOMO y LUMO, bandgap, afinidad electrónica, potencial de ionización, la energía de reorganización de huecos y electrones, y las transiciones electrónicas de los espectros de absorción y emisión.

In the last decades, the design and study of electron donor-acceptor systems has progressively increased, due to the numerous applications and advantages that they present. They are exceptional candidates for the manufacture of electronic devices, such as OLEDs, due to their optoelectronic properties. For this reason, different investigations dedicated to the analysis of structural modifications that improve these properties are being developed out.

In this work, a theoretical study has been carried out, using quantum-mechanical calculations, of two molecules derived from the cromenopyrazole unit (CP), such as 8-(9H-carbazol-9yl)-3-methyl-1-phenylchromeno[4,3-c]pyrazol-4(1H)-one (CzCP) and 8-(9H[3,9'-bicarbazol]-9-yl)-3-methyl-1-phenylchromeno[4,3-c]pyrazol-4(1H)-one(2CzCP). It has been possible to determine the optoelectronic properties as energy of the HOMO and LUMO orbitals, bandgap, electronic affinity, ionization potential, the reorganization energy of holes and electrons, and the electronic transitions of the absorption and emission spectra.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Antecedentes

Un OLED (diodo orgánico emisor de luz) es un diodo emisor de luz (LED) en el que la capa que emite la luz en respuesta a una corriente eléctrica, es una película de compuesto orgánico. Los OLEDs son utilizados en las pantallas digitales de dispositivos como televisores, monitores de ordenador, sistemas portátiles tales como teléfonos móviles, consolas de juegos portátiles y PDAs. Estos sistemas están aún en evolución, sin embargo, varios productos OLEDs están disponibles en iluminación hoy en día.

Los materiales orgánicos tradicionalmente eran considerados como aislantes, pero se descubrió una débil conductividad a finales de los años 50. Años más tarde, en 1977, se descubrió un aumento de 11 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica introduciendo un halógeno en poliacetileno, esto fue descubierto por Chiang et al. Así se llegó al término de “semiconductor orgánico” que se utiliza actualmente con mucha frecuencia. En el año 2000, Heeger, MacDarmid y Shirakawa, gracias a este descubrimiento, llegaron a ganar, por sus contribuciones en polímeros conductores, el premio Nobel de Química (Chamorro Posada et al., 2008).

Uno de los mayores avances se produciría en el año 1987 cuando Tang et al. creó un dispositivo electroluminiscente que sigue siendo el prototipo de los OLEDs actuales altamente desarrollados. Estos estaban formados por un semiconductor inorgánico transparente altamente dopado llamado ITO (óxido de estaño e indio) que actúa como capa para la inyección de huecos, para el transporte de huecos utilizaba una diamina aromática (TPD), una capa de emisión de Alq₃ (aluminio-tris(8-hidroxiquinolinato)) y como capa de inyección de electrones, una aleación de magnesio-plata (Mg:Ag) (Chamorro Posada et al., 2008).

Para algunos tipos de OLEDs, como los de polímero, el número de capas que poseen normalmente es dos, sin embargo, los OLEDs de moléculas pequeñas para alcanzar un mejor rendimiento, pueden constar de tantas capas como sean necesarias, por lo que se pueden añadir nuevas capas moleculares con propiedades apropiadas para una mayor optimización (Chamorro Posada et al., 2008).

En cuanto a las propiedades físicas, los OLEDs son emisores de luz con materiales orgánicos que son ligeros y tiene perfiles delgados, lo que permite que se puedan crear diseños sin precedentes (Zissis y Bertoldi, 2014).

El objetivo de los dispositivos orgánicos no es necesariamente alcanzar o superar el nivel de las tecnologías de semiconductores inorgánicos. Su objetivo es beneficiarse de un conjunto único de características que combina las propiedades eléctricas de los semiconductores orgánicos con las propiedades típicas de plásticos, es decir, bajo coste, versatilidad de la síntesis química, la facilidad de procesamiento y la flexibilidad (Bredas et al., 2004).

2.2. Estructura y funcionamiento de un OLED.

Un OLED básicamente se compone de una serie de capas orgánicas que se sitúan entre dos electrodos, un ánodo y un cátodo, para la inyección de huecos y de electrones, respectivamente. Las capas básicas, representadas en la Figura 1, tienen asignadas las siguientes funciones:

1. Ánodo con substrato.
2. Capa de inyección de huecos.
3. Capa de transporte de huecos.
4. Capa de emisión de luz.
5. Capa de transporte de electrones.
6. Capa de inyección de electrones.
7. Cátodo.

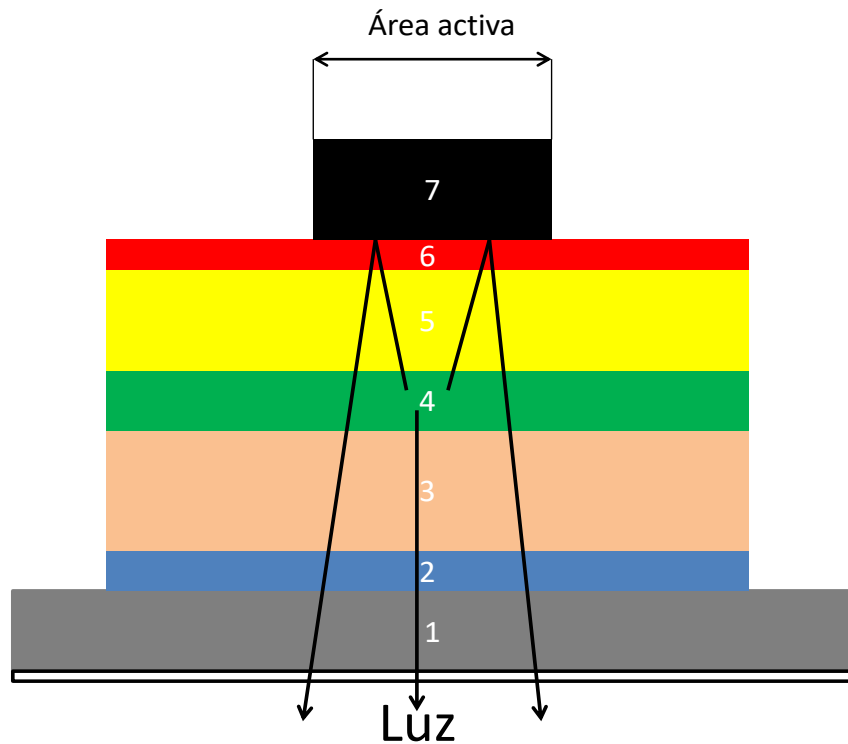


Figura 1: Estructura de capas de un OLED.

Se requieren cuatro pasos principales para emitir luz a través de un dispositivo OLED, y son los siguientes:

1. Inyección de carga.
2. Transporte de carga.
3. Recombinación de carga.
4. Deterioro de la excitación.

En primer lugar se produce la inyección de carga, es decir, se aplica un voltaje entre los dos electrodos. Bajo una corriente de polarización positiva, desde el ánodo, que es típicamente transparente, son inyectados los huecos y los electrones desde el cátodo. Las cargas inyectadas migran en direcciones opuestas en las capas de transporte mediante un mecanismo de salto (hopping), produciéndose así la segunda etapa. En la capa de emisión se produce la recombinación de carga generando el excitón. Finalmente se produce el cuarto paso deterioro de la excitación, en el cual se libera energía.

Los excitones que son partículas formadas por la combinación de un electrón y un hueco, y que se dan solo en semiconductores y aislantes, pueden migrar de una molécula a otra.

Es deseable que todos los excesos de energía se liberen como fotones (luz), para que al radiar a determinada frecuencia se origine un color visible y la suma de muchas recombinaciones forme la imagen. Aunque también se podría liberar energía en forma de calor, pero esto no sería beneficioso (Chamorro Posada et al, 2008).

Por tanto, los compuestos orgánicos que formen parte de los OLEDs deben actuar como semiconductores y además deben emitir luz al paso de la corriente eléctrica, es decir, deben ser electroluminiscentes.

- Ventajas técnicas y medioambientales de los OLEDs.

Antes de hablar de las ventajas que presentan los OLEDs, mostramos, en la Tabla 1, algunas de las diferencias que existen entre los LEDs y los OLEDs.

Tabla 1: Diferencias LED y OLED (Zissis y Bertoldi, 2014).

LED	OLED
Unión de semiconductores inorgánicos	Unión de semiconductores orgánicos
Los excitones están deslocalizados en el cristal: energía de bandas	Los excitones están localizados en una sola molécula
La movilidad eléctrica decrece con la temperatura	La movilidad eléctrica aumenta con la temperatura pero se mantiene muy baja
El dopaje es necesario para obtener portadores libres	El dopaje no es necesario para obtener portadores libres: Se inyectan desde electrodos
Emisiones casi monocromáticas vinculadas a la brecha energética	Gran emisión que cubre el espectro visible

Un OLED tiene capas orgánicas que son más delgadas, ligeras y flexibles que las capas cristalinas de los LEDs, esto hace que puedan ser plásticos en lugar de vítreos. La delgadez de los dispositivos OLEDs hace que posean mejor luminosidad, debido a que pueden formar multicapas.

Los OLEDs poseen una mayor susceptibilidad a la fabricación en grandes tamaños ya que es más fácil hacer crecer hojas delgadas de plástico que cristales líquidos.

Los OLEDs generan la luz por sí mismos, lo que hace que se consuma menos potencia lo que tiene gran importancia en dispositivos portátiles como teléfonos móviles. Al producir su propia luz, tienen un rango de visión mucho más amplio.

Otras ventajas importantes son: coste potencialmente menor, mayor rango de colores, más contraste y brillo y tiempo de respuesta menores.

Como inconvenientes se encuentran la degradación por la humedad y su alto coste de fabricación. Actualmente se está investigando sobre estos inconvenientes para darle solución, lo que hará de los OLEDs una tecnología que pueda reemplazar a la actual hegemonía de las pantallas LCD y de la pantalla de plasma (Chamorro Posada et al., 2008).

2.3. Fluorescencia y fosforescencia.

Como etapa previa al estudio de las propiedades electroluminiscentes de los compuestos orgánicos que formen parte de un OLED, es importante conocer si éstos presentan fluorescencia y/o fosforescencia.

En la fluorescencia, la emisión espontánea de la radiación ocurre en unos pocos nanosegundos desde que se extinguió la radiación excitante. En la fosforescencia, la emisión puede persistir durante largos períodos (Atkins y De Paula, 2006).

Para comprender mejor estos dos fenómenos fotoluminiscentes, vamos a definir los conceptos de espín del electrón y estados excitados singlete y triplete.

- **Espín del electrón**

El principio de exclusión de Pauli establece que en un átomo no puede haber dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales y, por tanto, que no haya más de dos electrones en un orbital. Además de esto, los dos deben tener los estados de espín opuestos. Cuando esto ocurre se dice que los espines están apareados. Debido a este fenómeno, la mayoría de las moléculas no presentan un campo magnético neto y serían diamagnéticas. Por el contrario, las que contienen electrones desapareados tienen un momento magnético, y se dicen que son paramagnéticas (Atkins y De Paula, 2006).

- **Estados excitados singlete y triplete**

Un estado singlete es aquel en el que todos los espines de los electrones están apareados. En este estado no se produce un desdoblamiento de niveles de energía cuando la molécula se expone a un campo magnético.

Un estado excitado singlete o triplete se forma cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de energía superior. Si el espín del electrón promocionado sigue apareado con el electrón del estado fundamental decimos que tenemos el estado singlete excitado, en cambio, si los espines de los dos electrones se han desapareado y estos están paralelos decimos que tenemos un estado triplete. Las propiedades de una molécula en el estado triplete excitado cambian significativamente de las del estado singlete excitado (Atkins y De Paula, 2006).

Una transición singlete/triplete, que también supone un cambio en el estado electrónico, es un suceso menos probable que la correspondiente singlete/singlete. Además, es baja la probabilidad de que tenga lugar la excitación inducida por radiación de una molécula en el estado fundamental a un estado triplete excitado, y los picos de absorción debidos a este proceso son menos intensos que los correspondientes a las transiciones singlete/singlete. Sin embargo, se sabe que en un estado triplete excitado puede poblarse desde un estado singlete excitado, esto puede darse en algunas moléculas. Cuando ocurre esto, el fenómeno que se da es la fosforescencia (Atkins y De Paula, 2006).

- **Diagrama de Jablonski**

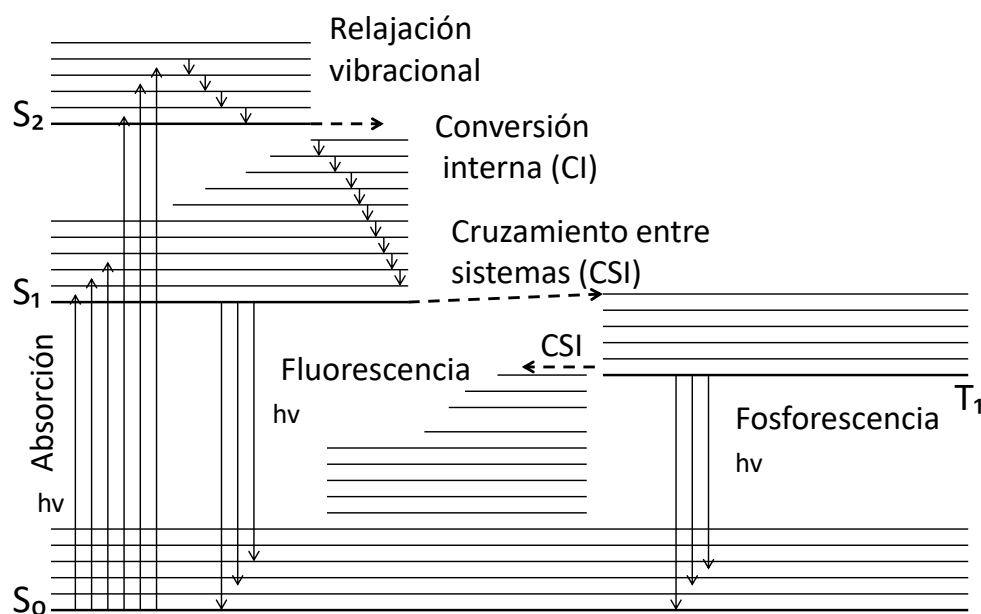


Figura 2: Diagrama simple de Jablonski que ilustra los procesos de desactivación primaria que ocurren en la excitación (Evans, Douglas, y Burrows 2014).

