

Síntesis y propiedades fotofísicas de nuevos materiales electrón-aceptores no fullerénicos para celdas solares orgánicas

Manuel Castillo, Gleb Turlakov, Celín Lozano, Geraldina Rodríguez, Ivana Moggio, Eduardo Arias

Departamento de Materiales Avanzados, Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo Coah., México.

manuel.lopez.d24@ciqa.edu.mx; gottlib1984@gmail.com; celin.lozano.ps@ciqa.edu.mx; geraldina.rodriguez@ciqa.edu.mx; ivana.moggio@ciqa.edu.mx ; eduardo.arias@ciqa.edu.mx

Autor de correspondencia: eduardo.arias@ciqa.edu.mx & ivana.moggio@ciqa.edu.mx

Resumen

Este trabajo reporta la síntesis y las propiedades fotofísicas en cloroformo de dos dímeros de perilenbisimida (PBI) del tipo PBI- π -PBI en los cuales las dos unidades PBI se conectan mediante un puente π conjugado: benzotiadiazoletileno (PBI₂-BT) o diacetileno (PBI₂-AC) en la posición bahía. La estructura química de las macromoléculas y sus precursores se corroboró por espectroscopia ¹H y ¹³C RMN. De acuerdo a la simulación teórica DFT, la conjugación involucra toda la molécula, ya que la distribución de los orbitales HOMO y LUMO está en toda la estructura, lo cual se debe a que ambos compuestos presentan las dos unidades PBI casi coplanares ($\theta \sim 20^\circ$) con respecto al plano del puente conjugado. En particular, para el PBI₂-BT, θ es 26° , mientras que para el PBI₂AC, se encuentran dos geometrías mínimas: una con el puente diacetileno plegado, el cual conlleva a que las dos PBI sean co-faciales y otra donde el diacetileno es lineal y las dos PBI se encuentran en planos a $\pm 24^\circ$ con respecto a éste; esta última es la que mejor se aproxima al espectro de absorción experimental. Ambos compuestos presentan el máximo de absorción en cloroformo alrededor de 550 nm, cerca del máximo de irradiancia solar, tienen baja brecha energética (~ 2.0 eV), así como bajo rendimiento cuántico de fluorescencia ($\sim 20\%$); propiedades promisorias para su aplicación como materiales electrón-aceptores no fullerénicos (NFA) en celdas solares orgánicas.

Palabras clave— Celdas solares orgánicas, estudios teóricos, NFA, propiedades fotofísicas.

Synthesis and photophysical properties of new non-fullerene electron-withdrawing materials for organic solar cells

Abstract

This study reports the synthesis and photophysical properties in chloroform of two perylenebisimide (PBI) dimers of PBI- π -PBI type, i.e. where the two PBI units are connected through a π conjugated: benzothiadiazoleethynylene (PBI₂-BT) or diacetylene (PBI₂-AC) bridge in the bay position. The chemical structure of the two macromolecules and their precursors was corroborated by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy. According to the theoretical simulation, the conjugation involves the whole molecule, where the distribution of the HOMO and LUMO orbitals covers the entire structure because both compounds present the two PBI units almost coplanar ($\theta \sim 20^\circ$) relative to the plane of the conjugated bridge. In particular, for PBI₂-BT, θ is 26° , while for PBI₂AC two minima geometries are found: one with a folded diacetylene bridge, which generate that both PBIs are co-facial, and another one where the diacetylene is lineal and the two PBIs are in planes with $\pm 24^\circ$; this latter matches better the experimental absorption spectrum. Both compounds, present the absorption maximum at ~ 550 nm; close to the maximum of the solar irradiance, low energy gap (~ 2.0 eV) and low fluorescence quantum yield ($\sim 20\%$), properties that are promising for their application as non fullerene electron acceptor materials (NFA) for organic solar cells.

Keywords—Organic solar cells, theoretical studies photo, NFA, photophysical properties.

I. INTRODUCCIÓN

La demanda de energía a nivel mundial tiene un crecimiento exponencial año con año. Los combustibles fósiles continúan siendo la principal fuente de energía, satisfaciendo aproximadamente el 61% de la producción eléctrica en el mundo. En esta categoría se incluyen el gas natural, el carbón y en menor cantidad la biomasa. Las tecnologías de energía renovable como la solar y eólica, contribuyen con cerca del 12%, mientras que el 27% restante se genera por medio de plantas hidroeléctricas, centrales nucleares y medios geotérmicos. Del 12% mencionado, solo un 4.5% (1284 TWh) se produce por medios fotoeléctricos, de tal manera que este tipo de tecnología todavía no es suficiente para reducir el

impacto de la huella de carbono (CO₂), por lo que es necesario innovar y mejorar la metodología actual para hacer un escalamiento con procesos viables y redituables. Cabe mencionar que México es uno de los principales promotores de este tipo de tecnologías, no sólo a nivel regional, sino en toda Latinoamérica [1].

