



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA EN LA INTERFASE DE OPVS: MOLÉCULAS
ORGÁNICAS PEQUEÑAS CON PCBM

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. NANCY CIHUAPILLI BARRUETA FLORES

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA
FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., SEPTIEMBRE, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El Jurado, designado por el Comité Académico del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM, fue integrado por los siguientes miembros:

Presidente	Dr. Emilio Orgaz Baqué
Vocal	Dra. Ribicelia Vargas Fosada
Vocal	Dra. Hailin Zhao Hu
Vocal	Dr. Fernando Cortés Guzmán
Secretario	Dr. Tomás Rocha Rinza

Agradecimientos

A la máxima casa de estudios, la Universidad Nacional Autónoma de México, por haberme permitido ser parte de ella al haberme preparado profesionalmente al servicio de nuestra nación.

Al Dr. Carlos Amador Bedolla, por permitirme ser parte de su grupo de trabajo y contribuir en un proyecto muy grande y con futuro comprometedor. Por el tiempo dedicado, las enseñanzas, pero sobre todo, por la confianza y paciencia que siempre ha tenido hacia mi persona.

Al Dr. Humberto Laguna Galindo y al Dr. Omar López Estrada por su paciencia, enseñanzas y dedicación al paper que publicamos.

A los miembros del jurado Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, Dra. Rubicelia Vargas Fosada, Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. Fernando Cortés Guzmán y Dr. Tomás Rocha Rinza por sus comentarios y sugerencias, los cuales, contribuyeron al enriquecimiento de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 619974.

A la Coordinación y personal del Posgrado en Ciencias Químicas, por la asistencia brindada durante mi estancia en el Programa.

A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, DGTIC, por los recursos computacionales proporcionados a este proyecto, a través de la supercomputadora Miztli.

A mis padres Juana Flores y Separío Barrueta por haberme hecho creer en un sueño, por el amor y apoyo incondicional que siempre me han brindado.

A mi hermano Fernando Barrueta, por siempre creer en mi y compartir conmigo su visión del mundo, lo cual me inspira a ser una mejor persona.

A mi papá, que siempre ha sido un punto de apoyo desde que lo conozco. Por haberme enseñado la importancia de la química, más allá del cubo. Pero sobre todo, por dejarme acompañarlo en este maravilloso viaje de descubrir y construir cosas nuevas juntos. Te amo.

A toda mi maravillosa familia, que cree en mi y por la cual tengo un cariño inmenso. Porque a pesar de que en este plano ya no nos encontramos todos juntos; espiritual y emocionalmente seguimos manteniéndonos unidos como muérganos.

A mis mejores amigos Fernando García, Sandra Romero y Thalia Romero, por formar parte de mi vida, por siempre estar todos para todos. Y por seguir siendo parte de mi en cada etapa que concluye.

A mis amigos del cubo Xiaomin Huang, Rodrigo Cortés, Martha Flores, Gerardo Álvarez, Andrés Marmolejo, Jorge Martín, Felipe Huan y Demetrio Cumplido por todas la experiencias vividas y por la diversión que siempre nos mantiene unidos.

Producción Académica

Este trabajo fue desarrollado en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

La producción académica derivada de este proyecto se lista a continuación:

- Cihuapilli Barrueta-Flores, Carlos Amador-Bedolla. *Predicción de las estructuras supramoleculares en la interfase de OPVs: moléculas orgánicas pequeñas con PCBM*, sesión de carteles en la XV Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Mérida, Yucatán, Noviembre, 2016.
- Omar López-Estrada, Humberto G. Laguna, Cihuapilli Barrueta-Flores, Carlos Amador-Bedolla. *Reevaluación del enfoque de cuatro puntos a la Teoría de Transferencia Electrónica de Marcus*, sesión de carteles de la XVI Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica, Puebla, Puebla, Noviembre, 2017.
- Omar López-Estrada, Humberto G. Laguna, Cihuapilli Barrueta-Flores, Carlos Amador-Bedolla. *Reassessment of the Four-Point Approach to the Electron-Transfer Marcus-Hush Theor*, *ACS Omega*, 2018, 3, 2130-2140, DOI: 10.1021/acsomega.7b01425
- Cihuapilli Barrueta-Flores. *La necesidad de adaptación tecnológica ante el cambio climático*, Simposio de St. Gallen, St. Gallen, Suiza, 2018.

Resumen

Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV, por sus siglas en inglés) son una alternativa prometedora a las celdas solares inorgánicas, debido a su fabricación de bajo costo y la posibilidad de utilizar sustratos flexibles. Recientemente, la atención se ha centrado principalmente en celdas solares que consisten en un sistema donador-aceptor, donde el donador es una molécula pequeña formada por enlaces sucesivos entre anillos aromáticos heterocíclicos y el aceptor más ampliamente estudiado es el éster metílico del ácido fenil-C₆₁ butírico (PCBM).

Existen diferentes tipos de OPVs, sin embargo, uno de los más estudiados y desarrollados es el tipo bulto-heterounión (BHJ, por sus siglas en inglés), estructura que es utilizada por aumentar las eficiencias energéticas. Este tipo de celda cuenta con una película activa donde se encuentra una mezcla de moléculas donadoras yceptoras, las cuales forman un material que presenta una separación de fases a nanoescala. La principal ventaja de este enfoque es que el área interfacial (zona de generación de fotocorriente) entre donador y aceptor se incrementa considerablemente, lo que resulta en una disociación más eficiente de excitones en portadores de carga libres.

La región interfacial, en la que las moléculas donadores y aceptores entran en contacto, es de gran importancia para el funcionamiento global de cualquier dispositivo OPV, debido a que es el lugar donde se lleva a cabo la separación de cargas requerida para el funcionamiento del mismo. Sin embargo, también es uno de los sitios donde la recombinación —que disminuye la eficiencia— puede tener lugar.

Actualmente, los cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) han mostrado gran precisión en la predicción estructural de todo tipo de moléculas en una diversidad de ambientes. Considerando que gran parte de la transferencia electrónica depende del arreglo estructural que adoptan las moléculas —aisladas y formando aductos—, se decidió trabajar con esta teoría.

Además, con la ayuda del método de los cuatro puntos de Nelsen es posible calcular las energías de reorganización, que a su vez son utilizadas en las ecuaciones de la teoría de Marcus-Hush, con la cual, es posible distinguir materiales factibles para la elaboración de nuevos dispositivos OPVs.

Mediante una serie de cálculos teóricos se llevó a cabo un estudio del arreglo estructural que adoptan diferentes sistemas moleculares amorfos, con los que se evaluaron distintos funcionales de la densidad. Estos cálculos se realizaron con el objetivo de estudiar diferentes configuraciones del sistema donador-aceptor, para realizar una exploración de la interfase, enfatizar en las estructuras con menor energía y estudiar la modificación estructural y energética que se tiene de la interacción entre ambas moléculas. Una vez recopilados estos datos, se realizó el análisis termodinámico a través de la teoría de Marcus-Hush para desarrollar materiales potenciales para dispositivos OPVs.

Índice

Producción académica	IV
Resumen	V
1. Introducción	1
2. Celdas solares orgánicas	2
2.1. Fotogeneración de carga en celdas bulto-heterounión	5
3. Detalles computacionales	7
4. Resultados	9
4.1. Predicción de la interfase	9
4.2. Optimizaciones de geometría	12
4.3. Cinética de Marcus-Hush	18
4.3.1. Teoría de Marcus-Hush	18
4.3.2. Reacciones de transferencia electrónica	19
5. Conclusiones y perspectivas	22
Referencias	23
Apéndice A: Publicación	A

1. Introducción

La demanda mundial de energía a principios de la década de los 70s provocó un despertar de la necesidad de un suministro de energía que no dependiera de fuentes de energía fósiles [1]. La mejor manera de superar la dependencia global de los combustibles fósiles fue cambiar a fuentes de energía renovables como la luz solar, el viento, el agua, la biomasa y la geotérmica [2, 3]. Esto trajo como consecuencia que en diciembre de 2015 se aprobara la Agenda para el Desarrollo Sostenible [4]. Este documento incluye los 17 Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) cuyo objetivo es poner fin a la pobreza, luchar contra la desigualdad y la injusticia, y hacer frente al cambio climático sin que nadie quede rezagado para el 2030.

Un análisis comparativo de fuentes de energía renovables muestra que potencialmente el recurso más prometedor, limpio y sostenible es la energía solar [5, 6, 7]. Esto introdujo la formación de *Mission Innovation*, que es una iniciativa global que trabaja para acelerar la innovación de energía limpia. En el marco de la segunda reunión Ministerial de *Mission Innovation*, el Gobierno de la República Mexicana, a través de la Secretaría de Energía (SENER), anunció su colaboración con el Foro Económico Mundial (WEF, por sus siglas en inglés) para fortalecer la innovación en investigación y desarrollo de energía limpia a través de la colaboración público-privada.

Enfatizando en el séptimo ODS, el cual es "Garantizar el acceso a una energía asequible, fiable, sostenible y moderna para todos", se planteó como meta que para el año 2030 se deberá

haber aumentado la cooperación internacional para facilitar el acceso a la investigación y las tecnologías relativas a la energía limpia; incluidas las fuentes renovables, la eficiencia energética y las tecnologías avanzadas y menos contaminantes de combustibles fósiles. Así como promover la inversión en infraestructura energética y tecnologías limpias. De esta manera, surge el proyecto “FRONTERA, Fotovoltaicas orgánicas y celdas de flujo: de la predicción a la síntesis”, que está formado por un grupo multidisciplinario de investigadores comprometidos con la promoción de una cultura amigable con el medio ambiente. Y dentro del cual, se desarrolla la predicción computacional de las propiedades de materiales candidatos a ser utilizados en celdas orgánicas fotovoltaicas. A través de una ruta desde la predicción teórica de moléculas donadoras óptimas, hasta la manufactura de dispositivos fotovoltaicos de prueba, pasando por la síntesis orgánica de dichos donadores.

2. Celdas solares orgánicas

Las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV), basadas en la tecnología de convertir la luz solar en electricidad mediante el empleo de películas delgadas de semiconductores orgánicos, ha sido objeto de intensa investigación durante los últimos 30 años y ha recibido un mayor interés en los últimos años por parte del sector industrial.

A diferencia de la tecnología de las celdas solares inorgánicas, el proceso de fabricación simple y barato de las OPVs ofrece un enorme potencial para aplicaciones en grandes áreas. Además, las OPVs tienen las propiedades únicas de los plásticos, flexibilidad y peso ligero, que también pueden dar lugar a nuevas aplicaciones como paneles solares portátiles [8].

Los semiconductores orgánicos son materiales a base de carbono que poseen características semiconductoras. Los átomos dentro de una molécula semiconductor orgánica se encuentran unidos por enlaces π -conjugados, mientras que las moléculas están unidas entre sí mediante la fuerza de van der Waals, en oposición a la gigante estructura covalente exhibida por los semiconductores inorgánicos.

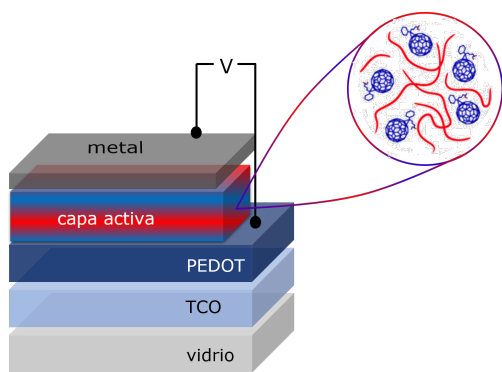


Figura 1: Dispositivo de bulto-heterounión que consiste en una mezcla de polímero conjugado con un derivado de fullereno.

Después de un arduo trabajo en el estudio relacionado con la morfología de las OPVs, se concluyó que la morfología más eficiente, probada hasta la fecha, es la de bulto-heterounión (BHJ, por sus siglas en inglés) (Fig. 1). Esta celda consiste en un sustrato de vidrio, un óxido conductor transparente (TCO), como el óxido de indio y estaño, que actúa como ánodo. Una capa intermedia de poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(sulfonato de estireno) (PEDOT:PSS). La capa activa consiste en la mezcla de semiconductores orgánicos. Y finalmente, en la parte superior, un electrodo metálico que actúa como cátodo [9].

En la actualidad es aceptado que los procesos en las celdas solares orgánicas son la absorción óptica y la formación de excitones, migración de excitones, disociación de excitones, movilidad del portador de carga y recolección de carga en los electrodos [10].

La capa activa de una celda solar de bulto-heterounión se encuentra compuesta de moléculas donadoras yceptoras pero no es solo una mezcla aleatoria de dos materiales, sino que consta de fasesceptoras y donadoras distribuidas homogéneamente con las dimensiones adecuadas para dividir los excitones de manera efectiva en toda la masa.

Muchos compuestos orgánicos mostraron propiedades potenciales como materiales aceptores de electrones, pero solo unos pocos pueden usarse en dispositivos OPVs altamente eficientes. El fulereno y sus derivados, son los materiales aceptores de electrones más exitosos.

El fulereno C_{60} tiene una estructura simétrica y muestra una buena movilidad de electrones, y como se sabe, una molécula de C_{60} puede recibir cuatro electrones. Por lo tanto, C_{60} y sus derivados se pueden utilizar como materiales aceptores de electrones.

El C_{60} exhibe una solubilidad muy limitada en la mayoría de los solventes orgánicos comúnmente usados. Para mejorar su solubilidad y también para evitar la separación severa de fase de la mezcla D-A, se agregó el sustituyente éster metílico del ácido [6,6]-fenil- C_{61} butírico ($PC_{60}BM$) (Fig. 2). Este sustituyente es considerado inerte para el transporte de electrones [8].

Como moléculas donadoras usualmente se utilizan polímeros conjugados, oligómeros o pigmentos conjugados y como moléculasceptoras se emplean frecuentemente derivados de fulereno. Por lo general, estos materiales clasificados como semiconductores orgánicos son reconocidos por sus excelentes propiedades ópticas y su capacidad para transportar cargas [11].

El enfoque principal de esfuerzos sintéticos para OPVs ha sido, y sigue siendo, el desarrollo de nuevos materiales de donadores. En particular, el modelo de Scharber et al. [12] ha sido instructivo para este propósito debido a su simplicidad.

Basado en el modelo de Scharber, el material P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil)) se ha convertido en referencia para investigar diversos mecanismos en dispositivos OPVs. Esto debido a su morfología, al sencillo proceso de fabricación, a sus propiedades electrónicas y al rendimiento obtenido.

Sin embargo, la búsqueda continuó y en 2008 comenzó el Proyecto de Energía Limpia (CEP, por sus siglas en inglés) de la Universidad de Harvard [13] para ayudar a encontrar tales materiales de alta eficiencia. El proyecto se planteó con base en el desarrollo de un software encargado de generar moléculas combinadas, para construir una biblioteca de CEP. Esta biblioteca contiene aproximadamente 10,000,000 motivos moleculares de interés potencial (aproximadamente 3,600,000 conectividades distintas), que cubren dispositivos OPVs de moléculas pequeñas y secuencias de oligómeros para materiales poliméricos. Las cuales, se basan en 26 bloques de construcción y reglas de unión, que se eligieron considerando la viabilidad. Los fragmentos se vincularon y fusionaron hasta una longitud de 4 a 5 unidades de acuerdo con las reglas dadas [13].

Algunos de los materiales típicos, obtenidos de este conjunto de construcciones moleculares, se muestran en la figura 3.

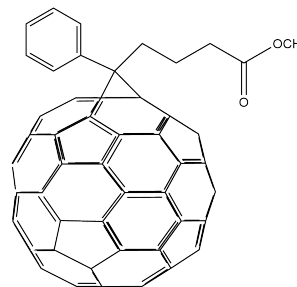


Figura 2: Estructura molecular del aceptor más ampliamente utilizado en dispositivos OPV, $PC_{60}BM$ o más comúnmente llamado $PCBM$.

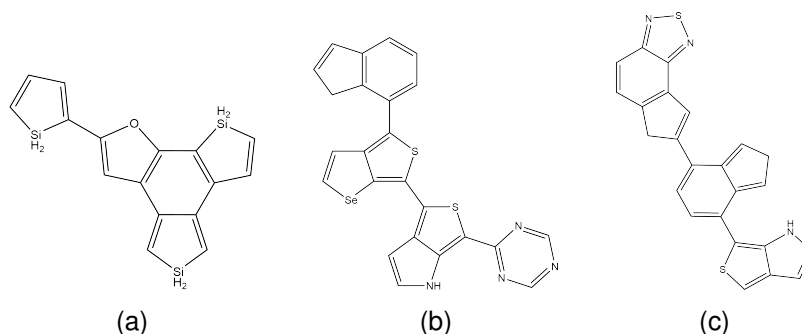


Figura 3: Moléculas típicas del conjunto de predicciones de la quimioinformática para el mayor (a) Voc (observe las unidades heterocíclicas unidas y fusionadas con silicio), (b) J_{sc} (observe la columna vertebral unida, los átomos de selenio y el motivo de tienopirrol), (c) Voc y J_{sc} (tenga en cuenta la estructura mixta unida y fusionada y los motivos de benzotiadiazol y tienopirrol).

Finalmente, con el objetivo de mejorar la eficiencia de transferencia electrónica de una OPV, es crucial considerar la dirección del apilamiento π del material donador en la capa activa.

Las dos configuraciones de apilamiento π , de “borde (edge-on)” y de “cara (face-on)”, son las más importantes en aplicaciones de polímeros semiconductores [14]. En la configuración de edge-on (Fig. 4 (a)), la dirección de apilamiento π de polímero es paralela a la superficie del sustrato. Sin embargo, la dirección de apilamiento π que es perpendicular a la superficie del sustrato se muestra en la configuración de cara-a-cara (Fig. 4 (b)).