En la Figura 2 se muestra el diagrama de Jablonski en el que aparecen representados los estados electrónicos y sus energías relativas, que son típicamente estados electrónicos singlete (S_0 , S_1 , ...) y triplete (T_1 , T_2 , ...) de energía creciente para la mayor parte de las moléculas orgánicas. Los niveles de energía vibracional asociados con cada estado electrónico también se muestran en la figura. Para simplificar, solo se ilustran las vías de relajación primaria del estado excitado. Se hace una distinción importante entre los procesos que implican la desactivación radiativa (emisión) y los que ocurren sin emitir radiación. Las transiciones radiativas se muestran como flechas verticales, mientras que las transiciones no radiativas se representan mediante flechas discontinuas horizontales (Evans et al., 2014).

2.4. Introducción a la química computacional y compuestos estudiados.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio teórico de dos moléculas, 8-(9H-carbazol-9-il)-3-metil-1-fenilcromeno [4,3-c]pirazol-4(1H)ona, que se ha abreviado como CzCP y 8-(9H-[3,9'-bicarbazol]-9-il)-3-metil-1-fenilcromeno[4,3-c]pirazol-4(1H)ona, abreviada como 2CzCP a lo largo de esta memoria. Estas moléculas

están formadas por dos unidades, una actúa como dadora de electrones y otra actúa como aceptora de electrones. La unidad de carbazol (Cz) es la unidad dadora de electrones y la unidad de cromenopirazol (CP) es la que actúa como aceptora.

El cromenopirazol es un heterociclo con aplicaciones farmacéuticas, pero hasta hace poco, nadie lo había implementado como un semiconductor a pesar de que exhibe unas muy buenas propiedades fotoeléctricas y una fuerte capacidad de extracción de electrones. Aparte, esta unidad tiene un protocolo sintético fácil y contiene varios sitios químicamente reactivos para facilitar la funcionalización y mejorar sus propiedades electrónicas (Godumala et al., 2018).

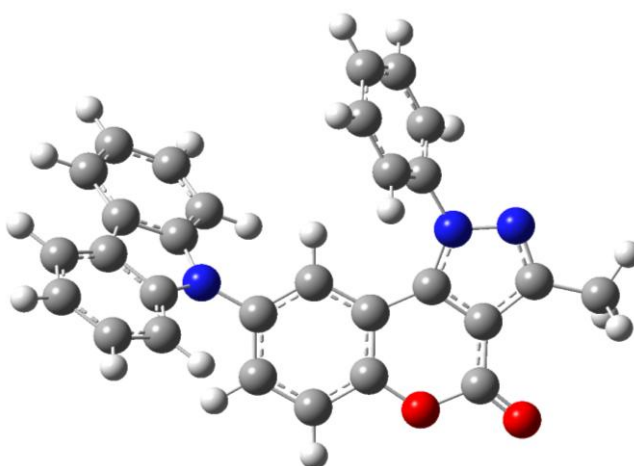


Figura 3: Estructura del compuesto CzCP.

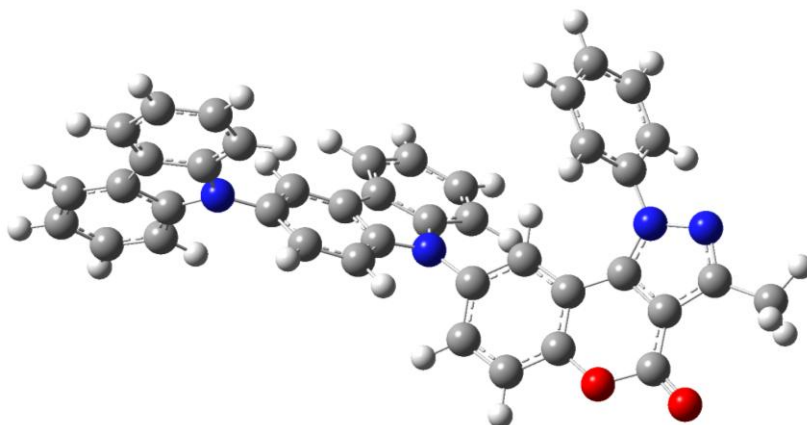


Figura 4: Estructura del compuesto 2CzCP.

Para llevar a cabo el estudio de estos compuestos, se ha utilizado la química computacional.

La química cuántica aplica la mecánica cuántica a los problemas de la química y su influencia se presenta en todas las ramas de la química. Los químicos físicos utilizan la mecánica cuántica para calcular propiedades termodinámicas de los gases; para interpretar los espectros moleculares, para calcular propiedades moleculares teóricamente como los estados de transición de las reacciones químicas, lo que permite estimar las constantes de velocidad; para comprender las fuerzas intermoleculares; y para estudiar el enlace en los sólidos (Levine, 2001).

Dentro de la química computacional, se encuentra el método de Hückel, aunque han surgido teorías más sofisticadas que no sólo calculan la forma y energía de los orbitales moleculares sino que predicen con gran exactitud la estructura y reactividad de las moléculas. El tratamiento completo de la estructura electrónica molecular es fácil de formular pero difícil de implementar. Sin embargo ha recibido enorme atención por parte de los químicos, y es la piedra fundamental de la investigación química moderna. John Pople y Walter Kohn recibieron el Premio Nobel de Química en 1998 por su contribución al desarrollo de las técnicas computacionales para elucidar la estructura y reactividad molecular (Atkins y De Paula, 2006). La química computacional destaca por su utilidad en la determinación de la estructura y propiedades de los compuestos.

2.5. Objetivos.

En este Trabajo de Fin de Grado se pretende conocer, mediante cálculos mecano-cuánticos, las propiedades estructurales y optoelectrónicas de unos sistemas donora-ceptor derivados del carbazol y cromenopirazol. Para ello se han planteado los siguientes objetivos:

- Inicio en el uso de software informáticos de modelización de estructuras moleculares y cálculo de propiedades de interés como son los programas GaussView y Gaussian.
- Optimización de la geometría molecular de los compuestos CzCP y 2CzCP y de sus unidades en el estado fundamental y cálculo de las frecuencias vibracionales. Optimización de las moléculas en estado neutro, anión y catión.

- Cálculo de barreras de energía relativa para la rotación de los ángulos diedros que unen las unidades heterocíclicas con el fin de determinar las conformaciones más estables.
- Cálculo de orbitales moleculares frontera HOMO y LUMO, potencial de ionización, afinidad electrónica y energía de reorganización de huecos y de electrones, con la finalidad de comprobar en cuál de las moléculas estudiadas está favorecida la inyección de carga tanto de huecos como de electrones.
- Cálculo del espectro de absorción y emisión de los compuestos CzCP y 2CzCP. Asignación de transiciones electrónicas y comparación con los espectros experimentales. Estudio de las modificaciones estructurales que se producen cuando la molécula pasa del estado fundamental al excitado. Estudio del efecto del disolvente en las propiedades optoelectrónicas.
- Análisis de resultados y obtención de conclusiones.

3. PROPIEDADES A ESTUDIAR

Se llevará a cabo un estudio de propiedades relacionadas con la inyección de carga, como la energía de los orbitales HOMO y LUMO, el band gap, la afinidad electrónica y el potencial de ionización; de propiedades relacionadas con el transporte de carga como la energía de reorganización, la integral de transferencia y la movilidad de carga, aunque sólo se determinará en este trabajo la primera de ellas; y de las transiciones electrónicas de los espectros de absorción y emisión de los compuestos CzCP y 2CzCP, que serán asignadas por comparación con los datos experimentales existentes (Godumala et al. 2018).

3.1. Inyección de carga.

El Potencial de ionización (PI), afinidad electrónica (AE), y el transporte de carga del material orgánico son los tres factores clave para el diseño de materiales optoelectrónicos. Un buen rendimiento de un dispositivo OLED se atribuye a las buenas movilidades de carga y a un equilibrio comparable entre el transporte de electrones y huecos. A mayor AE (menor PI), la inyección de electrones (huecos) es

más fácil en los materiales emisores de la capa de transporte de electrones (huecos).

Para los materiales fotoluminiscentes, un valor PI más pequeño significa mayor capacidad de inyección de huecos y un valor alto de AE facilitará inyección de electrones. La inyección de carga puede ser evaluada por los potenciales de ionización (PI) y afinidades electrónicas (AE) del compuesto orgánico que están estrechamente relacionados con el HOMO y LUMO respectivamente. Si obtenemos valores de PI bajos y, por tanto, más alta energía del orbital HOMO, se producirá una inyección de huecos más eficiente, por el contrario, valores de AE altos, lo que conlleva a energía más baja del orbital LUMO, favorece la inyección de electrones. El transporte de carga se estima mediante el cálculo de la energía de reorganización (Han et al., 2017).

3.2. Transporte de carga.

El transporte de carga se debe a un mecanismo de salto (hopping), donde las cargas saltan de una molécula a otra vecina. La transferencia electrónica se calcula mediante la teoría de Marcus semiclásica (Said et al., 2016).

$$k_{et} = \left(\frac{4\pi^2}{\hbar} \right) t^2 (4\pi\lambda k_B T)^{-0,5} \exp \left(-\frac{\lambda}{4k_B T} \right)$$

Donde $\hbar$ es la constante de Planck reducida, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, t es la integral de transferencia y λ es la energía de reorganización. Observamos que a valores más pequeños de λ y más grandes de t, la transferencia electrónica se ve favorecida con una mayor velocidad.

Para llevar a cabo el cálculo de k_{et} debemos de definir y conocer los dos parámetros principales que gobiernan el salto de carga que son la energía de reorganización y la integral de transferencia. A continuación, explicamos ambos conceptos detalladamente.

3.2.1. Energía de reorganización.

La energía de reorganización es una de las magnitudes clave que controla la transferencia de carga.

Esta se expresa generalmente como la suma de la energía de reorganización interna y externa. La interna refleja todos los cambios en la geometría de una molécula asociados al paso del estado neutro al estado ionizado, y viceversa, y la externa describe el cambio en la polarización electrónica de las moléculas circundantes. La energía de reorganización externa es difícil de evaluar teóricamente y además suele tener un valor mucho menor que la energía de reorganización interna y, por tanto, no se suele calcular (Said et al., 2016),(Shuai et al., 2013) y (Bredas et al., 2004).

La energía de reorganización interna de la reacción de transferencia de carga se puede determinar fácilmente mediante la suma de los dos términos de energía de relajación siguientes:

- 1) La diferencia entre la energía de la molécula neutra en su geometría de equilibrio y en la geometría relajada característica del ión.
- 2) La diferencia entre la energía del ión en su geometría de equilibrio y en la geometría neutra relajada (Shuai et al., 2013).

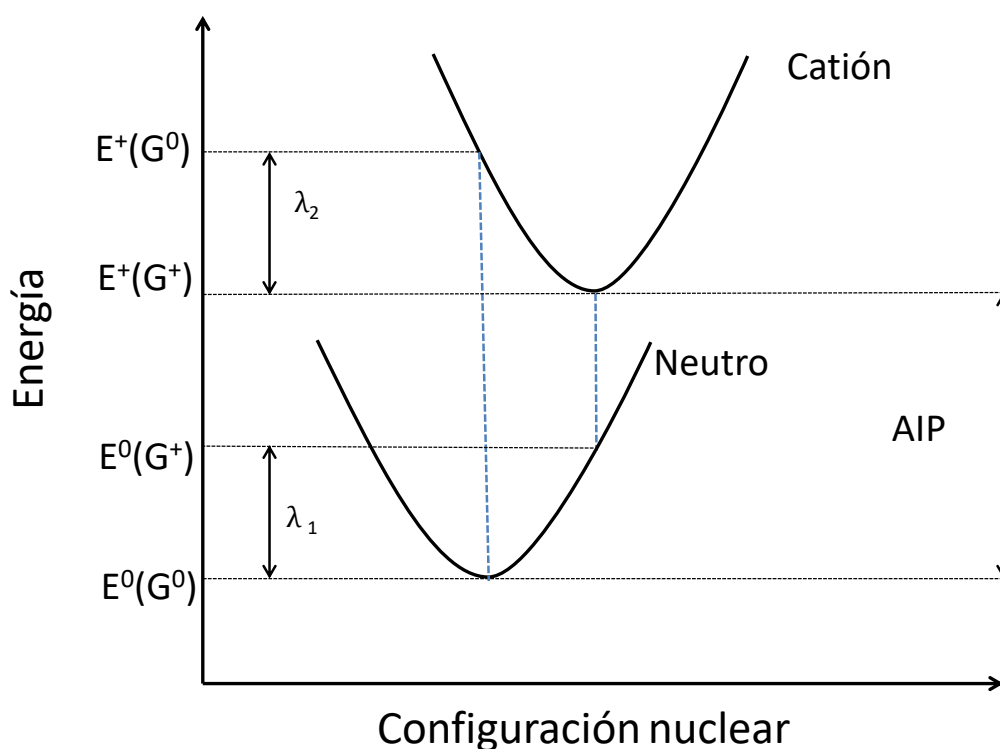


Figura 5: Energía de reorganización para la transferencia de huecos.

