



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MODELADO MOLECULAR DE LA HETEROJUNTA DONADOR/ACEPTOR DE
ELECTRONES PARA EL DISEÑO DE FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. ANDRÉS FELIPE MARMOLEJO VALENCIA

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA
FACULTAD DE QUÍMICA

Ciudad de México, 11 de febrero de 2023



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MODELADO MOLECULAR DE LA HETEROJUNTA
DONADOR/ACEPTOR DE ELECTRONES PARA EL DISEÑO
DE FOTOVOLTAICOS ORGÁNICOS

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS

P R E S E N T A

M. en C. ANDRÉS FELIPE MARMOLEJO VALENCIA

DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA
FACULTAD DE QUÍMICA



Ciudad de México, 11 de febrero
de 2023

A mis padres, hermanos y abuelos

Agradecimientos

A México y a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por garantizar las condiciones para mi desarrollo profesional y personal. Gracias por ser un ejemplo para toda América Latina.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM por grande y valiosa labor que cumplen.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico recibido durante la realización de este trabajo mediante la beca con número de cvu 555738 y número de becario 335795.

Al Fondo de sustentabilidad energética y al proyecto CONACyT-SENER número 245754 por financiar parte de esta investigación.

A la Dirección General de Cómputo y Tecnologías de la información y Comunicación (DGTIC-UNAM) por los servicios y recursos de supercómputo asignados en los proyectos SC16-1-IG-37 y LANCAD-UNAM-DGTIC-022.

Al Dr. Carlos Amador Bedolla por compartir sus enseñanzas, conocimientos y orientación. Gracias por escuchar y apoyar en los momentos buenos y difíciles.

A los miembros de mi comité tutor Dra. Hailin Zhao Hu y al Dr. Rubén Santamaría Ortiz por los aportes y comentarios siempre brindados en el transcurso de esta investigación.

A los jurados y revisores en este trabajo Dr. Vladimir A. Bassiouk Evdokimenko, Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, Dra. Hailin Zhao Hu, Dr. José Alejandro Ramírez y Dr. Ernesto Rivera García. Para mi, fue un gran privilegio poder exponerles este trabajo.

Muchas gracias por todas las observaciones y comentarios que realizaron. Cada uno ha contribuido en la forma final de este documento.

A la Dra. Laura Domínguez Dueñas por permitir la discusión de ideas del proyecto y por las colaboraciones generadas del mismo.

Al Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar por invitarnos a colaborar en una de sus líneas de investigación y encontrarle aplicabilidad a una parte de la metodología aquí descrita.

A mis colegas, amigos y compañeros de trabajo Martha Flores, Nancy Barrueta, Gerardo Álvarez, Zahel Mata, Xiaomin Huang, Mariano Sánchez, Karl García, Dr. Rafael Moreno Esparza (q.e.p.d), Humberto Laguna, Felipe Huan, Demetrio Cumplido, Rodrigo Córtes, Alfonso Esqueda, Humberto Tadeo y a todos y cada uno de los que no he alcanzado a nombrar. Gracias por haber sido parte de un espacio de trabajo agradable, amistad y experiencias. A mis paisanos, Sebastián Arenas, Andrea (Dreita) Cadena, Víctor Aristizabal, Jérica Aguirre, Lina Aristizabal. Por siempre hacerme recordar a Colombia.

A mis padres Luz Fanny Valencia Pérez y Víctor Hugo Marmolejo Benítez, mis hermanos Alejandro José Marmolejo Valencia y Víctor Hugo Marmolejo Valencia, Abuelos Elvira Benítez Manzano (q.d.e.p), Efraín Marmolejo Oliveros (q.d.e.p), Fanny Perez Castillo y Guillermo Valencia Arias por ser la motivación del trabajo llamado simulación de la vida. A todos mis demás familiares, los cuales son una muestra de unión y ejemplo a seguir.

A Edith Alicia Leal Sánchez por el apoyo, consejos y compañía en este proceso de aprendizaje. Gracias por ser una parte importante de mi vida. Lamento mucho la partida de algunos de tus familiares. Sin embargo, ten presente que ellos y muchas más personas siempre estarán orgullosos de ti.

Este trabajo fue realizado en el Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la UNAM.

La producción científica derivada directamente de los análisis y resultados de este trabajo fueron:

- **Marmolejo-Valencia, A. F.**, Mata-Pinzón, Z., Dominguez, L., & Amador-Bedolla, C. (2019). *Atomistic simulations of bulk heterojunctions to evaluate the structural and packing properties of new predicted donors in OPVs*. Phys. Chem. Chem. Phys., 21, 20315-20326.
- **Marmolejo-Valencia, A. F.**, Mata-Pinzón, Z., & Amador-Bedolla, C. (2021). *Charge-transfer electronic states in organic solar cells: a TDDFT study*. Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 16806-16815.