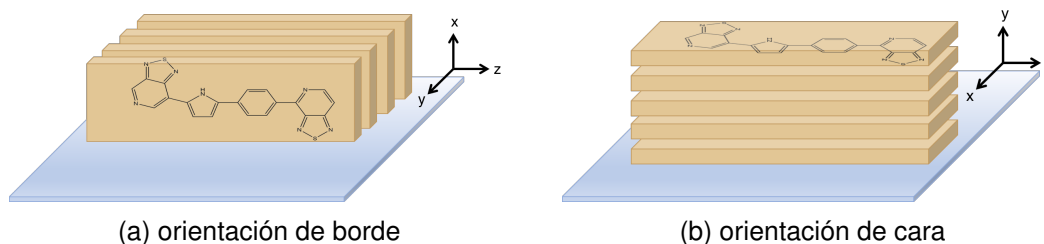


Figura 4: Motivos representativos de la orientación del esqueleto para polímeros semiconductores con respecto a la superficie del sustrato. (a) de borde y (b) de cara.

Una de las funciones más importantes de los polímeros orgánicos semiconductores, es el transporte del portador de carga. Que influye en gran medida en el rendimiento del dispositivo.

El transporte del portador de carga en películas delgadas de polímeros semiconductores aparentemente se rige por una vía intramolecular a lo largo de la columna vertebral π -conjugada y una ruta intermolecular a lo largo de las superposiciones π - π entre las columnas vertebrales apiladas de “cara a cara” [15]. Por lo tanto, para promover el transporte eficiente del portador de carga, los esqueletos deben ser lo más coplanares posible y tan estrechamente apilados entre sí como sea posible [16, 17], lo que se conoce como una estructura cristalina alta.

Aunque la orientación de la columna vertebral está influenciada por muchos factores, lo que determina la orientación es probablemente un grado de interacción intermolecular. Es probable que mientras los polímeros con una fuerte interacción intermolecular, es decir, alta cristalinidad, tienden a formar una orientación “de borde”, los polímeros con menos interacción intermolecular tienden a formar una orientación “de cara” [14].

Después de varios estudios sobre la orientación de la columna vertebral y la influencia en las propiedades del dispositivo [14]. Está claro que aunque la orientación “de borde”, con el plano de la columna vertebral normal a la superficie del sustrato, facilita el transporte del portador de carga en el plano y, por lo tanto, es beneficioso para los transistores orgánicos de efecto campo (OFET, por sus siglas en inglés). La orientación “de cara”, con el plano de la columna vertebral paralelo a la superficie del sustrato, facilita el transporte de carga fuera del plano y, por lo tanto, es beneficioso para los OPVs [14].

2.1. Fotogeneración de carga en celdas bulto-heterounión

La conductividad en semiconductores basados en carbono se debe a la conjugación, la alternancia de enlaces simples y dobles entre los átomos de carbono [18]. El estado fundamental de un átomo de carbono se encuentra en la configuración $1s^2 2s^2 2p^2$. En los semiconductores orgánicos, los orbitales s y p forman tres orbitales sp^2 , los enlaces σ . El cuarto orbital, p_z , es perpendicular al plano que abarcan los orbitales sp^2 . La superposición de las funciones de onda del electrón p_z conduce a la deslocalización de las cargas, que es el origen de la conductividad en estos compuestos orgánicos. Esta superposición da pie a la formación de dos bandas de energía deslocalizadas, los orbitales de enlace (π) y orbitales de antienlace (π^*), también llamados HOMO y LUMO, respectivamente. Los orbitales HOMO y LUMO que se encuentran separados por un intervalo de banda gap del orden de 1-3 eV, produce que algunos compuestos orgánicos sean considerados semiconductores. La transición entre estos dos niveles es una excitación provocada por la luz del espectro visible [9]. Las propiedades semiconductoras y absorbentes de luz hacen que los compuestos orgánicos conjugados sean una opción muy interesante para la energía fotovoltaica.

El proceso de conversión de luz a electricidad comienza con la absorción de luz que ocurre predominantemente en el polímero y no en el fullereno. Esto crea un estado singulete excitado en el polímero (generación de excitón singlete). Luego, la energía se transfiere a la interfase donador-aceptor (difusión del excitón) donde ocurre la transferencia de carga (TC) (disociación del excitón). Se requieren varios pasos de transferencia de electrones y/o huecos para separar el par de cargas fuertemente unidas por interacciones Coulómbicas (disociación del estado TC). Estos primeros pasos ocurren en la escala de tiempo ultrarrápida, desde el rango de picosegundo a nanosegundo. En condiciones favorables, las cargas se separan completamente (estado de Cargas Separadas) y se transfieren a los electrodos y se extraen [19]. Este proceso es descrito en la figura 5.

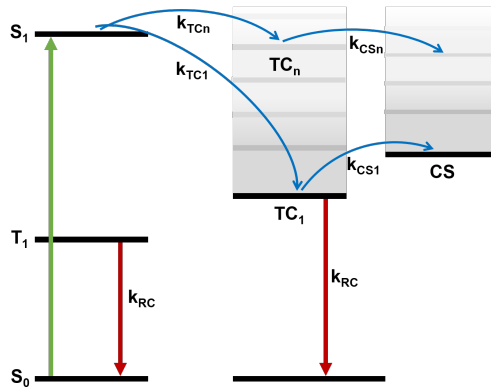


Figura 5: Diagrama de estado electrónico. S_0 denota el estado fundamental singulete del donador de electrones o el aceptor de electrones y S_1 , el primer estado excitado singulete alcanzado después de la excitación óptica (estado de excitón); en la interfaz D–A, la transferencia de carga intermolecular conduce a estados de transferencia de carga (TC) donde el hueco está en la molécula donadora y el electrón en la molécula aceptora: TC_1 es el estado de transferencia de carga de energía más bajo; los estados TC_n representan estados de transferencia de carga de mayor energía y más difusos; el estado final relevante para la operación fotovoltaica es un estado de separación de carga (SC) donde el hueco en la capa donadora y el electrón en la capa aceptora se han liberado uno del otro; los términos k_i indican velocidades de transferencia competitivas entre varios estados electrónicos.

En una celda tipo bulto-heterounión, el donador y el aceptor se mezclan para formar una mezcla de polímeros con una escala de distancia entre el donador y el aceptor similar a la longitud de difusión del excitón. Los excitones generados en cualquiera de los dos materiales pueden alcanzar la interfaz D–A más fácilmente para disociaciones eficientes. Las BHJ tienen mayores eficiencias cuánticas en comparación con la heterounión bicapa, porque en las BHJ es más probable que un excitón encuentre una interfaz D–A dentro de su longitud de difusión.

En la Figura 6 se muestra una ilustración esquemática de una celda solar en operación. La absorción de luz da como resultado la generación de excitones, que lleva a la formación de pares de polarones, los cuales, a su vez, se disocian en pares hueco-electrón en la interfaz polímero:PCBM. La generación de fotocorriente requiere el transporte de electrones a través de la fase PCBM al cátodo y de los huecos a través de la fase donador al ánodo. Durante este proceso de transporte, las cargas fotogeneradas pueden acercarse entre sí y experimentar una recombinación bimolecular y decaer al estado basal. La competencia entre el transporte de carga y la recombinación bimolecular es una consideración clave en este proceso. TCO se refiere al óxido conductor transparente, que actúa como ánodo y PEDOT:PSS a la mezcla poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(sulfonato de estireno).

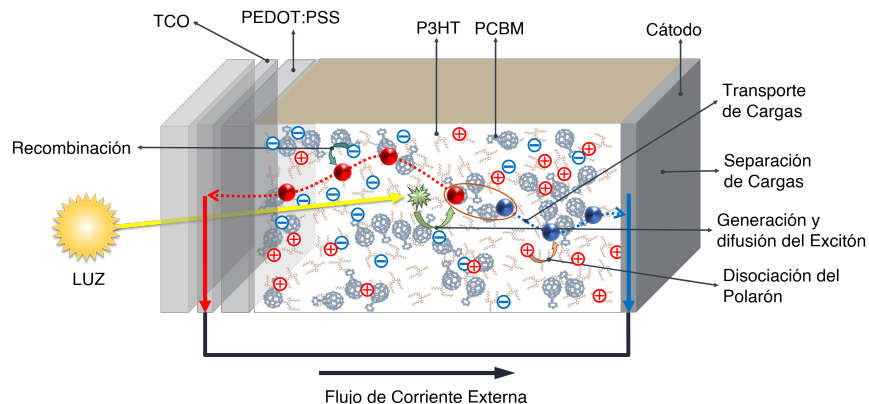


Figura 6: Esquema de la estructura y función de las celdas solares P3HT:PCBM.

Los procesos fundamentales desde la recolección de luz hasta la generación de energía se pueden resumir de la siguiente manera:

- La luz es absorbida por el donador, por ejemplo P3HT, y se crean excitones (cuasipartícula formada por un electrón y un hueco, ligados a través de interacciones Coulómbicas),
- los excitones se difunden a la interfaz donador-aceptor, en donde se forman pares de polarones (cuasipartícula formada por una carga que distorsiona el entorno),
- los polarones se disocian en portadores de carga libres (partícula libre, portadora de una carga eléctrica),
- los portadores de carga son transportados al electrodo (extremo de un conductor en contacto con un medio) respectivo y
- finalmente, se recolectan los electrones del aceptor en el cátodo y los huecos del donador en el ánodo.

3. Detalles computacionales

El sistema donador-aceptor está conformado por la molécula aceptora más ampliamente utilizada, el PCBM (Fig. 7 (a)), formada por un fullereno de 60 carbonos y un sustituyente de éster metílico del ácido [6,6]-fenil- C_{61} butírico.

Y la molécula donadora, fue tomada de un estudio realizado anteriormente por la Universidad de Harvard [13] y presenta enlaces π sucesivos entre anillos aromáticos heterocíclicos, la molécula C342 (Fig. 7 (b)).

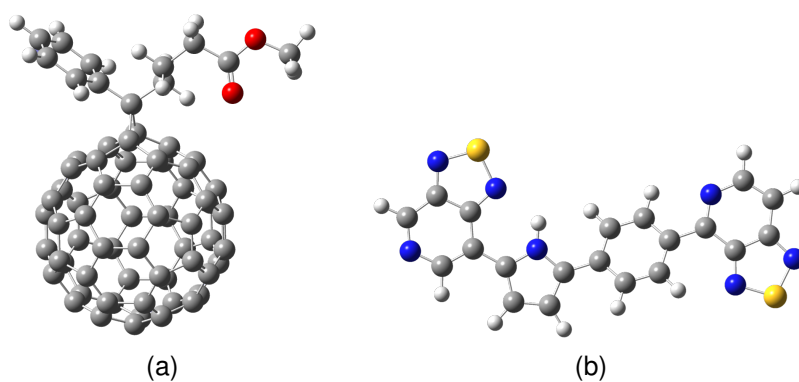


Figura 7: (a) Estructura tridimensional del aceptor más ampliamente usado en celdas fotovoltaicas orgánicas, PCBM [25]. (b) Estructura tridimensional de la molécula donadora C342, tomada de la base de datos de la Universidad de Harvard [13]. Para el caso de los átomos en color gris, corresponden al elemento carbono. Para átomos de color rojo corresponden al elemento oxígeno. Para átomos en color azul, corresponden al elemento nitrógeno. Para átomos de color amarillo, corresponden al elemento azufre. Para átomos en color blanco, corresponden al elemento hidrógeno.

Como primer paso, se realizaron cálculos DFT de las optimizaciones de geometría (corroborando con cálculos de frecuencias) de las moléculas aisladas. Estos cálculos se llevaron a cabo con los tres funcionales antes mencionados: B3LYP, CAM-B3LYP y PBE, con la finalidad de realizar un análisis estructural. Así mismo se empleó el conjunto de base 6-311G(d,p).

Una vez que se obtuvieron las moléculas optimizadas por separado, se llevó a cabo un estudio del arreglo estructural de diferentes configuraciones de la interfase donador-aceptor. Fueron tomadas como referencia, tres estructuras iniciales, que se muestran en la Figura 8.

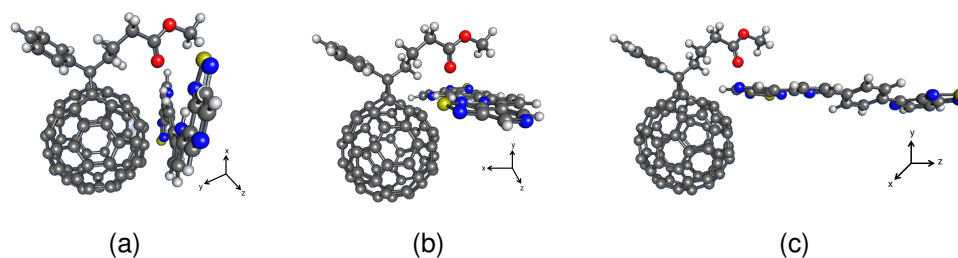


Figura 8: Estructuras de estudio iniciales. La estructura (a) corresponde a una orientación de borde, y las estructuras (b) y (c) corresponden a una orientación de cara [20].

En la figura 8 (a) se observa que la molécula donadora y aceptora se encuentran en una orientación de borde [20], por lo que existen interacciones π - π . Y en las figuras 8 (b) y (c) se observa que la molécula donadora se encuentra de vista frontal al aceptor, lo que indica una orientación de cara [20].

Se realizó un programa en Fortran para obtener las estructuras iniciales. Este programa gira la molécula donadora (C342) cada 10° sobre el eje z, hasta dar una vuelta completa (360°), alrededor del PCBM. Posteriormente, dado que cada 10° se obtuvo una configuración diferente, a estas nuevas estructuras se les realizó un cálculo de energía de punto simple, empleando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando la suite Gaussian 09.

Para estas primeras energías el funcional empleado de gradiente generalizado (GGA, por sus

siglas en inglés) fue PBE, el cual, por la forma en la que está construido no incluye correcciones de interacciones a largo alcance para el intercambio y la correlación. El conjunto de base utilizado, fue un conjunto considerado entre los más completos debido al número de funciones para los orbitales tipo Gaussianos, la base 6-311G(d,p).

Como se mencionó anteriormente, las interacciones intermoleculares son consideradas de suma importancia para el transporte de carga, por lo que se consideró necesario tener un tratamiento más exacto en la parte de la energía de correlación de largo alcance, (incluyendo interacciones tipo van der Waals o interacciones de dispersión); para lo cual, se empleó uno de los modelos más precisos, el método de dispersión de varios cuerpos (MBD, por sus siglas en inglés). Éste fue incluido directamente en el funcional PBE, ya que la forma en la que está construido permite sumar directamente esta contribución a la energía de intercambio y correlación.

Una vez realizado este análisis, se tomaron las estructuras de menor energía y se llevaron a cabo las optimizaciones de geometría con diferentes funcionales de la densidad. Para estas optimizaciones, el conjunto de base utilizado fue 6-31G(d,p) y los funcionales empleados fueron:

- PBE, el cual es un funcional puro que no incluye correcciones de interacciones a largo alcance para el intercambio y la correlación [21],
- CAM-B3LYP, que es un funcional híbrido que incluye correcciones de largo alcance [22, 23] y
- B3LYP, el cual, es el funcional híbrido más ampliamente utilizado [24].

Después de haber refinado los resultados mediante optimizaciones de geometría, se realizó un análisis de los orbitales HOMO y LUMO. Con lo cual, se decidió trabajar con la estructura que tuviera una mejor coincidencia con datos reportados para los orbitales y que además presentará la mínima energía. Esto significa que el HOMO se encuentra situado en la molécula donadora (ya que los electrones se sitúan en esa molécula debido a la excitación por parte de los fotones), y el LUMO situado en el aceptor (molécula dispuesta a aceptar electrones).

A este aducto se le realizó un análisis termodinámico mediante el método de los cuatro puntos de Nelsen, para después aplicarlo en la teoría de Marcus-Hush y con ello, determinar si la molécula donadora es factible de utilizarse como semiconductor orgánico y por ende, poder utilizarse en dispositivos fotovoltaicos [27].

4. Resultados

4.1. Predicción de la interfase

Posterior a la relajación de las geometrías de las moléculas aisladas, se colocó una molécula de fullereno y una del donador (C342) a una distancia aproximada de 2.0 Å, con la finalidad de simular la interfase donador-aceptor. Esta distancia fue considerada de estudios previos de Castillo et. al. [26]. Como se menciona en estudios previos [20], la orientación de los oligómeros en una celda orgánica es de suma importancia para que el transporte de carga se vea favorecido. Por ende, la molécula C342 se orientó, respecto a la molécula de PCBM, en configuración de cara y de borde. El programa escrito con el código Fortran permite fijar a la molécula de PCBM y a su vez, hacer girar a la molécula donadora (C342) en intervalos de 10° alrededor de ella, sobre los ejes x y y . Además, realiza un cálculo de energía de punto simple en cada paso. Nuevamente, los resultados obtenidos fueron con el funcional PBE y con el conjunto de base 6-311G(d,p).