En la Figura 5 se han representado las superficies de energía potencial de una molécula en estado neutro y cargado y las dos energías de relajación, λ_1 y λ_2 . Así, la energía de reorganización para la transferencia de huecos se puede expresar como:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 = (E^0(G^+) - E^0(G^0)) + (E^+(G^0) - E^+(G^+))$$

Donde, $E^0(G^0)$ y $E^+(G^+)$ representan las energías de las especies neutra y catiónica en sus geometrías de menor energía, respectivamente, mientras que $E^0(G^+)$ y $E^+(G^0)$ representan las energías de las especies neutra y catiónica con la geometría de las especies catiónica y neutra, respectivamente (Hutchison, et al., 2005).

La afinidad electrónica vendría dada por:

$$AE = E^0(G^0) - E^-(G^-)$$

Y el potencial de ionización por:

$$PI = E^+(G^+) - E^0(G^0)$$

3.2.2. Integral de transferencia.

La integral de transferencia intermolecular cuantifica las interacciones o el acoplamiento electrónico entre las moléculas (Bredas et al., 2004). Interesa conocer la orientación y la distancia entre moléculas vecinas para la que el valor de la integral de transferencia es más elevado.

El cálculo se puede realizar mediante el método del splitting que usa el teorema de Koopman. Este teorema establece que el valor de la integral de transferencia de electrones o huecos desde una molécula *a* hasta otra molécula *b*, se puede aproximar como:

$$t = \frac{E_{L+1}[H] - E_{L[H-1]}}{2}$$

Donde E_{L+1} y $E_L[E_H$ y $E_{H-1}]$ son las energías de los niveles LUMO y LUMO+1 [HOMO y HOMO-1] tomadas de la configuración de capa cerrada del estado neutro de un dímero (Coropceanu et al., 2017).

3.2.3. Movilidad de carga.

La movilidad de carga μ se define como la respuesta de la velocidad de un portador de carga a un campo eléctrico externo.

De acuerdo con el mecanismo de salto, la movilidad de carga y el coeficiente de difusión (D) están relacionados por la ecuación de Einstein.

$$\mu = \frac{eD}{k_B T}$$

Donde T es la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann. D es el coeficiente de difusión de la carga para un sistema monodimensional que viene dado por $D = \frac{1}{2} l^2 k_{et}$, donde l es la distancia entre las moléculas implicadas en el salto (Oberhofer et al., 2017).

4. METODOLOGÍA

4.1. Introducción.

Isaac Newton, a finales del siglo XVII, descubrió la mecánica clásica, las leyes del movimiento de los objetos macroscópicos. Los físicos, a principios del siglo XX, hallaron que la mecánica clásica no describe correctamente el comportamiento de partículas tan pequeñas como los electrones y los núcleos de los átomos y las moléculas. La mecánica cuántica se denomina al conjunto de leyes que rigen el comportamiento de estas moléculas (Levine, 2001).

Hay muchos métodos teóricos implementados en la química computacional pero en esta memoria se va a emplear el método de la Teoría del Funcional de la Densidad conocido como método DFT.

4.2. Método de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

Es una metodología que ha ganado terreno en los últimos años y se ha convertido en una de las más utilizadas para el cálculo de la estructura molecular debido a que demanda menor esfuerzo computacional y en algunos casos mayor coincidencia con los valores experimentales que otros métodos de cálculo.

Se basa en la densidad electrónica, ρ . La denominación "funcional" se debe a que la energía de la molécula es función de la densidad electrónica, que se expresa como

$E[\rho]$, y la densidad electrónica a su vez es función de la posición, $\rho(r)$. La base de la teoría del funcional de la densidad es el teorema de Hohenberg-Kohn que calcula la energía molecular mediante la siguiente expresión:

$$E[\rho] = T(\rho) + E_{\text{en}}(\rho) + E_{\text{ee}}(\rho)$$

Donde $T(\rho)$ es la energía cinética, $E_{\text{en}}(\rho)$ la energía de interacción núcleo-electrón, $E_{\text{ee}}(\rho)$ la interacción electrón-electrón. Sin embargo, este teorema no permite conocer de forma exacta el funcional. Por lo que, Kohn y Sham consideraron un sistema de $2N$ electrones sin interaccionar descrito por unos orbitales Ψ_i de forma que la densidad electrónica de este sistema, $\rho_s(r)$, coincida con la del sistema real, $\rho(r)$, en el que sí hay interacciones.

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = \rho(r)$$

Por tanto, la ecuación anterior se puede escribir:

$$E[\rho] = T_s(\rho) + E_{\text{en}}(\rho) + J(\rho) + E_{\text{XC}}$$

Donde $T_s(\rho)$ es una aproximación de la energía cinética real $T(\rho)$, que corresponde a la de un sistema de N electrones sin interaccionar. $J(\rho)$ es la energía de interacción de Coulomb electrón-electrón clásica y E_{XC} es el denominado término de correlación e intercambio. En las siguientes ecuaciones definimos tanto el valor de $T_s(\rho)$ como el de E_{XC} .

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \left\{ \Psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_{(1)}^2 \right| \Psi_i \right\}$$

$$E_{\text{XC}}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + E_{\text{ee}}(\rho) - J(\rho)$$

El término $E_{\text{XC}}(\rho)$ engloba al resto de la energía cinética, que no se tiene en cuenta en $T_s(\rho)$, por asumir un sistema de partículas independientes, además de la energía de interacción no clásica electrón-electrón.

La dificultad fundamental de esta teoría es encontrar expresiones adecuadas para $E_{\text{XC}}(\rho)$. Pero asumiendo que se conoce dicho funcional utilizamos las ecuaciones de Kohn-Sham, que se hallan aplicando el principio variacional a la energía del electrón.

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_1^2 - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}} + \int \frac{\rho(r)_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{j1}} dr_2 + V_{XC}(r_1)\Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1)$$

El potencial de intercambio y correlación es la “derivada del funcional” de la energía de intercambio y correlación:

$$V_{CX} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$$

Según las aproximaciones que se realizan para estimar E_{XC} , se distinguen tres tipos de aproximaciones (Atkins y De Paula, 2006) (Bertrán et al., 2002).

- Aproximación de la densidad local (LDA).
- Aproximación de gradiente generalizado (GGA).
- Funcionales híbridos.

Dentro de este último apartado se encuadra uno de los funcionales más empleados, que es el propuesto por Becke (B3) en 1993. A menudo, este funcional de intercambio, se combina con el funcional de correlación LYP, por lo que el método toma el nombre de B3LYP, que es el funcional utilizado en este trabajo (Bertrán et al., 2002).

4.3. Método de funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).

Es un método robusto y preciso para bajos estados excitados. Es un método que se ha convertido en una herramienta muy útil para el cálculo de los espectros de absorción y emisión, y para el análisis de las propiedades ópticas de las moléculas orgánicas dado que permite estimar las transiciones electrónicas, fortaleza del oscilador, los orbitales moleculares implicados en dichas transiciones, etc.

4.4. Funciones de base.

Para que se puedan llevar a cabo los cálculos DFT y TD-DFT, es necesario tener en cuenta la aproximación de Roothaan y Hall que expresa los orbitales moleculares

como combinación lineal de un conjunto de funciones de base. El conjunto de funciones de base se clasifica en orbitales de Slater (STO), orbitales gaussianos (GTO) y bases mínimas y bases extendidas. Una base mínima consta de una función de base simple para cada orbital atómico de capa interna y cada orbital atómico de la capa de valencia de cada átomo, una base extendida es una base que es mayor que la base mínima y son consideradas más precisas (Levine, 2001).

En este trabajo se ha utilizado la función de base 6-31G* o 6-31G(d), que es una base extendida. La serie 6-31G es una función de base de valencia desdoblada con funciones gaussianas contraídas (CGTF), que utiliza seis primitivas en la capa interna y tres primitivas y una gaussiana difusa en la capa de valencia. La base 6-31G* añade seis funciones de polarización gaussianas tipo d a los átomos desde el Li hasta el Ca, y diez funciones de polarización gaussianas cartesianas tipo f para los átomos desde el Sc hasta el Zn. El Zn es el átomo más pesado que se puede emplear con esta base (Levine, 2001).

4.5. Detalles computacionales.

Todos los cálculos realizados en este trabajo, tanto las optimizaciones de las moléculas como las propiedades estudiadas, se han llevado a cabo con el paquete de programas de GAUSSIAN 09 (Frisch et al., 2010). Este programa está implementado en un clúster de cálculo científico en el Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Jaén.

Para llevar a cabo el cálculo hay que crear ficheros de entrada y mediante el programa SSH (Secure Shell Client), y hacer la transferencia de ficheros de cálculo desde el ordenador personal al clúster. Para crear los ficheros de entrada utilizamos el programa GaussView 6.0 (Dennington et al., 2009), que es un software de modelización molecular, que nos permite dibujar sistemas moleculares y construir ficheros de entrada para el programa GAUSSIAN, además de leer los ficheros de salida, obtener información sobre distancias de enlace entre átomos, torsiones, ángulos, orbitales moleculares, etc.

Lo primero que se hizo fue crear una carpeta en el clúster donde se ejecutan todos los cálculos. Después, con el programa GaussView se llevó a cabo la modelización

de las moléculas a estudiar y se guardaron con un formato compatible con Gaussian (extensión gjf). Este generó un fichero de entrada el cual editamos, y en el que debe aparecer: el nombre del archivo y extensión (chk), el número de procesadores utilizados por el clúster y la memoria usada, el método de cálculo y la función de base empleada. También podemos poner un título, aunque este es opcional ya que no interfiere en el cálculo y, por último, aparece la carga y la multiplicidad de espín y una relación de los átomos de la molécula con sus correspondientes coordenadas cartesianas. En la Figura 6 se muestra un ejemplo de uno de los ficheros de entrada para la molécula CzCP que hemos utilizado en este trabajo. En la línea correspondiente al método de cálculo se muestran las palabras clave necesarias para que se lleve a cabo los cálculos de optimización de la geometría y de frecuencias para la molécula CzCP.

	%chk=/scratch/g03/tfg/molécula/czcp1.chk			Nombre del archivo y extensión
	%nprocshared=6			
	%mem=48GB			
	#p opt freq b3lyp/6-31g(d) test			Método de aproximación y funciones de base
Nº de procesadores utilizados por el clúster y memoria usada	Molécula 1	Carga y multiplicidad de espín		
	0 1			
	C	2.71534900	-0.26661800	0.05105700
	C	3.95274600	-0.88700300	-0.13749400
	C	1.64065300	-2.35852000	-0.46309800
	C	1.47481300	-0.98772400	-0.15446700
	C	4.93450200	0.12323600	0.06172000
	C	2.13165300	2.10960400	0.73170100
	C	2.19211900	3.30241300	0.00532300
	C	1.28626200	1.98674300	1.83490300
	C	1.38102500	4.37215600	0.38099900
	H	2.87569500	3.38083500	-0.83067600
	C	0.46814600	3.05827600	2.19411900
	H	1.27787500	1.06489600	2.40820200
	C	0.51358900	4.25044600	1.46894500
	H	1.42436700	5.30069400	-0.18085800
	H	-0.19413400	2.96332400	3.04963900
	H	-0.12126400	5.08419900	1.75443300
	N	2.99479900	1.03134900	0.36251600
	C	6.42580100	0.00190600	-0.03126100
	H	6.90478000	0.39760500	0.88140700
	H	6.70734500	-1.05202600	-0.16733500
		Coordenadas cartesianas de los átomos		

Figura 6: Fichero de entrada a GAUSSIAN.

Una vez ejecutado el cálculo, el programa genera dos archivos uno con extensión .log y otro con extensión .chk. Posteriormente se transfieren a nuestro ordenador el archivo .log que contiene los resultados del cálculo que podemos visualizar con el programa GaussView o editar el archivo con el programa WordPad. A partir del fichero chk se pueden obtener la imagen de los orbitales moleculares correspondientes a la estructura optimizada en el cálculo.

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Optimización de las geometrías moleculares.

El primer objetivo de nuestro trabajo consiste en la optimización de la geometría de las dos moléculas CzCP y 2CzCP sintetizadas por Godumala (Godumala et al., 2018), así como de las unidades constituyentes de cromenopireno, carbazol y dicarbazol abreviados como CP, Cz y 2Cz, respectivamente (ver Figuras 2 y 3). El método que hemos utilizado ha sido B3LYP, haciendo uso de la función de base 6-31G*. Como se dijo anteriormente la unidad CP actúa como aceptor de electrones y, tanto Cz como 2Cz, actúan como dadores de electrones.

La optimización de la geometría de una molécula consiste en localizar los mínimos en la superficie de energía potencial y predecir así las estructuras de equilibrio de la molécula. Este procedimiento calcula la función de onda y la energía a partir de la geometría inicial y busca una geometría de menor energía hasta obtener la estructura más estable de la molécula. Una vez optimizada la geometría de una molécula se comprueba que las frecuencias vibracionales calculadas para esta molécula son todas positivas, ya que de no serlo no se trataría de un mínimo de energía en la superficie de SEP, sino de un punto de silla. Sabremos que la optimización se ha llevado a cabo correctamente comprobando las frecuencias y comprobando que se han cumplido los cuatro criterios establecidos para la convergencia del cálculo en el fichero de salida .log, tal y como se muestran en la Figura 7.