Los productos colaborativos obtenidos y derivados por la realización de este trabajo fueron:

- García-Ruiz, K. M., **Marmolejo-Valencia, A. F.**, González-Navejas, A., Dominguez, L., & Amador-Bedolla, C. (2019). *Parameterization of prototype organic small molecules suitable for OPVs and molecular dynamics simulations: the BTT and BPT cases*. Journal of Molecular Modeling, 25(5), 110. doi:10.1007/s00894-019-3984-9
- Landgrave-Barbosa, F., **Marmolejo-Valencia, A. F.**, Baray-Calderón, A., Hu, H., Aguilar-Cordero, J. C., Amador-Bedolla, C., & Ugalde-Saldivar, V. M. (2022). *Impact of thickness of spin-coated P3HT thin films, over their optical and electronic properties*. Journal of Solid State Electrochemistry, 26(3), 649–661. doi:10.1007/s10008-021-05078-7
- Flores-Trijillo, H. T., **Marmolejo-Valencia A. F.**, Velasco-Bolom, JL., Amador-Bedolla, C & Dominguez, L. (2023). *Fourier analysis for dihedral angles computation in coarse-grain parametrization*. (En proceso de publicación)

Abreviaturas

BHJ Del inglés *Bulk heterojunction* (heterounión de volumen).

cDFT Del inglés *constrained density functional theory* (Teoría del funcional de la densidad restringida).

CT Estado excitado de transferencia de carga.

DFT Del inglés *density functional theory* (teoría del funcional de la densidad).

FF Del inglés *fill factor* (factor de forma).

FRET Del inglés *Föster resonance energy transfer* (transferencia de energía de resonancia de förster).

GS Del inglés *ground state* (estado basal).

HOMO Del inglés *highest occupied molecular orbital* (orbital molecular ocupado más alto, energía HOMO).

LE Estado de excitación local.

LUMO Del inglés *lowest unoccupied molecular orbital* (orbital molecular disponible más bajo, energía LUMO).

OPV Del inglés *organic photovoltaics* (fotovoltaicos orgánicos).

PCE Del inglés *power conversion efficiency* (eficiencia de conversión de energía).

QSPR Del inglés *quantitative structure-property relationships* (relaciones cuantitativas de estructura y propiedad).

SDM Simulaciones de dinámica molecular.

TDDFT Del inglés *time-dependent density functional theory* (Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo).

Índice general

1	Introducción	1
1.1	Luz solar como fuente energía	2
1.2	Celdas solares orgánicas y su funcionamiento	5
1.3	Eficiencia de conversión en celdas solares	10
1.4	Arquitecturas de fotovoltaicos orgánicos	12
1.5	Modelado molecular de fotovoltaicos orgánicos	14
1.5.1	Modelos de tipo QSPR	14
1.5.2	Simulación del empaquetado molecular y morfología de las fases orgánicas activas	15
1.5.3	Evaluación computacional de los procesos de transferencia y difusión de la carga	16
1.6	Hipótesis y objetivos	22
1.6.1	Hipótesis	22
1.6.2	Objetivo general	22
1.6.3	Objetivos específicos	22
	Bibliografía	23
2	Construcción teórica, empaquetado molecular y estructura electrónica de agregados moleculares para el diseño de OPVs	29
2.1	Fundamentos teóricos	29
2.1.1	Simulaciones de dinámica molecular atomística	29
2.1.2	Teoría del funcional de la densidad	33
2.2	Nuevos donadores y moléculas de referencia	35
2.3	Consecuencia de la funcionalización	37
2.4	Construcción de fases orgánicas para evaluación morfológica de nuevas moléculas orgánicas	38
2.4.1	Ajustes en el campo de fuerza	38
2.5	Construcción de las heterouniones BHJ y sus tratamientos térmicos.	44
2.5.1	Evaporación simulada del disolvente	44
2.5.2	Recocido de las fases evaporadas	45
2.6	Análisis de las fases evaporadas y recocidas	45
2.6.1	Vecinos cercanos	46
2.6.2	Agregados moleculares	46
2.6.3	Ángulos de interacción	47
2.6.4	Orbitales frontera	48
2.7	Resultados y discusión	50
2.7.1	Vecinos cercanos	50
2.7.2	Agregados moleculares	52
2.7.3	Ángulos de interacción	55