En la actualidad, el mercado fotovoltaico está dominado por las celdas solares inorgánicas a base de semiconductores como silicio dopado, germanio y sus aleaciones. Sin embargo, los semiconductores orgánicos pueden ser depositados en sustratos de cualquier tipo: rígido o flexible, y en películas muy delgadas (~ 100 nm) con técnicas más sencillas que no requieren vacío, generando dispositivos más ligeros y que se pueden adaptar a cualquier superficie, lo cual abre su posible

aplicación en áreas muy específicas como puede ser la electrónica flexible, la agrivoltaica, sector automotriz, arquitectura sostenible, textiles inteligentes, etc. [2]. La desventaja de estas celdas ha sido por más de 30 años, su baja eficiencia, mucho menor a la de su contraparte inorgánica. Sin embargo, recientemente se ha logrado igualarla con un récord de eficiencia superior al 20% a nivel laboratorio [3]. Este avance está impulsando a investigar su escalamiento.

Los materiales utilizados para la fabricación de las celdas solares orgánicas dependen de la arquitectura del dispositivo, siendo la heterounión en masa (BHJ por sus siglas en inglés, Bulk Hetero-Junction) una de las opciones más frecuentes. Las partes que constituyen a una celda solar orgánica tipo BHJ incluyen al ánodo, que debe ser delgado y transparente, por lo que una opción recurrente es el óxido de indio-estaño (ITO), por donde serán colectados los huecos o vacancias electrónicas generados. Un cátodo, típicamente de aluminio, calcio o aleaciones con puntos de fusión bajo como el metal de Fields o el metal de Woods, por donde serán colectados los electrones, capas buffer como transportadores de huecos o electrones, y la capa activa, donde se generan los excitones, es decir los pares electrón-hueco necesarios para la fotogeneración eléctrica. Esta última está conformada en las BHJ por una mezcla física de un material electrón-donador (ED) y uno electrón-aceptor (EA) [4].

Típicamente los materiales EA utilizados son derivados del fullereno, como el PC61BM o el PC71BM, debido a su capacidad para aceptar hasta 6 electrones. No obstante, su alto costo, su baja absorción en la región visible del espectro electromagnético y su tendencia a formar agregados dentro de la capa activa, limita su uso en celdas de larga escala. Esto ha despertado el interés en nuevos materiales electrón-aceptor no fullerénicos, conocidos como NFAs por sus siglas en inglés (Non-Fullerene Acceptors). Los NFAs tienen ventajas sobre los fullerenos como la versatilidad de síntesis, ajuste de las propiedades optoelectrónicas mediante el diseño molecular, compatibilidad con los materiales ED, gran solubilidad en distintos disolventes y procesabilidad [5]. Dentro de los materiales de mayor interés para el desarrollo de nuevos NFAs se encuentran las perilenbisimidas (PBI) debido a su alta movilidad electrónica, su bajo costo de producción, la versatilidad de funcionalización y un amplio rango de absorción óptica. Debido a que cada perilenbisimida puede aceptar máximo 2 electrones, se están investigando estructuras con múltiples perilenos en los cuales el tipo de puente y posición de funcionalización influye en las propiedades optoelectrónicas y de procesabilidad; en particular la incorporación de puentes π conjugado y electrón-aceptores, cómo es el caso de las moléculas reportadas en este trabajo que pueden incrementar su potencial como NFAs [6] [7].

II. MÉTODOS Y DATOS

A. Síntesis orgánica

En la Fig. 1 se muestra la ruta general de síntesis para los NFAs de este trabajo.

B. Caracterización

Los espectros de $^1\text{HMRN}$ fueron obtenidos a temperatura ambiente utilizando un equipo Bruker Avance 3HD de 400 MHz utilizando CDCl_3 como disolvente y referencia interna. Los desplazamientos químicos (δ) están dados en partes por millón (ppm) en referencia al tetrametil silano como estándar interno.

