

## Efecto de fluoración en las propiedades de conducción del sistema donador-aceptor-donador BPFN(TPAM)<sub>2</sub>

Raúl Rodolfo Flores Mena<sup>\*a</sup>, Mara-Ibeth Campos Almazán<sup>a</sup>, Esther Elena Hernández Vázquez<sup>a</sup>, Lina Lucero Landeros Martínez<sup>a</sup>, Nora Aydeé Sánchez Bojorge<sup>a</sup>, Juan Pedro Palomares Báez<sup>a</sup> y Luz María Rodríguez Valdez<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Química Computacional, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Chihuahua, Circuito Universitario S/N, Campus UACH II, Chihuahua, Chihuahua, C.P. 31125, México.

\* E-mail de autor responsable: [raul\\_flores@comunidad.unam.mx](mailto:raul_flores@comunidad.unam.mx)

Recibido 15 septiembre 2023, Aceptado 30 septiembre 2023

### Resumen

Los derivados de trifenilamina conformados por una molécula aromática central sustituida con un par de trifenilaminas metoxiladas (TPAM), es una familia de compuestos de la que se ha reportado una alta eficiencia de conversión fotovoltaica en celdas orgánicas de perovskita. Se estudiaron los efectos de fluoración de TPAM en las propiedades de conducción de una molécula de arquitectura donador-aceptor-donador (D-A-D) que emplea 2,3-bis(4-fenil)-2-butenodinitrilo(BPFN) como centro aceptor (BPFN(TPAM)<sub>2</sub>). Se calcularon las propiedades del compuesto BPFN(TPAM)<sub>2</sub> a través de cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y tight-binding (GFN1-xTB) para la optimización preliminar de las moléculas presentadas. Estos se realizaron con el funcional r2scan3c y el conjunto de base def2-mTZVPP. También, se compararon los resultados de r2scan-3c con otros funcionales y datos experimentales del pentaceno(PEN), perfluoropentaceno(PFP) y de 1,4-Bis(dimetilamino)-benceno(14BDMAB). Los resultados obtenidos para PEN, PFP y 14BDMAB con el funcional r2scan-3c son consistentes con los datos experimentales y los funcionales M06 y B3LYP. Empleando el funcional r2scan-3c y la base def2-mTZVPP se optimizaron las estructuras de los dímeros y monómeros TPAM<sub>2</sub>-BPFN con los que se calcularon las energías de reorganización, el acoplamiento electrónico y los parámetros de reactividad química. La técnica de fluoración de los grupos terminales TPAM en la molécula BPFN-TPAM<sub>2</sub> reduce la velocidad de portadores de carga y la estabilidad química se incrementa.

**Palabras clave:** Perovskita, DFT, energía solar.

### 1. Introducción

La energía solar es la fuente de energía renovable más abundante en el planeta. En promedio, se aprovecha diariamente entre 3 y 5 kWh, dependiendo de la ubicación[1]. De acuerdo a los datos reportados por el banco mundial en México existe una disponibilidad promedio de aprovechamiento de energía solar de 4.92 kWh, ubicándose en el lugar número 20 de potencial de explotación fotovoltaica efectiva[1]. Sin embargo, la electricidad producida por combustibles fósiles es una de las fuentes de energías más utilizadas y necesarias en la sociedad moderna. El uso eficiente de la energía solar aún es una tarea complicada, por esta razón, la investigación de dispositivos fotovoltaicos es un campo de investigación muy importante y también muy activo en la actualidad.

Uno de los descubrimientos más importantes en el campo de los dispositivos fotovoltaicos es la capacidad de conversión solar de las perovskitas[2]. Se ha demostrado recientemente que el límite de conversión fotovoltaica de las celdas solares de perovskita (PSCs) es de 31%[3], el cual es muy cercano al límite para las celdas arseniuro de galio (límite teórico de Shockley-Queisser = 33%). La

arquitectura básica de una celda de perovskita está constituida por un material conductor de huecos, un material conductor de electrones, los electrodos y la capa de perovskita. Una de las desventajas que impiden la comercialización de las PSCs es su baja estabilidad en condiciones ambientales. Los materiales conductores cumplen con la función de aislar la capa de perovskita y de evitar los procesos de recombinación de carga que bajan su eficiencia de conversión fotovoltaica (PCE)[4].