2.7.4	Análisis de la estructura electrónica	59
2.7.5	Consecuencias de la funcionalización	63
2.8	Conclusión	70
	Bibliografía	73
3	Estados de transferencia de carga	77
3.1	Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo	77
3.2	Funcionales híbridos de rango separado óptimo	81
3.3	Análisis de la separación y recombinación de la carga para los sistemas con nuevos donadores	83
3.3.1	Funcional O-SRSH+PCM implementado en los sistemas de referencia	83
3.3.2	Funcional B3LYP+PCM en los sistemas de referencia	84
3.3.3	Funcional B3LYP para el cribado de sistemas fotovoltaicos orgánicos	84
3.3.4	Selección de estados de excitación local y de transferencia de carga mediante TDDFT	84
3.3.5	Velocidades de transferencias electrónicas desde condiciones fuera del equilibrio y fluctuaciones de la energía	85
3.4	Resultados y discusiones	89
3.4.1	Optimización del funcional O-SRSH+PCM	89
3.4.2	Energías de absorción de los estados excitados de interés en los sistemas de referencia	91
3.4.3	Evaluación y caracterización de los estados excitados LE, CT _n y CT ₁ para los sistemas propuestos	95
3.4.4	Determinación de las constantes de transferencias electrónicas en los procesos de separación y recombinación de la carga	97
3.4.5	Sistema C271-6HPy-EcT/PC ₆₁ BM	101
3.5	Conclusión	103
4	Conclusiones generales del proyecto	106
	Bibliografía	107
A	Empaquetado molecular	111
B	Análisis de la separación y transferencia de carga	119
C	Artículos científicos	123

Índice de figuras

Fig. 1.1	Escenarios previstos para las emisiones de gases de efecto invernadero.	1
Fig. 1.2	Espectro de referencia ASTM G173-03 de la irradiancia solar a condiciones estándares	3
Fig. 1.3	Brecha de banda o banda prohibida de un semiconductor	6
Fig. 1.4	Disociación del excitón en la heterounión donador/aceptor de electrones en los OPV.	7
Fig. 1.5	Curvas $J - V$ usadas usadas para el cálculo de la eficiencia de conversión energética	10
Fig. 1.6	Circuitos equivalentes para el cálculo de las condiciones en V_{OC} y J_{SC}	11
Fig. 1.7	Representación de las capas encontradas en las celdas solares orgánicas	12
Fig. 1.8	Moléculas donadoras yceptoras de electrones más relevantes para los fotovoltaicos orgánicos	14
Fig. 1.9	Reacción de transferencia de carga vista desde la teoría de Marcus . .	18
Fig. 2.1	Donadores que serán estudiados en este trabajo	37
Fig. 2.2	Funcionalización del donador C271	38
Fig. 2.3	Cargas atómicas H-iter para el oligómero 4-T y el fragmento BDTdFBT	40
Fig. 2.4	Combinaciones de átomos que forman ángulos diedros en los enlaces rotables del tipo sp^2-sp^2 presentes en las moléculas trabajadas	40
Fig. 2.5	Átomos seleccionados y los resultados obtenidos para el ajuste de las barreras rotacionales del fragmento BDTdFBT y el oligómero 4-T . .	42
Fig. 2.6	Fases condensadas obtenidas luego de la evaporación simulada del material donador de electrones 4-3HT.	43
Fig. 2.7	Sistemas puros que contienen al aceptor $PC_{61}BM$ y al solvente clorobenceno	43
Fig. 2.8	Ilustración del proceso de evaporación de disolvente en las SDM . . .	44
Fig. 2.9	Vecinos cercanos obtenidos a través de las funciones $\chi_{i(j)}(r)$	46
Fig. 2.10	Ángulos de interacción entre parejas donador-donador y aceptor-aceptor	48
Fig. 2.11	Histograma de frecuencias para los orbitales $HOMO_{DD}$, $LUMO_{DD}$ y brecha energética ΔE_{DD}	49
Fig. 2.12	Regresión lineal entre las energías de los orbitales moleculares teóricos (MO_{Teo}) y experimentales (MO_{Exp})	49
Fig. 2.13	Fragmentación de los materiales donador y aceptor de electrones . . .	53
Fig. 2.14	Índices de agregados	54
Fig. 2.15	Apilamientos desplazados e ideales para la molécula o-BDTdFBT . . .	56
Fig. 2.16	Conformaciones fullereno- π_{cara} y fullereno- $\pi_{lateral}$ para las mezclas o-BDTdFBT y $PC_{61}BM$	58
Fig. 2.17	Energías orbitales para las conformaciones fullereno- π_{cara} , fullereno- $\pi_{lateral}$, y combinación fullereno- π_{cara} - π_{borde} del sistema C271/ $PC_{61}BM$	58