Para tener una mayor comprensión en la interpretación de los resultados, se decidió referirlos respecto a la mínima energía que se obtuvo de los cálculos correspondientes en cada sistema presentado. Las energías obtenidas para cada una de las configuraciones exploradas del sistema se muestran a continuación:

Primera estructura

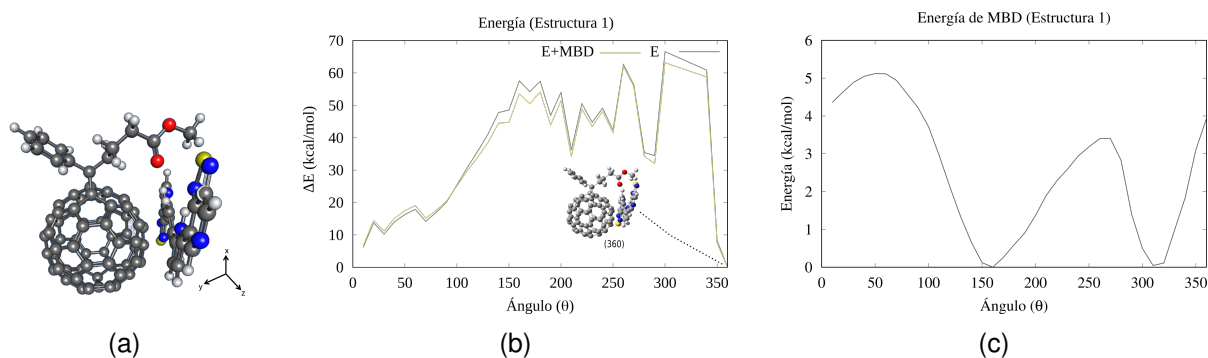


Figura 9: (a) Vista lateral de las moléculas PCBM y C342. La molécula C342 se encuentra en una orientación de borde, respecto a la molécula de PCBM. (b) Gráfica de las energías de punto simple, las cuales se obtuvieron al girar la molécula donadora cada 10° utilizando el funcional PBE. La mayor interacción se observa en la cara π -conjugada. También se muestra la contribución de MBD en las energías totales del sistema. La energía está referida al mínimo obtenido -3041259.99 kcal/mol. (c) Gráfica de las energías de MBD, las cuales se obtuvieron al girar la molécula donadora cada 10° . La energía está referida al mínimo obtenido -192.79 kcal/mol.

En la primera exploración de la energía respecto a la rotación de C342 alrededor del PCBM, se observa una mayor interacción en el área de los anillos aromáticos. También es apreciable sólo una configuración con la menor energía del sistema (obtenido con el funcional PBE), la cual, se presenta una vez que molécula de C342 ha rotado 360° alrededor del PCBM (9 (b)). La contribución de la energía de MBD es significativa para la energía total del sistema, debido a que la minimiza. Sin embargo, los mínimos de energía de los aductos (Fig. 9 (b)) no son aquellos en donde las interacciones de van der Waals son mayores, calculadas a través de MBD (Fig. 9 (c)).

Segunda estructura

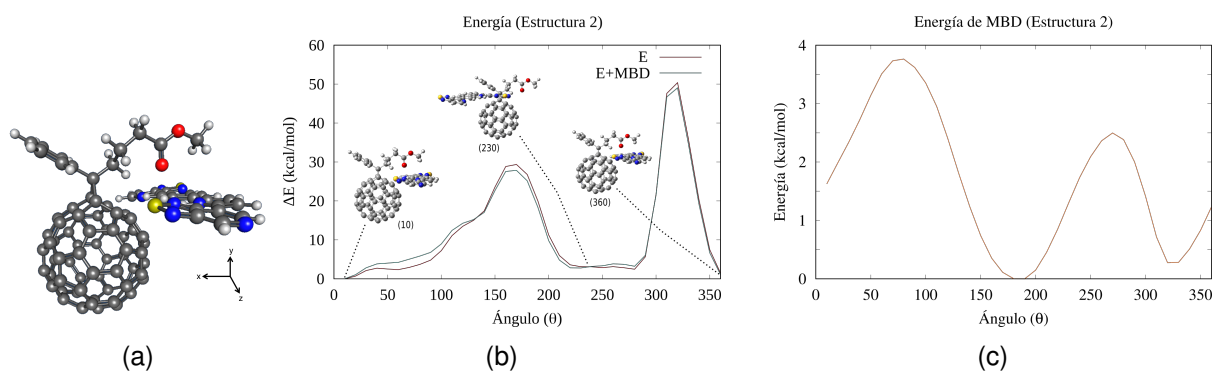


Figura 10: (a) Vista frontal de las moléculas PCBM y C342. La mayor interacción ocurre en la parte lateral de C342. (b) Gráfica de las energías de punto simple, las cuales se obtuvieron al girar la molécula donadora cada 10° utilizando el funcional PBE. También se muestra la contribución de MBD en las energías totales del sistema. La energía está referida al mínimo obtenido -3041253.00 kcal/mol. (c) Gráfica de las energías de MBD, las cuales se obtuvieron al girar la molécula donadora cada 10° . La energía está referida al mínimo obtenido -178.82 kcal/mol.

La segunda exploración de la energía con respecto a la rotación de C342 es a través de la interacción por la parte lateral, dando origen a la orientación *de cara*. En esta configuración se observan diferentes configuraciones con menores energías del sistema. Las menores energías que destacan, son al inicio de la rotación, 10° , en el valle de energía, alrededor de 230° , 250° , 280° y al final de la rotación, 360° , como se muestra en la Figura 10 (b). De igual forma que en la primera estructura, la contribución de la energía de MBD es significativa para la energía total del sistema, porque la minimiza. Pero las configuraciones de menor energía (Fig. 9 (b)) no implican la máxima interacción de van der Waals, calculada con MBD (Fig. 9 (c)).

Tercera estructura

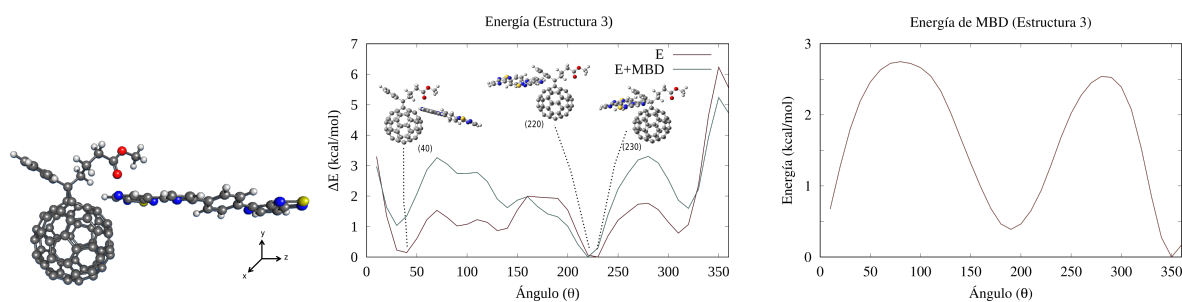


Figura 11: (a) Vista frontal de las moléculas PCBM y C342. La mayor interacción solo ocurre en uno de los extremos de C342. (b) Gráfica de las energías de punto simple, las cuales se obtuvieron al girar la molécula donadora cada 10° utilizando el funcional PBE. También se muestra la contribución de MBD en las energías totales del sistema. La energía está referida al mínimo obtenido -3041342.82 kcal/mol. (c) Gráfica de las energías de MBD, las cuales se obtuvieron al rotar la molécula donadora cada 10° . La energía está referida al mínimo obtenido -169.11 kcal/mol.

Por último, con esta configuración de la interfase, se observa que la molécula C342 únicamente interactúa en uno de sus extremos, con PCBM (Fig. 11). Las menores energía del sistema que son de mayor importancia, se observan cuando la molécula C342 ha rotado 40° y 230° respecto al PCBM.

Una notable contribución de las energías obtenidas con MBD a la energía del sistema, es que únicamente la minimiza, ya que el comportamiento observado sigue siendo el mismo. A pesar de que la contribución de las interacciones intermoleculares son de gran importancia en esta clase de semiconductores orgánicos, considerar únicamente estas energías en realidad es para discernir entre diferentes estructuras. Debido a que, obtener las mismas menores energías (de la energía total del sistema) con las interacciones de van der Waals calculadas con MBD no es posible.

4.2. Optimizaciones de geometría

Con base en los resultados de la sección 4.1, los siguientes estudios se enfocaron en las estructuras que presentaron las menores energía del sistema. Se eligieron 9 configuraciones en total, las cuales, incluyen 1 de la primera estructura, 5 de la segunda estructura (debido al valle de energía que presenta la gráfica, Fig. 10 (b)) y 3 de la última estructura. Se consideraron estas configuraciones debido a que corresponden a las estructuras más estables respecto a la posición de la molécula donadora. Para refinar las energías obtenidas de la primera exploración, a estas 9 configuraciones se les realizó una optimización de geometría, así como un cálculo de frecuencias. Estas optimizaciones se realizaron con los tres funcionales antes mencionados (B3LYP, CAMB3LYP y PBE) y con el conjunto de base 6-31G(d,p). Este conjunto de base es más pequeño que el utilizado en la primera exploración, debido a que se intentó seguir trabajando con la base 6-311G(d,p), sin embargo, no se tuvo éxito con la convergencia de la energía. Además, el costo computacional fue demasiado alto.

A continuación se muestran los resultados más destacables de las optimizaciones de geometría y de las energías obtenidas.

Primera estructura

Para la primera estructura, se consideró importante una configuración en particular, tomando en cuenta los resultados de las energías de punto simple. Esta estructura se encuentra cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 360° alrededor de la molécula de PCBM (Fig. 9 (b)).

Los resultados de las energías de optimización, con los tres funcionales utilizados, fueron los siguientes: PBE (-3040683.99 kcal/mol), B3LYP (-3042488.33 kcal/mol) y CAM-B3LYP (-3040683.98 kcal/mol).

Para tener un estudio más detallado de esta estructura y de la factibilidad de obtener una transferencia electrónica, se realizó el análisis de los orbitales HOMO y LUMO del sistema.

Lo que se espera de este estudio es que el orbital HOMO se encuentre localizado en la molécula donadora (dispuesta a donar sus electrones, mediante la excitación de los mismos) y el orbital LUMO, en la molécula aceptora (la cual, recibirá dichos electrones).

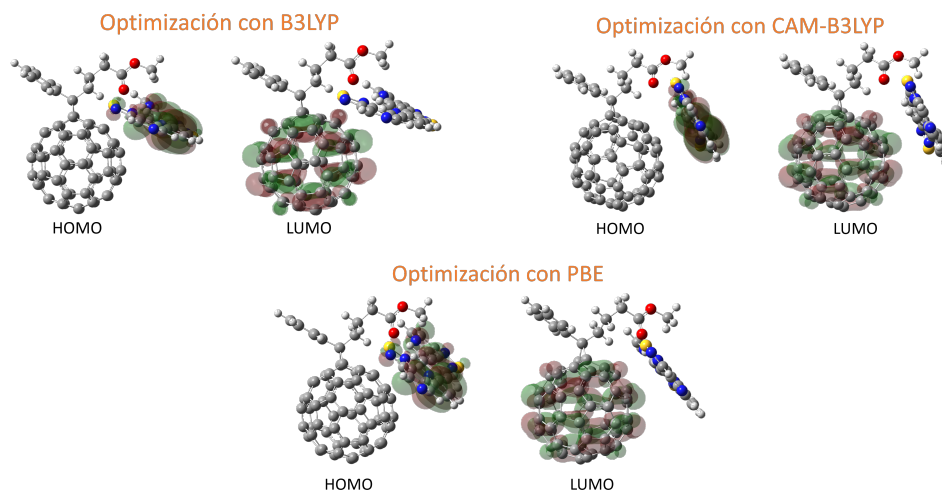


Figura 12: Orbitales HOMO y LUMO del sistema, correspondientes a la primera estructura. Los orbitales fueron generados de las optimizaciones de geometrías realizadas. En esta estructura, la molécula donadora ha dado una rotación de 360° alrededor del PCBM. (a) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional B3LYP. (b) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional CAMB3LYP. (c) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional PBE.

Consistentemente, para esta disposición de la interfase D–A, los orbitales HOMO y LUMO del sistema, en los tres casos, se encuentran localizados de la forma esperada. El orbital HOMO en la molécula donadora (C342) y el orbital LUMO en la molécula aceptora (PCBM), como se muestra en la figura 12. Por lo tanto, existe una alta probabilidad, de que en esta estructura se presente una factible transferencia de carga.

Segunda estructura

De igual forma, para la segunda estructura se seleccionaron 5 configuraciones de diferentes ángulos de rotación. Fueron escogidas porque presentaron las menores energías del sistema (Fig. 10 (b)). En estas 5 configuraciones, la molécula donadora se sitúa a 10° , 230° , 250° , 280° y 360° de rotación de la molécula de PCBM. Para obtener una mejor descripción de la geometría, así como una mejor energía de estas 5 estructuras, se les realizaron optimizaciones de geometría con los tres funcionales ya antes utilizados. Los resultados de las energías obtenidas (en kcal/mol), se muestran a continuación.

Los resultados obtenidos con el funcional B3LYP se muestran en la tabla 1.

Estructura 2	
Ángulo	E (kcal/mol) B3LYP
10°	0
230°	2.84
250°	2.84
280°	0.16
360°	0.0001

Tabla 1: Energías, en kcal/mol, obtenidas de las optimizaciones de geometría de la interfase donador-aceptor para las cinco configuraciones de la segunda estructura. Calculadas con el funcional B3LYP. La energía está referida al mínimo obtenido -3043840.499 kcal/mol.

En la tabla 1 se observa que las configuraciones con menor energía se encuentran cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 10°, 360° y 280° alrededor del PCBM.

Los resultados de energía obtenidos de las optimizaciones de geometría, utilizando el funcional CAM-B3LYP se muestran en la tabla 2.

Estructura 2	
Ángulo	E (kcal/mol) CAM-B3LYP
10°	0
230°	2.79
250°	3.20
280°	0.13
360°	0.009

Tabla 2: Energías, en kcal/mol, obtenidas de las optimizaciones de geometría de la interfase donador-aceptor para las cinco configuraciones de la segunda estructura. Calculadas con el funcional CAM-B3LYP. La energía está referida al mínimo obtenido -3042489.794 kcal/mol.

Consistentemente con el funcional B3LYP, el funcional CAM-B3LYP muestra que las menores energías del sistema, se obtiene cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 10°, 360° y 280° alrededor de la molécula aceptora.

Finalmente, los resultados obtenidos con el funcional PBE se muestran en la tabla 3.

Estructura 2	
Ángulo	E (kcal/mol) PBE
10°	0.061
230°	2.451
250°	3.028
280°	0
360°	0.065

Tabla 3: Energías, en kcal/mol, obtenidas de las optimizaciones de geometría de la interfase donador-aceptor para las cinco configuraciones de la segunda estructura. Calculadas con el funcional PBE. La energía está referida al mínimo obtenido -3040684.064 kcal/mol.

Las menores energías obtenidas con el funcional PBE se encuentran cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 10°, 360° y 280° alrededor de la molécula de PCBM.

Debido a que los tres funcionales B3LYP, CAM-B3LYP y PBE fueron consistentes con las menores energías del sistema. Se decidió estudiar la estructura que muestra a la molécula C342 cuando ha dado una rotación de 10° alrededor del PCBM. Puesto que las diferencias de energías al utilizar los funcionales CAM-B3LYP y PBE a 10° y a 280° no son significativas.

Después del análisis de las energías obtenidas de las optimizaciones, se decidió que la configuración que presenta las menores energías se encuentra cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 10° alrededor del PCBM. A continuación, a esta estructura se le realizó el análisis de orbitales HOMO y LUMO.

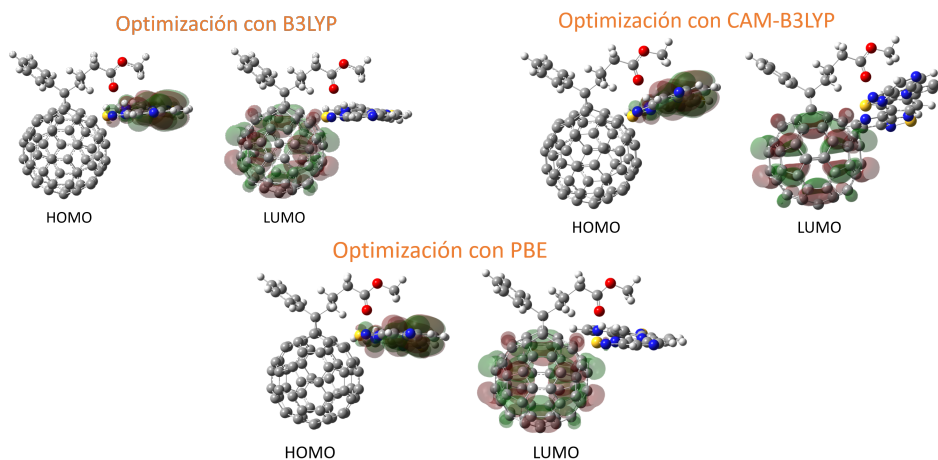


Figura 13: Orbitales HOMO y LUMO del sistema, correspondientes a la segunda estructura. Los orbitales fueron generados de las optimizaciones de geometrías realizadas. En esta estructura, la molécula donadora ha dado una rotación de 10° alrededor del PCBM. (a) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional B3LYP. (b) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional CAMB3LYP. (c) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional PBE.

Los resultados obtenidos del análisis de los orbitales HOMO y LUMO de esta estructura, muestra la localización esperada. El orbital HOMO en el donador y el orbital LUMO en el aceptor, lo que sugiere que en dicha estructura se presente una factible transferencia de carga.

Tercera estructura

Finalmente, en la estructura 3, fueron elegidas 3 configuraciones con las menores energías. Estas configuraciones fueron optimizadas en sus geometrías y por ende, en sus energías.

Los resultados obtenidos de las optimizaciones de geometría, con el funcional B3LYP se muestran a continuación:

Estructura 3	
Ángulo	E (kcal/mol) B3LYP
40°	0
220°	1.04
230°	1.04

Tabla 4: Energías, en kcal/mol, obtenidas de las optimizaciones de geometría de la interfase donador-aceptor para las tres configuraciones de la tercera estructura. Calculadas con el funcional B3LYP. La energía está referida al mínimo obtenido -3043840.079 kcal/mol.

Es posible observar que la estructura que presenta la menor energía se encuentra a un ángulo de 40° de rotación del donador (Tabla 4).