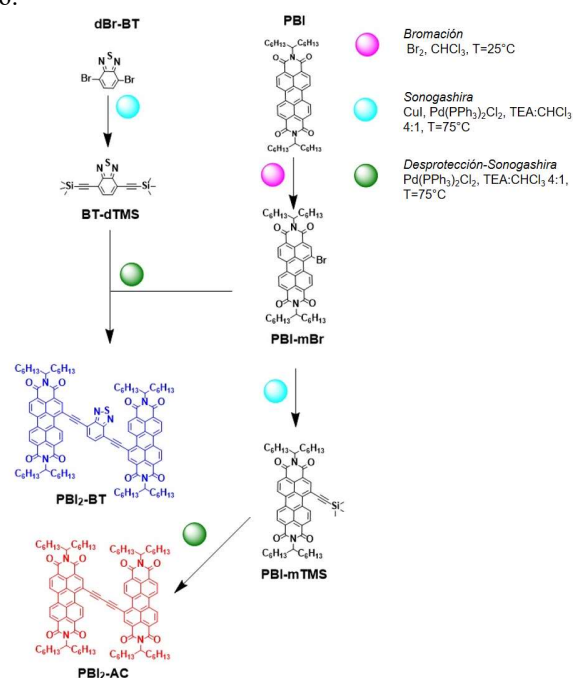


Fig. 1. Ruta general de síntesis de los NFAs estudiados en este trabajo.

Los espectros UV-Vis y de fluorescencia se determinaron en cloroformo grado espectroscópico con un espectrofotómetro Agilent Cary 6 y un espectrofluorímetro Horiba PTI Quantamaster QM-8450-22-c, respectivamente. El coeficiente de absorción molar (ϵ) fue calculado utilizando la ley de Lambert-Beer a partir de la gráfica de absorbancia contra concentración, analizando 4-5 disoluciones de concentración conocida (10^{-5} - 10^{-6} M). La brecha energética E_g se obtuvo de la intersección con el eje X de la longitud de onda (en eV) y la tangente trazada al punto de absorbancia 0.1 en el espectro de absorción, normalizado al pico máximo λ_{abs} . El rendimiento cuántico de fluorescencia (ϕ) fue determinado con una esfera integradora acoplada al espectrofluorímetro en soluciones de absorbancia menor a 0.1, a la longitud de onda de excitación que fue igual a $\lambda_{\text{abs}} - 10$ nm y para los tiempos de vida de fluorescencia (τ) se usó la técnica de conteo de fotones

individuales correlacionados en el tiempo (TCSPC) con el mismo espectrofluorímetro y un nanoLED de 510 nm como fuente de excitación. La medida de la función de respuesta del instrumento (IRF) fue obtenida utilizando una suspensión ultrapura de LUDOX (Aldrich) al 0.01%.

C. Estudio teórico

El estudio teórico de los sistemas moleculares se llevó a cabo utilizando la teoría de densidad de funcional (DFT) y la teoría de densidad de funcional dependiente del tiempo (TD-DFT). Diversos conjuntos de bases y funcionales fueron explorados para la optimización estructural y energética de las moléculas, así como para obtener el primer estado excitado. Los softwares utilizados para este estudio fueron ORCA 6.0 [8], Gaussian View [9], VMD [10] y Multiwavefunction [11]. Utilizando la base def2-SVP [12] para la optimización de todas las moléculas, con excepción en heteroátomos (N, S, O, Br), asignándoles una base más robusta (def2-TZVP) [13] para optimizar el tiempo de cómputo y la calidad de los resultados. Los funcionales utilizados para la optimización geométrica fueron B97-3c [14], y posteriormente CAM-B3LYP [15], mientras que para el cálculo de las energías de excitación vertical se aplicó el funcional doble-híbrido DSD-BLYP [16] y para la obtención del espectro de absorbanza (TD-DFT) el módulo de solvatación continua (CPCM) [17] con cloroformo como solvente.