Fig. 2.18	Distribuciones de frecuencias para HOMO, LUMO y ΔE_{DD} del sistema 4-3HT/PC ₆₁ BM	59
Fig. 2.19	Potencial electrostático para la molécula C271-6HPy-EcT	65
Fig. 2.20	Ejemplo de apilamientos formados por las moléculas C271-6HPy-EcT	66
Fig. 2.21	Índices de agregados para moléculas funcionalizadas	67
Fig. 2.22	Orbitales frontera para parejas donador-aceptor del sistema C271-6HPy-EcT/PC ₆₁ BM.	69
Fig. 3.1	Fracción de intercambio exacto incluido en los funcionales funcionales O-SRSH+PCM.	82
Fig. 3.2	Representación de la respuesta lineal en una reacción de transferencia de carga	86
Fig. 3.3	Representación de los procesos de separación de carga (CS) y recombinación (CR) en sistemas fuera del equilibrio y velocidades de transferencias electrónicas rápidas	87
Fig. 3.4	Velocidades para las transferencias electrónicas según las ecuaciones 3.31 y 3.33	89
Fig. 3.5	Los procesos de optimización para la obtención de un funcional O-SRSH+PCM	90
Fig. 3.6	Orbitales naturales de transición para los estados excitados LE y CT ₁ obtenidos en una de las parejas del sistema 4-3HT/PC ₆₁ BM	93
Fig. 3.7	Contribuciones δq_{i-j} al eliminar sus valores absolutos	101
Fig. 3.8	Orbitales naturales de transición y cargas sobre el fragmento donador en una de las parejas C271-6HPy-EcT/PC ₆₁ BM analizadas	102
Fig. 3.9	Interacciones fullereno- $\pi_{lateral}$ pueden prevenir cargas negativas sobre el donador	104
Fig. A.1	Cargas atómicas mediante Hirshfeld iterativo para los nuevos donadores evaluados	111
Fig. A.1	(Continuación) Cargas atómicas mediante Hirshfeld iterativo para los nuevos donadores evaluados	112
Fig. A.2	Cargas atómicas mediante Hirshfeld iterativo para los donadores de referencia, aceptor PC ₆₁ BM y solvente clorobenceno	113
Fig. A.3	Cargas atómicas obtenidas por el esquema de Hirshfeld iterativo en los donadores funcionalizados	114
Fig. A.4	Diedros de referencia usados en la corrección de las funciones periódicas que describen las barreras rotacionales presentes	115
Fig. A.5	Perfil energético y ajuste final para el primer (ϕ_1), segundo ϕ_2 y tercer ϕ_3 ángulo diedro encontrados en los nuevos donadores que se estudiaron	116
Fig. A.5	(Continuación) Perfil energético y ajuste final para el primer (ϕ_1), segundo ϕ_2 y tercer ϕ_3 ángulo diedro encontrados en los nuevos donadores que se estudiaron	117
Fig. A.6	Estabilidad del algoritmo SHAKE evaluada a través de las energías total, potencial y cinética; obtenidas mediante un ensamble NVE de la fase evaporada C271-6HPy-EcT	118
Fig. B.1	Comparación entre los esquemas O-SRSH+PCM y B3LYP a través de la función de distribución de probabilidad de los estados excitados de interés	121

Fig. B.2 Comparaciones entre las funciones de distribución de probabilidad de los esquemas O-SRSH+PCM y B3LYP+PCM 122

Índice de tablas

Tabla 1.1	Tecnologías fotovoltaicas más representativas.	4
Tabla 2.1	Moléculas en la base de datos del proyecto de energía limpia de Harvard	35
Tabla 2.2	Datos experimentales de moléculas sintetizadas	36
Tabla 2.3	Distancias de corte que definen la integración sobre el primer pico de las funciones $\chi_{i(j)}$	51
Tabla 2.4	Número de vecinos cercanos para los distintos $\chi_{i(j)}$ estudiados	52
Tabla 2.5	Valores promedio d_{D-D} y $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ de las parejas donador-donador	55
Tabla 2.6	Valores promedio d_{D-A} y θ_{π_D-A} de las parejas donador-aceptor	57
Tabla 2.7	Orbitales frontera y brecha de energías calculadas para las parejas donador-donador en las fases simuladas.	60
Tabla 2.8	Orbitales frontera y brecha de energías calculadas para las parejas donador-aceptor en las fases simuladas.	63
Tabla 2.9	Efectos de la funcionalización en los valores promedio d_{D-D} y $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ de las parejas donador-donador.	65
Tabla 2.10	Efectos de la funcionalización en los valores promedio d_{D-A} y θ_{π_D-A} de las parejas donador-aceptor.	66
Tabla 2.11	Distancias de corte que definen la integración sobre funciones $\chi_{i(j)}$ para los sistemas funcionalizados.	68
Tabla 2.12	Número de vecinos cercanos para los distintos $\chi_{i(j)}$ estudiados en los derivados del C271.	68
Tabla 2.13	Orbitales frontera y brecha de energías calculadas para las parejas donador-donador en las fases simuladas con donadores funcionalizados.	69
Tabla 2.14	Orbitales frontera y brechas energéticas calculadas para las parejas donador-aceptor en fases simuladas con donadores funcionalizados.	70
Tabla 3.1	Parámetros γ_{vac} and ε_{int} optimizados para los funcionales O-SRSH+PCM de los sistemas de referencia.	91
Tabla 3.2	Caracterización de los estados de excitados LE en los sistemas de referencia.	92
Tabla 3.3	Caracterización de los estados excitados CT_n y CT_1 para los sistemas de referencia	94
Tabla 3.4	Caracterización de los estados LE para los sistemas que contienen nuevos donadores de interés.	95
Tabla 3.5	Caracterización de los estados CT_1 y CT_n para los sistemas construidos nuevos donadores.	96
Tabla 3.6	Promedios absolutos de los acoplamientos electrónicos entre los estados que promueven las transferencias de carga.	97