Los resultados obtenidos de las optimizaciones de geometría utilizando el funcional CAM-B3LYP se muestran a continuación:

Estructura 3	
Ángulo	E (kcal/mol) CAM-B3LYP
40°	0
220°	1.567
230°	1.567

Tabla 5: Energías, en kcal/mol, obtenidas de las optimizaciones de geometría de la interfase donador-aceptor para las tres configuraciones de la tercera estructura. Calculadas con el funcional CAM-B3LYP. La energía está referida al mínimo obtenido -3042488.445 kcal/mol.

En la tabla 5 es posible observar que la configuración con menor energía, se encuentra cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 40° alrededor del PCBM.

Por último, los resultados de energías utilizando el funcional PBE fueron los siguientes:

Estructura 3	
Ángulo	E (kcal/mol)
	PBE
40°	0
220°	1.108
230°	1.108

Tabla 6: Energías, en kcal/mol, obtenidas de las optimizaciones de geometría de la interfase donador-aceptor para las tres configuraciones de la tercera estructura. Calculadas con el funcional PBE. La energía está referida al mínimo obtenido -3040682.351 kcal/mol.

Consistentemente con los otros dos funcionales (B3LYP y CAM-B3LYP), el funcional PBE predice que la estructura con menor energía se encuentra cuando la molécula donadora ha dado una rotación de 40° alrededor del PCBM. Como se muestra en la tabla 6.

Después de un análisis energético, se decidió que la configuración que presenta las menores energías se encuentra cuando la molécula donadora está a un ángulo de 40° de rotación del PCBM. En seguida se realizó el análisis de los orbitales moleculares HOMO y LUMO del sistema.

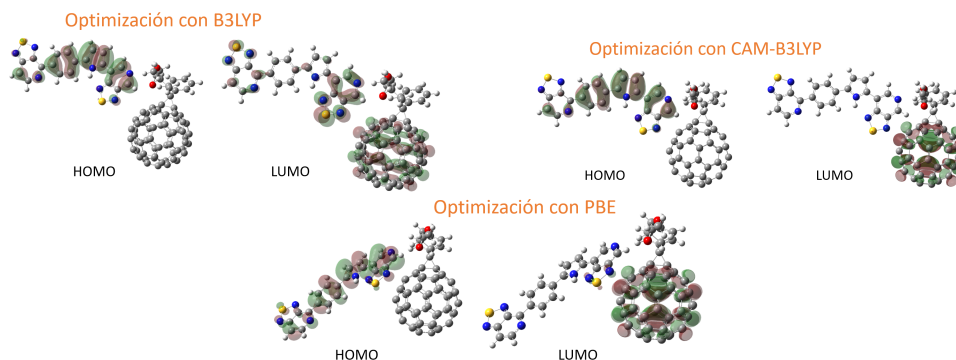


Figura 14: Orbitales HOMO y LUMO del sistema, correspondientes a la tercera estructura. Los orbitales fueron generados de las optimizaciones de geometrías realizadas. En esta estructura, la molécula donadora ha dado una rotación de 40° alrededor del PCBM. (a) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional B3LYP. (b) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional CAMB3LYP. (c) Orbitales HOMO y LUMO obtenidos con el funcional PBE.

Como se puede observar en la figura 14, con esta estructura no se obtienen los resultados esperados. En este análisis de orbitales moleculares, el funcional B3LYP es el que muestra la disposición menos esperada de los orbitales. Debido a que se observa que tanto el orbital HOMO como el orbital LUMO, se comparten en ambas moléculas (donador y aceptor), lo que bajaría la eficiencia en la transferencia de carga. Sin embargo, las distribuciones de los orbitales con los otros dos funcionales (CAMB3LYP y PBE) muestran lo esperado. Debido a que los resultados no fueron consistentes entre los tres funcionales utilizados, se espera que en esta estructura la factibilidad de una transferencia electrónica sea menor en comparación con las otras dos estructuras planteadas.

4.3. Cinética de Marcus-Hush

4.3.1. Teoría de Marcus-Hush

La teoría de Marcus-Hush se ha aplicado con éxito para describir y predecir barreras de activación y por tanto, velocidades de reacción de transferencia electrónica (ET, por sus siglas en inglés) en varios sistemas fisicoquímicos y biológicos [27].

Esta teoría asume que en una reacción de transferencia electrónica, las Superficies de Energía Potencial (PES, por sus siglas en inglés) de los reactivos y de los productos se modelan como dos osciladores armónicos de intersección (parábolas) con el eje horizontal como la coordenada de reacción, que representa el movimiento de todos los núcleos en el sistema [28], como se ilustra en la Figura 15.

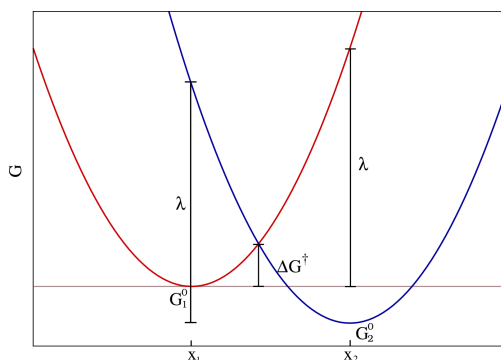


Figura 15: Superficies de energía potencial parábolas, para el caso ideal. Reactivos ($G_1(x)$, en rojo) y productos ($G_2(x)$, en azul) en un proceso de intercambio de electrones, $M^- \leftrightarrow M$, como funciones de la coordenada de reacción. Las dos parábolas tienen la misma curvatura cerca del mínimo local respectivo (x_1 y x_2). La energía de activación ΔG^\ddagger está dada por la energía de reorganización λ y por $\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$.

La transferencia de electrones debe ocurrir en el punto de intersección para satisfacer tanto los requisitos de conservación de energía como el principio de Franck-Condon, que establece que la transferencia de electrones se produce tan rápidamente en comparación con el movimiento nuclear que efectivamente no se producen cambios en la configuración nuclear durante la transferencia [29]. El punto de intersección, por lo tanto, representa el nivel de energía y la configuración nuclear que los reactivos deben alcanzar (a través del movimiento vibracional) para que se produzca la transferencia de electrones. Por lo tanto, se deduce que la transferencia de electrones es un proceso activado con una barrera de energía de activación ΔG^\ddagger , que según la teoría de Marcus-Hush es una función de la energía libre de Gibbs, ΔG^0 , y la energía de reorganización, λ [28]:

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (1)$$

con las definiciones $\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$ y $\lambda = k(x_2 - x_1)^2$, donde λ representa la energía de reorganización. La aplicación de la teoría de Marcus-Hush implica el conocimiento exacto de $k(x_2 - x_1)^2$ y notablemente no de las coordenadas de reacción individuales.

A pesar de los logros y resultados obtenidos con la teoría de Marcus-Hush, modelos más realistas han incluido el supuesto de que las dos parábolas no tienen la misma curvatura. Esta

situación es analizada por el método de cuatro puntos de Nelsen [27]. En este esquema, la teoría de Marcus-Hush proporciona un método para encontrar la intersección entre las dos parábolas mediante el conocimiento de sólo cuatro puntos en la superficie de energía potencial. Dos puntos son la energía libre de los reactivos y los productos en su respectivo mínimo local de geometría, y los otros dos puntos se obtienen al calcular la energía libre en la geometría de los reactivos en la superficie de energía potencial de los productos y viceversa.

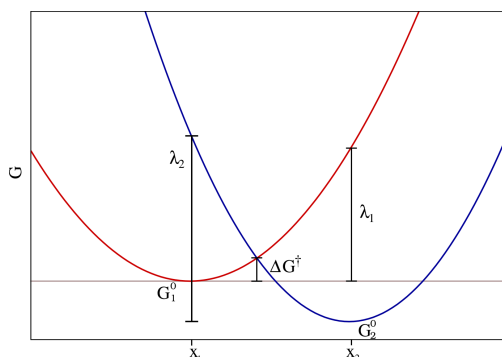


Figura 16: Superficies de energía potencial parábolas, para el caso no ideal. Reactivos ($G_1(x)$, en rojo) y productos ($G_2(x)$, en azul) en un proceso de intercambio de electrones, $M^- \leftrightarrow M$, como funciones de la coordenada de reacción. La energía de activación ΔG^\ddagger está dada por las energías de reorganización λ_1 y λ_2 y por $\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$.

Además, en el caso de dos parábolas que no tienen la misma curvatura ($k_1 \neq k_2$), la intersección entre las curvas se puede encontrar analíticamente. En este caso, la energía de activación está fuertemente relacionada tanto con la energía de reorganización mencionada anteriormente λ_1 (reactivos \rightarrow productos) como con una nueva energía de reorganización definida λ_2 obtenida en la dirección inversa (productos \rightarrow reactivos) [27]. Sin embargo, la solución analítica no se puede escribir en términos de λ_1 ni λ_2 . Por lo tanto, una opción confiable para estimar la energía de reorganización es por medio de diferentes promedios de λ_1 y λ_2 . Se consideraron los promedios aritmético ($\bar{\lambda}_1$), armónico ($\bar{\lambda}_2$) y geométrico ($\bar{\lambda}_3$) [27].

$$\bar{\lambda}_1 = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{2}, \quad (2)$$

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{(2\lambda_1 \lambda_2)}{(\lambda_1 + \lambda_2)}, \quad (3)$$

$$\bar{\lambda}_3 = \sqrt{\lambda_1 \lambda_2}. \quad (4)$$

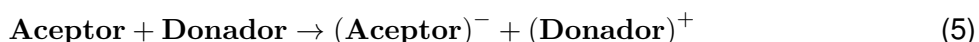
4.3.2. Reacciones de transferencia electrónica

Una vez que el excitón fotogenerado se ha difundido a una interfaz donador-aceptor, se puede disociar mediante una reacción de transferencia de electrones interfacial.

En el presente trabajo, fueron simuladas tres reacciones de transferencia de un electrón, las cuales, tienen la posibilidad de llevarse a cabo en una celda fotovoltaica orgánica. Dos de ellas, simuladas cuando las moléculas donador y aceptor, se encuentran aisladas y finalmente, la tercera reacción considerada cuando una molécula donadora y una aceptora se encuentran juntas en un mismo ambiente, simulando una interfase donador-aceptor.

La estructura utilizada para este último estudio, fue tomada de los resultados obtenidos en la sección 4.2, la cual, corresponde a la estructura 2, cuando la molécula donadora ha dado un giro de 10° alrededor del PCBM. Esta estructura fue elegida, debido a que presenta la menor energía de optimización en comparación con las demás estructuras, y además sus orbitales coinciden con lo reportado en la literatura.

Primera reacción



La primera reacción parte de los reactivos en estado neutro y la carga se mantiene en los productos. En este caso, el aceptor (PCBM) adquiere una carga negativa y el donador (C342) adquiere una carga positiva, al final de la reacción. Sin embargo, al realizar la suma de estas cargas, la carga total es cero.

Funcionales	Aceptor + Donador \rightarrow (Aceptor) ⁻ + (Donador) ⁺						
	ΔG^0	λ_1	λ_2	Usando λ_1 ΔG^\ddagger	$\bar{\lambda}_1$	$\bar{\lambda}_2$	$\bar{\lambda}_3$
B3LYP	4.082	0.273	0.343	14.258	15.640	15.819	15.729
CAMB3LYP	4.369	0.387	0.410	13.912	14.247	14.257	14.252
PBE	3.856	0.166	0.308	14.059	17.659	19.205	18.413

Tabla 7: Energías de activación (en eV) de la primera reacción (Ec. 5), obtenidas con el método de los cuatro puntos de Nelsen, con tres diferentes funcionales de la densidad.

Algunas observaciones relevantes de la tabla 7 es que el ΔG^0 (obtenido con tres funcionales diferentes), el cual representa la viabilidad de una reacción, tiene signo positivo. Por lo que, a pesar de que los funcionales están contruidos de diferente forma, todos coinciden con el signo positivo de la reacción, lo que indica que esta reacción muy probablemente no se llevará a cabo.

Además, la energía de activación es del orden de energías de ionización de moléculas orgánicas. Por lo tanto, la magnitud podría dar indicios de que antes de realizar la transferencia electrónica, las moléculas se encuentren ionizadas. Esto es congruente, debido a que en esta reacción (Ec. 5) se parte de reactivos neutros. Sin embargo, se tendría una mejor aproximación si los reactivos partieran de un estado excitado. Puesto que, en el funcionamiento de una celda, una vez que el fotón llega a la celda, la molécula donadora se excita, lo que produce un incremento en su energía. Por lo que, no se tiene certeza si esta reacción será viable o no, de llevarse a cabo en la celda fotovoltaica.

Segunda reacción



La segunda reacción inicia del lado de los reactivos con una carga negativa (electrón) y termina con los productos con una carga negativa. En este caso, el aceptor inicia con una carga neutra y termina con una carga negativa, debido a que es la molécula que distribuye mejor la carga negativa.

$1e^- + \text{Aceptor} + \text{Donador} \rightarrow (\text{Aceptor})^- + \text{Donador}$							
Funcionales	ΔG^0	λ_1	λ_2	Usando λ_1	ΔG^\ddagger		
				ΔG^\ddagger	$\bar{\lambda}_1$	$\bar{\lambda}_2$	$\bar{\lambda}_3$
B3LYP	-2.538	0.111	0.144	9.989	11.442	11.659	11.550
CAMB3LYP	-2.362	0.145	0.149	8.206	8.345	8.347	8.346
PBE	-2.697	0.100	0.135	12.159	14.191	14.552	14.370

Tabla 8: Energías de activación (en eV) de la segunda reacción (Ec. 6), obtenidas con el método de los cuatro puntos de Nelsen.

Como era de esperarse, con esta reacción, nos damos cuenta de que el material aceptor efectivamente es un buen aceptor de electrones. La evidencia para sustentar esta aseveración es que esta reacción (Ecuación 6) muestra una reacción de afinidad electrónica del aceptor, lo que provoca que el ΔG^0 de la reacción sea negativo y por ende, muestra la viabilidad de la reacción.

Tercera reacción



Por último, la tercera reacción se llevó a cabo con las dos moléculas (donador-aceptor) interactuando juntas, a manera de aducto. Los reactivos inician con una carga neutra más una carga negativa (un electrón) y los productos terminan con una carga negativa.

$1e^- + (\text{Aceptor} + \text{Donador}) \rightarrow (\text{Aceptor} + \text{Donador})^-$							
Funcionales	ΔG^0	λ_1	λ_2	Usando λ_1	ΔG^\ddagger		
				ΔG^\ddagger	$\bar{\lambda}_1$	$\bar{\lambda}_2$	$\bar{\lambda}_3$
B3LYP	-2.341	0.067	0.251	4.343	7.472	11.782	9.407
CAMB3LYP	-2.013	0.149	0.191	4.331	4.991	5.086	5.039
PBE	-2.653	0.063	0.293	4.748	8.610	15.761	11.699

Tabla 9: Energías de activación (en eV) de la tercera reacción (Ec. 7), obtenidas con el método de los cuatro puntos de Nelsen.

Esta reacción es similar a la planteada en la segunda reacción, sin embargo, en esta ocasión la molécula donadora y la aceptor se encuentran juntas, en un aducto. De igual manera que en la reacción dos, podemos observar que el ΔG^0 es negativo, por lo que esta reacción es termodinámicamente viable en celda fotovoltaica orgánica. Asimismo, los valores obtenidos en la tabla 8 y en la tabla 9 son comparables. Inmediatamente es notable que tanto los valores de ΔG^0 son muy parecidos, lo que nos habla de la viabilidad de la reacción. El efecto de considerar aductos (tabla 9) en lugar de moléculas aisladas (tabla 8), provoca una disminución considerable en ΔG^\ddagger , sin embargo es consistente con la variación de la tabla 8.

En general, al utilizar los promedios de las energías de reorganización, los valores de ΔG^\ddagger son aún más grandes que los obtenidos comúnmente con el valor de la energía de reorganización de λ_1 . Sin embargo, los resultados obtenidos previamente [27], muestran que al utilizar el promedio geométrico ($\bar{\lambda}_3$) para calcular las energías de activación, produce menores errores en la misma.

A pesar de que al utilizar los promedios de las energías de reorganización, no se obtengan las menores energías de activación.

5. Conclusiones y perspectivas

El descubrimiento y desarrollo de nuevos materiales donadores ha sido el enfoque principal en celdas fotovoltaicas orgánicas.

Las dificultades de desarrollar nuevos materiales donadores orgánicos, es debido a que en estos sistemas las interacciones intermoleculares son de gran relevancia, sin embargo, la energía de estas interacciones no es suficientemente grande para influir en las estructuras de aductos y obtener geometrías más confiables. Esta aseveración es confirmada con los resultados obtenidos en la sección 4.1. Debido a que los mínimos de energía del sistema, obtenidos en cada una de las estructuras planteadas con cálculos de punto simple, no coinciden con los mínimos de energía obtenidos con MBD. Además MBD, tampoco modifica los mínimos de energía de punto simple (a pesar de incorporarla), ya que la tendencia, considerando estas interacciones y sin considerarlas, es la misma.

A su vez, es notable resaltar que la molécula donadora utilizada en este estudio y con una orientación “de cara”, es favorable para la transferencia de carga en OPVs, lo cual, muestra una consistencia con los resultados reportados previamente [14].

Los funcionales utilizados en este estudio fueron PBE, CAM-B3LYP y B3LYP. Por la forma en la que se encuentran construidos, todos son diferentes. Sin embargo, es destacable mencionar que en lo referente a los análisis energéticos y de orbitales moleculares, los tres funcionales fueron consistentes con los resultados proporcionados.

Después de un arduo trabajo en pruebas estructurales para obtener una mejor referencia inicial de la configuración para llevar a cabo una transferencia electrónica, se realizaron análisis termodinámicos. Con ayuda del esquema de Nelsen de los cuatro puntos para calcular las energías libres de activación a través de la teoría de Marcus-Hush. Se evaluaron tres reacciones posibles de generarse en una celda fotovoltaica orgánica. Dos de ellas manteniendo a las moléculas separadas y la última incluyendo las moléculas juntas, en un aducto.