En la actualidad existe una gran cantidad de materiales conductores que han sido estudiados en sistemas de perovskitas[5–11]. Se pueden dividir en dos grupos: inorgánicos y orgánicos. Algunas de las ventajas de los conductores orgánicos sobre los inorgánicos es su bajo costo, procesamiento a bajas temperaturas, alta eficiencia de conversión fotovoltaica y flexibilidad mecánica. Actualmente se han establecido algunas estrategias de diseño de materiales orgánicos conductores de huecos entre las que se pueden enumerar: fluoración, heteroátomos, modificación de grupos terminales, configuración estructural, adición de cadenas laterales, configuraciones tipo donador-aceptor-donador (D-A-D) y dopado[4]. Una estrategia con la que se han obtenido

buenos resultados es la configuración estructural de moléculas pequeñas que forman cadenas lineales planas. Este tipo de configuraciones hace uso de unidades aromáticas de manera que se pueden apilar mediante interacciones no covalentes  $\pi$ - $\pi$ . Esto induce un empaquetamiento con alta movilidad de carga y otras propiedades requeridas. Haciendo uso de esta estrategia combinada con la adición de grupos terminales de trifetilamina metoxilada (TPAM) se han obtenido materiales conductores de huecos con una alta eficiencia de conversión fotovoltaica[12,13]. Estos tienen que cumplir varios requisitos, algunos de estos son: alta movilidad de carga, alineamiento con la banda de conducción de la perovskita, selectividad hacia la transferencia de huecos, estabilidad química y la pasivación de defectos.

El objetivo de este estudio es cuantificar el efecto de la fluoración de los grupos terminales de TPAM del conductor de huecos de arquitectura D-A-D con centro aceptor de 2,3-bis(4-fenil)-2-butenodinitrilo (TPAM<sub>2</sub>-BPFN). Se empleó DFT y tight-binding para calcular las propiedades relacionadas con la eficiencia de conversión fotovoltaica.

## 2. Metodología

### Detalles computacionales

Se utilizaron dos niveles de teoría: teoría del funcional de la densidad (DFT) y tight-binding (GFN1-xTB)[14]. La optimización de geometría para los dímeros son sistemas de 216 átomos, 880 electrones para TPAM<sub>2</sub>-BPFN y 912 electrones para TPAMF<sub>2</sub>-BPFN. Debido a que este tamaño de moléculas exige un alto costo computacional, es necesario una metodología eficiente. Recientemente, se han optimizado funcionales con múltiples correcciones con los que se pueden conseguir resultados con un grado de exactitud aceptable a un costo computacional bajo. Dentro de este grupo se encuentra el funcional compuesto r2scan-3c[15] que incluye correcciones de dispersión[16] y del error de superposición de la base[17]. Para comprobar el desempeño de este funcional con respecto a las propiedades electrónicas de compuestos aromáticos se calcularon las propiedades de 1,4-Bis(dimetilamina)-benceno, pentaceno (PEN) y perfluoropentaceno (PFP) (Figura 1) con los funcionales r2scan-3c, B3LYP y M06[18] con la base def2-mTZVPP[15]. Se seleccionaron estas moléculas debido a que han sido determinadas experimentalmente las energías de reorganización ( $\lambda_n$ ). Además, se conocen las energías de ionización (EI) y afinidades electrónicas (AE) del PEN y PFP. Para realizar los cálculos basados en DFT se utilizó el programa ORCA 5.0.3[19–21] y se llevaron a cabo optimizaciones preliminares de los dímeros de BPFN(TPAM)<sub>2</sub> con xTB[22].

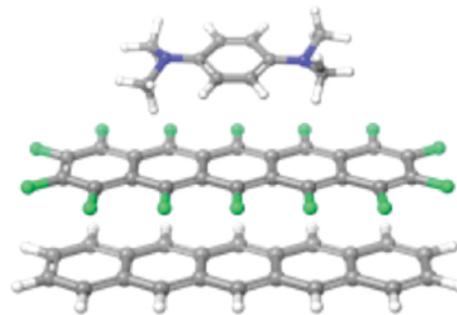


Figura 1. Moléculas empleadas para comparar los resultados experimentales.

### Acoplamiento electrónico

Para estudiar las propiedades de conducción de este tipo de sistemas es la ecuación de Marcus:

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

donde T es la temperatura absoluta, t es la integral de transferencia,  $k_B$  es la constante de Boltzman, h es la constante de Planck y  $\lambda$  es la energía de reorganización. Determinando  $k_{et}$  se puede determinar la velocidad de acarreadores de carga ( $\mu$ ) con la ecuación de Einstein:

$$\mu = \frac{ed^2 k_{et}}{2k_B T} \quad (2)$$

donde e es la carga eléctrica y d es la distancia de transporte de centro a centro en el dímero. Aunque la ecuación de Marcus tiene algunas restricciones (por ejemplo  $t \ll \lambda$ ), establece uno de los principios fisicoquímicos más importantes en el proceso de transferencia de carga: la velocidad de acarreadores de carga es inversamente proporcional a la energía de reorganización y directamente proporcional al acoplamiento electrónico.