Tabla 3.7	Constantes de velocidad para las transferencias de cargas que incluyen a los estados CT_1	98
Tabla 3.8	Constantes de velocidad para las transferencias de cargas que incluyen a los estados CT_n	100
Tabla B.1	Promedio de las contribuciones ΔQ de los estados diabáticos involucrados en las transferencias electrónicas evaluadas	119

Resumen

Los materiales fotovoltaicos orgánicos (OPV) hacen parte de tecnologías en desarrollo para la captación de energía solar. Estos materiales pueden llegar a ser económicos, y por su flexibilidad pueden ser aplicados sobre superficies muy variadas. Las celdas solares orgánicas derivadas de estos OPV, y algunas otras celdas solares emergentes, pueden contribuir y apoyar a las celdas solares comerciales en la transición energética hacia energías limpias. La investigación de nuevos OPV puede llevar tiempo y consumir materia prima, por lo que modelos teóricos y computacionales pueden ser de gran ayuda. En este caso, se evaluaron una serie de nuevos copolímeros que podrían ser mezclados con aceptores tipo fullereno. Por la complejidad de estas moléculas, las recomendaciones son usarlas en forma de moléculas pequeñas (oligómeros) y no como se propusieron inicialmente según sus estudios teóricos de las relaciones estructura-propiedad (polímeros). Para cumplir este fin se construyeron agregados moleculares de donadores y aceptores mediante simulaciones de dinámica molecular atomística. Estas emularon los procesos de fabricación por procesamiento en solución. Como referentes se tomaron a los sistemas 4-3HT/PC₆₁BM (P3HT/PC₆₁BM) y o-BDTdFBT/PC₆₁BM. Se diseñaron nuevas formas para caracterizar y dar el seguimiento a la optimización de cualquier molécula deseada. Los análisis realizados incluyen la caracterización de sus orbitales fronteras desde resultados estadísticos, apilamientos moleculares, ángulos de interacción, ambiente molecular y formas de agregación.

Como los rendimientos de los OPV son medidos sobre estructuras moleculares fuera del equilibrio, se dificulta la predicción de los mecanismos para la separación y recombinación de la carga mediante de modelos computacionales. La mayoría de estos generan controversia. Por consiguiente, se propuso un modelo sencillo y compacto que se basó en el análisis de las distribuciones de las energías verticales (absorción) de los estados de excitación local (LE) y de transferencia de carga (CT), y en la hipótesis de que los cambios conformacionales de una molécula son impedidos por su ambiente molecular mientras ocurre una transferencia electrónica ultrarrápida. El modelo resuelve algunas dudas sobre la hibridación de los estados LE-CT y la aplicación del diseño racional de materiales sobre los OPV. Finalmente, las moléculas C183 y S3 pueden ser viables para ser el complemento del aceptor fullereno PC₆₁BM. Sin embargo, la molécula C271 obtuvo menores velocidades de recombinación y la posibilidad de tener procesos de separación de carga guiados por transferencias electrónicas o por huecos.

A pesar de que la molécula C271 no presenta las mejores características de empaquetado molecular, las modificaciones realizadas en C271-6HPy-EcT mejoraron sus resultados y al mismo tiempo retiene las características observadas en los estudios de la separación y recombinación de la carga. Finalmente, este trabajo aporta al diseño racional de materiales y puede servir de guía en el filtrado de las moléculas orgánicas con propiedades fotovoltaicas.

Capítulo 1

Introducción

Luego de finalizar la Conferencia de las Partes número 21 (COP21, por sus siglas en inglés *Conference of the parties 21*) en París, Francia, el día 12 de diciembre del año 2015, se logró por primera vez en la historia un acuerdo universal sobre las estrategias para revertir los efectos observados y producidos por el cambio climático en los últimos años.[1] El llamado Acuerdo de París[2] fue ratificado por 189 países y entró en rigor el 4 de noviembre de 2016. La idea aún vigente es la de prevenir durante los próximos años el aumento de la temperatura global del planeta en más de 1.5 °C respecto de los niveles preindustriales. Para esto, los países participantes, incluyendo México, se comprometieron a reducir emisiones de gases de efecto invernadero con planes concretos y con la responsabilidad de mostrar informes periódicos de sus avances.