Finalmente se concluye que el presente trabajo es una contribución factible de síntesis de un material donador que puede ser utilizado en dispositivos fotovoltaicos orgánicos. A su vez, se espera que su eficiencia sea alta, debido a los resultados obtenidos en las pruebas termodinámicas. Asimismo, aporta una metodología que puede ser utilizada en moléculas propuestas por el CEP [13], las cuales, tienen la factibilidad de ser donadores orgánicos para celdas fotovoltaicas orgánicas.

Con la finalidad de refinar el estudio planteado, se propone continuar realizando análisis termodinámicos utilizando el método de los cuatro puntos de Nelsen, así como la teoría de Marcus-Hush. Esta vez, implementando la *Constrained Density Functional Theory* (CDFT, por sus siglas en inglés), con la cual, es posible especificar el sitio que ocupa una carga (positiva o negativa) en un aducto. Y con ello, obtener resultados puntuales para la viabilidad de síntesis de nuevas moléculas donadoras en materiales fotovoltaicos.

Referencias

- [1] U.S. Energy Information Administration (EIA) and the Statistical and Analytical Agency within the U.S. Department of Energy. *International Energy Outlook 2016: With Projections to 2040*, volume 1. Office of Energy Analysis, 2016.
- [2] Adrian Cho. Energy's Tricky Tradeoffs. *Science*, 329(5993):786–787, 2010.
- [3] Steven Chu y Arun Majumdar. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 488(7411):294–303, 2012.
- [4] United Nations. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. *General Assembly Resolution 70/1, 25 September 2015*, 16301:1–40, 2015.
- [5] Nathan S. Lewis y Daniel G. Nocera. Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43):15729–15735, 2006.
- [6] Nathan S. Lewis. Toward Cost-Effective Solar Energy Use. *Science*, 315(5813):798–801, 2007.
- [7] Timothy R. Cook, Dilek K. Dogutan, Steven Y. Reece, Yogesh Surendranath, Thomas S. Teets y Daniel G. Nocera. Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. *Chemical Reviews*, 110(11):6474–6502, 2010.
- [8] Wallace C.H. Choy. *Organic Solar Cells*. Springer, 2012.
- [9] Carsten Deibel y Vladimir Dyakonov. Polymer-fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73(9):096401, aug 2010.
- [10] Yi Zhao y WanZhen Liang. Charge transfer in organic molecules for solar cells: theoretical perspective. *Chem. Soc. Rev.*, 41:1075–1087, 2012.
- [11] M.C. Scharber y N.S. Sariciftci. Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells. *Progress in Polymer Science*, 38(12):1929–1940, 2013.
- [12] M. C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. J. Heeger y C. J. Brabec. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells-Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, 2006.
- [13] Johannes Hachmann, Roberto Olivares-Amaya, Sule Atahan-Evrenk, Carlos Amador-Bedolla, Roel S. Sánchez-Carrera, Aryeh Gold-Parker, Leslie Vogt, Anna M. Brockway y Alán Aspuru-Guzik. The Harvard Clean Energy Project: Large-Scale Computational Screening and Design of Organic Photovoltaics on the World Community Grid. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(17):2241–2251, 2011.
- [14] Itaru Osaka y Kazuo Takimiya. Backbone orientation in semiconducting polymers. *Polymer*, 59:A1–A15, 2015.

- [15] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, Nielsen M. M., K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig y D. M. De Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401:685–688, 1999.
- [16] Richard D. McCullough, Stephanie Tristram-Nagle, Shawn P. Williams, Renae D. Lowe y Manikandan Jayaraman. Self-orienting head-to-tail poly(3-alkylthiophenes): new insights on structure-property relationships in conducting polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115(11):4910–4911, 1993.
- [17] Richard D. McCullough. The chemistry of conducting polythiophenes. *Advanced Materials*, 10(2):93–116, 1998.
- [18] Martin Pope y Charles E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press Inc., 2nd edition, 1999.
- [19] Jens Niklas y Oleg G. Poluektov. Charge Transfer Processes in OPV Materials as Revealed by EPR Spectroscopy. *Advanced Energy Materials*, 7(10):1602226, 2017.
- [20] Makoto Yoneya, Satoshi Matsuoka, Jun'ya Tsutsumi y Tatsuo Hasegawa. Self-assembly of donor–acceptor semiconducting polymers in solution thin films: a molecular dynamics simulation study. *Journal of Materials Chemistry C*, 5:9602–9610, 2017.
- [21] John P. Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [22] Takeshi Yanai, David P. Tew y Nicholas C. Handy. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393(1-3):51–57, 7 2004.
- [23] Éric Brémond, Marika Savarese, Neil Qiang Su, Ángel José Pérez-Jiménez, Xin Xu, Juan Carlos Sancho-García y Carlo Adamo. Benchmarking Density Functionals on Structural Parameters of Small-/Medium-Sized Organic Molecules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(2):459–465, 2016.
- [24] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98(7):5648, 1993.
- [25] Jan C. Hummelen, Brian W. Knight, F. LePeq, Fred Wudl, Jie Yao y Charles L. Wilkins. Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*, 60(3):532–538, 1995.
- [26] Ulises Jiménez Castillo, Patricia Guadarrama y Serguei Fomine. Large face to face tetraphenylporphyrin/fullerene nanoaggregates. A DFT study. *Organic Electronics*, 14(10):2617 – 2627, 2013.
- [27] Omar López-Estrada, Humberto G. Laguna, Cihuapilli Barrueta-Flores y Carlos Amador-Bedolla. Reassessment of the Four-Point Approach to the Electron-Transfer Marcus–Hush Theory. *ACS Omega*, 3(2):2130–2140, 2018.

- [28] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978, 1956.
- [29] Tracey M. Clarke y James R. Durrant. Charge Photogeneration in Organic Solar Cells. *Chemical Reviews*, 110(11):6736–6767, 2010.



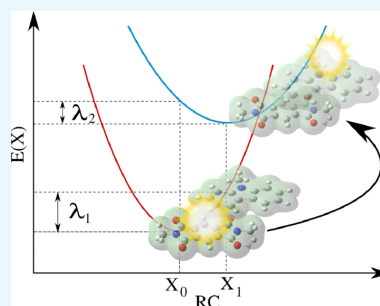
Reassessment of the Four-Point Approach to the Electron-Transfer Marcus–Hush Theory

Omar López-Estrada,^{*} Humberto G. Laguna,[†] Cihuapilli Barrueta-Flores, and Carlos Amador-Bedolla^{*}

Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, CP 04510 Ciudad de México, Mexico

Supporting Information

ABSTRACT: The Marcus–Hush theory has been successfully applied to describe and predict the activation barriers and hence the electron-transfer (ET) rates in several physicochemical and biological systems. This theory assumes that in the ET reaction, the geometry of the free Gibbs energy landscape is parabolic, with equal curvature near the local minimum for both reactants and products. In spite of its achievements, more realistic models have included the assumption of the two parabolas having not the same curvature. This situation is analyzed by the Nelsen’s four-point method. As a benchmark to compare the Marcus–Hush approximation to a precise calculation of the excitation energy, we studied the non-ET process of the electronic excitation of the aluminum dimer that has two local minima (${}^3\Sigma_g^-$ and ${}^3\Pi_u$ electronic states) and allows to obtain analytically the Marcus–Hush nonsymmetric parameters. We appraise the ability of the Marcus–Hush formula to approximate the analytical results by using several averages of the two reorganization energies associated with the forward and backward transitions and analyze the error. It is observed that the geometric average minimizes the relative error and that the analytical case is recovered. The main results of this paper are obtained by the application of the Nelsen’s four-point method to compute the reorganization energies of a large set of potential π -conjugated molecules proposed for organic photovoltaic devices using the above-mentioned averages for the Marcus–Hush formula. The activation energies obtained with the geometric average are significantly larger for some donor–acceptor pairs in comparison with the previously employed arithmetic average, their differences being suitable for experimental testing.



INTRODUCTION

The longstanding interest on the electron-transfer (ET) process^{1–4} relies on its influence within a plethora of physicochemical and biological phenomena, such as electrochemical reactions,^{5–12} DNA damage and repair,^{13–16} interactions between peptides and other macromolecules,^{17–20} photosynthesis,²¹ biochemical processes,^{22–24} model systems,^{25,26} and the technological interest on the exciton transfer in organic photovoltaics.^{27–55}

Historically, the theoretical models to understand ET can be traced back to the pioneer work of Marcus^{5–8,56,57} and Hush.^{58,59} The Marcus–Hush theory exhibits a mutual dependence of the ET rate (k_{ET}) and the reaction free energy (ΔG^0).⁶⁰ As a consequence, the theory exhibits a maximum of the reaction rate when $-\Delta G^0$ is equal to the reorganization energy λ . Thus, there exists a region where the increase of the reaction driving force ΔG^0 (reactants \rightarrow products) leads to an increase in k_{ET} , which is known as the Marcus normal region. Additionally, the theory exhibits a region where the increase of the driving force results in a decrease in the reaction rate, that is, when $-\Delta G^0 > \lambda$, which is known as the Marcus inverted region.^{60–62} Remarkably, the activation free energy ΔG^\ddagger can be calculated from the reorganization energy λ and the driving force ΔG^0 .

A first assumption of the Marcus–Hush theory is to consider that the electron is transferred only when the reactant and product states have the same energy, as required by the Franck–Condon approximation and the energy conservation principle in the absence of interaction with external energy sources (such as photons). This equi-energetic situation (stabilization of products or destabilization of reactants) required by the Marcus–Hush model is due to environment fluctuations.⁶³ The second assumption is that the solvent response to variations in molecular densities is linear around the relaxed state; hence, the free energy is quadratic. This has two consequences. On the one hand, the free energies can be modeled by two parabolas centered at the stable states of reactants and products. On the other hand, these two parabolas have the same curvature,⁶⁴ indicating that the two reorganization energies (products \rightarrow reactants and reactants \rightarrow products) are the same.

Despite the hard assumption that both parabolas have the same curvature, the Marcus–Hush theory is both qualitatively and quantitatively accurate for most systems. However, in

Received: September 25, 2017

Accepted: February 8, 2018

Published: February 21, 2018

general, it is known that the solvent response is nonlinear and that it manifests through differences between the curvatures of the parabolas.⁶³ Even in such a situation, the Marcus–Hush theory fits as a first approximation that can give consistent predictions.^{63,65,66} In spite of the previous mentioned achievements, many important cases are known where the equal curvature assumption fails and several attempts to generalize the Marcus–Hush theory have been reported.^{8–12,63,65–69} The inclusion of different curvatures to account for nonlinear solvent responses as well as other internal molecular features has been previously discussed^{18–12,63,65–69} but is still an open problem.

The reorganization energy λ is normally split into internal (λ_i) and external or “outer” (λ_o) contributions. The internal reorganization energy λ_i accounts for changes in bond lengths and other structural parameters of the molecules. In gas-phase reactions, it is the only contribution to the system reorganization energy. In this sense, λ_i can be achieved by quantum mechanical calculations.^{31,70–76} The external term, λ_o , comes from the contributions of the solvent molecules to the reorganization energy, and in condensed phase reactions (liquids or solids), this term becomes dominant. Explicit consideration of solvent–molecule interactions makes the system quantum mechanically intractable, hence λ_o is often calculated by means of classical dynamics methodologies or by employing implicit solvent quantum mechanical models.

Regardless of this complication in computing λ_o , an exceptional effort has been done to calculate λ_i , and many quantum mechanical schemes have been introduced.^{31,70–77} One of the methods most often employed is the four-point scheme proposed by Nelsen,⁷⁷ which has been extensively applied because of its simplicity and it has been successfully proven for many systems.^{72,73,78–90} Particularly, it has been used in the computation of electron self-exchange reactions.^{83,85,90} In such a scheme, the Marcus–Hush theory provides a method to find the intersection between the two parabolas by means of the knowledge of just four points in the free energy surface. Two points are the free energy of reactants and products in their respective local minima geometry, and the other two points are obtained by computing the free energy at the reactants’ geometry in the potential energy surface (PES) of the products and vice versa. In this scheme, the energetic differences between the molecules in their stable and nonstable states are related with two reorganization energies (λ_1 and λ_2).

In this work, we analyze several averages of these two reorganization energies as a method to generalize the Marcus–Hush theory to include parabolas with different curvatures, as has been tried in previous reports.^{85,90} In such an attempt, we discuss the error of employing the distinct averages in a model system of an aluminum dimer, which has been extensively investigated both experimentally⁹¹ and theoretically.⁹² This simple model, while not an ET system, allows us to explore analytically the reorganization energies as well as the driving force by noting that the Marcus–Hush theory can be seen as a method to find the intersection between the parabolas along the reaction coordinate. The analysis of the relative error allows us to explore novel donor and acceptor molecules used in organic photovoltaics by means of the averaged reorganization energy.

The rest of the paper is organized as follows. In section II, we outline the Marcus–Hush theory. In section III, Results and Discussion, a simple diatomic model is analytically solved and the ability of the Marcus–Hush theory to recover the analytic

solution is appraised, also we analyze the ability of four different averages of the parabolic curvatures to capture the analytic solution obtained for the aluminum benchmark system. Next, we apply our findings to analyze the activation energy prediction for photovoltaic donor–acceptor (D–A) pairs and report results that can be relevant in applications. Finally, in section IV, conclusions are presented.

■ OUTLINE OF THE MARCUS–HUSH THEORY

The Marcus–Hush theory schematic view of the system is shown in Figure 1. The PES geometry near the local minimum,

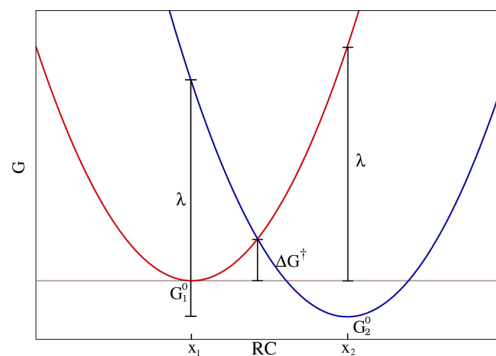


Figure 1. Idealized parabolic PESs for reactants ($G_1(x)$, red) and products ($G_2(x)$, blue) in the electron self-exchange process, $M^- \leftrightarrow M$, as functions of the reaction coordinate. The two parabolas have the same curvature near the respective local minimum (x_1 and x_2). The activation energy ΔG^\ddagger is given by the reorganization energy λ and the driving force $\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$.

for either reactants (red) or products (blue), is approximated by a parabola with a defined curvature k . It is assumed that the species involved in the reaction are structurally relaxed in their respective initial (x_1) and final (x_2) reaction coordinate values. Moreover, the physical situation is the guess that both local minima of reactants and products are connected along an assumed reaction pathway, described by a complex N -dimensional specific reaction coordinate direction on the PES.

In accordance with Figure 1, the corresponding parabolic equations are

$$\begin{aligned} G_1(x) &= G_1^0 + k(x - x_1)^2, \\ G_2(x) &= G_2^0 + k(x - x_2)^2 \end{aligned} \quad (1)$$

and their intersection at x^\ddagger defines the potential energy barrier as

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger &= G_1(x^\ddagger) - G_1^0 \\ &= \frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda} \end{aligned} \quad (2)$$

with the definitions $\Delta G^0 = G_2^0 - G_1^0$ and $\lambda = k(x_2 - x_1)^2$, where λ stands for the reorganization energy. Application of the Marcus–Hush theory implies the knowledge of merely $k(x_1 - x_2)$ and remarkably not of the individual reaction coordinates. The reorganization energy can be evaluated by

$$\begin{aligned} G_2(x_1) - G_1(x_1) &= \lambda + \Delta G^0 \text{ or} \\ G_1(x_2) - G_2(x_2) &= \lambda - \Delta G^0 \end{aligned} \quad (3)$$

Also, in the case of two parabolas not having the same curvature ($k_1 \neq k_2$), the intersection between the curves can be analytically found. In this case, the activation energy is strongly related both to the reorganization energy previously mentioned λ_1 (reactants \rightarrow products) and to a new defined reorganization energy λ_2 obtained in the reverse direction (products \rightarrow reactants).

However, the analytical solution cannot be written in terms of neither λ_1 nor λ_2 . Rather the intersection is related to the free activation energy ΔG^\ddagger , so an approximate solution for $k_1 \approx k_2$ can be achieved by means of a Taylor expansion, giving the corresponding transition state energy

$$\Delta G_4^\ddagger = k_1 \frac{(\Delta G^0 + k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2 - 2k_2 x_1 x_2)^2}{4(k_2 x_2 - k_1 x_1)^2} \quad (4)$$

One can easily notice that eq 4 leads to the Marcus–Hush formula (eq 2) when $k_1 = k_2 = k_3$. Hence, the Marcus–Hush formula can be seen as an approximation to the analytical solution for small differences between λ_1 and λ_2 . A detailed discussion on the analytical and approximate solutions can be found in the [Supporting Information](#).