III. RESULTADOS

A. Síntesis de los NFAs

Como se puede observar en la Fig. 1, la ruta de síntesis de PBI₂-BT involucra 2 bloques moleculares, la perilenbisimida (PBI) y el benzotiadiazol (BT). Para el PBI se realizó una bromación en la posición bahía, obteniendo el PBI-mBr (60% rendimiento) del cual mediante una reacción de acoplamiento entrecruzado de Sonogashira con el trimetilsilil acetileno, se obtuvo el PBI-mTMS con un rendimiento del 62%. Por otro lado, al 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-thiadiazole (BT) se acopló trimetilsilil acetileno en las posiciones 4 y 7, obteniendo el BT-dTMS con un rendimiento del 72%. La desprotección del trimetilsilil se hizo *in situ* con fluoruro de tetrabutilamonio durante su acoplamiento cruzado con el PBI-mBr, para obtener el PBI₂-BT con un rendimiento del 80%. El homoacoplamiento de Sonogashira de PBI-mTMS, se promovió por la presencia de oxígeno en el sistema [18] para dar el otro NFA, PBI₂-AC.

La estructura molecular de los diferentes precursores y productos finales se corroboró por espectroscopia ¹H y ¹³C RMN; para fines de discusión en este trabajo se muestran los espectros ¹H de los NFAs dividiéndolos en la región alifática y aromática.

En la Fig. 2 se muestra la zona aromática del espectro de ¹H RMN. El PBI₂-BT, el cual presenta una señal en $\delta = 10.84$ ppm (2H, resaltado en cian), relacionado con los protones de la posición bahía, y cercanos al grupo central -BT. Un multiplete en el rango de $\delta = 9.05$ -8.07 ppm (14H, resaltado en rojo, azul y negro) correspondiente al resto de protones aromáticos. Para el PBI₂-AC se aprecia una señal en $\delta = 10.1$ ppm (2H), asignada a la posición bahía cercana al triple enlace central. El resto de los protones aromáticos se encuentran en el rango de $\delta = 8.97$ -

8.55 ppm (12H).

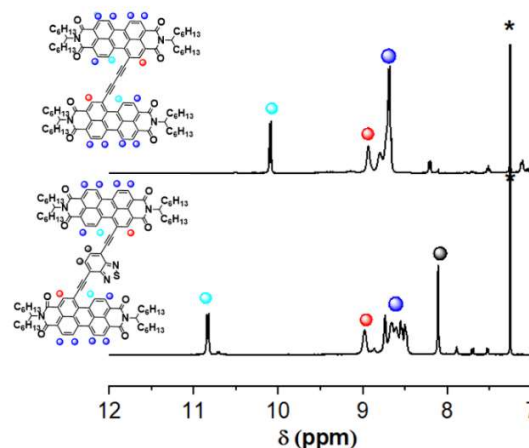


Fig. 2. ¹H RMN (Zona aromática) del PBI₂-BT y PBI₂-AC en CDCl₃.

En la Fig. 3 se muestra la región alifática de los espectros resaltando la similitud entre ellos, debido al bloque PBI que conforma a ambas moléculas. La única diferencia notable entre ambos NFAs y sus precursores (espectros no reportados) es la integración de las señales a $\delta = 5.17$ ppm (4H), 2.24 ppm (8H), 1.87 ppm (8H), 1.32-1.20 ppm (64H) y 0.87-0.83 ppm (24H), lo cual corrobora la presencia de 2 bloques PBI dentro de la estructura.

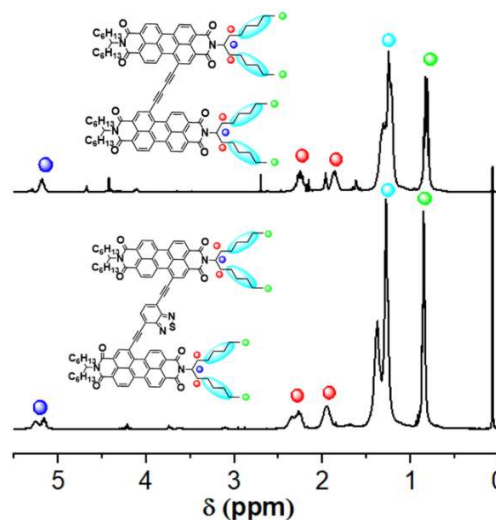


Fig. 3. ¹H RMN (Zona alifática) del PBI₂-BT y PBI₂-AC en CDCl₃.

B. Estudios teóricos

En la Fig. 4 se muestran las geometrías optimizadas en el estado electrónico basal para los NFAs.