	Item	Value	Threshold	Converged?
Maximum	Force	0.000004	0.000450	YES
RMS	Force	0.000001	0.000300	YES
Maximum	Displacement	0.001596	0.001800	YES
RMS	Displacement	0.000306	0.001200	YES

Predicted change in Energy=-4.015209D-09
Optimization completed.
-- Stationary point found.

Figura 7: Criterios de convergencia en el cálculo de optimización de la geometría de una molécula.

En la Figura 8 se muestra la estructura optimizada de la molécula CzCP en estado neutro. Partiendo de esta geometría se ha realizado la optimización de la molécula, cargada negativamente (anión) y cargada positivamente (catión).

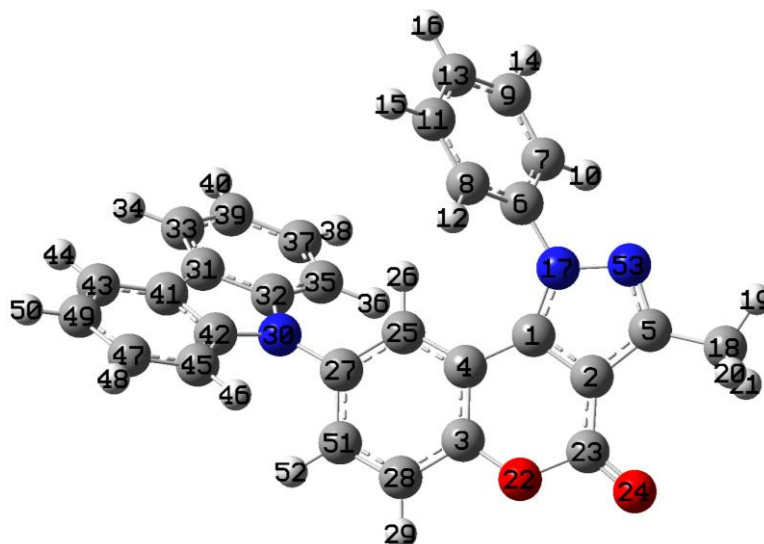


Figura 8: Estructura optimizada de la molécula CzCP.

Los valores de las distancias de enlace y las torsiones (ángulos diedros) más relevantes de las estructuras optimizadas en estado neutro e iónico (anión y catión) se muestran en la Tabla 2, en donde también aparecen las diferencias entre los valores de estos parámetros optimizados para el anión y el neutro, y para el catión y neutro.

Tabla 2: Valores de distancias de enlace y ángulos diedros calculados para la molécula CzCP en el estado neutro, anión y catión. Δ representa las diferencias entre las estructuras del Anión o Catión y la Neutra.

CzCP	Neutro	Anión	Catión	$\Delta(A-N)$	$\Delta(C-N)$
Distancia (Å)					
C6-N17	1,430	1,398	1,433	-0,032	0,003
C27-N30	1,420	1,438	1,407	0,018	-0,013
C5-C18	1,494	1,497	1,493	0,003	-0,001
Ángulos diedros (°)					
N53-N17-C6-C7 (τ_1)	56,9	35,7	59,7	-21,2	2,8
C25-C27-N30-C32 (τ_2)	58,4	65,1	46,5	6,7	-11,9
C25-C4-C1-N17 (τ_3)	1,2	0,9	0,1	-0,2	-1,1
C28-C3-O22-C23 (τ_4)	176,3	171,1	177,3	5,2	-1,1

Se observa como para el anión la diferencia más significativa se encuentra en la distancia del enlace C6-N17, que se acorta 0,032 Å en relación con la molécula neutra, incrementando su carácter de doble enlace, lo que puede favorecer la conjugación entre el grupo fenilo y la unidad de cromenopirazol (CP). También se observa un alargamiento de 0,018 Å en la distancia de enlace C27-N30. Para el catión, la diferencia más significativa se calcula para la distancia C27-N30 que sufre un acortamiento de 0,013 Å.

En cuanto a los valores de las torsiones (o ángulos diedros) se puede ver que para la torsión τ_1 , relacionada con el grupo fenilo, se produce una disminución de 21,2° al pasar de la molécula neutra al anión, lo que favorece que el grupo fenilo esté menos rotado respecto a la unidad central de cromenopirazol y por tanto la molécula incrementa su planaridad en estado aniónico. Sin embargo, en la torsión τ_2 , que afecta a la rotación del anillo del carbazol respecto al anillo central de CP, observamos un aumento de 6,7°. En cambio para el catión la diferencia más significativa se produce en la torsión τ_2 , relacionada con la rotación de la unidad donadora de carbazol (Cz) y la unidad aceptora de cromenopirazol (CP), que disminuye al pasar del estado neutro al catión en 11,9° lo que favorece la deslocalización electrónica y el incremento de la planaridad en toda la molécula de CzCP. En la Figura 9 se puede ver mejor estas diferencias significativas entre las moléculas cargadas y la molécula neutra.

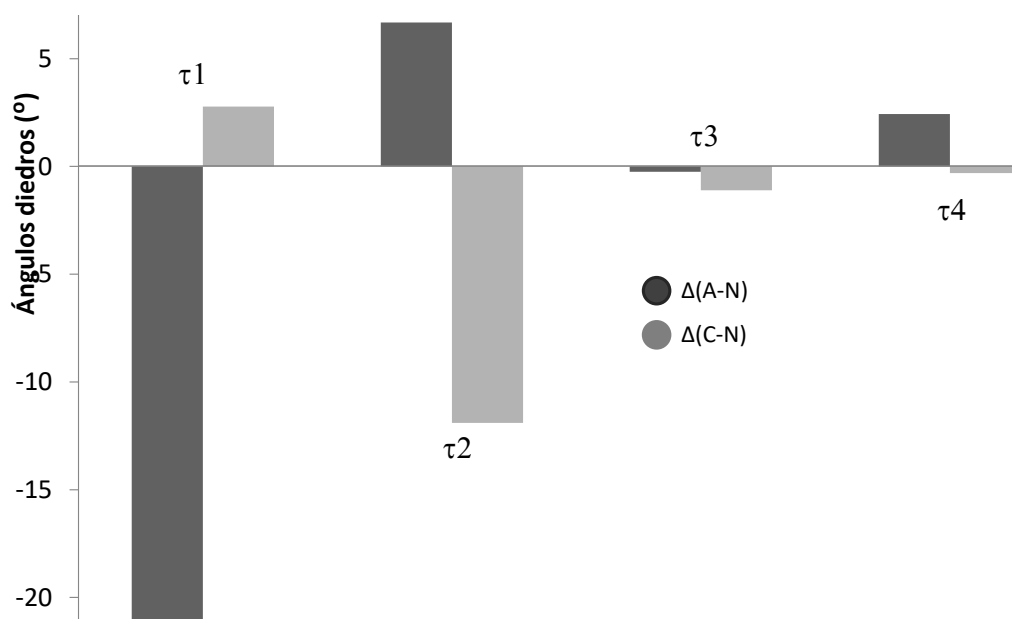


Figura 9: Diferencias $\Delta(C/A-N)$ para los ángulos diedros de la molécula CPCz (τ_1 , τ_2 , τ_3 y τ_4).

Así mismo, se realizaron cálculos de optimización de la molécula 2CzCP en estado neutro, representada en la Figura 10, y también para los estados iónicos. En la Tabla 3 se han recogido los datos de distancias y ángulos diedros calculados para la molécula 2CzCP en estado neutro y cargado. El cálculo de las diferencias entre los parámetros geométricos estimados para el anión o catión y para la molécula neutra, nos permite comprender las modificaciones estructurales que se han producido en la molécula de 2CzCP en el proceso de ionización y, además, deducir el efecto que produce la introducción del segundo anillo de carbazol en la molécula de CzCP.

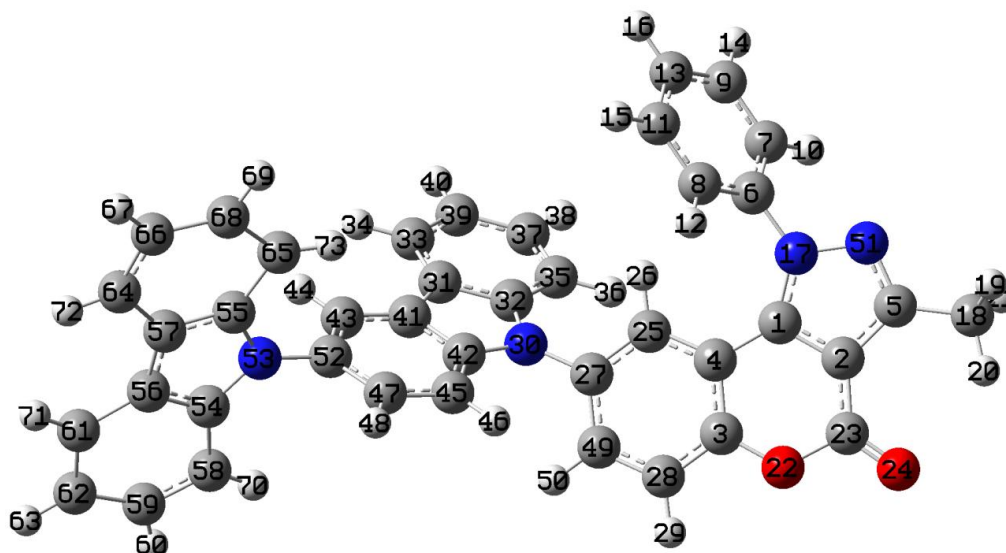


Figura 10: Estructura optimizada de la molécula 2CzCP.

Tabla 3: Valores de distancias de enlace y ángulos diedros para la molécula 2CzCP neutra, anión y catión.

2CzCP	Neutro	Anión	Catión	$\Delta(A-N)$	$\Delta(C-N)$
Distancia (Å)					
C6-N17	1,429	1,398	1,431	-0,031	0,002
C27-N30	1,422	1,439	1,427	0,018	0,005
C5-C18	1,495	1,497	1,494	0,002	-0,001
C52-N53	1,424	1,431	1,399	0,007	-0,025
Ángulos diedros (°)					
N53-N17-C6-C7 (τ_1)	57,5	36,3	58,9	-21,3	1,4
C25-C27-N30-C32 (τ_2)	59,8	65,5	56,6	5,7	-3,2
C25-C4-C1-N17 (τ_3)	0,9	1,1	0,04	0,2	-0,9
C43-C52-N53-C54 (τ_4)	60,5	67,9	43,8	7,4	-16,7
C28-C3-O22-C23 (τ_5)	176,6	171,1	176,8	-5,4	0,2

En la Tabla 3 se puede observar los valores de las distancias de enlace calculados para la molécula de 2CzCP en los que podemos destacar como al pasar de la molécula neutra al anión se produce un acortamiento de la distancia C6-N17 de 0,031Å lo que puede favorecer la deslocalización electrónica entre el grupo fenilo y la unidad central de CP, aunque para la distancia C27-N30 se estima un

alargamiento de 0,018 Å. Con respecto al catión, la mayor diferencia se produce en la distancia del enlace C52-N53 de unión entre los dos anillos de carbazol de la unidad donadora donde se produce un acortamiento de 0,025 Å de la distancia, favoreciendo la deslocalización electrónica en esta unidad.

Observando los valores de los ángulos diedros de unión de las unidades heterocíclicas se puede ver que, como para la molécula CzCP, en el anión la mayor diferencia en comparación con la estructura neutra se aprecia para la torsión τ_1 (rotación del grupo fenilo respecto al anillo de CP) que disminuye 21,3° por lo que se favorece la planaridad de la estructura molecular. Además, se observa que las torsiones τ_2 y τ_4 , que reflejan la rotación del primer y segundo anillos de carbazol respecto al plano del CP, aumentan 5,7° y 7,4° respectivamente, mientras que la torsión τ_5 disminuye 5,4° incrementando la planaridad del anillo central de CP. Como se puede observar en la Figura 11 al pasar de la molécula neutra al catión, se produce una disminución en los valores de las torsiones τ_4 y τ_2 , de 16,7° y 3,2° respectivamente.

En la Figura 11, apreciaremos mejor estas diferencias y se observa que para el anión la mayor diferencia calculada se produce en la torsión τ_1 y para el catión, en la torsión τ_4 , favoreciendo la conjugación entre ambos anillos de carbazol.