To apply the above scheme to an ET process, we first consider an electron self-exchange reaction



and denote by $\lambda_I(M)$ and $\lambda_{II}(M)$ the reorganization energies of the forward and backward reactions, respectively, and the reaction driving force is $\Delta G \neq 0$, as depicted in [Figure 2](#). The reorganization energy $\lambda_I(M)$ is the required energy to reach the geometry of the products from the geometry of the reactants without transferring the electron, whereas $\lambda_{II}(M)$ is the energy

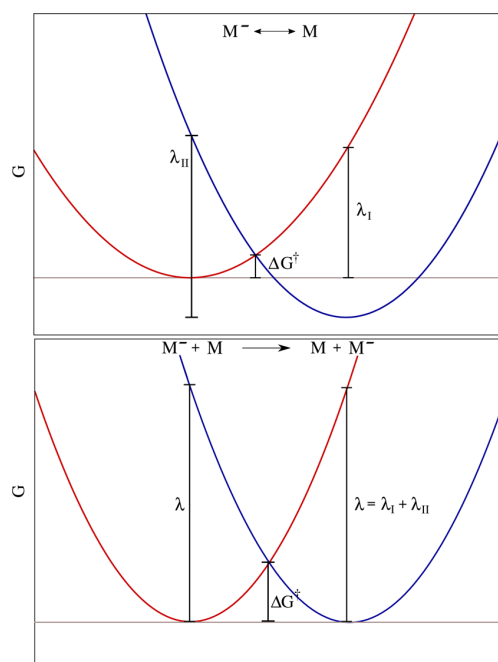


Figure 2. Parabolic PESs for reactants (red) and products (blue) in an electron self-exchange process as a function of the reaction coordinate. Top: $M^- \leftrightarrow M$. Bottom: $M^- + M \rightarrow M + M^-$. ΔG^\ddagger is not obtained by only the value of λ_I , but a new reorganization energy λ_{II} must be considered.

required to achieve the positions of the atoms in the reactant complexes from the product geometry without ET. Such reorganization energies are typically different, as schematized in [Figure 2](#). Those cases with very dissimilar λ_I and λ_{II} are examples where one ET deeply influences the relaxed geometry of the isolated donor or acceptor molecules.

Computation of the activation energy of reaction in eq 5 faces the disadvantage that the curvature of the two parabolas could be different and that the application of the Marcus–Hush formula is dubious; notwithstanding, we could try to estimate the activation energy by the substitution of either λ_I or λ_{II} in eq 2. However, a better approach is to construct two parabolas of equal curvature to guarantee the validity of eq 2. As can also be seen in [Figure 2](#), in this case, the equal curvature condition of the Marcus–Hush theory is fulfilled by considering the electron self-exchange process



whose total reorganization energy is the same for the forward and backward directions and can be calculated considering the adduct of the two molecules or by considering them as noninteracting species. We adopt the second approach and compute an approximation to this reorganization energy as the sum of their respective $\lambda_I(M)$ and $\lambda_{II}(M)$ ^{85,90}

$$\lambda(M) = \lambda_I(M) + \lambda_{II}(M)$$

while the driving force is $\Delta G^0 = 0$, thus substitution of $\lambda(M)$ in eq 2 leads to $\Delta G^\ddagger = \lambda(M)/4$. Hence, a reliable option to estimate the reorganization energy of the reaction in eq 5 is by means of different averages of $\lambda_I(M)$ and $\lambda_{II}(M)$ (arithmetic,⁸⁵ harmonic, or geometric) to use eq 2.

Let us now consider a general ET reaction



with D and A denoting donor and acceptor species, respectively, and D^- and A^- their ionized counterparts. This reaction can be split into two electron self-exchange processes, and then the total free energy for their respective local minima G_1^0 and G_2^0 is obtained as the sum of both systems (donor plus acceptor).

$$\lambda_1 = \lambda_1(D, A) = \lambda_1(D) + \lambda_1(A)$$

and

$$\lambda_2 = \lambda_2(D, A) = \lambda_{II}(D) + \lambda_{II}(A)$$

where λ_1 and λ_2 denote the reorganization energies of the forward and backward reactions, respectively, and the reaction driving force, $\Delta G^0 \neq 0$.

The total reorganization energy of this bimolecular system can also be obtained as the different averages of λ_1 and λ_2 , similar to the electron self-exchange process.

Before we consider D–A systems, in the next section, we focus on a system that can be solved analytically, followed by Marcus–Hush parameters, and then we test the averages by computing the error with respect to the exact result.

RESULTS AND DISCUSSION

Analytic Marcus–Hush Parameters for Al_2 . To study the relevant aspects of the Marcus–Hush theory, a simple diatomic aluminum system has been employed. This example does not correspond to an ET reaction, but it helps to analyze the case of two parabolas with different curvatures. It is worth to mention that while the Marcus transition state theory is most

broadly used for ET, it is not limited to ET systems and is applicable to almost any nonadiabatic process. Al₂ has been observed to have two local minima both experimentally⁹¹ and theoretically.⁹² The spectroscopy experiment reports a ³Π_u electronic ground state with a bond length of 2.7011 ± 0.0015 Å and a vibrational frequency of 285.80 cm⁻¹. Similarly, a ³Σ_g⁻ electronic state with a bond length of 2.4665 ± 0.0024 Å and a vibrational frequency of 350.01 cm⁻¹ has been reported. Figure 3 shows an energy scan at the Perdew, Burke, and Ernzerhof^{93/}

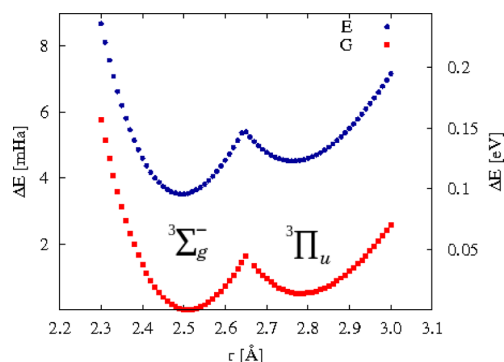


Figure 3. PESs employing the total energy (E , in mHa) and the free Gibbs energy (G , in mHa) for Al₂ as a function of the interatomic distance (r in Å). For an easy visualization, an energy shift has been introduced in the total energy (adding -18.5 mHa). Energy is referred to the ground state.

triplet zeta basis set⁹⁴ theory level as previously reported⁹² for the triplet PES employing the Gaussian 09 suite,⁹⁵ with two well-defined parabolas near each local minima. Despite knowing that the energy order of the local minima for both electronic states is wrongly predicted by density functional theory (DFT) methods, we can analyze the local geometry as the normal modes are real^{91,92} after vibrational analysis. Both parabolic equations $y = ax^2 + bx + c$ can be easily obtained for their respective local minima. The coefficients are summarized in Table 1, and the plots employing the coefficients are shown in Figure 3 for both electronic states. The relevant Marcus–Hush parameters were analytically obtained and presented in Table 2.

Table 1. Coefficients of the $y = ax^2 + bx + c$ Equations for the ³Σ_g⁻ and ³Π_u Electronic State System Employing the Total Energy, E (in Ha), and the Free Gibbs Energy, G (in Ha)

	E		G	
	³ Σ _g ⁻	³ Π _u	³ Σ _g ⁻	³ Π _u
A	0.11853	0.07440	0.11557	0.05711
b	-0.59468	-0.41265	-0.58337	-0.32101
c	-483.876	-484.049	-483.795	-484.079

Starting from the ³Σ_g⁻ electronic state, the bonding distance can be increased to reach the intersection point. The energy barrier is determined by the intersection point coordinates (x^\ddagger , $G(x^\ddagger)$). In this particular example, we need to know only the dimer bond distance as the reaction coordinate results from the knowledge of both analytical functions, and therefore, the reorganization energy λ is not necessary to be applied in the Marcus–Hush model.

Table 2. Coordinates of the Minimum for the ³Σ_g⁻ and ³Π_u Electronic States of the Al₂ System, x_i (in Å) and G_i^0 (in Ha) in Each Parabola^a

i	x_i	G_i^0	k_i	λ_i
³ Σ _g ⁻	2.524	-484.5311	0.1186	9.51 (10 ⁻³)
³ Π _u	2.811	-484.5304	0.0571	4.70 (10 ⁻³)

^aThe curvature k_i and the reorganization energy λ_i (in Ha) are analytically obtained.

The activation energy from the Marcus–Hush formula can be evaluated with different averages of the reorganization energies. λ_1 is used to estimate ΔG^\ddagger when the system is going from reactants to products, and λ_2 appears when the system reaches the minimum of the reactants starting from the PES of the products. We will consider the arithmetic ($\bar{\lambda}_1$), harmonic ($\bar{\lambda}_2$), and geometric ($\bar{\lambda}_3$) averages, and the arithmetic average of the first two ($\bar{\lambda}_4$)

$$\bar{\lambda}_1 = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{2} \quad (8)$$

$$\bar{\lambda}_2 = \frac{(2\lambda_1\lambda_2)}{(\lambda_1 + \lambda_2)} \quad (9)$$

$$\bar{\lambda}_3 = \sqrt{\lambda_1\lambda_2} \quad (10)$$

$$\bar{\lambda}_4 = \frac{(\bar{\lambda}_1 + \bar{\lambda}_2)}{2} \quad (11)$$

Because the reaction coordinates in the $\lambda = k(x_2 - x_1)^2$ equation are known for the Al₂ system, for the purpose of explaining the error of the different averages, we will consider the curvature k and not the reorganization energy λ as follows.

To delve into the general behavior for arbitrary variations of the ratio k_1/k_2 between parabolas and to analyze the error in such hypothetical cases, defined as

$$\text{error} = \frac{\Delta G_{\text{analytical}}^\ddagger - \Delta G^\ddagger(\lambda_i)_{\text{calc}}}{\Delta G_{\text{analytical}}^\ddagger} \quad (12)$$

we plot the relative error (Figure 4) employing the Marcus–Hush formula for the different k 's as a function of the curvature ratio of both parabolas ($k_2 = 0.057411$ is fixed and k_1 is varied). For the Al₂ system, the ratio $k_1/k_2 \approx 2.02$. The error percentage is obtained by multiplying the relative error by 100 and taking the absolute value.

It is observed that employing an average of the curvature k , the error is decreased in comparison with using either k_1 or k_2 (Figure 4), for $k_1/k_2 \leq 2$, all the averages give errors of less than 5%, whereas k_1 and k_2 separate immediately one from the other. Besides, in spite of the fact that the relative error is nonzero for all the curvatures explored, there are few regions where the error decreases as seen in the bottom plot, where data with error less than 5% and up to the ratio $k_1/k_2 = 3$ are displayed. It is also observed that the geometrical average $\bar{\lambda}_3$ and the average of average $\bar{\lambda}_4$ depart slowly from zero error, specially they seem to be the best choices for larger values of the ratio k_1/k_2 . It is worth to mention that $\bar{\lambda}_4$ is obtained from two averages. For a better understanding of the error percentage, the activation energies ΔG^\ddagger are computed (Table 3) for their respective reorganization energy and compared with the analytical value obtained. It exhibits the good agreement of the error obtained with $\bar{\lambda}_3$ and $\bar{\lambda}_4$ averages in comparison to the previous error

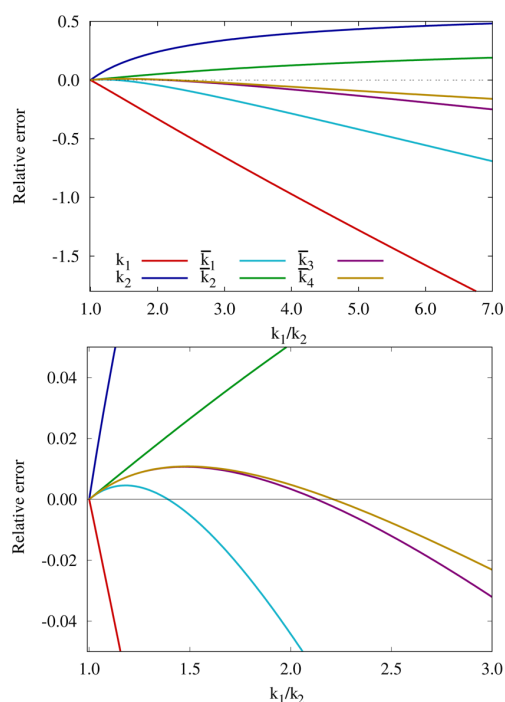


Figure 4. Top: Variation of the relative error in the calculation of the transition state energy (ΔG^\ddagger) from the Marcus–Hush formula with different curvatures: k_1 , k_2 , \bar{k}_1 , \bar{k}_2 , \bar{k}_3 , \bar{k}_4 as a function of the curvature ratio, k_1/k_2 , for fixed $k_2 = 0.05711$. Bottom: Detail of the previous plot. Percentage can be obtained from the plots (see text).

Table 3. Activation Energy (in mHa) and Percentage Error in the Marcus–Hush Formula Using Eq 2 with Different λ 's^a

	ΔG^\ddagger	% err
	2.044	
λ_1	2.736	33.87
λ_2	1.546	24.36
$\bar{\lambda}_1$	2.139	4.65
$\bar{\lambda}_2$	1.937	5.21
$\bar{\lambda}_3$	2.038	0.28
$\bar{\lambda}_4$	2.035	0.43

^aThe first row corresponds to the analytical value.

discussed. Employing either \bar{k}_3 or \bar{k}_4 averages, the relative error is minimized and the closest value to the analytical activation energy ΔG^\ddagger is obtained.

Organic Photovoltaic Systems. One of the branches with greater relevance to apply the ET Marcus–Hush theory is the process between a donor and an acceptor molecule in an organic photovoltaic (OPV) cell.^{31,75,76} In this work, a set of potential molecules (Figure 5) for OPV devices are employed to assess the Nelsen's four-point method and verify the best choice of the reorganization energy in accordance with the Al_2 dimer discussion.

With this purpose, we use the list of molecules compiled by Das and Ghosh⁹⁶ functionalized in all their R-positions with methyls, and we did not consider another substituent. Also, while it is known that only few of the possible pairs are suitable D–A systems in the experiment,⁹⁶ for the sake of completeness of our analysis, we considered all possible combinations (120 D–A pairs). At the end of the section, we present D–A pairs

that have energy barriers potentially attainable for practical applications; nevertheless, in the following discussion, we do not restrict ourselves to these pairs.

The total reorganization energies of the D–A system are treated as two contributions separately.⁷⁷ Each molecule is individually geometry-relaxed without considering solvent interactions. Details of the computations are given in the [Methods](#) section at the end of this text. A summary of the total energy and free Gibbs energy is reported in the [Supporting Information](#), Tables S2 and S3.

The activation energy ΔG^\ddagger is computed for each D–A system employing either λ_1 , λ_2 , or the arithmetic and geometric averages $\bar{\lambda}_1$ and $\bar{\lambda}_3$, respectively (the $\bar{\lambda}_2$ and $\bar{\lambda}_4$ averages considered are reported in the [Supporting Information](#)). In [Figure 6](#), it can be observed that employing $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_3)$ as our y-axis reference, dispersion between $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_1)$ and $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_2)$ occurs for values higher than 2.0 eV. The activation energy obtained by means of λ_1 is in most cases lower than employing λ_2 . Actually, there are several systems where the $\Delta G^\ddagger(\lambda_2)$ is higher than all the other barriers obtained. Remarkably, the $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_3)$ shows an exceptional correlation for the 120 D–A pairs with respect to $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_1)$.

It is useful to mention that the arithmetic average $\bar{\lambda}_1$ has been previously employed in the computational model of ET in a homogeneous oxidation of aqueous transition-metal ions by dissolved molecular oxygen.⁸⁵ In our analysis, the arbitrary choice of either $\bar{\lambda}_1$ or $\bar{\lambda}_3$ seems not to represent a relevant difference and could be indistinctly adopted to calculate the activation energy.

It is instructive to analyze the components of ΔG^\ddagger to explain the behavior displayed in [Figure 6](#). The leading term is proportional to the ratio between the squared free energy difference and the reorganization energy, as is shown in [Figure S2](#) of the [Supporting Information](#). In [Figure S3](#), the term proportional to the reorganization energy is shown. The influence of the chosen λ in the computations is apparent through both figures, and their dispersions are consistent with results presented in [Figure 6](#), particularly that of the leading term.

On the other hand, [Figure S4](#) in the [Supporting Information](#) displays the poor correlation between ΔG^\ddagger data computed with λ_1 or alternatively with λ_2 , while [Figure S5](#) shows the almost perfect linear fit among the data computed with $\bar{\lambda}_3$ and with $\bar{\lambda}_4$. Such a linear correlation remarks the arbitrary choice between $\bar{\lambda}_3$ and $\bar{\lambda}_4$.

At this point, we discuss the predicted energetic barrier differences when $\bar{\lambda}_1$ is replaced by $\bar{\lambda}_3$ in the four-point calculation scheme, as shown in [Figure 7](#). Values calculated with $\bar{\lambda}_3$ are larger than those using $\bar{\lambda}_1$, leading to a decrease in the predicted reaction rate. Such energetic differences are suitable to be detected by experiments, as in most cases, that is, in 64 pairs, energetic barrier differences are observed to be larger than 10 meV, whereas in 54 pairs, differences are observed to be larger than 20 meV. In D–A pairs (D2, D4, D5, D6, D7, D8, D9)–A2, (D2, D4, D9)–A3, (D9, D10)–A5, and (D2, D4, D9)–A11, we found differences larger than 100 meV. To facilitate interpretation of the data, the numerical values plotted in [Figure 7](#) are presented in [Table S4](#) of the [Supporting Information](#).