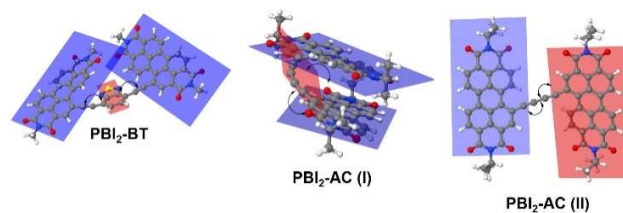


Fig. 4. Geometría optimizada para PBI₂-BT y PBI₂-AC en las conformaciones obtenidas I y II utilizando la base def2-SVP y los funcionales B97-3c/CAM-B3LYP/DSD-BLYP.

Para el PBI₂-BT, la geometría mínima presenta las dos unidades perilénicas con un ángulo de aproximadamente 26° con respecto al plano del puente BT. Para el PBI₂-AC, se obtuvieron dos conformeros de menor energía, el mínimo absoluto corresponde a una geometría (I) en la cual el puente diacetilénico plegado provoca que las dos unidades de perileno se encuentren con un ángulo de ~15° cada uno con respecto al plano del grupo central y co-faciales, lo cual puede estabilizar la geometría mediante interacciones π - π intramoleculares. El espectro UV-Vis simulado correspondiente a esta geometría (Fig. 5) presenta el pico máximo a 425 nm. El otro conformero (II) corresponde a una geometría en la cual el puente central es lineal y las dos unidades de perileno se encuentran una a 24° en modo horario (+24°) y la otra a 24° antihorario (-24°) con respecto al plano del etinileno. Para esta geometría, el máximo del espectro UV-Vis simulado se encuentra a 524 nm.

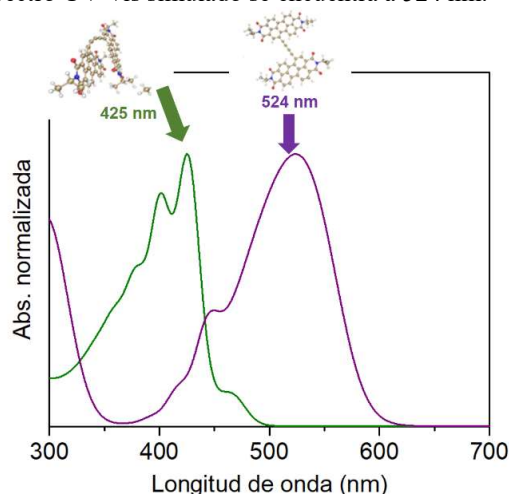


Fig. 5. Espectros de absorción UV-Visible simulados de PBI₂-AC en las dos geometrías optimizadas utilizando la base def2-SVP y los funcionales CAM-B97-3c/B3LYP/DSD-BLYP, y el módulo de solvatación continua CPCM (Cloroformo).

En cuanto a la distribución electrónica de los orbitales frontera, Fig. 6, se puede observar para ambos NFAs, que éstos están distribuidos prácticamente en toda la molécula, desde un perileno al otro incluyendo el grupo central, lo cual indica un incremento de conjugación con respecto al PBI.

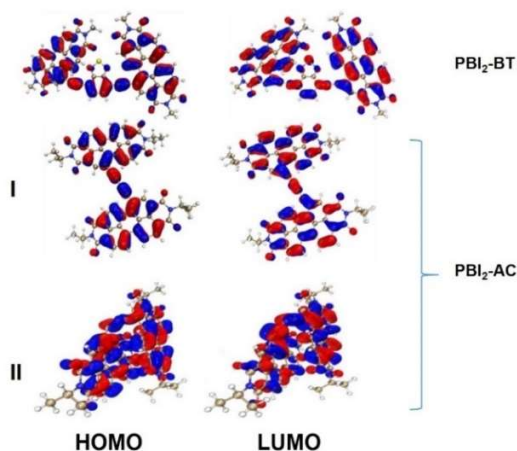


Fig. 6. Orbitales de frontera HOMO y LUMO para PBI₂-BT y PBI₂-AC en las conformaciones I y II utilizando la base def2-SVP y los funcionales B97-3c/CAM-B3LYP/DSD-BLYP.

C. Propiedades fotofísicas en CHCl₃

En la Fig. 7 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los NFAs y de la perilenbisimida PBI como molécula de referencia en cloroformo espectroscópico; los parámetros fotofísicos están reportados en la Tabla 1.