### Energías de reorganización

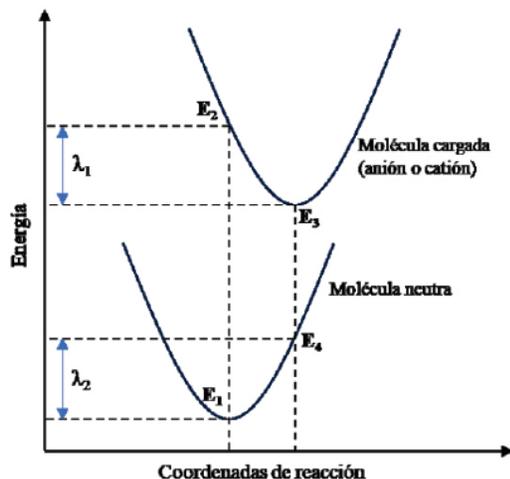
La energía de reorganización es la suma de las energías asociadas al relajamiento geométrico cuando se remueve o se agrega un electrón a la molécula o agregado molecular. Para calcular la energía de reorganización se utiliza el modelo de cuatro puntos propuesto por Nelsen *et al.*[23] mostrado en la Figura 2, este método se denomina método adiabático de la superficie de energía potencial. La energía de reorganización se obtiene con las siguientes ecuaciones:

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

$$\lambda_1 = E_2 - E_3 \quad (4)$$

$$\lambda_2 = E_4 - E_1 \quad (5)$$

$E_1$  es la energía de la molécula neutra optimizada,  $E_2$  es la energía del proceso de ionización vertical donde se utiliza la geometría optimizada del estado neutro y posteriormente se hace un cálculo de energía del ion sin relajación,  $E_3$  es la energía de la optimización de geometría del estado cargado y  $E_4$  es la neutralización vertical del ion que se obtiene con la geometría optimizada del ion a la que se le calcula la energía en un estado neutro.



**Figura 2.** Representación gráfica del método adiabático de la superficie de energía potencial para el cálculo de la energía de reorganización.

### Parámetros de reactividad química

Se calculó la dureza química ( $\eta$ ) afinidad electrónica (AE) y energía de ionización (EI) para evaluar la estabilidad de las moléculas estudiadas. Estos parámetros de reactividad se definen con las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{EI - AE}{2} \quad (6)$$

$$AE = E_N - E_{N+1} \quad (7)$$

$$EI = E_{N-1} - E_N \quad (8)$$

donde  $E_N$ ,  $E_{N+1}$  y  $E_{N-1}$  son las energías de las moléculas con  $N$ ,  $N+1$  y  $N-1$  electrones, respectivamente. Los parámetros de reactividad se calcularon usando la aproximación de moléculas aisladas.

### Acoplamiento electrónico

Las integrales de transferencia se calcularon con el método de proyección del dímero (DIPRO[24]) que se define con las siguientes ecuaciones:

$$J_{AB}^{eff} = t_{AB} = \frac{J_{AB} - \frac{1}{2}(e_a + e_b)S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \quad (8)$$

$$\gamma^{A(B)} = \langle \phi^{A(B)} | \psi_i \rangle = \zeta^{A(B)} S \zeta^D \quad (9)$$

$$J_{AB} = \gamma^A \cdot \text{diag}(\epsilon_i) \gamma^B \quad (10)$$

$$e_{A(B)} = \gamma^{A(B)} \text{diag}(\epsilon_i) \gamma^{A(B)} \quad (11)$$

$$S_{AB} = \gamma^A \cdot \gamma^B \quad (12)$$

donde  $\zeta$  son los coeficientes de los orbitales atómicos,  $S$  es la matriz de solapamiento y  $\epsilon_i$  son las energías de los orbitales moleculares del dímero, estos tres parámetros se obtienen del archivo de salida del cálculo de punto simple con DFT (r2scan-3c/def2-mTZVPP) del dímero y de los monómeros que lo conforman. Para extraer los parámetros del archivo de salida se utiliza la librería cclib[25] y se evalúan los respectivos productos de matrices y vectores con un script de Python.

### Calibración del funcional r2scan-3c

Las propiedades calculadas para evaluar el rendimiento del funcional r2scan-3c se muestran en la **Tabla 1** y **Tabla 2**. Se utilizó el conjunto de base def2-mTZVPP para los tres funcionales, este conjunto de base ha sido optimizado para el funcional r2scan-3c. Las energías de reorganización obtenidas por el funcional r2scan son ligeramente subestimadas con respecto a los resultados experimentales, mientras que con los funcionales M06 y B3LYP se obtienen valores un poco más altos a los experimentales para PEN y PFP. Los resultados del funcional B3LYP son los más cercanos a los datos experimentales.