Now, we analyze the qualitative behavior of our results as a function of the ratio λ_1/λ_2 . With this aim, we construct relative error plots using various references (assumed true values). In these cases, we can neither calculate the error nor make a

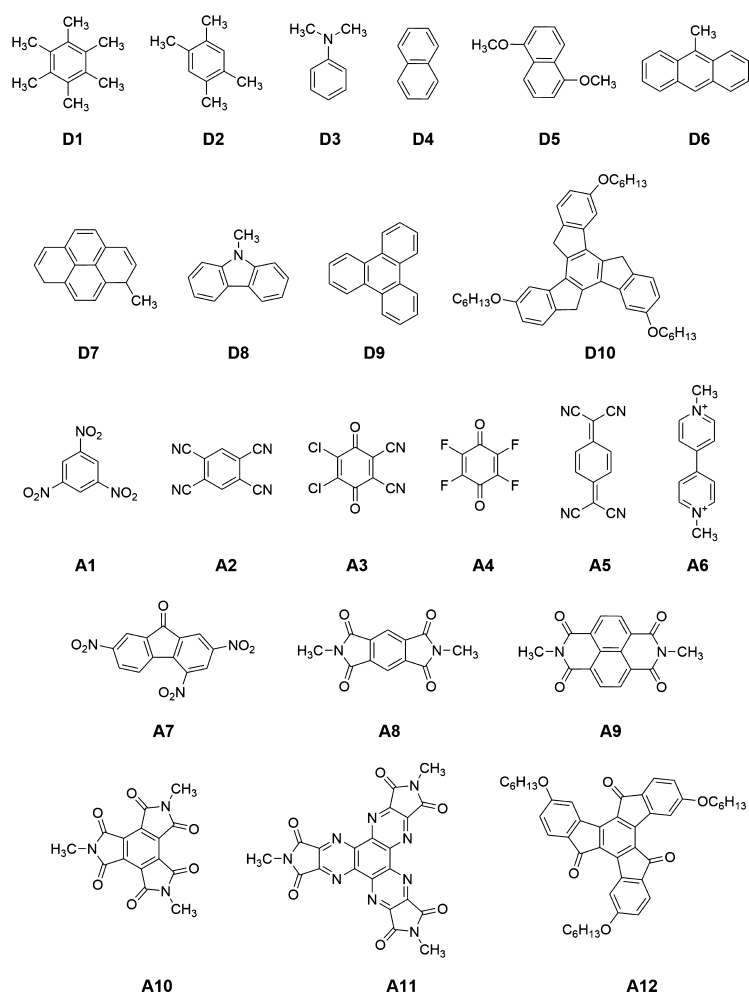


Figure 5. Structures in the set of representative π -donors and acceptors used in this paper.

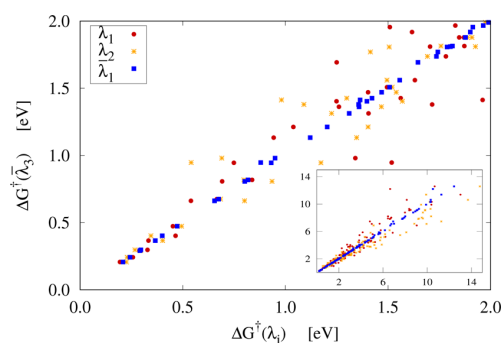


Figure 6. Comparison of ΔG^\ddagger calculated with $\bar{\lambda}_3$, λ_1 , or λ_2 and those calculated with λ_3 . Linear fit equations are as follows: $f(x) = 1.023x - 0.028$, with $R^2 = 0.997$ (blue); $f(x) = 1.049x + 0.097$, with $R^2 = 0.909$ (red); and $f(x) = 0.769x + 0.582$, with $R^2 = 0.914$ (orange). Main plot: Results for 37 pairs with ΔG^\ddagger below 2.0 eV. Inset: results for all the 120 pairs including unrealistic ΔG^\ddagger up to 14 eV.

variation of the reorganization energies, instead in Figure 8, we plot the error (eq 12) with respect to $\bar{\lambda}_3$. This plot is constructed under the assumption that the only significant feature of the D–A pairs is the ratio of the internal

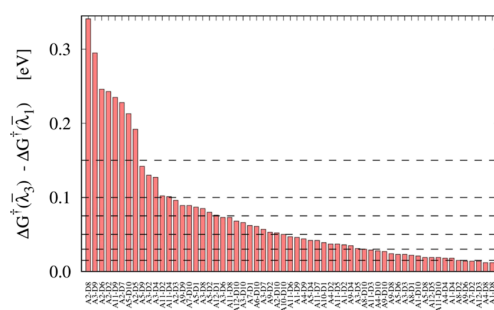


Figure 7. Energy differences $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_3) - \Delta G^\ddagger(\lambda_1)$ of the D–A pairs. Differences larger than 10 meV are shown. The differences for the pair A2–D9 (1.676 eV) and for the pair A2–D4 (0.542 eV) are not shown. Horizontal lines are displayed at 0.015, 0.03, 0.05, 0.075, 0.1, and 0.15, to facilitate interpretation.

reorganization energies; this hard assumption dismisses all other geometrical parameters that can influence reorganization, such as the number of atoms.

In Figure 8, we split the plot in two regions according to the relative value of λ_1 with respect to λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$ and $\lambda_1 > \lambda_2$), showing that such an inequality does not influence the

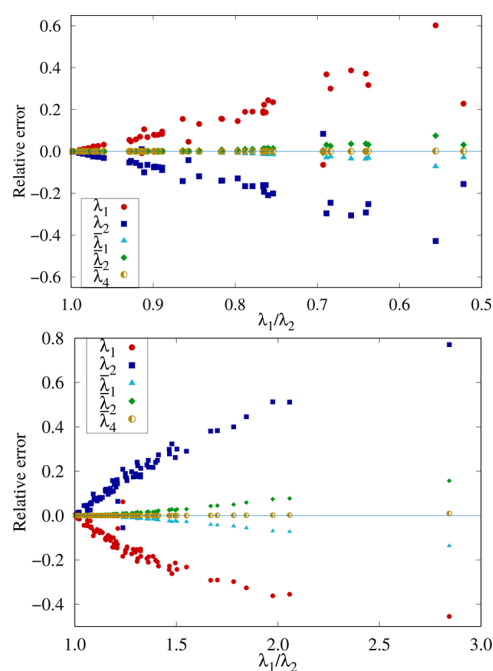


Figure 8. Variation of the relative error in the calculation of the activation energy (ΔG^\ddagger) from the Marcus–Hush formula with λ_1 , λ_2 , $\bar{\lambda}_1$, $\bar{\lambda}_2$, and $\bar{\lambda}_4$ with respect to the reference λ_3 , as a function of the reorganization energy ratio, λ_1/λ_2 . Values for all the 120 D–A pairs are shown. Top: $\lambda_1 < \lambda_2$ case. Bottom: $\lambda_1 > \lambda_2$ case.

qualitative behavior of the plots: both regions display very similar trends. We observe that $\bar{\lambda}_4$ values are the closest to zero error because of their almost perfect linear fit (see Figure S5 in the Supporting Information), which is also consistent with the Al_2 dimer. Using the other averages $\bar{\lambda}_1$ or $\bar{\lambda}_2$, we get smaller errors than using the internal reorganization energies λ_1 or λ_2 , also in accordance with the benchmark.

As discussed above, the activation energy computed with λ_1 is lower than that with $\bar{\lambda}_3$ for the case $\lambda_1 > \lambda_2$ (negative relative error, bottom plot in Figure 8), whereas it is larger for the case $\lambda_1 < \lambda_2$ (positive relative error, top plot). Few exceptions can be observed through the plots, but they do not alter the overall behavior. The inverse situation is true for data computed with λ_2 , according to our discussion of Figure 6. Such a behavior is quite consistent with the benchmark system, as can be assessed by comparing Figure 8 with Figure 4.

On the other hand, relative error increases for all cases, with the noteworthy exception of $\bar{\lambda}_4$ that lies close to zero for all values of the ratio λ_1/λ_2 (Figure S5 can be used to understand this behavior), also the benchmark displays such a feature: the values calculated with $\bar{\lambda}_3$ and $\bar{\lambda}_4$ remain close to each other for smaller values of the ratio (in particular, it is shown for the interval $\lambda_1/\lambda_2 < 3$, see Figure 4). It can be observed that in most cases, the ratio between the λ 's shows that one is twice the other at most; this situation prevails despite the dissimilarity of the considered molecules.

For the sake of completeness, we provide plots analogous to Figure 8 but with different references in the Supporting Information. Figures S6–S8 display the relative error data calculated when $\bar{\lambda}_1$, $\bar{\lambda}_2$, or $\bar{\lambda}_4$ are the references, respectively. Figures S9 and S10 display the data of λ_1 and λ_2 as references,

respectively. The same trends discussed for Figure 8 can be recovered from these plots.

To end this section, we mention that in our exploration of the methylated D–A pairs, we found 43 systems (36% of the considered cases) with potential application to practical OPV devices because they presented activation barriers smaller or around 2 eV. We present these pairs and their activation energies in Table 4. Additionally, we display the energy differences predicted by the use of the geometric average, $\bar{\lambda}_3$, instead of the arithmetic one $\bar{\lambda}_1$, and we observe that in 16 cases, such a difference is larger than 10 meV.

We analyze the impact of using the geometric average on the ET reaction rate in these cases. For such a purpose, we

Table 4. D–A Pairs with Practical Relevance^a

acceptor	donor	$\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_3)$	$\Delta\Delta G^\ddagger$	$k(\bar{\lambda}_1)/k(\bar{\lambda}_3)$
A1	D6	0.662	0.018	2.02
	D4	1.918	0.007	1.31
	D7	0.807	0.005	1.21
	D8	2.025	0.012	1.60
	D10	1.379	0.021	2.27
A4	D6	1.212	0.008	1.37
	D7	1.403	0.006	1.26
	D10	2.045	0.028	2.97
A6	D1	0.207	−0.001	0.96
	D2	0.242	−0.001	0.96
	D3	0.291	0.000	1.00
	D5	1.560	0.003	1.12
	D8	1.878	0.000	1.00
	D9	1.810	0.005	1.21
	D10	2.088	0.061	10.75
	D6	1.508	0.000	1.00
	D7	1.737	0.000	1.00
	D2	2.034	0.015	1.79
A8	D4	1.362	0.002	1.08
	D5	1.814	0.001	1.04
	D6	0.366	0.001	1.04
	D7	0.473	0.000	1.00
	D8	1.470	0.001	1.04
	D9	2.143	0.010	1.48
	D10	0.980	0.030	3.22
	D6	0.945	0.014	1.72
A9	D7	1.132	0.011	1.53
	D10	1.770	0.027	2.86
	D4	1.878	0.000	1.00
A10	D6	0.675	0.000	1.00
	D7	0.818	0.000	1.00
	D8	1.990	0.000	1.00
	D10	1.413	0.050	7.01
A11	D6	1.693	0.047	6.23
	D7	1.955	0.042	5.13
A12	D2	1.967	0.003	1.12
	D4	1.313	0.002	1.08
	D5	1.807	0.019	2.10
	D6	0.297	0.001	1.04
	D7	0.402	0.002	1.08
	D8	1.426	0.004	1.17
	D9	2.149	0.000	1.00
	D10	0.947	0.068	14.12

^aPredicted activation energy, $\Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_3)$, differences in activation energy from two different averages, $\Delta\Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_3) - \Delta G^\ddagger(\bar{\lambda}_1)$, and ratio of predicted rate constants at room T . All energies in electronvolt.

compute the ratio between the rate constant computed with the geometric average, $k(\bar{\lambda}_3)$, and the rate constant computed with the arithmetic average, $k(\bar{\lambda}_1)$, and present the results in the last column of Table 4. It can be observed that many of the predicted energetic differences should lead to experimentally detectable predictions in reaction rates because in many cases, the factor is two or more, with respect to those rates calculated with $\bar{\lambda}_1$.

Future work focused on finding species with practical relevance should consider several refinements of these data, as well as the study of different substituents. A remarkable refinement would be the consideration of quantum effects on the reaction rates, such as in the Marcus–Hush–Jortner^{97–99} formalism. Also, the consideration of solvent effects on the reorganization energies through the inclusion of implicit solvent models could be important. It is worth to mention that all these effects may lower the computed energies and lead to technologically relevant findings.

CONCLUSIONS

The four-point Nelsen scheme to compute activation free energies through the Marcus–Hush theory was appraised in two different contexts with the purpose of explicitly considering differences in the curvatures of the parabolas involved. This situation is very common in its chemical and biological applications.

The first assessment was performed in the context of the aluminum dimer, Al_2 , a system that can be solved analytically under the Marcus–Hush theory assumptions. We applied the four-point Nelsen scheme involving different averages of the calculated parabolic curvatures and then compared the results with the analytical solution. The main result of this part is that the geometric average ($\bar{\lambda}_3$) and the composed average ($\bar{\lambda}_4$) drastically diminish the error for all the considered values of the ratio between the curvatures.

For a second assessment on more realistic systems, we studied 120 D–A pairs with technological interest in the OPV field. For these systems, we employed the four-point Nelsen scheme to compute the free energy barriers associated with the ET reactions considering different averages of the internal reorganization energies and found that the computations strongly depend on our choice. In particular, our interest was focused on the predicted differences between the values calculated with the geometric and the arithmetic averages. We found that predicted differences can be quite significant. In all cases, an increase in the energetic barrier (slower ET) is predicted when the geometric averages are employed.

On the other hand, the overall trends displayed by both the geometric and arithmetic averages on the 120 considered data are very similar despite the differences predicted when each individual pair is considered. Despite the hard assumptions of this work, we found an improvement on the values that can be experimentally tested.

To validate our choice of $\bar{\lambda}_3$ as the most suitable quantity for the four-point Nelsen scheme, we built relative error plots for the 120 D–A pairs, using different references. All the relative error plots are very similar to those of the benchmark, showing the strong dependence of the error on the ratio of the reorganization energies. It must be stressed that this striking similarity occurs under the hard assumption that the only relevant feature is the ratio between the internal reorganization energies, hence dismissing any other feature of the molecular systems. In all cases, the obtained plots can be rationalized with

the aid of Al_2 , where the plotted values were computed analytically.

Finally, in 36% of the considered cases, we predict activation energies that may have practical relevance. Data calculated with $\bar{\lambda}_1$ and $\bar{\lambda}_3$ present reaction rates that are different enough as to be discriminated experimentally.

METHODS

D–A OPV Systems. The Gaussian 09 suite⁹⁵ was employed to perform the DFT computations. The exchange and correlation including dispersion ωB97XD ¹⁰⁰ functional was employed. A correlation consistent triple- ζ basis set cc-pVTZ¹⁰¹ was employed. A vibrational analysis was performed to verify the local minimum for each molecular geometry. As a first approximation, we only considered the nuclear harmonic contributions to the partition function for computation of the free Gibbs energy, and a future detailed treatment would evaluate the influence of anharmonicity on the results.

To get the relevant parameters of the left parabola, we optimized the neutral molecule to obtain $G_1(x_1)$, following Figure 1, and then performed a single-point calculation with this coordinates but changing the charge to get the anionic species to compute $G_2(x_1)$. For the right parabola, by an analogous procedure we obtain $G_2(x_2)$ and $G_1(x_2)$. We obtained the reorganization energies through eq 3 and then used them and their averages, in addition to the reaction driving force, ΔG^0 , in eq 2 to get the corresponding activation energy barriers. In other words, what is needed to apply the presently proposed technique is to calculate the four-point Nelsen quantities and average them in the manner proposed by eq 10 or 11.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.7b01425.

Details and analysis of the aluminum dimer equations, energetic properties for the donor and acceptor molecules studied in this research, sample Gaussian input files, calculation of the activation energy of a selected D–A pair as an explicit example, and plots of relative error of the 120 D–A pairs with different references (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: omar.lopez.e@gmail.com (O.L.-E.).

*E-mail: carlos.amador@unam.mx (C.A.-B.).

ORCID

Omar López-Estrada: 0000-0002-9395-334X

Humberto G. Laguna: 0000-0002-5565-1551

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank DGTIC-UNAM for computational resources provided under the projects SC16-1-IG-37 and LANCAD-UNAM-DGTIC-022. O.L.-E. would like to thank CONACyT-SENER-Fondo de Sustentabilidad Energética for the postdoctoral fellowship under project 245754. H.G.L. thanks the program “CONACyT-SENER-Sustentabilidad En-

ergética 2015–2016” for a postdoctoral fellowship. C.B.-F. thanks CONACyT for a graduate fellowship. This research was funded by CONACyT-SENER-Fondo de Sustentabilidad Energética under project 245754.