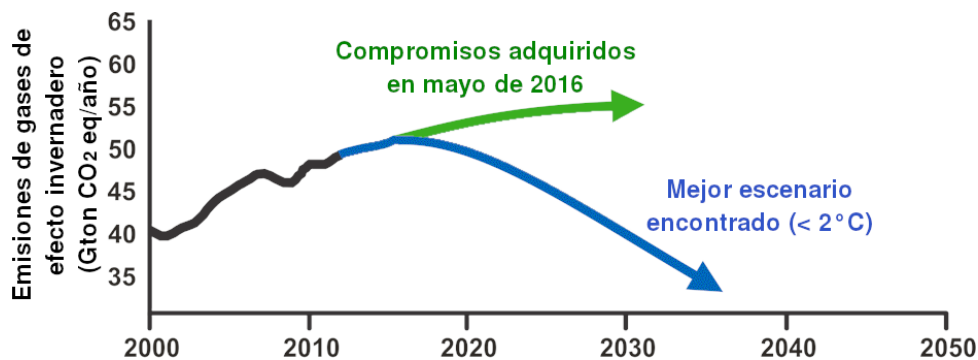


Figura 1.1 – Escenarios previstos para las emisiones de gases de efecto invernadero. Siguiendo los compromisos adquiridos frente a las Naciones Unidas en 2016 (verde) y el escenario ideal acelerando la migración energética (azul). Tomado de la Conferencia de las Partes número 22 y la iniciativa *Mission Innovation*. [3, 4]

La molécula de dióxido de carbono (CO₂) es el gas de efecto invernadero más abundante (74.4%)[5] en la atmósfera del planeta, por lo tanto, las estrategias apuntan al control de su concentración. En este sentido, para el año 2016 los estudios de las emisiones de CO₂ a nivel mundial mostraban que cerca del 75%[6] de las emisiones antropogénicas de este gas provienen de la actividad humana asociada al sector energético, el cual incluye actividades económicas tales como la electricidad (en hogares y edificios), industria y transporte. Para dichas actividades, cerca del 85%[7] de las fuentes de energía provienen de combustibles fósiles (como petróleo, gas y carbón) los cuales dejan como derivado en

común, cantidades exageradas de CO_2 en la atmósfera. Así, la solución al control de las emisiones de gases de efecto invernadero recae en el cambio hacia modelos energéticos más limpios y sustentables.

En ese entonces, 25 organismos gubernamentales y algunas asociaciones privadas crean la iniciativa *Mission Innovation*.^[4] Esta tiene como fin el promover los mejores escenarios venideros para contrarrestar el cambio climático de una forma más acelerada (Figura 1.1). La organización menciona que se debe superar al menos ocho desafíos específicos para abaratar costos de materiales y acelerar la transición hacia energías más limpias y renovables. Estos desafíos en los que políticos, científicos e innovadores podrían actuar y hacerle frente al cambio climático son:

- Redes eléctricas inteligentes
- Redes eléctricas autónomas
- Captura de carbón
- Biocombustibles sustentables
- **Conversión de luz solar**
- **Materiales para energías limpias**
- Sistemas de calefacción y enfriamiento asequibles para edificios
- Producción de hidrógeno limpio y sustentable

El trabajo aquí presentado encuentra su motivación en dos de estos ocho desafíos, los cuales son la conversión de luz solar y el diseño de materiales para ser usados en energías limpias. Ya que desde el punto de vista de la química computacional se promoverá el estudio y la caracterización de nuevos materiales que pueden ser aplicados en tecnologías de captación de luz solar y en su transformación hacia energía eléctrica almacenable.

1.1. Luz solar como fuente energía

Durante los años del 1800, la comunidad científica fijó su mirada hacia un campo novedoso para su época, el cual hoy se le conoce como electricidad. Específicamente, en el año de 1839 sale a la luz un estudio del físico francés Edmond Becquerel sobre la generación de corriente fotoeléctrica, este consistió en irradiar con luz solar a electrodos recubiertos de haluros de cobre o plata que estaban inmersos en soluciones ácidas y en diferentes compartimientos. Al final del estudio se descubre el hoy conocido efecto fotovoltaico (FV). Becquerel también notó que diferentes longitudes de onda producían cambios en las corrientes generadas, que para nuestra época tiene explicación por el carácter semiconductor de algunos materiales, los cuales poseen una brecha energética específica entre sus bandas de conducción y de valencia.^[8, 9] Luego, gracias a las investigaciones de Charles Fritts^[10] en el año de 1883 se crea la primera fotocelda de selenio que da la forma a la película sólida que hoy conocemos. Esta celda solar fue de hecho el primer sistema en ser puesto en funcionamiento en una azotea de Nueva York para el año de 1884 con la esperanza de proveer energía al mundo entero.^[11] Por la falta de información acerca del funcionamiento de las celdas solares y por el hecho de que la luz no era vista como una fuente de energía constante, el progreso de esta tecnología se retrasó por muchos años. Posteriormente, se descubrió que el efecto FV tiene el mismo origen que el efecto fotoeléctrico: la naturaleza