**Tabla 1.** Energías de reorganización (meV) de PEN, PFP y 1,4-Bis(DMA)-benceno calculados con los funcionales r2scan-3c, M06 y B3LYP con el conjunto de base def2-mTZVPP.

	funcional	$\lambda_h$	$\lambda_{exp}$
1,4-Bis(DMA)benceno	r2scan-3c	563	720 ± 20
	M06	541	
	B3LYP	571	
PEN	r2scan-3c	72	90
	M06	109	
	B3LYP	96	
PFP	r2scan-3c	195	224
	M06	260	
	B3LYP	238	

Con respecto a los parámetros de reactividad, que se muestran en la **tabla 2**, el funcional B3LYP presenta un error menor con respecto a los resultados experimentales, con excepción de la afinidad electrónica de PFP donde se obtuvo un mejor resultado con el funcional r2scan-3c.

**Tabla 2.** Parámetros de reactividad química de PEN, PFP y 1,4-Bis(DMA)-benceno calculados con los funcionales r2scan-3c, M06 y B3LYP con el conjunto de base def2-mTZVPP.

	funcional	EI	AE	$\eta$
1,4-Bis(DMA)-benceno	r2scan-3c	6.13(5.75)	-1.76(-1.52)	3.94
	M06	6.12(5.75)	-1.89(-1.64)	4.00
	B3LYP	6.29(5.94)	-1.76(-1.50)	4.02
		6.75 <sup>a</sup>		
PEN	r2scan-3c	6.15(6.11)	1.52(1.58)	2.31
	M06	6.11(6.06)	1.30(1.37)	2.40
	B3LYP	6.21(6.15)	1.37(1.45)	2.42
		6.61 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.392 ± 0.04 <sup>d</sup>	
			1.43 ± 0.03 <sup>c</sup>	
PFP	r2scan-3c	6.90(6.80)	2.49(2.60)	2.20
	M06	7.05(6.93)	2.45(2.57)	2.30
	B3LYP	7.01(6.88)	2.37(2.50)	2.32
		7.50 <sup>c</sup>	2.74 ± 0.03 <sup>c</sup>	

<sup>a,b,c</sup> Energías de ionización determinadas por espectroscopia fotoelectrónica[26–28] <sup>d,c</sup> Afinidades electrónicas determinadas por espectroscopia fotoelectrónica de aniones [29,30]

En general, los resultados obtenidos con el funcional r2scan-3c y la base def2-mTZVPP muestran un pequeño error sistemático en las propiedades calculadas, las cuales son cercanas a las determinadas por los funcionales de

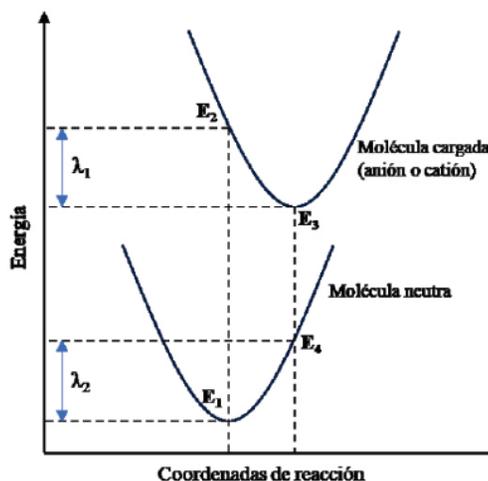


Figura 2. Representación gráfica del método adiabático de la superficie de energía potencial para el cálculo de la energía de reorganización.

### Parámetros de reactividad química

Se calculó la dureza química ( $\eta$ ) afinidad electrónica (AE) y energía de ionización (EI) para evaluar la estabilidad de las moléculas estudiadas. Estos parámetros de reactividad se definen con las siguientes ecuaciones:

$$\eta = \frac{EI - AE}{2} \quad (6)$$

$$AE = E_N - E_{N+1} \quad (7)$$

$$EI = E_{N-1} - E_N \quad (8)$$

donde  $E_N$ ,  $E_{N+1}$  y  $E_{N-1}$  son las energías de las moléculas con  $N$ ,  $N+1$  y  $N-1$  electrones, respectivamente. Los parámetros de reactividad se calcularon usando la aproximación de moléculas aisladas.