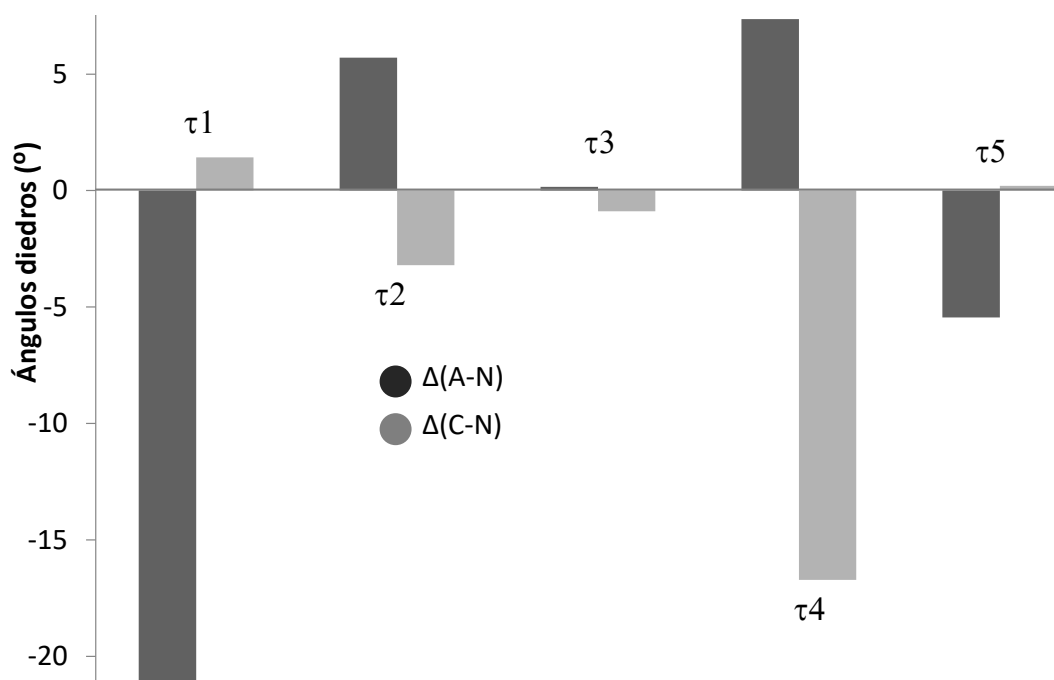


Figura 11: Diferencias $\Delta(C/A-N)$ para los ángulos diedros de la molécula 2CPCz (τ_1 , τ_2 , τ_3 , τ_4 y τ_5).

5.2. Barreras rotacionales.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de las barreras rotacionales de las moléculas CzCP y 2CzCP con el objetivo de buscar la conformación más estable y conocer la disposición más favorecida de los sustituyentes de carbazol y fenilo que se encuentran rotados respecto a la unidad de cromenopirazol. Para llevar a cabo este cálculo se parte de las estructuras optimizadas de las moléculas CzCP y 2CzCP y se van rotando los ángulos diedros seleccionados (los indicaremos a continuación) en intervalos de 10° , desde 0° , que corresponde a la estructura optimizada, hasta 180° , y tabulamos los valores de energía para cada conformación. Se trata de una barrera rotacional restringida ya que solo se rota la torsión indicada y el resto de la estructura permanece congelada. Si alguna de las estructuras presentara un valor de energías menor que la estructura optimizada, este conformero sería más estable que el de partida.

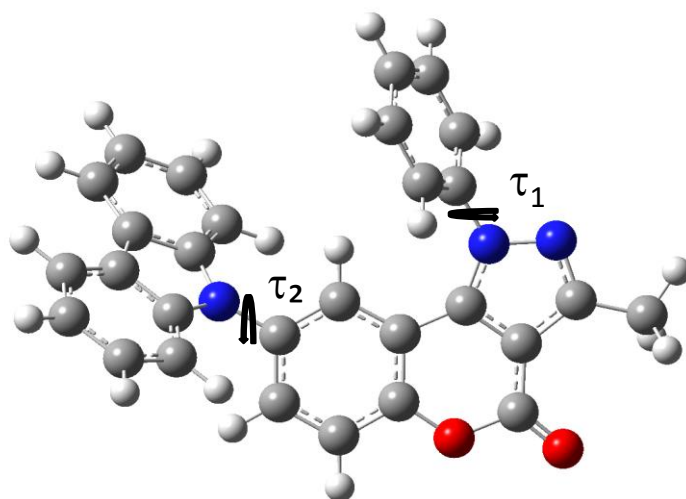


Figura 12: Barreras rotacionales estudiadas para el compuesto CzCP.

Para el compuesto CzCP, se llevó a cabo el estudio de dos barreras rotacionales para los ángulos diedros τ_1 y τ_2 que se muestran en la Figura 12 y que afectan a las rotaciones del grupo fenilo y del anillo de carbazol respecto al plano molecular del cromanopirazol.

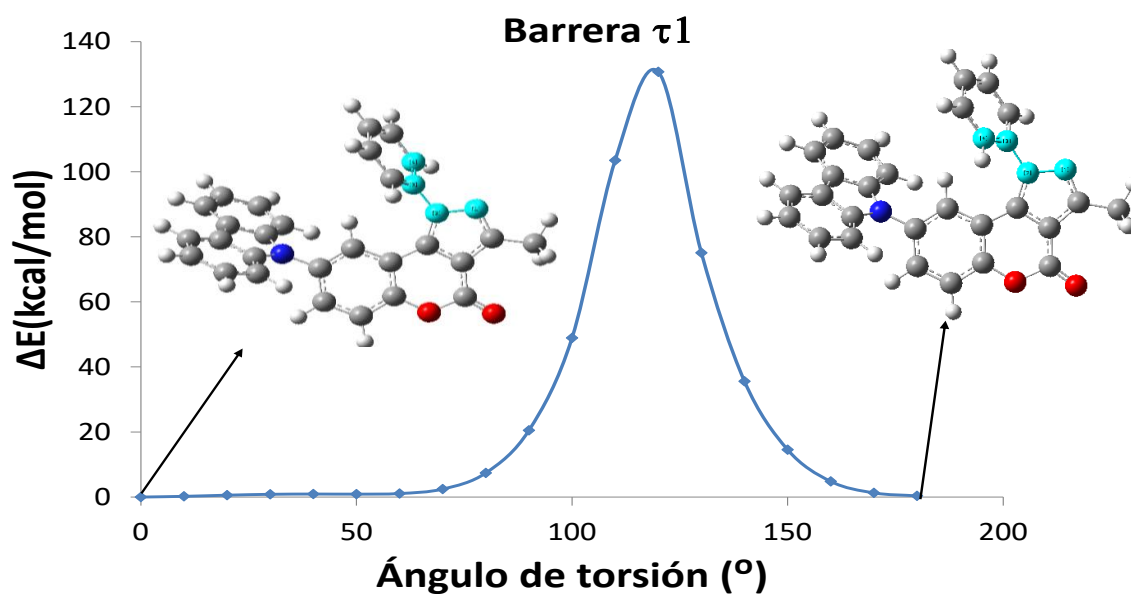


Figura 13: Barrera de energía relativa para la torsión τ_1 en la molécula CzCP.

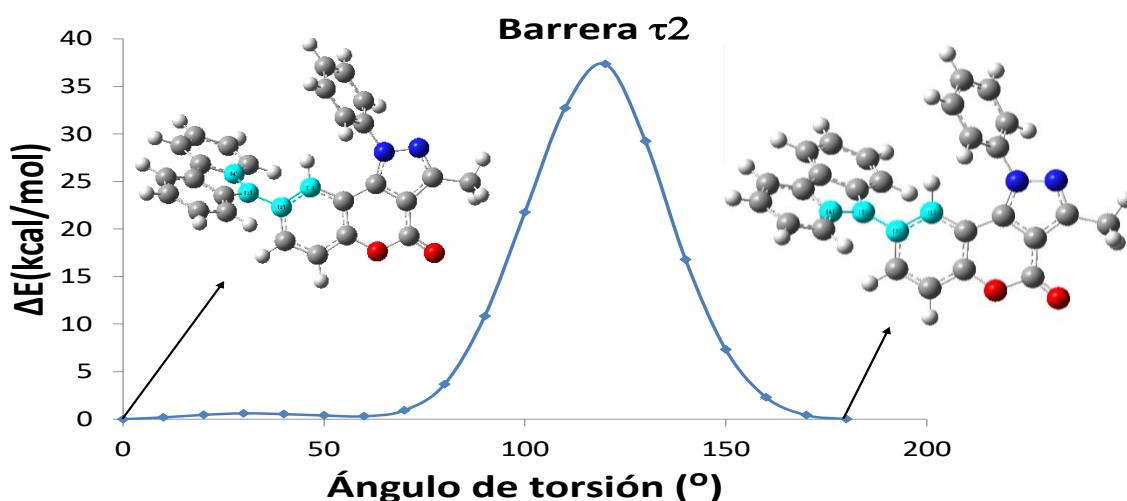


Figura 14: Barrera de energía relativa para la torsión τ_2 en la molécula CzCP.

En las Figuras 13 y 14 se ha representado la variación de energía relativa frente a los ángulos de torsión. Como se observa en ambas figuras la menor energía se calcula a 0° , que se corresponde con la estructura optimizada de la molécula CzCP, y otro mínimo a 180° con una energía ligeramente superior a la estructura a 0° . En la Figura 13, se calcula un máximo a aproximadamente 120° , debido a la repulsión que se produce entre átomos próximos, es decir, al impedimento estérico entre el anillo de fenilo y de cromenopirazol. En la Figura 14, también se observa este máximo a alrededor de 120° aunque le corresponde una energía relativa menor que en el caso de τ_1 , y además, aparece una conformación de mínima energía a 60° con energía bastante parecida a la de la estructura optimizada a 0° .

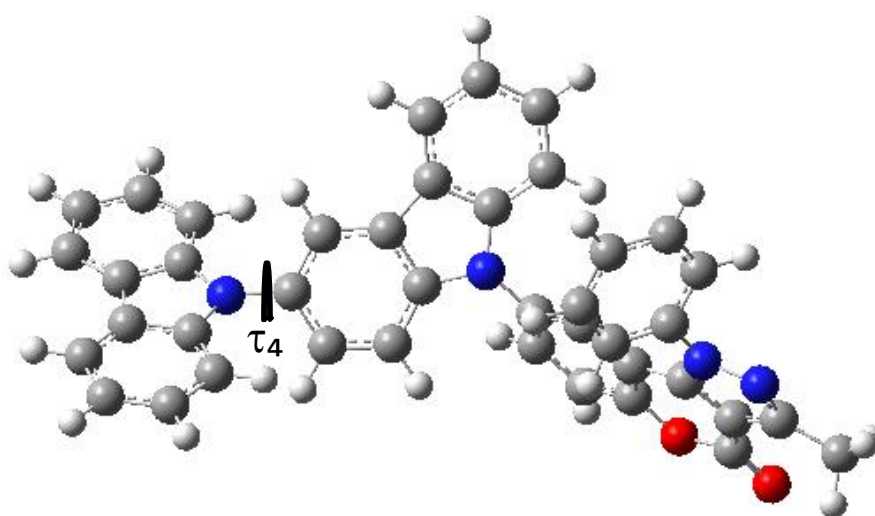


Figura 15: Barrera rotacional estudiada para el compuesto 2CzCP.

Para la molécula 2CzCP se llevó a cabo el estudio de la barrera rotacional para el ángulo diedro τ_4 relacionado con la rotación del segundo anillo de carbazol respecto al primero. No se han analizado las torsiones τ_1 y τ_2 por ser similares a las obtenidas para el compuesto CzCP.

Como se observa en la Figura 16, se puede apreciar que la conformación de menor energía a 0° se corresponde con la estructura optimizada de 2CzCP y como la estructura a 180° se calcula con una energía ligeramente superior a la de 0° . Además, se calcula un máximo en la barrera entre 120 - 130° que está relacionado con el impedimento estérico que se produce entre los dos anillos de carbazol presentes en la estructura de la molécula de 2CzCP.

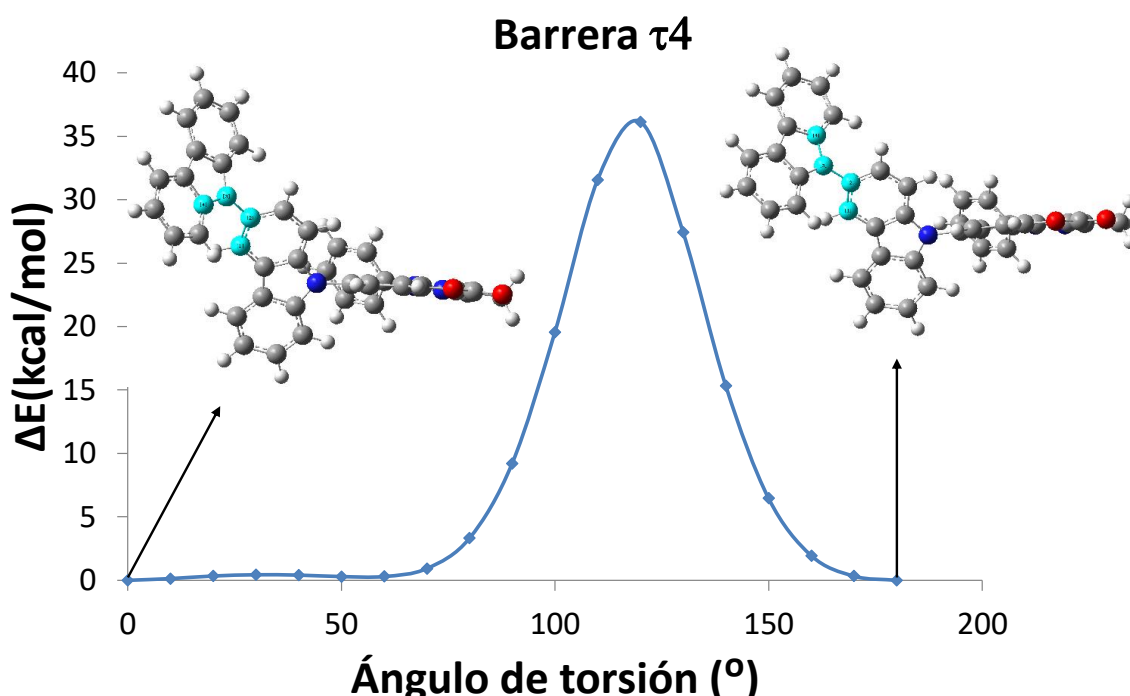


Figura 16: Barrera de energía relativa para la torsión τ_4 en la molécula 2CzCP.