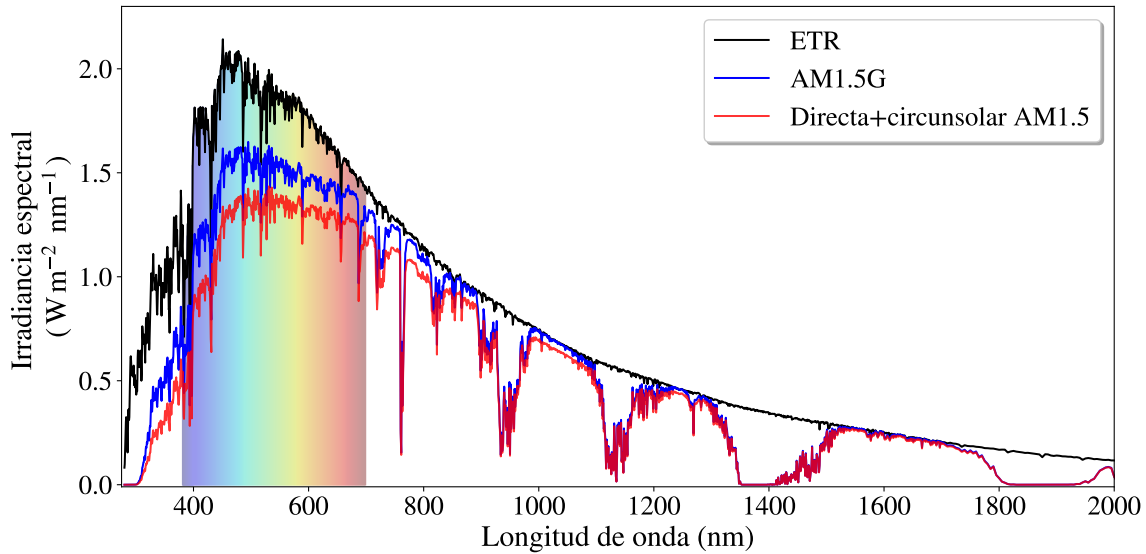


Figura 1.2 – Espectro de referencia ASTM G173-03 de la irradiancia solar a condiciones estándares. Tomado de la organización de estándares internacionales ASTM.[13] AM0 hace referencia a la radiación por fuera de la atmosfera donde se tiene una masa de aire de 0 (negro), mientras que AM1.5 se refiere a la radiación que ha pasado por 1.5 veces la masa de aire de la atmósfera respecto del nivel del mar. La G hace mención a la suma total de los diferentes tipos de radiación incidente (azul) y directa+circunsolar refiere a las contribuciones que cuentan únicamente la radiación directa y la difusa proveniente de la aureola del sol.

cuántica de la luz.[12] El efecto fotoeléctrico demostró que un material que absorbe suficiente radiación electromagnética (fotones) puede desprender o emitir electrones fuera de este. Mecanismo que se aprovecha en el efecto FV, sin embargo, lo que se desea es que un material semiconductor absorba una cantidad menor de energía donde el electrón únicamente pueda ser excitado y retenido en el material.

Una gran fuente de energía en forma de luz es el sol. Este irradia a la tierra con densidades energéticas cercanas a los 1366 W/m^2 por fuera de la atmósfera. A pesar de que parte de la energía total se pierde al ser reflejada o absorbida por los gases presentes en la atmósfera, una densidad energética del orden de 1000 W/m^2 y un flujo de fotones de $4.31 \times 10^{21} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ pueden ser encontrados entre longitudes de onda de 280 hasta 4000 nm. Esto se mide en condiciones estándares AM1.5, lo que significa una masa de aire de 1.5 veces más que la encontrada al atravesar la atmósfera en un ángulo de 90° , tomando como superficie el nivel del mar.[13, 14] Debido a que la energía solar se concentra principalmente en la región del visible e infrarrojo cercano, tal como se muestra en la Figura 1.2, los materiales fotovoltaicos que captan luz solar necesitan tener máximos de absorción precisamente en esta zona.