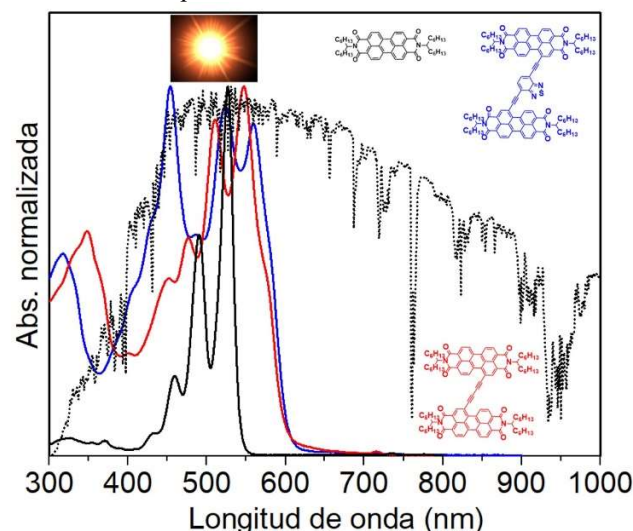


Fig. 7. Espectro de absorción de los NFAs en cloroformo; se incluye el espectro de la perilenbisimida PBI como molécula de referencia y el espectro de irradiancia solar (línea punteada).

Los espectros de absorción de los NFAs son de tipo excitónico, presentando un pico principal acompañado de varias réplicas vibrónicas a menores longitudes de onda, así como la molécula de referencia PBI. Sin embargo, los picos son más anchos lo cual puede indicar un mayor número de isómeros por rotación (rotámeros). Se puede también observar un desplazamiento del máximo de 527 nm en PBI a 547 nm para PBI₂-AC y 559 nm para PBI₂-BT, lo cual indica que aumenta la conjugación, en acuerdo con lo que se observó en la distribución electrónica del HOMO simulado. Cabe mencionar que el máximo obtenido en los cálculos teóricos para PBI₂-BT es más cercano al valor simulado para la geometría mínima tipo II, extendida. El coeficiente de absorción molar es mucho menor al doble del valor del PBI, sugiriendo que los dos perilenos están interactuando electrónicamente; nuevamente es un resultado consistente con los cálculos teóricos que indican que la densidad electrónica se extiende de un perileno a otro a través del puente conjugado. Cabe señalar que para PBI₂-BT el pico más intenso es el de 454 nm, lo cual se origina por el solapamiento de las réplicas vibrónicas de las transiciones electrónicas del PBI y la absorción del BT.

En cuanto a las propiedades de fluorescencia, el compuesto de referencia PBI muestra un espectro de emisión de tipo excitónico, especular al de absorción, mientras que para ambos NFAs (Fig. 8) se observan dos bandas anchas, de forma similar al espectro de absorción. La fluorescencia del PBI₂-BT conserva, sin embargo, la forma típica de un espectro excitónico en el cual el ensanchamiento de las bandas puede sugerir un mayor número de rotámeros también en el estado excitado. Para el PBI₂-AC, por el contrario, la forma del espectro de emisión no es excitónica y el pico más intenso es el de mayor longitud de onda (640 nm). Debido a que en dímeros de perileno con unidades PBIs co-faciales se ha reportado la formación de

excimeros por interacciones intramoleculares [19], [20], es posible atribuir la banda a 640 nm a excimeros, que pueden originarse en PBI₂-AC por la presencia del conformero plegado (*ver estudios teóricos*) en el cual se pueden dar interacciones π - π entre las dos unidades perilenicas. En ambos NFAs, el desplazamiento hacia el rojo de los máximos de emisión λ_{emis} es consistente con la distribución electrónica simulada para el LUMO, la cual cubre toda la macromolécula de un perileno al otro.

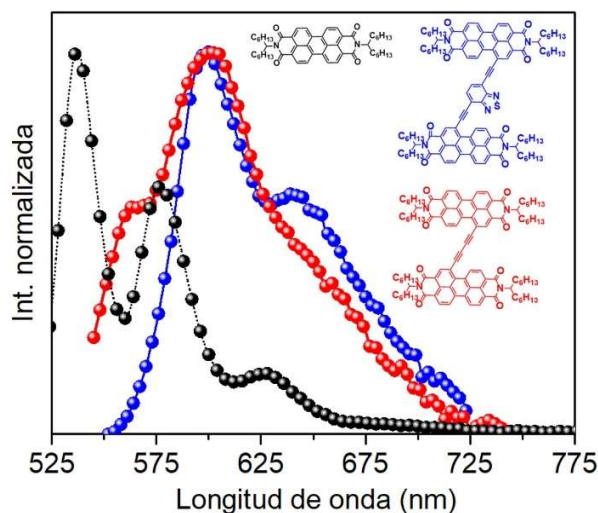


Fig. 8. Espectro de fluorescencia (abajo) de los NFAs en cloroformo; se incluyen los espectros de perileno bisimida PBI como molécula de referencia.