5.3. Representación de los orbitales moleculares.

A continuación, se llevó a cabo el análisis de la distribución de la densidad electrónica en los orbitales HOMO y LUMO calculados tanto para las dos moléculas CzCP y 2CzCP, como para las unidades que forman estas moléculas, es decir, de CP, Cz y 2Cz. Todos los cálculos se llevaron a cabo en fase gas, con el método B3LYP/6-31G*.

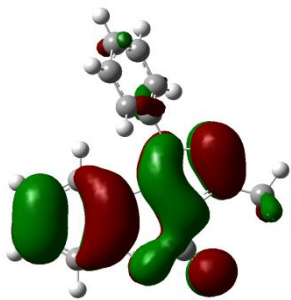
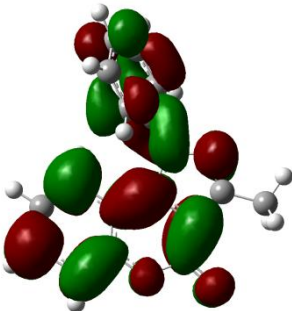
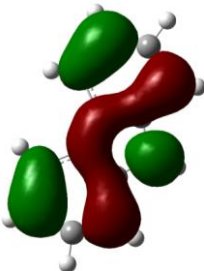
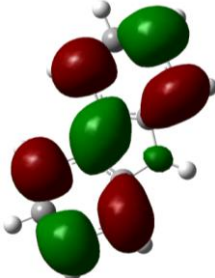
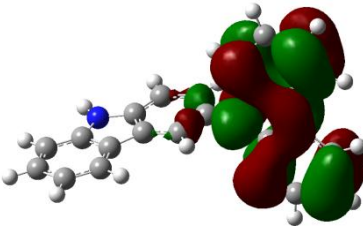
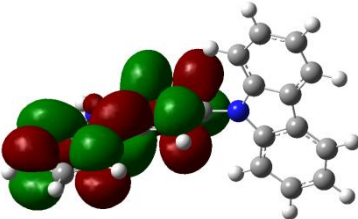
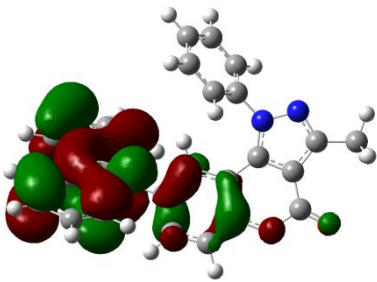
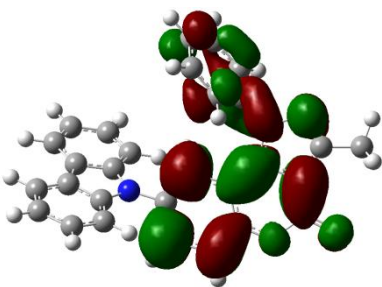
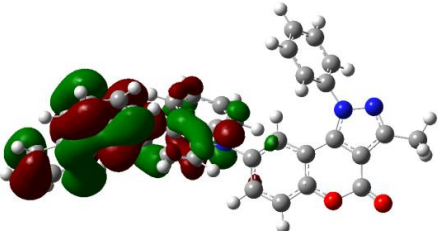
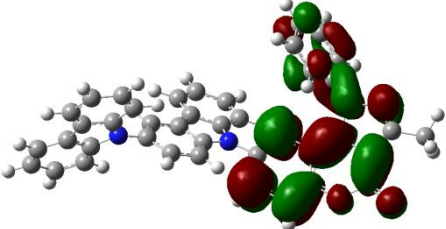
Compuesto	HOMO	LUMO
CP		
Cz		
2Cz		
CzCP		
2CzCP		

Figura 17: Representación de los orbitales HOMO y LUMO de las distintas estructuras estudiadas en fase gas.

En la Figura 17 se han representado los orbitales HOMO y LUMO de las distintas estructuras optimizadas. Se observa que para la unidad CP, el orbital LUMO se encuentra deslocalizado por toda la estructura, menos en el grupo metilo, mientras que el orbital HOMO se deslocaliza en toda la molécula salvo en el grupo fenilo. Si analizamos la unidad de carbazol (Cz), los orbitales HOMO y LUMO se encuentran deslocalizados por todo el carbazol, mientras para el fragmento 2Cz, el HOMO se deslocaliza principalmente en uno de los anillos de carbazol y el LUMO se deslocaliza en el otro carbazol.

En cambio para las dos moléculas (CzCP y 2CzCP) se observa que el orbital HOMO, en ambos casos, se encuentra deslocalizado en la unidad donadora de electrones como son las unidades Cz y 2Cz, respectivamente, y en el caso de la molécula 2CzCP la densidad electrónica se localiza fundamentalmente en el segundo anillo de carbazol. Si observamos el orbital LUMO podemos apreciar que se centra en la unidad aceptora de electrones, como es la unidad CP.

En la Tabla 4 se pueden ver los valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO de todas las estructuras optimizadas y, además, la diferencia (o gap) de energía entre ellos, que viene representado en la tabla como ΔE . Para la molécula 2CzCP la diferencia de energía HOMO-LUMO se reduce 0,4 eV con respecto a CzCP por la incorporación de un segundo anillo de carbazol en la unidad donadora de electrones de la molécula.

Tabla 4: Valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO calculados a nivel B3LYP/6-31G* y experimentales (Godumala et al. 2018) de todas las estructuras estudiadas.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)
CP	-6,253	-1,499	4,75
Cz	-5,442	-0,645	4,80
2Cz	-5,235	-0,977	4,26
CzCP	-5,509	-1,701	3,81
2CzCP	-5,233	-1,804	3,43
Datos experimentales			
CzCP	-5,70	-2,39	3,31
2CzCP	-5,51	-2,21	3,30

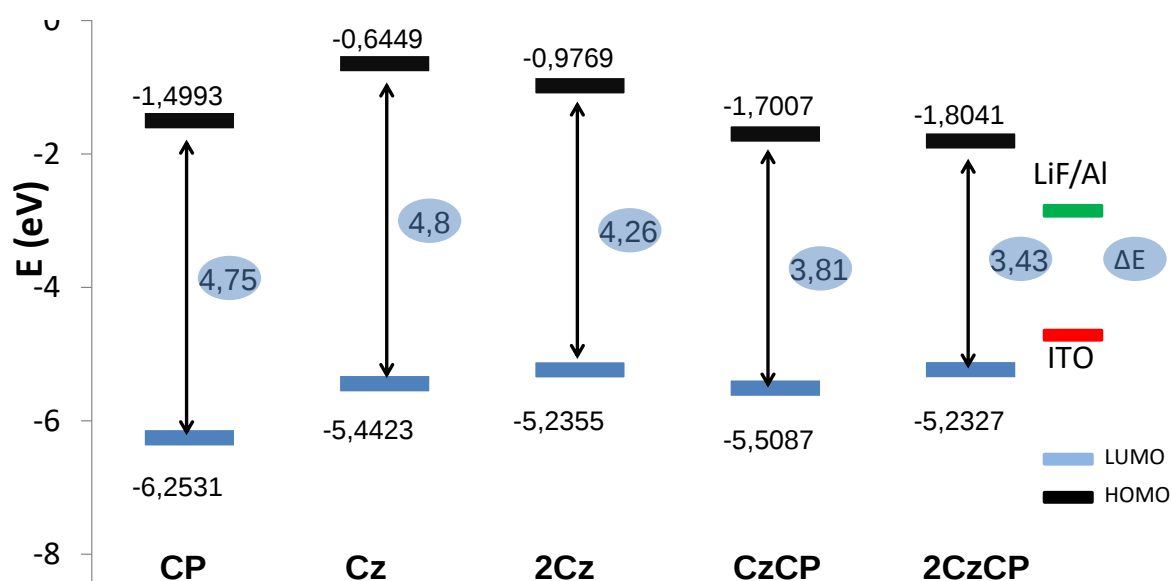


Figura 18: Niveles de energía (en eV) de los orbitales HOMO y LUMO y valores de bandgap, ΔE (en eV).

Además, en la Figura 18 se aprecia como la introducción de otro grupo carbazol en la molécula produce fundamentalmente el incremento de energía del orbital HOMO en 0,28 eV debido a su habilidad donadora de electrones, y conduciendo a la disminución del gap HOMO-LUMO en la molécula de 2CzCP, lo que repercutirá en una mejora en el transporte de carga de esta molécula.

Comparando con los datos experimentales que se han obtenido por ciclovoltamperometría cíclica (Godumala et al. 2018) recogidos en la Tabla 4, vemos que la diferencia de energía HOMO-LUMO entre ambos compuestos es menor que la obtenida teóricamente.

También se compara en la Figura 18 la energía de los orbitales HOMO y LUMO con la función de trabajo de los electrodos ITO, que actúa como ánodo, y LiF/Al, que actúa como cátodo, que tienen niveles de energía de -4,7 y -2,9 eV, respectivamente. Se observa que la eficiencia en la inyección de huecos desde el electrodo ITO es superior a la de electrones desde el electrodo LiF/Al, ya que la función de trabajo del electrodo ITO está más próximo al nivel de energía del orbital HOMO.

5.4. Afinidad electrónica y potencial de ionización.

En el cálculo de la afinidad electrónica adiabática y del potencial de ionización adiabático de los dos compuestos estudiados, se obtuvieron los siguientes resultados recogidos en la Tabla 5.

Tabla 5: Valores de afinidad electrónica y potencial de ionización calculados para cada compuesto.

Compuesto	AE (eV)	PI (eV)
CzCP	0,59	6,78
2CzCP	0,72	6,32

La inyección de carga se ve favorecida por afinidades electrónicas elevadas y bajos potenciales de ionización. En la Tabla 5 se observa que los valores de potencial de ionización están en el rango de los semiconductores tipo p típicos, como pueden ser el pentaceno (5,9 eV) y el perileno (6,4 eV), lo que nos indica que los valores obtenidos son adecuados para que esté favorecida la inyección de huecos. El PI más bajo y por tanto, más alta energía del orbital HOMO, se obtiene para el compuesto 2CzCP, lo que significa, que se producirá una inyección de huecos más eficiente para este compuesto que para CzCP.

En cuanto a la afinidad electrónica, esta debe de estar comprendida entre 3 y 4 eV para que se produzca una inyección eficiente de electrones. En nuestro caso se obtienen valores de 0,59 y 0,72 eV, por lo que con estos compuestos se produce una baja eficiencia en la inyección de electrones. Entre los dos compuestos, el compuesto CzCP tiene mayor AE y, por tanto, favorece la inyección de electrones. Estos resultados son típicos de compuestos orgánicos π -conjugados, como por ejemplo los dos mencionados anteriormente (pentaceno y perileno), que se emplean comúnmente como semiconductores de tipo p (Fernández-Lienres et al., 2018).

5.5. Energía de reorganización de huecos y electrones.

Para el cálculo de energía de reorganización para huecos y electrones se obtuvieron los resultados siguientes:

Tabla 6: Valores de energía de reorganización de huecos y de electrones calculados para los compuestos CzCP y 2CzCP.

Compuesto	Huecos			Electrones		
	λ_1 (eV)	λ_z (eV)	λ_+ (eV)	λ_1 (eV)	λ_z (eV)	λ_- (eV)
CzCP	0,10	0,10	0,20	0,27	0,28	0,55
2CzCP	0,11	0,13	0,24	0,26	0,27	0,53

Como ya se ha mencionado anteriormente, la energía de reorganización interna es uno de los parámetros que influyen en las propiedades de transporte de carga de los compuestos. Un menor valor de λ favorece la movilidad de carga, haciendo que sus valores sean más altos. Por tanto, la reorganización de huecos y de electrones se verá favorecida con bajos valores de λ .

En la Tabla 6 se puede apreciar como en general los valores de energía de reorganización de huecos son inferiores a los de electrones. Así, los valores calculados para la energía de reorganización de huecos, son 0,20 eV y 0,24 eV para CzCP y 2CzCP, respectivamente, mientras que los valores de λ de electrones, son 0,55 eV para el primer compuesto y 0,53 eV para el segundo compuesto.

Con estos datos se puede concluir que la introducción de un segundo carbazol aumenta el valor de energía de reorganización de huecos mientras que disminuye el valor de la energía de reorganización de electrones. También se puede afirmar que la energía de reorganización es más favorable para huecos que para electrones, ya que los valores de λ para electrones son más elevados que para huecos que toma valores del orden de 0,2 eV.

5.6. Transiciones electrónicas.

Se llevó a cabo el estudio de las transiciones electrónicas verticales en fase gas y en tolueno de las moléculas CzCP y 2CzCP mediante el método TD-B3LYP/6-31G(d). Para ello en primer lugar se llevó a cabo la optimización de las geometrías de las moléculas en tolueno comprobando que las frecuencias vibracionales eran todas positivas.

Se calcularon las transiciones electrónicas desde el estado fundamental (S_0) hasta estados excitados de mayor energía (S_n). En este trabajo para cada compuesto se calcularon las 10 primeras transiciones, aunque solo se han tabulado aquellas que tienen una fortaleza del oscilador (f) mayor de 0,1. También se ha tabulado el primer estado excitado ($S_0 \rightarrow S_1$), aunque f sea menor de 0,1 en este caso.

En las Tablas 7 y 8 aparece, la energía asociada a cada transición, E (eV); la longitud de onda, λ (nm) a la que se predice en el espectro de absorción; la fortaleza del oscilador (f), que ya hemos mencionado y la contribución en % de los orbitales que participan en cada transición, donde solo se muestran valores que sean mayores del 10%.