REFERENCES

- (1) Qin, Y.; Cheng, C.; Geng, H.; Wang, C.; Hu, W.; Xu, W.; Shuai, Z.; Zhu, D. Efficient Ambipolar Transport Properties in Alternate Stacking Donor-Acceptor Complexes: From Experiment to Theory. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 14094–14103.
- (2) Zhu, L.; Geng, H.; Yi, Y.; Wei, Z. Charge Transport in Organic Donor-Acceptor Mixed-Stack Crystals: the Role of Nonlocal Electron-Phonon Couplings. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 4418–4425.
- (3) Zhang, J.; Xu, W.; Sheng, P.; Zhao, G.; Zhu, D. Organic Donor-Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1654–1662.
- (4) Dereka, B.; Koch, M.; Vauthey, E. Looking at Photoinduced Charge Transfer Processes in the IR: Answers to Several Long-Standing Questions. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 426–434.
- (5) Marcus, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 872–877.
- (6) Marcus, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 867–871.
- (7) Marcus, R. A. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. V. Comparison and Properties of Electrochemical and Chemical Rate Constants. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853–857.
- (8) Marcus, R. A. On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679.
- (9) Henstridge, M. C.; Laborda, E.; Compton, R. G. Asymmetric Marcus-Hush Model of Electron Transfer Kinetics: Application to the Voltammetry of Surface-Bound Redox Systems. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *674*, 90–96.
- (10) Henstridge, M. C.; Laborda, E.; Rees, N. V.; Compton, R. G. Marcus-Hush-Chidsey Theory of Electron Transfer Applied to Voltammetry: A Review. *Electrochim. Acta* **2012**, *84*, 12–20.
- (11) Laborda, E.; Henstridge, M. C.; Compton, R. G. Asymmetric Marcus Theory: Application to Electrode Kinetics. *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *667*, 48–53.
- (12) Laborda, E.; Henstridge, M. C.; Batchelor-McAuley, C.; Compton, R. G. Asymmetric Marcus-Hush Theory for Voltammetry. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4894–4905.
- (13) Paddon-Row, M. N. Orbital Interactions and Long-Range Electron Transfer. *Adv. Phys. Org. Chem.* **2003**, *38*, 1–85.
- (14) Kubař, T.; Elstner, M. What Governs the Charge Transfer in DNA? The Role of DNA Conformation and Environment. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 8788–8798.
- (15) Woiczikowski, P. B.; Kubař, T.; Gutiérrez, R.; Caetano, R. A.; Cuniberti, G.; Elstner, M. Combined Density Functional Theory and Landauer Approach for Hole Transfer in DNA Along Classical Molecular Dynamics Trajectories. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 215104.
- (16) Woiczikowski, P. B.; Steinbrecher, T.; Kubař, T.; Elstner, M. Nonadiabatic QM/MM Simulations of Fast Charge Transfer in Escherichia Coli DNA Photolyase. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9846–9863.
- (17) Gray, H. B.; Winkler, J. R. Electron Transfer in Proteins. *Annu. Rev. Biochem.* **1996**, *65*, 537–561.
- (18) Shin, Y.-g. K.; Newton, M. D.; Isied, S. S. Distance Dependence of Electron Transfer Across Peptides with Different Secondary Structures: The Role of Peptide Energetics and Electronic Coupling. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3722–3732.
- (19) Wallrapp, F. H.; Voityuk, A. A.; Guallar, V. Temperature Effects on Donor-Acceptor Couplings in Peptides. A Combined Quantum Mechanics and Molecular Dynamics Study. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 3241–3248.
- (20) Heck, A.; Woiczikowski, P. B.; Kubař, T.; Giese, B.; Elstner, M.; Steinbrecher, T. B. Charge Transfer in Model Peptides: Obtaining Marcus Parameters from Molecular Simulation. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2284–2293.
- (21) Hervás, M.; Navarro, J. A.; De La Rosa, M. A. Electron Transfer Between Membrane Complexes and Soluble Proteins in Photosynthesis. *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 798–805.
- (22) Bixon, M.; Jortner, J. *Electron Transfer—from Isolated Molecules to Biomolecules*; John Wiley & Sons, 1999; pp 35–202.
- (23) Skourtis, S. S.; Waldeck, D. H.; Beratan, D. N. Fluctuations in Biological and Bioinspired Electron-Transfer Reactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2010**, *61*, 461–485.
- (24) He, S.; Barco, R. A.; Emerson, D.; Roden, E. E. Comparative Genomic Analysis of Neutrophilic Iron(II) Oxidizer Genomes for Candidate Genes in Extracellular Electron Transfer. *Front. Microbiol.* **2017**, *8*, 1584.
- (25) Olson, M.; Mao, Y.; Windus, T.; Kemp, M.; Ratner, M.; Léon, N.; Mujica, V. A Conformational Study of the Influence of Vibrations on Conduction in Molecular Wires. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 941–947.
- (26) Grozema, F. C.; Berlin, Y. A.; Siebbeles, L. D. A. Mechanism of Charge Migration through DNA: Molecular Wire Behavior, Single-step Tunneling or Hopping? *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10903–10909.
- (27) Ishikawa, T.; Hayes, S. A.; Keskin, S.; Corthey, G.; Hada, M.; Pichugin, K.; Marx, A.; Hirscht, J.; Shionuma, K.; Onda, K.; et al. Direct Observation of Collective Modes Coupled to Molecular Orbital-driven Charge Transfer. *Science* **2015**, *350*, 1501–1506.
- (28) Delor, M.; Scattergood, P. A.; Sazanovich, I. V.; Parker, A. W.; Greetham, G. M.; Meijer, A. J. H. M.; Towrie, M.; Weinstein, J. A. Toward Control of Electron Transfer in Donor-acceptor Molecules by Bond-specific Infrared Excitation. *Science* **2014**, *346*, 1492–1495.
- (29) Delor, M.; Keane, T.; Scattergood, P. A.; Sazanovich, I. V.; Greetham, G. M.; Towrie, M.; Meijer, A. J. H. M.; Weinstein, J. A. On the Mechanism of Vibrational Control of Light-induced Charge Transfer in Donor-bridge-acceptor Assemblies. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 689–695.
- (30) Bakulin, A. A.; Lovrincic, R.; Yu, X.; Selig, O.; Bakker, H. J.; Rezus, Y. L. A.; Nayak, P. K.; Fonari, A.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L.; et al. Mode-selective Vibrational Modulation of Charge Transport in Organic Electronic Devices. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7880.
- (31) Nelson, J.; Kwiatkowski, J. J.; Kirkpatrick, J.; Frost, J. M. Modeling Charge Transport in Organic Photovoltaic Materials. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1768–1778.
- (32) Liu, T.; Cheung, D. L.; Troisi, A. Structural Variability and Dynamics of the P3HT/PCBM Interface and its Effects on the Electronic Structure and the Charge-transfer Rates in Solar Cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21461–21470.
- (33) Ren, G.; Ahmed, E.; Jenekhe, S. A. Non-fullerene Acceptor-based Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells: Engineering the Nanomorphology via Processing Additives. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 946–953.
- (34) Si, Y.; Liang, W.; Zhao, Y. Theoretical Prediction of Triplet-Triplet Energy Transfer Rates in a Benzophenone-Fluorene-Naphthalene System. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12499–12507.
- (35) Zhang, W.; Zhong, X.; Zhao, Y. Electron Mobilities of n-Type Organic Semiconductors from Time-Dependent Wavepacket Diffusion Method: Pentacenequinone Derivatives. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 11075–11082.
- (36) Anne, F. B.; Galland, N.; Jacquemin, D. Computing Redox Potentials for Dyes Used in p-type dye-sensitized Solar Cells. *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, *112*, 3763–3768.
- (37) Leng, C.; Qin, H.; Si, Y.; Zhao, Y. Theoretical Prediction of the Rate Constants for Exciton Dissociation and Charge Recombination to a Triplet State in PCPDTBT with Different Fullerene Derivatives. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1843–1855.
- (38) Lee, M. H.; Dunietz, B. D.; Geva, E. Calculation from First Principles of Intramolecular Golden-Rule Rate Constants for Photo-

- Induced Electron Transfer in Molecular Donor–Acceptor Systems. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23391–23401.
- (39) Zhang, W.; Chen, X.; Liang, W.; Zhao, Y. Electron Transfer Pathways in the Z-schematic Donor-donor-acceptor Organic Solar Cells. *Commun. Comput. Chem.* **2013**, *1*, 132–144.
- (40) Scharber, M. C.; Sariciftci, N. S. Efficiency of Bulk-heterojunction Organic Solar Cells. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1929–1940.
- (41) Shuai, Z.; Geng, H.; Xu, W.; Liao, Y.; André, J.-M. From Charge Transport Parameters to Charge Mobility in Organic Semiconductors through Multiscale Simulation. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2662.
- (42) Aquino, A. A. J.; Borges, I.; Nieman, R.; Köhn, A.; Lischka, H. Intermolecular Interactions and Charge Transfer Transitions in Aromatic Hydrocarbon–Tetracyanoethylene Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 20586–20597.
- (43) Zhong, X.; Zhao, Y.; Cao, J. Coherent Quantum Transport in Disordered Systems: II. Temperature Dependence of Carrier Diffusion Coefficients from the Time-Dependent Wavepacket Diffusion Method. *New J. Phys.* **2014**, *16*, 045009.
- (44) Van den Brande, N.; Van Lier, G.; Da Pieve, F.; Van Assche, G.; Van Mele, B.; De Proft, F.; Geerlings, P. A Time Dependent DFT Study of the Efficiency of Polymers for Organic Photovoltaics at the Interface with PCBM. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52658–52667.
- (45) Huang, J.-D.; Li, W.-L.; Wen, S.-H.; Dong, B. Electronic Structure and Microscopic Charge-Transport Properties of a New-type Diketopyrrolopyrrole-based Material. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36*, 695–706.
- (46) Chen, L.; Shenai, P.; Zheng, F.; Somoza, A.; Zhao, Y. Optimal Energy Transfer in Light-Harvesting Systems. *Molecules* **2015**, *20*, 15224–15272.
- (47) Wright, B. F.; Sunahara, K.; Furube, A.; Nattestad, A.; Clarke, T. M.; Bazan, G. C.; Azoulay, J. D.; Mozer, A. J. Driving Force Dependence of Electron Transfer Kinetics and Yield in Low-Band-Gap Polymer Donor–Acceptor Organic Photovoltaic Blends. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12829–12837.
- (48) Pelzer, K. M.; Darling, S. B. Charge Generation in Organic Photovoltaics: A Review of Theory and Computation. *Mol. Syst. Des. Eng.* **2016**, *1*, 10–24.
- (49) Zhang, C.-Z.; Shen, D.; Yuan, Y.; Song, M.-X.; Li, S.-J.; Cao, H. Syntheses of Planar 1,5,2,4,6,8-dithiotetrazocine Derivatives and Thermodynamic Study on Intermolecular Charge Transfer for Developing Efficient Organic Solar Cell. *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *177*, 463–471.
- (50) Brückner, C.; Würthner, F.; Meerholz, K.; Engels, B. Atomistic Approach to Simulate Processes Relevant for the Efficiencies of Organic Solar Cells as a Function of Molecular Properties. II. Kinetics Aspects. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 26–51.
- (51) Goldey, M. B.; Reid, D.; de Pablo, J.; Galli, G. Planarity and Multiple Components Promote Organic Photovoltaic Efficiency by improving Electronic Transport. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 31388.
- (52) Gao, L.; Zhang, Z.-G.; Bin, H.; Xue, L.; Yang, Y.; Wang, C.; Liu, F.; Russell, T. P.; Li, Y. High-Efficiency Nonfullerene Polymer Solar Cells with Medium Bandgap Polymer Donor and Narrow Bandgap Organic Semiconductor Acceptor. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8288–8295.
- (53) Xu, B.; Li, Y.; Song, P.; Ma, F.; Sun, M. Photoactive Layer Based on T-shaped Benzimidazole Dyes Used for Solar Cell: From Photoelectric Properties to Molecular Design. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 45688.
- (54) Zheng, Z.; Tummala, N. R.; Fu, Y.-T.; Coropceanu, V.; Brédas, J.-L. Charge-Transfer States in Organic Solar Cells: Understanding the Impact of Polarization, Delocalization, and Disorder. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 18095–18102.
- (55) Singh, R.; Lee, J.; Kim, M.; Keivanidis, P. E.; Cho, K. Control of the Molecular Geometry and Nanoscale Morphology in Perylene Diimide Based Bulk Heterojunctions Enables an Efficient Non-fullerene Organic Solar Cell. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 210–220.
- (56) Marcus, R. A. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155–196.
- (57) Marcus, R. A.; Sutin, N. Electron Transfers in Chemistry and Biology. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265–322.
- (58) Hush, N. S. Adiabatic Rate Processes at Electrodes. I. Energy-Charge Relationships. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 962–972.
- (59) Hush, N. S. Electron transfer in retrospect and prospect I: Adiabatic electrode processes. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *470*, 170–195.
- (60) Kuss-Petermann, M.; Wenger, O. S. Increasing Electron-Transfer Rates with Increasing Donor-Acceptor Distance. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 815–819.
- (61) Wasielewski, M. R.; Niemczyk, M. P.; Svec, W. A.; Pewitt, E. B. Dependence of Rate Constants for Photoinduced Charge Separation and Dark Charge Recombination on the Free Energy of Reaction in Restricted-distance Porphyrin-quinone Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080–1082.
- (62) Closs, G. L.; Miller, J. R. Intramolecular Long-Distance Electron Transfer in Organic Molecules. *Science* **1988**, *240*, 440–447.
- (63) Zhou, H.-X.; Szabo, A. Microscopic Formulation of Marcus' Theory of Electron Transfer. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3481–3494.
- (64) Zwickl, J.; Shenvi, N.; Schmidt, J. R.; Tully, J. C. Transition State Barriers in Multidimensional Marcus Theory. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 10570–10579.
- (65) Matyushov, D. V.; Voth, G. A. Modeling the Free Energy Surfaces of Electron Transfer in Condensed Phases. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5413–5424.
- (66) Small, D. W.; Matyushov, D. V.; Voth, G. A. The Theory of Electron Transfer Reactions: What May Be Missing? *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7470–7478.
- (67) Vuilleumier, R.; Tay, K. A.; Jeanmairet, G.; Borgis, D.; Boutin, A. Extension of Marcus Picture for Electron Transfer Reactions with Large Solvation Changes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2067–2074.
- (68) Hupp, J. T.; Weaver, M. J. The Driving-Force Dependence of Electrochemical Rate Parameters: Origins of Anodic-Cathodic Asymmetries for Metal-Aquo Redox Couples. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6128–6135.
- (69) Hupp, J. T.; Weaver, M. J. Prediction of Electron-Transfer Reactivities from Contemporary Theory: Unified Comparisons for Electrochemical and Homogeneous Reactions. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 2795–2804.
- (70) Warshel, A. Dynamics of Reactions in Polar Solvents. Semiclassical Trajectory Studies of Electron-Transfer and Proton-Transfer Reactions. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2218–2224.
- (71) Troisi, A.; Ratner, M. A.; Zimmt, M. B. Dynamic Nature of the Intramolecular Electronic Coupling Mediated by a Solvent Molecule: A Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2215–2224.
- (72) Wu, Q.; Van Voorhis, T. Constrained Density Functional Theory and its Application in Long-range Electron Transfer. *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 765–774.
- (73) Wu, Q.; Van Voorhis, T. Extracting Electron Transfer Coupling Elements from Constrained Density Functional Theory. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 164105.
- (74) Oberhofer, H.; Blumberger, J. Electronic Coupling Matrix Elements from Charge Constrained Density Functional Theory Calculations Using a Plane Wave Basis Set. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 244105.
- (75) Migliore, A.; Nitzan, A. Nonlinear Charge Transport in Redox Molecular Junctions: A Marcus Perspective. *ACS Nano* **2011**, *5*, 6669–6685.
- (76) Zhao, Y.; Liang, W. Charge Transfer in Organic Molecules for Solar Cells: Theoretical Perspective. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1075–1087.
- (77) Nelsen, S. F.; Blackstock, S. C.; Kim, Y. Estimation of Inner Shell Marcus Terms for Amino Nitrogen Compounds by Molecular Orbital Calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 677–682.
- (78) Rauhut, G.; Clark, T. Electron-Transfer Reactions: AM1 and ab initio Studies on Self-Exchange in p-diaminobenzene Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9127–9135.
- (79) Nelsen, S. F.; Adamus, J.; Wolff, J. J. Comparison of Intramolecular Electron Transfer Rate Constant with Hush Theory

- for an Organic Intervalence Compound. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1589–1590.
- (80) Blomgren, F.; Larsson, S.; Nelsen, S. F. Electron Transfer in bis(hydrazines), a Critical Test for Application of the Marcus Model. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 655–664.
- (81) Siriwong, K.; Voityuk, A. A.; Newton, M. D.; Rösch, N. Estimate of the Reorganization Energy for Charge Transfer in DNA. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2595–2601.
- (82) Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Konradsson, A. E.; Telo, J. P.; Clark, T. Electron Transfer within 2,7-dinitronaphthalene Radical Anion. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15431–15438.
- (83) Rosso, K. M.; Dupuis, M. Reorganization Energy Associated with Small Polaron Mobility in Iron Oxide. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 7050–7054.
- (84) Nelsen, S. F.; Weaver, M. N.; Luo, Y.; Pladziewicz, J. R.; Ausman, L. K.; Jentsch, T. L.; O’Konek, J. J. Estimation of Electronic Coupling for Intermolecular Electron Transfer from Cross-Reaction Data. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11665–11676.
- (85) Rosso, K. M.; Dupuis, M. Electron Transfer in Environmental Systems: A Frontier for Theoretical Chemistry. *Theor. Chem. Acc.* **2006**, *116*, 124–136.
- (86) Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. Continuum of outer- and inner-sphere Mechanisms for Organic Electron Transfer. Steric Modulation of the Precursor Complex in Paramagnetic (ion-radical) self-exchanges. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3683–3697.
- (87) Zhang, W.; Zhu, W.; Liang, W.; Zhao, Y.; Nelsen, S. F. Ab initio calculations on the intramolecular electron transfer rates of a bis(hydrazine) radical cation. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 11079–11086.
- (88) Markle, T. F.; Mayer, J. M. Concerted Proton-Electron Transfer in Pyridylphenols: The Importance of the Hydrogen Bond. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 738–740.
- (89) Evans, D. H. One-electron and Two-electron Transfers in Electrochemistry and Homogeneous Solution Reactions. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2113–2144.
- (90) Chang, Y.-C.; Chao, I. An Important Key to Design Molecules with Small Internal Reorganization Energy: Strong Nonbonding Character in Frontier Orbitals. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 116–121.
- (91) Fu, Z.; Lemire, G. W.; Bishea, G. A.; Morse, M. D. Spectroscopy and Electronic Structure of Jet-cooled Al₂. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8420–8441.
- (92) López-Estrada, O.; Orgaz, E. Theoretical Study of the Spin Competition in Small-Sized Al Clusters. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 11941–11948.
- (93) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- (94) Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets of Triple Zeta Valence Quality for Atoms Li to Kr. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- (95) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al. *Gaussian 09*, Revision E.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- (96) Das, A.; Ghosh, S. Supramolecular Assemblies by Charge-Transfer Interactions Between Donor and Acceptor Chromophores. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 2038–2054.
- (97) Bixon, M.; Jortner, J. Intramolecular Radiationless Transitions. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 715.
- (98) Ulstrup, J.; Jortner, J. The Effect of Intramolecular Quantum Modes on Free Energy Relationships for Electron Transfer Reactions. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4358–4368.
- (99) Bixon, M.; Jortner, J. Quantum Effects on Electro-transfer Processes. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1982**, *74*, 17–29.
- (100) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom-Atom Dispersion Corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615.
- (101) Kendall, R. A., Jr.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. Electron Affinities of the First-row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.