### Acoplamiento electrónico

Las integrales de transferencia se calcularon con el método de proyección del dímero (DIPRO[24]) que se define con las siguientes ecuaciones:

$$J_{AB}^{eff} = t_{AB} = \frac{J_{AB} - \frac{1}{2}(e_a + e_b)S_{AB}}{1 - S_{AB}^2} \quad (8)$$

$$\gamma^{A(B)} = \langle \phi^{A(B)} | \psi_i \rangle = \zeta^{A(B)} S \zeta^D \quad (9)$$

$$J_{AB} = \gamma^A \cdot \text{diag}(\epsilon_i) \gamma^B \quad (10)$$

$$e_{A(B)} = \gamma^{A(B)} \text{diag}(\epsilon_i) \gamma^{A(B)} \quad (11)$$

$$S_{AB} = \gamma^A \cdot \gamma^B \quad (12)$$

donde  $\zeta$  son los coeficientes de los orbitales atómicos,  $S$  es la matriz de solapamiento y  $\epsilon_i$  son las energías de los orbitales moleculares del dímero, estos tres parámetros se obtienen del archivo de salida del cálculo de punto simple con DFT (r2scan-3c/def2-mTZVPP) del dímero y de los monómeros que lo conforman. Para extraer los parámetros del archivo de salida se utiliza la librería cclib[25] y se evalúan los respectivos productos de matrices y vectores con un script de Python.

### Calibración del funcional r2scan-3c

Las propiedades calculadas para evaluar el rendimiento del funcional r2scan-3c se muestran en la **Tabla 1** y **Tabla 2**. Se utilizó el conjunto de base def2-mTZVPP para los tres funcionales, este conjunto de base ha sido optimizado para el funcional r2scan-3c. Las energías de reorganización obtenidas por el funcional r2scan son ligeramente subestimadas con respecto a los resultados experimentales, mientras que con los funcionales M06 y B3LYP se obtienen valores un poco más altos a los experimentales para PEN y PFP. Los resultados del funcional B3LYP son los más cercanos a los datos experimentales.

Tabla 1. Energías de reorganización (meV) de PEN, PFP y 1,4-Bis(DMA)-benceno calculados con los funcionales r2scan-3c, M06 y B3LYP con el conjunto de base def2-mTZVPP.

	funcional	$\lambda_h$	$\lambda_{exp}$
1,4-Bis(DMA)benceno	r2scan-3c	563	720 ± 20
	M06	541	
	B3LYP	571	
PEN	r2scan-3c	72	90
	M06	109	
	B3LYP	96	
PFP	r2scan-3c	195	224
	M06	260	
	B3LYP	238	

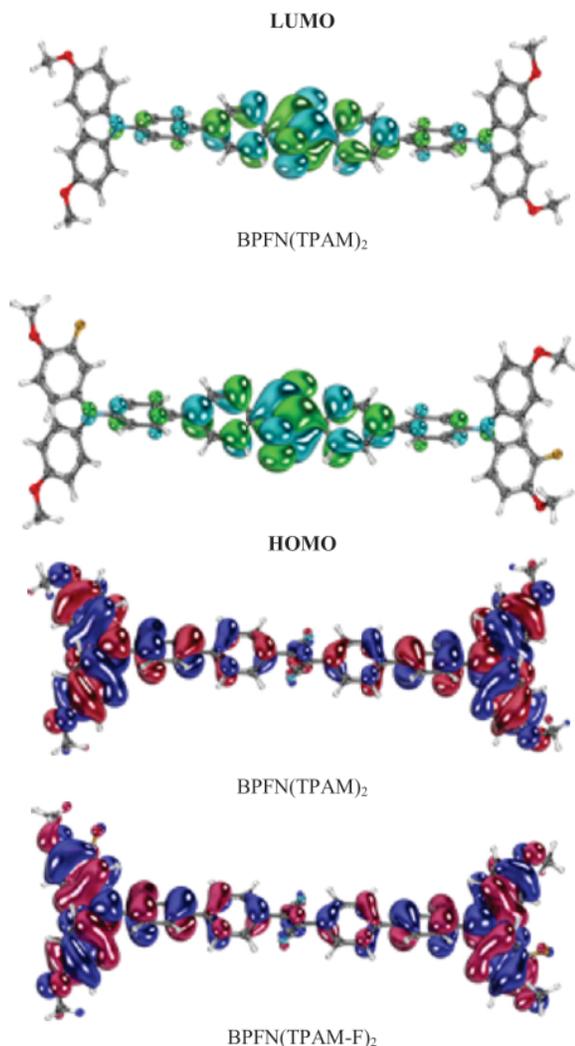
Con respecto a los parámetros de reactividad, que se muestran en la **tabla 2**, el funcional B3LYP presenta un error menor con respecto a los resultados experimentales, con excepción de la afinidad electrónica de PFP donde se obtuvo un mejor resultado con el funcional r2scan-3c.