Tabla 7: Transiciones electrónicas de absorción para el compuesto CzCP en fase gas y en tolueno calculados con TD-B3LYP/6-31G*.

CzCP en fase gas				
Transición	E (eV)	λ (nm)	f	Contribución (%)
$S_0 \rightarrow S_1$	3,26	380	0,0154	H $\rightarrow$ L (99)
$S_0 \rightarrow S_4$	4,09	303	0,1851	H $\rightarrow$ L+2 (94)
$S_0 \rightarrow S_5$	4,27	290	0,1965	H-5 $\rightarrow$ L+2 (90)
CzCP en Tolueno				
Transición	E (eV)	λ (nm)	f	Contribución (%)
$S_0 \rightarrow S_1$	3,29	376	0,0214	H $\rightarrow$ L (99)
$S_0 \rightarrow S_4$	4,08	303	0,2213	H $\rightarrow$ L+2 (95)
$S_0 \rightarrow S_5$	4,28	289	0,2622	H-5 $\rightarrow$ L+2 (91)
$S_0 \rightarrow S_7$	4,51	274	0,1028	H-1 $\rightarrow$ L+1 (57) H-1 $\rightarrow$ L+2 (26) H $\rightarrow$ L+6 (11)
$S_0 \rightarrow S_{10}$	4,62	268	0,1286	H-3 $\rightarrow$ L (87)

En el espectro de absorción UV-Vis del compuesto CzCP en tolueno aparecen tres bandas a 293, 328 y 341 nm siendo esta última de menor intensidad (Godumala et al., 2018). En la Tabla 7 se muestran las transiciones electrónicas para la molécula CzCP calculadas tanto en fase gas como en tolueno. Vemos como en ambas fases la transición de menor energía corresponde con la transición $S_0 \rightarrow S_1$

con una energía de 3,26 eV y 3,29 eV, en fase gas y en tolueno, respectivamente, y que corresponde a la excitación HOMO $\rightarrow$ LUMO con una contribución del 99%. El valor de la longitud de onda estimado a 376 nm en tolueno está próximo al dato experimental de 341 nm. Al pasar de fase gas a tolueno se ha reducido la longitud de onda, por tanto, se produce un desplazamiento hacia la zona del azul en el espectro de absorción.

Las otras dos transiciones de mayor energía y calculadas con mayor fortaleza del oscilador corresponden a las transiciones $S_0 \rightarrow S_4$ y $S_0 \rightarrow S_5$, con una longitud de onda de 303 y 289 nm, respectivamente. Comparando con los datos experimentales en disolución de tolueno (Godumala et al., 2018), estas transiciones se pueden asignar a las bandas que aparecen a 329 y 295 nm, respectivamente.

Tabla 8: Transiciones electrónicas de absorción para el compuesto 2CzCP en fase gas y en tolueno calculados con TD-B3LYP/6-31G*.

2CzCP				
Transición	E (eV)	λ (nm)	f	Contribución (%)
$S_0 \rightarrow S_1$	3,07	403	0,0043	H $\rightarrow$ L (95)
$S_0 \rightarrow S_6$	3,89	319	0,1229	H $\rightarrow$ L+2 (90)
2CzCP-Tol				
Transición	E (eV)	λ (nm)	f	Contribución (%)
$S_0 \rightarrow S_1$	3,19	389	0,0083	H $\rightarrow$ L (93)
$S_0 \rightarrow S_6$	3,98	313	0,2006	H $\rightarrow$ L+2 (67) H $\rightarrow$ L+3 (24)
$S_0 \rightarrow S_{10}$	4,29	289	0,3276	H-4 $\rightarrow$ L (90)

En la Tabla 8 se muestran las transiciones electrónicas calculadas para la molécula 2CzCP en fase gas y tolueno. En esta ocasión si hay una diferencia significativa entre los datos de la molécula en fase gas y en disolución de tolueno. Para la primera transición ($S_0 \rightarrow S_1$), se observa que las energías son 3,07 y 3,19 eV, respectivamente. En cuanto a la longitud de onda a la que aparece esta transición es a 403 nm, en fase gas y 389 nm con una disolución de tolueno, como vemos la diferencia es de 14 nm, por lo que en disolución la banda estaría desplazada hacia el azul. En ambas, la contribución de los orbitales HOMO $\rightarrow$ LUMO es de un 95,4 y

92,9%, respectivamente. Si se compara con los datos experimentales en tolueno (Godumala et al., 2018), esta transición se puede asignar a la banda experimental que aparece a 342 nm.

Las otras dos transiciones estimadas con mayor fortaleza del oscilador son $S_0 \rightarrow S_6$ y $S_0 \rightarrow S_{10}$ con un valor de f de 0,2 y 0,3, respectivamente. Estas se calculan a una longitud de onda de 313 nm, para la transición $S_0 \rightarrow S_6$, y de 289 nm para la transición $S_0 \rightarrow S_{10}$. Comparando con los datos experimentales estas transiciones pueden ser asignadas a las bandas experimentales de 332 nm y 294 nm.

Por tanto, la introducción de un segundo anillo de carbazol en la molécula de CzCP produce un desplazamiento hacia el rojo de la transición $S_0 \rightarrow S_1$ de 13 nm, para la molécula 2CzCP.

De las Tablas 7 y 8, también se puede obtener el band gap óptico a partir de la energía calculada para la primera transición electrónica en disolución. Por tanto los valores de bandgap óptico son de 3,29 eV para la molécula CzCP y de 3,19 eV para la molécula 2CzCP. Observamos que al introducir a la molécula CzCP un anillo más de carbazol, la energía se reduce 0,1 eV y estos valores tienen la misma tendencia que los valores experimentales (Godumala et al. 2018).

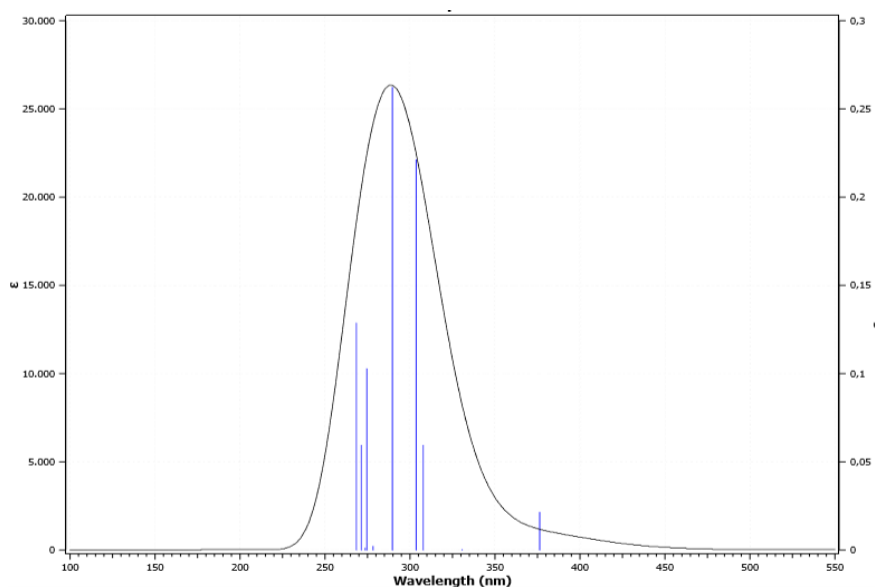


Figura 19: Espectro UV-VIS para la molécula CzCP calculado con TD-B3LYP/6-31G*.

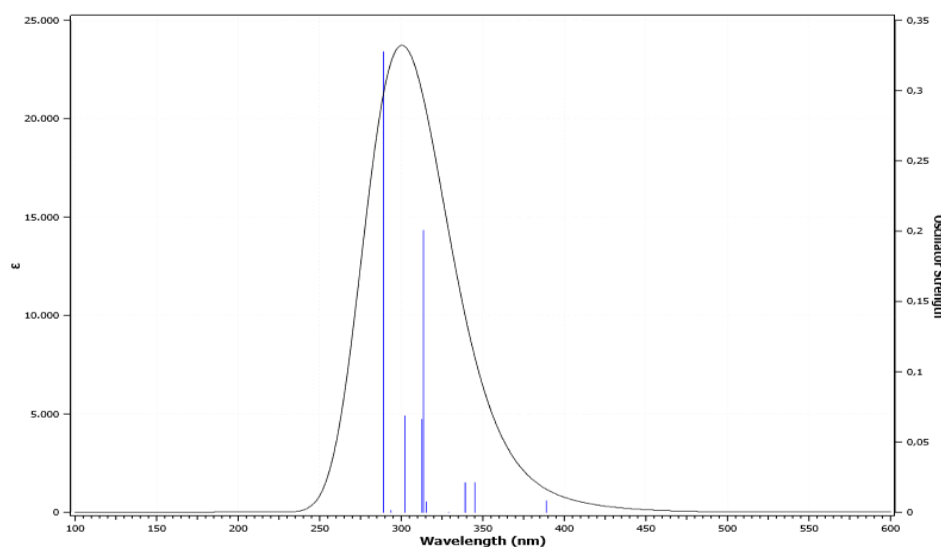


Figura 20: Espectro UV-VIS para la molécula 2CzCP calculado con TD-B3LYP/6-31G*.

5.7. Emisión.

Para finalizar el trabajo, se han llevado a cabo cálculos del espectro de emisión de los compuestos CzCP y 2CzCP en disolución de tolueno y se han comparado con los datos experimentales publicados (Godumala et al., 2018). En primer lugar se llevó a cabo la optimización del primer estado excitado y la geometría optimizada se comparó con la de los estados fundamentales anteriormente calculados para las moléculas CzCP y 2CzCP.

5.7.1. Geometría estado fundamental y primer estado excitado.

Como se ha mencionado anteriormente, primero se ha optimizado la geometría de la molécula en el primer estado excitado (S_1), para poder compararla con la de la molécula en el estado fundamental (S_0). A continuación se muestran los valores calculados de las distancias y las torsiones más relevantes para la molécula CzCP.

Tabla 9: Valores de distancia de enlace y ángulos diedros para la molécula CzCP en el estado fundamental, S_0 y en el primer estado excitado, S_1 y diferencias entre ellos (S_1-S_0).

CzCP			
Distancia (Å)	S_0	S_1	$\Delta(S_1-S_0)$
C6-N17	1,431	1,406	-0,025
C27-N30	1,42	1,447	0,027
C5-C18	1,494	1,497	0,003
Ángulos diedros (°)			
N53-N17-C6-C7 (τ_1)	61,2	41,0	-20,2
C25-C27-N30-C32 (τ_2)	58,6	62,4	3,8
C25-C4-C1-N17 (τ_3)	0,8	0,5	-0,3
C5-C2-C23-O24 (τ_4)	0,8	3,1	2,2

Como se ve en la Tabla 9, los valores de las distancias no varían significativamente de un estado a otro. Los cambios más relevantes se producen en la longitud del enlace C27-N30 de unión de la unidad CP con el carbazol, que se alarga 0,027 Å mientras que la distancia del enlace entre el grupo fenilo y el anillo CP se acorta 0,025 Å.

Los cambios más significativos se observan en los valores de los ángulos diedros, como se puede apreciar mejor en la Figura 21. El ángulo diedro que más variación sufre es τ_1 , donde observamos un cambio de 20,2°, lo que significa que al pasar del estado fundamental al estado excitado, se planariza el grupo fenilo aumentando las deslocalización electrónica con el anillo de cromenopirazol.

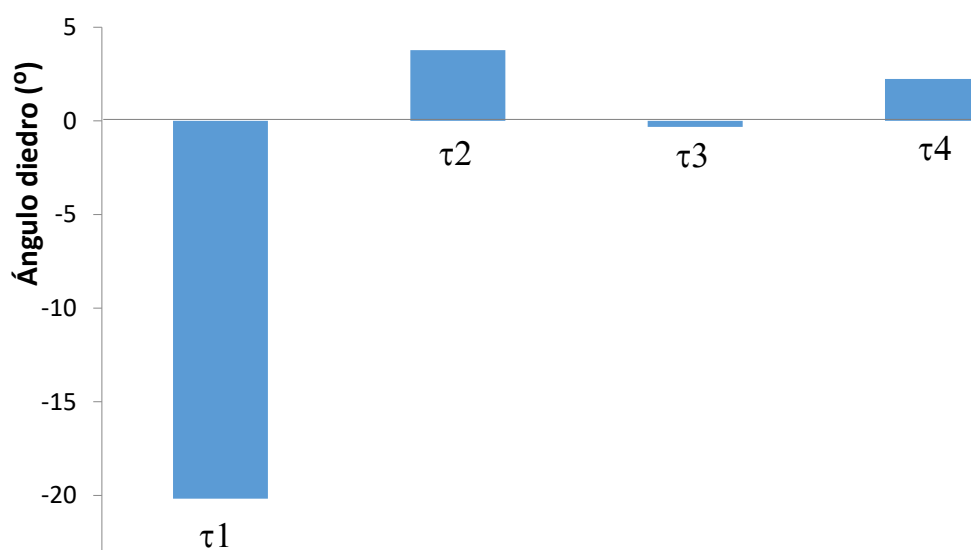


Figura 21: Valores de las diferencia $\Delta(S_1-S_0)$ de los ángulos diedros de la molécula CzCP indicadas en la tabla 10 (τ_1 , τ_2 , τ_3 y τ_4).

Tabla 10: Valores de distancia de enlace y ángulos diedros para la molécula 2CzCP en el estado fundamental y en el primer estado excitado y diferencias entre ellos (S_1-S_0).