En cuanto al rendimiento cuántico ϕ , ambos NFAs presentan un valor de $\sim 20\%$, mucho menor al de la molécula de referencia (95%). El desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$ es relativamente bajo, por lo que es de esperar que las pérdidas energéticas por conversión interna no sean las responsables de la disminución en ϕ . En el PBI₂-BT, el BT es un cromóforo, no un fluoróforo, por lo que se descarta la posibilidad de transferencia de energía del BT hacia el perileno. De igual manera, no es posible del perileno al BT debido a que la emisión de este bloque es de menor energía que el rango de absorción del BT. La extinción de la fluorescencia se debe entonces probablemente a pérdidas de energía por la rotación entre las 2 unidades de perileno, en el estado excitado. El cruce intersistema entre estado de singulete y triplete también podría ocurrir, a través de ruptura de la simetría, como se ha reportado en otros dímeros de PBI [21]. Sin embargo, son necesarios estudios espectroscópicos complementarios, incluyendo espectroscopía transiente o estudios con temperatura, para poder corroborar el cruce de sistema a triplete, así como la formación de excimeros para PBI₂-AC.

Como consecuencia de los bajos rendimientos cuánticos de fluorescencia, los tiempos de vida de fluorescencia (τ) disminuyen con respecto al PBI y son ~ 2 ns, para ambos NFAs.

Un resultado importante de la caracterización espectroscópica para la posible aplicación en celdas solares es la baja brecha energética (E_g), ~ 2 eV, y $\lambda_{\text{abs}} \sim 550$ nm, cerca del máximo de irradiancia solar en la superficie terrestre (Fig. 7, línea punteada), propiedades que abren su posible aplicación en celdas solares.

TABLA I
PROPIEDADES FOTOFÍSICAS DE LOS NFAS

Compuesto	λ_{abs} [nm]	ϵ [10 ⁴ M ⁻¹ cm ⁻¹]	E_g [eV]	λ_{emis} [nm]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Φ [%]	τ [ns]
PBI	527	10.6	2.3	537	353	95.0	3.9
PBI ₂ -BT	559	5.2	2.0	599	1190	21.9	1.9
PBI ₂ -AC	547	9.7	2.0	602	1670	20.2	2.1

IV. CONCLUSIONES

En este trabajo se reporta la síntesis de dos macromoléculas en las cuales dos unidades de perileno bisimida (PBI) están unidas por un grupo benzotiadiazoletileno (BT) dando el compuesto PBI₂-BT o bien por un puente diacetilénico en el compuesto denominado PBI₂-AC. El objetivo es incrementar su conjugación electrónica y poder aprovechar el potencial de aceptar dos electrones por cada unidad perilenica, generando nuevos materiales electrón aceptores del tipo no fullerenico NFA, para aplicaciones en celdas solares orgánicas.

El estudio de las propiedades fotofísicas revela que la absorción de los NFAs está dentro del rango de mayor emisión solar, con brechas energéticas bajas. Además, se observó un desplazamiento de los picos de absorción y de emisión hacia el rojo con respecto al PBI, lo cual sugiere que la conjugación se extiende de un perileno al otro, y coincide con la simulación teórica de los orbitales moleculares, que revela que la distribución electrónica involucra toda la molécula. De forma general, las propiedades fotofísicas en solución son promisorias para la aplicación de los materiales en celdas solares, trabajo que se encuentra actualmente en proceso.

V. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Agencia Científica de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos (AFOSR) por el financiamiento del proyecto FA9550-23-1-0271 y el apoyo técnico de las M.C. María Teresa Rodríguez Hernández y María de Lourdes Guillén.