Tabla 2. Parámetros de reactividad química de PEN, PFP y 1,4-Bis(DMA)-benceno calculados con los funcionales r2scan-3c, M06 y B3LYP con el conjunto de base def2-mTZVPP.

	funcional	EI	AE	$\eta$
1,4-Bis(DMA)-benceno	r2scan-3c	6.13(5.75)	-1.76(-1.52)	3.94
	M06	6.12(5.75)	-1.89(-1.64)	4.00
	B3LYP	6.29(5.94)	-1.76(-1.50)	4.02
		6.75 <sup>a</sup>		
PEN	r2scan-3c	6.15(6.11)	1.52(1.58)	2.31
	M06	6.11(6.06)	1.30(1.37)	2.40
	B3LYP	6.21(6.15)	1.37(1.45)	2.42
		6.61 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.392 ± 0.04 <sup>d</sup>	
			1.43 ± 0.03 <sup>c</sup>	
PFP	r2scan-3c	6.90(6.80)	2.49(2.60)	2.20
	M06	7.05(6.93)	2.45(2.57)	2.30
	B3LYP	7.01(6.88)	2.37(2.50)	2.32
		7.50 <sup>c</sup>	2.74 ± 0.03 <sup>c</sup>	

<sup>a,b,c</sup> Energías de ionización determinadas por espectroscopia fotoelectrónica[26–28] <sup>d,c</sup> Afinidades electrónicas determinadas por espectroscopia fotoelectrónica de aniones [29,30]

En general, los resultados obtenidos con el funcional r2scan-3c y la base def2-mTZVPP muestran un pequeño error sistemático en las propiedades calculadas, las cuales son cercanas a las determinadas por los funcionales de



**Figura 5.** Isosuperficies de los orbitales HOMO y LUMO de BPFN(TPAM)<sub>2</sub> y BPFN(TPAM-F)<sub>2</sub>.

#### Acoplamiento electrónico

El acoplamiento electrónico ( $J_{\text{eff}}$ ) y la energía de reorganización ( $\lambda_h$ ) son parámetros correlacionados con la velocidad de portadores de carga. Como lo indica la ecuación de Marcus, valores altos de acoplamiento electrónico y energías de reorganización bajas incrementan la velocidad de los portadores de carga.

El acoplamiento electrónico, calculado con r2scan-3c/def2-mTZVPP, para (BPFN(TPAM)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y (BPFN(TPAM-F)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> es 110 y 89 meV. Estos valores de acoplamiento electrónico en conjunto con las energías de reorganización indican que la velocidad de portadores de carga, en el canal de conducción principal del HTM-D-A-D BPFN(TPAM)<sub>2</sub>, se reduce al emplear grupos terminales de moléculas de TPAM fluoradas.

**Tabla 5.** Acoplamiento electrónico (eV) de (BPFN(TPAM)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> y (BPFN(TPAM-F)<sub>2</sub>)<sub>2</sub> calculadas con r2scan-3c/def2-mTZVPP.

	$J_{\text{eff}}(\text{h})$	$J_{\text{eff}}(\text{e})$
(BPFN(TPAM-H) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	110	14
(BPFN(TPAM-F) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	89	75

#### 4. Conclusiones

Se estudió el efecto de la fluoración de la molécula trifenilamina metoxilada que constituye el bloque donador del material conductor de huecos con arquitectura Donador-Aceptor-Donador BPFN(TPAM)<sub>2</sub>. Se calcularon las propiedades, empleando DFT, de los dímeros y monómeros BPFN-TPAM relacionados con la eficiencia de conversión fotovoltaica y estabilidad de celdas orgánicas de perovskitas. Se empleó el funcional compuesto r2scan-3c con la base def2-mTZVPP para todos los cálculos en este estudio. Este funcional se calibró con resultados experimentales reportados de PEN, PFP y 1-4Bis(DMA)benzeno y con los funcionales B3LYP y M06 utilizando la base def2-mTZVPP. Los errores más altos obtenidos del funcional r2scan-3c fueron de 0.16 eV para los parámetros de reactividad y de 0.043 eV para las energías de reorganización comparadas al funcional B3LYP. En general, r2scan-3c reproduce las tendencias observadas experimentalmente con una alta eficiencia computacional a cambio de un error relativamente pequeño.

La energía de reorganización aumenta y la energía de reorganización disminuye al sustituir los grupos donadores TPAM por grupos donadores fluorados. Por lo tanto, la técnica de fluoración de los grupos terminales TPAM en la molécula HTM D-A-D BPFN-TPAM<sub>2</sub> reduce la velocidad de portadores de carga. Por consiguiente, el aumento de la dureza química indica que la estabilidad aumenta ligeramente usando grupos terminales donadores de TPAM fluorados. En conclusión, este trabajo contribuye a la investigación de materiales conductores en celdas solares de perovskitas. Además, los datos obtenidos en este estudio son importantes para la generación de hipótesis para futuros estudios que incluyan la complementación con propiedades ópticas como absorción en el visible, formación de cristales y pasivación de defectos.