2CzCP			
Distancia (Å)	S_0	S_1	$\Delta(S_1-S_0)$
C6-N17	1,432	1,405	-0,027
C27-N30	1,422	1,449	0,026
C5-C18	1,495	1,497	0,002
C52-N53	1,425	1,397	-0,029
Ángulos diedros (°)			
N51-N17-C6-C7 (τ_1)	62,4	40,5	-21,8
C25-C27-N30-C32 (τ_2)	59,9	70,2	10,3
C25-C4-C1-N17 (τ_3)	0,3	0,5	0,2
C5-C2-C23-O24 (τ_4)	1,2	3,0	1,8
C43-C52-N53-C54 (τ_5)	62,0	43,1	-18,9

Para la molécula 2CzCP, los valores de los parámetros geométricos calculados en las optimizaciones de los estados S_0 y S_1 en tolueno se muestran en la Tabla 10. Como se observa, se produce el acortamiento de las distancias C6-N17 y C52-N53 en el estado excitado, lo que favorece la deslocalización en la unidad donadora y aceptora de la molécula, mientras que la longitud del enlace de unión de la primera unidad de carbazol y la unidad aceptora de cromenopirazol aumenta.

En la Figura 22, se muestra gráficamente las variaciones que se producen en los ángulos diedros más significativos de la molécula de 2CzCP al pasar del estado S_0 al S_1 . Las torsiones que sufren cambios mayores son las relacionadas con la rotación del grupo fenilo (τ_1) y del segundo anillo de carbazol respecto al primero (τ_5). En el estado S_1 , el grupo fenilo se encuentra menos rotado fuera del plano molecular en $21,8^\circ$, lo que favorece su planarización y la deslocalización electrónica en el anillo CP, como ocurría en la molécula CzCP. También se ha planarizado el segundo anillo de Cz (τ_5), al reducir la rotación en $18,9^\circ$ en relación al plano del primer anillo de carbazol.

Por tanto, en el estado excitado S_1 está favorecida la deslocalización electrónica que se produce en cada una de las unidades dadora y aceptora, sin embargo, las dos unidades aparecen más rotadas entre sí, siendo mayor la rotación en el caso de la molécula 2CzCP que en la molécula CzCP.

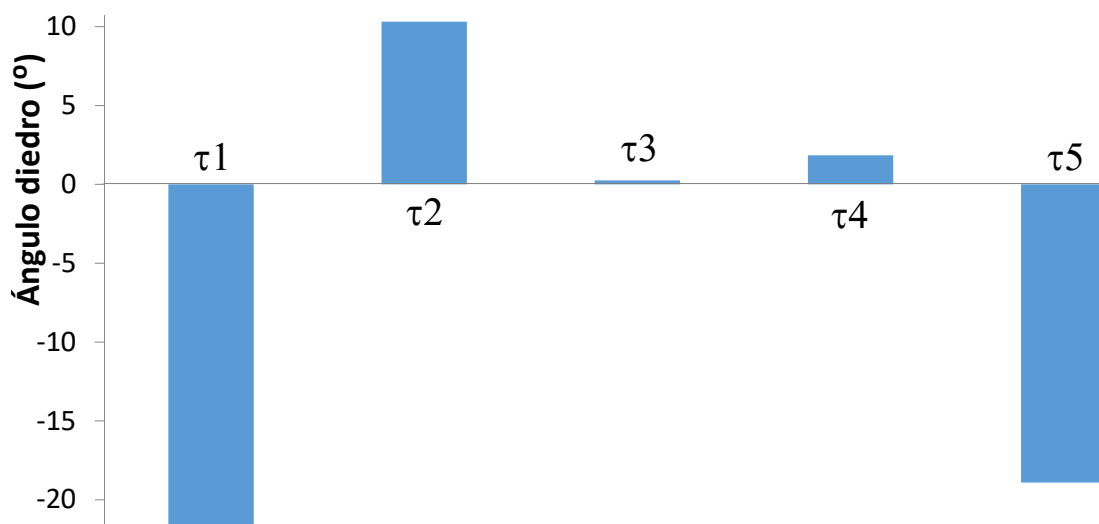


Figura 22: Valores de las diferencia $\Delta(S_1-S_0)$ de los ángulos diedros de la molécula CzCP indicadas en la tabla 11 (τ_1 , τ_2 , τ_3 y τ_4).

Se han analizado también los momentos dipolares para el estado fundamental y excitado. A continuación se muestran los resultados en la Tabla 11.

Tabla 11: Valores de los momentos dipolares calculados en Debye para las moléculas CzCP y 2CzCP en el estado fundamental y en el primer estado excitado, en tolueno.

	S ₀	S ₁
CzCP	5,12	22,99
2CzCP	4,38	32,31

En concordancia con el trabajo experimental (Godumala et al. 2018), el hecho de que los valores del momento dipolar en el estado fundamental para las dos moléculas sean bajos y parecidos justifica lo que observaron los autores, que el espectro de absorción no se ve influenciado por la polaridad del disolvente.

Sin embargo, hay un incremento significativo cuando la molécula pasa del estado fundamental al estado excitado y esto puede justificar que mientras que el espectro de absorción es insensible a la polaridad del disolvente, en el espectro de emisión se observaron desplazamientos importantes al variar la polaridad del disolvente de hasta 64 nm (Godumala et al. 2018).

5.7.2. Transiciones electrónicas de emisión.

A continuación se ha realizado el análisis de las transiciones electrónicas correspondientes a la emisión para las dos moléculas en tolueno.

En las Tablas 7 y 8, se recogieron los valores de energía calculados para la primera transición electrónica correspondiente a la transición $S_0 \rightarrow S_1$ (HOMO $\rightarrow$ LUMO), siendo la energía calculada de 3,29 eV para la molécula de CzCP y de 3,19 eV para la 2CzCP. En la Tabla 13 se muestran los valores de energía para las transiciones electrónicas $S_n \rightarrow S_0$ calculadas en tolueno para ambos compuestos, en donde se estiman valores de longitud de onda próxima a 400 nm, similares a los datos experimentales de 425 y 438 nm publicados para los compuestos CzCP y 2CzCP, respectivamente (Godumala et al. 2018).

Tabla 12: Transiciones electrónicas de emisión para los compuestos CzCP y 2CzCP.

CzCP				
Transición	E (eV)	λ (nm)	f	Contribución (%)
$S_1 \rightarrow S_0$	2,02	612	0,0035	H $\leftarrow$ L (99)
$S_4 \rightarrow S_0$	3,44	360	0,0455	H-2 $\leftarrow$ L (85) H $\leftarrow$ L+1 (13)
$S_5 \rightarrow S_0$	3,74	331	0,1357	H-3 $\leftarrow$ L (51) H $\leftarrow$ L+2 (37)
$S_6 \rightarrow S_0$	3,74	331	0,1082	H $\leftarrow$ L+2 (56) H-3 $\leftarrow$ L (41)
2CzCP				
$S_1 \rightarrow S_0$	1,36	910	0.0040	H $\leftarrow$ L (99)
$S_5 \rightarrow S_0$	2,74	452	0,0209	H $\leftarrow$ L+1 (95)
$S_{10} \rightarrow S_0$	3,27	379	0,0198	H $\leftarrow$ L+5 (95)

6. CONCLUSIONES

La elaboración del presente Trabajo Fin de Grado concluye con la enumeración de las principales conclusiones alcanzadas durante el desarrollo del mismo:

- Con el estudio de la optimización de los compuestos, CzCP y 2CzCP, se ha podido predecir la geometría molecular de estos compuestos, tanto en su estado neutro, como aniónico y catiónico. Se observa que estos compuestos no son planos, ya que contienen partes que rotan fuera del plano.
- El estudio de las barreras permite confirmar la geometría más estable. En este caso se confirmó que la geometría más estable las presentan las moléculas optimizadas. Estas barreras muestran máximos que nos indican impedimento estérico en esa zona.
- Respecto a los orbitales moleculares se observa que, en ambas moléculas, el orbital HOMO se encuentra deslocalizado en la unidad donadora de electrones (Cz) mientras que el orbital LUMO se deslocaliza en la unidad que actúa como aceptor de electrones (CP). Observando el band gap, en el compuesto 2CzCP se produce una disminución respecto al CzCP lo que repercute en una mejora en el transporte de carga de este compuesto. Comparando estos datos con los experimentales del trabajo de Godumala (Godumala et al. 2018) vemos que siguen la misma tendencia.
- Para el potencial de ionización se obtienen valores que son adecuados para que esté favorecida la inyección de huecos. La molécula 2CzCP presenta un PI más bajo y, por tanto, una mejor eficiencia en la inyección de huecos. Mientras que para la afinidad electrónica se obtienen valores que nos indican una baja eficiencia de inyección de electrones, en este caso la eficiencia aumenta para el compuesto CzCP. Los resultados obtenidos son típicos de semiconductores de tipo p.
- Los datos obtenidos de energía de reorganización predicen una λ más favorable para transporte de huecos que para electrones. También observamos que la introducción de un segundo carbazol no produce cambios significativos.

- Los espectros de absorción obtenidos teóricamente muestran tres bandas de mayor longitud de onda para ambos compuestos, en concordancia con el trabajo experimental (Godumala et al. 2018) y, además, siguen la misma tendencia.
- La optimización de la geometría del estado excitado apunta a un aumento en la planaridad en ambas moléculas.
- En los espectros de emisión teóricos obtenidos se observa que para los dos compuestos aparece una banda en ambos casos alrededor de 400 nm. Estas bandas aparecen también con una longitud de onda alrededor de ese valor en el trabajo experimental propuesto por Godumala (Godumala et al. 2018).

Como se ha visto durante la discusión de los resultados, el estudio teórico confirma que las moléculas estudiadas son adecuadas para este tipo de tecnología, y además, estos resultados vienen avalados por el artículo experimental propuesto por Godumala (Godumala et al. 2018), lo que permitirá llevar a cabo el diseño racional de nuevos compuestos a partir de los estudiados en esta memoria.

7. BIBLIOGRAFÍA

Atkins, P., de Paula, J. (2008). Química física, 8ª Ed., Editorial Médica Panamericana.

Associação Brasileira de Polímeros., J. A. E. I. J. I. A. C. L. F. (2005). Polímeros, Ciência e Tecnologia, 15(4).

Bertrán Rusca, J.; Branchadell Gallo, V.; Moreno Ferrer, M.; Sodupe Roure, M. (2002). Química Cuántica. Síntesis, S.A.

Bredas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V., & Cornil, J. (2004). Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. Chem. Rev., 104(11), 4971-5004.

Coropceanu, V., Cornil, J., Silva, D., A, D., Olivier, Y., Silbey, R., Brédas, J.-L. (2017). Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, 107(4), 926-952.

Dennington, R.; Keith T.; Millam, J. (2009). GaussView, Version 6, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS.

Evans, R. C., Douglas, P., & Burrow, H. D. (Eds.) (2013). *Foundations of Photochemistry: A Background on the Interaction Between Light and Molecules*. Springer Science+Business Media Dordrecht.

Fernández-Liencre, M. P., Peña-Ruiz, T., Granadino-Roldán, J. M., Moral, M., Valenzuela-Pereira, A., Garzón-Ruiz, A., & Navarro, A. (2018). Butterfly Molecules: How Cross-Stacking Determines Bulk Physical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(22), 12002-12014.

Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B.G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H.P.; Ortiz, J.V.; Izmaylov, A.F.; Sonnenberg, J.L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V.G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr., J.A.; Peralta, J.E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.J.; Brothers, E.; Kudin, K.N.; Staroverov, V.N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.C.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J.M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J.W.; Martin, R.L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J.B.; Fox, D.J. (2010). *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.

Godumala, M., Choi, S., Park, S. Y., Cho, M. J., Kim, H. J., Ahn, D. H., Choi, D. H. (2018). Chromenopyrazole-Based Bipolar Blue Host Materials for Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, 30(15), 5005-5012.

Han, D., Zhao, L., Pang, C., & Zhao, H. (2017). The effect of substituted pyridine ring in the ancillary group on the electronic structures and phosphorescent properties for Ir(III) complexes from a theoretical viewpoint. *Polyhedron*, 126(3), 134-141.

Hutchison, G. R., Ratner, M. A., & Marks, T. J. (2005). Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: Reorganization energies and substituent effects. *Journal of the American Chemical Society*, 127(7), 2339-2350.

Levine, I. (2001). *Química Cuántica*. Prentice-Hall.

Said, S. M., Mahmood, M. S., Daud, M. N., Mohd Sabri, M. F., & Sairi, N. A. (2016). Structure-electronics relations of discotic liquid crystals from a molecular modelling perspective. *Liquid Crystals*, 43(13-15), 2092-2113.

Shuai, Z., Wang, L., Song, C. (2013). *Theory of Charge Transport in Carbon Electronic Materials*. Springer Briefs in Molecular Science.

Meier, S. B., Tordera, D., Pertegás, A., Roldán-Carmona, C., Ortí, E., & Bolink, H. J. (2014). Light-emitting electrochemical cells: Recent progress and future prospects. *Materials Today*, 17(5), 217-223.

Oberhofer, H., Reuter K., & Blumberger J. (2017) Charge Transport in Molecular Materials: An Assessment of Computational Methods. *Chemical Reviews*, 117 (15), 10319-57.

Chamorro Posada, P., Martín Gil, J., Martín Ramos, P. y Navas Gracia, L.M. (2008). *Fundamentos de la Tecnología OLED*. Mata Digital, SL., Valladolid.

Zissis, G., & Bertoldi, P. (2014). *Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED)*. Luxemburg: Publications Office of the European Union.