VI. REFERENCIAS

- [1] M. Wiatros-Motyka, *Global Electricity Review*, 4th ed., London: Ember, 2023, pp. 1-163.
- [2] J.C. Carrillo-Sendejas, and J-L. Maldonado, "Progress in organic solar cells: Materials, challenges, and novel strategies for niche applications," *APL Energy*, vol.3, 021501, May 2025.
- [3] L. Zhu, M. Zhang, G. Zou, Z. Wang, W. Zhong, X., Gao, L. Kan, B. Hao, F. Han, R. Zeng, X. Xue, S. Xu, H. Jing, B. Xiao, H. Zhu, Y. Zhang, and F. Liu, "Achieving 20.8% organic solar cells via additive-assisted layer-by-layer fabrication with bulk p-i-n structure and improved optical management," *Joule*, vol.8, pp.3153-3168, Nov. 2024.
- [4] M.C. Scharber, and N.S. Sariciftci, "Efficiency of bulk-heterojunction organic solar cells," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, pp. 1929-1940, Dec. 2013.
- [5] D. Zhou, J. Wang, Z. Xu, H. Xu, J. Quan, J. Deng, Y. Li, Y. Tong, B. Hu, and L. Chen, "Recent advances of nonfullerene acceptors in organic solar cells," *Nano Energy*, vol. 103, 10780, Dec. 2022.
- [6] C. Yu, Y. Xu, S. Liang, X. Jiang, G. Feng, C. Li, and W. Li, "Ethynyl-linked perylene bisimide based electron acceptors for non-fullerene organic solar cells," *Chin. Chem. Lett.*, vol. 29, pp. 325-327, Feb. 2018.
- [7] W. Liu, J. Fang, J. Tong, J. Qin, L. An, P. Guo, C. Yang, Z. Liang, J. Li, and Y. Xia, "Highly photostable N-annulated perylene-diimide-based dimeric acceptors: Synthesis and role of linking core," *Dyes and Pigments*, vol. 224, 112038, May 2024.
- [8] F. Neese, "Software update: The ORCA program system—version 6.0," *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, vol. 15, e70019, Apr. 2025.
- [9] R. Dennington, T.A. Keith, and J.M. Millam, *J.M. GaussView 6.0*. 16, Semichem Inc., Shawnee Mission.

- [10] W. Humphrey, A. Dalke, A., and K. Schulten, "VMD: Visual molecular dynamics," *J. Mol. Graph.*, vol. 14, pp. 33-38, Feb. 1996.
- [11] T. Lu, "A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn," *J. Chem. Phys.*, Vol. 161, 082503, Aug. 2024.
- [12] F. Weigend, "Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 8, pp. 1057-1065, Jan. 2006.
- [13] F. Weigend, and R. Ahlrichs, "Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol 7, pp. 3297-3305, Aug. 2005.
- [14] J.G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, and S. Grimme, "B97-3c: A revised low-cost variant of the B97-D density functional method," *J. Chem. Phys.*, vol. 148, 064104, Feb. 2018.
- [15] T. Yanai, D.P. Tew, and N.C. Handy, "A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 393, pp. 51-57, July 2004.
- [16] S. Kozuch, D. Gruzman, and J.M. Martin, "DSD-BLYP: A general purpose double hybrid density functional including spin component scaling and dispersion correction," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 20801-20808, Oct. 2010.
- [17] M. Garcia-Ratés, and F. Neese, "Effect of the Solute Cavity on the Solvation Energy and its Derivatives within the Framework of the Gaussian Charge Scheme," *J. Comput. Chem.*, vol. 41, pp. 922-939, Dec. 2019.
- [18] A. Elangovan, Y-H. Wang, and T-I. Ho, T-I. Sonogashira Coupling Reaction with Diminished Homocoupling. *Org. Lett.*, vol. 5, pp. 1841-1844, May 2003.
- [19] S. Samareesh, and C. Debangshu, "Suppressing Excimers in H-Aggregates of Perylene Bisimide Folda-Dimer: Role of Dimer Conformation and Competing Assembly Pathways," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, pp. 3427–3432, July 2017.
- [20] C. Shang, G. Wang, y-C. Wei, Q. Jiang, K. Liu, M., Zhang, Y-Y. Chen, X. Chang, F. Liu, S. Yin, P-T. Chou, and Y. Fang, "Excimer Formation of Perylene Bisimide Dyes within Stacking-Restrained Folda-Dimers: Insight into Anomalous Temperature Responsive Dual Fluorescence," *CCS Chem.*, vol. 4, pp. 1949–1960, Jun 2022.
- [21] J.M. Alzola, N.A. Teyrulnikov, P.J. Brown, T.J. Marks, M.R. Wasielewski, and R.M. Young, "Symmetry-Breaking Charge Separation in Phenylene-Bridged Perylenediimide Dimers," *J. Phys. Chem. A*, vol. 125, pp. 7633–7643, Aug. 2021.