#### 5. Agradeci mi entos

Raúl Flores, Mara Campos y Esther Hernández agradecen a CONAHCYT por las becas posdoctorales otorgadas del programa de Estancias Posdoctorales por México 2022. Los autores agradecen a LANCAD y CONAHCYT por el tiempo de cómputo otorgado en la supercomputadora Miztli en DGTIG-UNAM.

## 6. Referenci as

- Suri, M.; Betak, J.; Rosina, K.; Chrkavy, D.; Suriova, N.; Cebecauer, T.; Caltik, M.; Erdelyi, B. Global Photovoltaic Power Potential by Country Available online: <http://documents.worldbank.org/curated/en/466331592817725242/Global-Photovoltaic-Power-Potential-by-Country> (accesado el 29 de julio del 2023).
- Kim, J.Y.; Lee, J.W.; Jung, H.S.; Shin, H.; Park, N.G. High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Chem Rev* **2020**, *120*, 7867–7918, doi:10.1021/acs.chemrev.0c00107.
- Sha, W.E.I.; Ren, X.; Chen, L.; Choy, W.C.H. The Efficiency Limit of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells. *Appl Phys Lett* **2015**, *106*, doi:10.1063/1.4922150.
- Meng, D.; Xue, J.; Zhao, Y.; Zhang, E.; Zheng, R.; Yang, Y. Configurable Organic Charge Carriers toward Stable Perovskite Photovoltaics. *Chem Rev* **2022**, *122*, 14954–14986, doi:10.1021/acs.chemrev.2c00166.
- Zhao, X.; Wang, M. Organic Hole-Transporting Materials for Efficient Perovskite Solar Cells. *Mater Today Energy* **2018**, *7*, 208–220, doi:10.1016/j.mtener.2017.09.011.
- Murugan, P.; Hu, T.; Hu, X.; Chen, Y. Advancements in Organic Small Molecule Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Past and Future. *J Mater Chem A Mater* **2022**, *10*, 5044–5081, doi:10.1039/D1TA11039J.
- Pham, H.D.; Wu, Z.; Ono, L.K.; Manzhos, S.; Feron, K.; Motta, N.; Qi, Y.; Sonar, P. Low-Cost Alternative High-Performance Hole-Transport Material for Perovskite Solar Cells and Its Comparative Study with Conventional SPIRO-OMeTAD. *Adv Electron Mater* **2017**, *3*, 1700139, doi:10.1002/aelm.201700139.
- Rakstys, K.; Igci, C.; Nazeeruddin, M.K. Efficiency vs. Stability: Dopant-Free Hole Transporting Materials towards Stabilized Perovskite Solar Cells. *Chem Sci* **2019**, *10*, 6748–6769, doi:10.1039/C9SC01184F.
- Xu, B.; Tian, H.; Lin, L.; Qian, D.; Chen, H.; Zhang, J.; Vlachopoulos, N.; Boschloo, G.; Luo, Y.; Zhang, F.; et al. Integrated Design of Organic Hole Transport Materials for Efficient Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv Energy Mater* **2015**, *5*, 1401185, doi:10.1002/aenm.201401185.
- Wang, J.; Wang, S.; Li, X.; Zhu, L.; Meng, Q.; Xiao, Y.; Li, D. Novel Hole Transporting Materials with a Linear  $\pi$ -Conjugated Structure for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 5829, doi:10.1039/c4cc01637h.
- Quezada-Borja, J.D.; Rodríguez-Valdez, L.M.; Palomares-Báez, J.P.; Chávez-Rojó, M.A.; Landeros-Martínez, L.-L.; Martínez-Ceniceros, M.C.; Rojas-George, G.; García-Montoya, I.A.; Sánchez-Bojorge, N.A. Design of New Hole Transport Materials Based on Triphenylamine Derivatives Using Different  $\pi$ -Linkers for the Application in Perovskite Solar Cells. A Theoretical Study. *Front Chem* **2022**, *10*, doi:10.3389/fchem.2022.907556.
- Zhao, B.X.; Yao, C.; Gu, K.; Liu, T.; Xia, Y.; Loo, Y.L. A Hole-Transport Material That Also Passivates Perovskite Surface Defects for Solar Cells with Improved Efficiency and Stability. *Energy Environ Sci* **2020**, *13*, 4334–4343, doi:10.1039/d0ee01655a.
- Pham, H.D.; Jain, S.M.; Li, M.; Wang, Z.; Manzhos, S.; Feron, K.; Pitchaimuthu, S.; Liu, Z.; Motta, N.; Durrant, J.R.; et al. All-Rounder Low-Cost Dopant-Free D-A-D Hole-Transporting Materials for Efficient Indoor and Outdoor Performance of Perovskite Solar Cells. *Adv Electron Mater* **2020**, *6*, 1900884, doi:10.1002/aelm.201900884.
- Grimme, S.; Bannwarth, C.; Shushkov, P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All Spd-Block Elements ( $Z = 1-86$ ). *J Chem Theory Comput* **2017**, *13*, 1989–2009, doi:10.1021/acs.jctc.7b00118.
- Grimme, S.; Hansen, A.; Ehlert, S.; Mewes, J.-M. R2SCAN-3c: A “Swiss Army Knife” Composite Electronic-Structure Method. *J Chem Phys* **2021**, *154*, doi:10.1063/5.0040021.
- Caldeweyher, E.; Bannwarth, C.; Grimme, S. Extension of the D3 Dispersion Coefficient Model. *J Chem Phys* **2017**, *147*, doi:10.1063/1.4993215.
- Kruse, H.; Grimme, S. A Geometrical Correction for the Inter- and Intra-Molecular Basis Set Superposition Error in Hartree-Fock and Density Functional Theory Calculations for Large Systems. *J Chem Phys* **2012**, *136*, 154101, doi:10.1063/1.3700154.
- Zhao, Y.; Truhlar, D.G. The M06 Suite of Density Functionals for Main Group Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, Noncovalent Interactions, Excited States, and Transition Elements. *Theor Chem Acc* **2008**, doi:10.1007/s00214-007-0310-x.
- Neese, F. The ORCA Program System. *WIREs Computational Molecular Science* **2012**, *2*, 73–78, doi:10.1002/wcms.81.
- Lehtola, S.; Steigemann, C.; Oliveira, M.J.T.; Marques, M.A.L. Recent Developments in Libxc — A Comprehensive Library of Functionals for Density Functional Theory. *SoftwareX* **2018**, *7*, 1–5, doi:10.1016/j.softx.2017.11.002.
- E.-F.~Valeev Libint: A Library for the Evaluation of Molecular Integrals of Many-Body Operators over Gaussian Functions 2022.
- Bannwarth, C.; Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Pracht, P.; Seibert, J.; Spicher, S.; Grimme, S. Extended  $\langle \text{scp} \rangle$ -tight-binding  $\langle \text{Scp} \rangle$  Quantum Chemistry Methods. *WIREs Computational Molecular Science* **2021**, *11*, doi:10.1002/wcms.1493.
- 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, doi:10.1021/ja00237a007.
24. Baumeier, B.; Kirkpatrick, J.; Andrienko, D. Density-Functional Based Determination of Intermolecular Charge Transfer Properties for Large-Scale Morphologies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 11103–11113, doi:10.1039/c002337j.
25. O'boyle, N.M.; Tenderholt, A.L.; Langner, K.M. CcLib: A Library for Package-Independent Computational Chemistry Algorithms. *J Comput Chem* **2008**, *29*, 839–845, doi:10.1002/jcc.20823.
26. Kaim, W.; Bock, H. Radikationen, XXIII: R<sub>2</sub>P- Und R<sub>2</sub>N-substituierte Benzole: Die Ladungsverteilung in Ihren Kationen, Anionen Und Trianionen. *Chem Ber* **1978**, *111*, 3843–3856, doi:10.1002/cber.19781111210.
27. Delgado, M.C.R.; Pigg, K.R.; da Silva Filho, D.A.; Gruhn, N.E.; Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Osuna, R.M.; Casado, J.; Hernández, V.; Navarrete, J.T.L.; et al. Impact of Perfluorination on the Charge-Transport Parameters of Oligoacene Crystals. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 1502–1512, doi:10.1021/ja807528w.
28. Schmidt, W. Photoelectron Spectra of Polynuclear Aromatics. V. Correlations with Ultraviolet Absorption Spectra in the Catacondensed Series. *J Chem Phys* **1977**, *66*, 828–845, doi:10.1063/1.433961.
29. Masubuchi, T.; Sugawara, Y.; Nakajima, A. Adiabatic Electron Affinity of Pentacene and Perfluoropentacene Molecules Studied by Anion Photoelectron Spectroscopy: Molecular Insights into Electronic Properties. *J Chem Phys* **2016**, *145*, doi:10.1063/1.4973012.
30. Crocker, L.; Wang, T.; Kebarle, P. Electron Affinities of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Obtained from Electron-Transfer Equilibria. *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 7818–7822, doi:10.1021/ja00070a030.