En el año 2020, después de más de 180 años, la energía eléctrica producida por celdas solares logró alcanzar potencias cercanas a los 700 GW anuales a nivel mundial.[15] Los materiales fotovoltaicos que han dominado este mercado han sido los que utilizan silicio cristalino o monocristalino (69.5%), silicio policristalino (23.9%) y películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe) (6.6%).[16] No obstante, para la próxima década se proyecta generar potencias del orden de TW anual, entonces se hace indispensable acelerar la investigación, desarrollo y comercialización de las celdas solares emergentes como las que se listan en la Tabla 1.1. En dicho grupo se encuentran los fotovoltaicos de tipo orgánicos

(OPV), los cuales serán abordados en este trabajo.

Tabla 1.1 – Tecnologías fotovoltaicas más representativas.

Material Fotovoltaico	Eficiencia de la celda (%)	Eficiencia del panel [†] (%)	Fortalezas	Puntos por mejorar
Tecnologías desarrolladas y producidas a gran escala				
Si monocristalino	26.1	24.4	Material abundante en la tierra; >25 años de seguimiento.	Reducir las pérdidas por recombinación de cargas; características de diseño; aprovechamiento de la luz en paneles delgados; la recolección de portadores de carga y dopajes.
Si policristalino	23.3	20.4	Material abundante en la tierra; >25 años de seguimiento.	Reducir pérdidas por recombinación controlando los defectos de los paneles.
CdTe	22.1	19.0	Sustratos flexibles; tiempo para recuperar lo invertido (1 año)	Reducir pérdidas por recombinación; control de la absorción de luz para el diseño de paneles delgados.
Tecnologías emergentes y producidas a pequeña escala				
TiO ₂ sensibilizado con colorantes	11.9	10.0	Colores adaptables	Mejorar los pares redox; reducir pérdidas por recombinación; variar las brechas de energía; estabilidad y vida útil.
Películas delgadas de Si	11.4	12.2 ^a	Módulos flexibles	Reducir pérdidas por recombinación; aprovechamiento de la luz.
Orgánicos ^b			Módulos flexibles;	Aprovechamiento de la luz;
-Aceptor fullereno	11.5	9.5	módulos semitransparentes	estabilidad y vida útil;
-Aceptor no fullereno	17.3	12.6		adaptar brechas de energéticas; reducir pérdidas por recombinación.

Perovskita	25.5	17.9	Procesamiento en solución; módulos flexibles	Estabilidad de la celda; evitar el empleo de Pb; eficiencia de materiales con brechas de energía altas; combinar con otros fotovoltaicos.
Tecnologías en procesos de manufacturación y comercialización				
GaAs	28.8	25.1	Altamente eficiente; módulos flexibles	Aprovechamiento de la luz; desarrollo de mejores arquitecturas; tecnología de multiunión para celdas delgadas.
Tecnologías en desarrollo				
CZTS	13.0	N/A	Módulos flexibles.	Aprovechamiento de la luz; reducción de pérdidas por recombinación.
Puntos cuánticos	18.1	N/A	Procesamiento en solución; módulos flexibles.	Aprovechamiento de la luz; reducción de pérdidas por recombinación; evitar el uso de Pb.

Basado en la revisión hecha por Polman, *et al.*[17] y en los datos actualizados del laboratorio *National Renewable Energy Laboratory* (NREL).[18, 19] †El panel hace referencia a un arreglo de celdas individuales con ciertos espacios entre ellas, por esta razón las eficiencias de los paneles son menores que las halladas en las celdas.

1.2. Celdas solares orgánicas y su funcionamiento

Como se mencionó anteriormente, un electrón puede absorber energía de radiación electromagnética y ser promovido a orbitales disponibles de más alta energía, lo que para un semiconductor (Figura 1.3) significaría además romper una brecha de energía (E_g) presente entre los orbitales ocupados por los electrones y los orbitales disponibles o vacíos. Siguiendo los comentarios de Peter y Uli Würfel,[20] un electrón que es excitado quedará ligado a la vacante o el hueco que deja en los orbitales ocupados del material, dicha unión se debe a las interacciones Coulombianas entre una carga contraria a la del electrón ($q_h = +e$) localizada en los orbitales ocupados del material y una carga igual a la del electrón ($q_e = -e$) presente en los orbitales disponibles del semiconductor. A dicha entidad electrón-hueco se le conoce con el nombre de *excitón* y tiene las cualidades de tener una carga neutra y de ser móvil.

Cuando se logra romper las barreras de unión entre los pares electrón-hueco ($E_{unión}$) que se crean en el semiconductor irradiado, electrones excitados y huecos que comenzaran a moverse independientes uno del otro por sus respectivas bandas. Posteriormente, estos pueden ser colectados en sus respectivos electrodos, finalizando exitosamente en la gene-

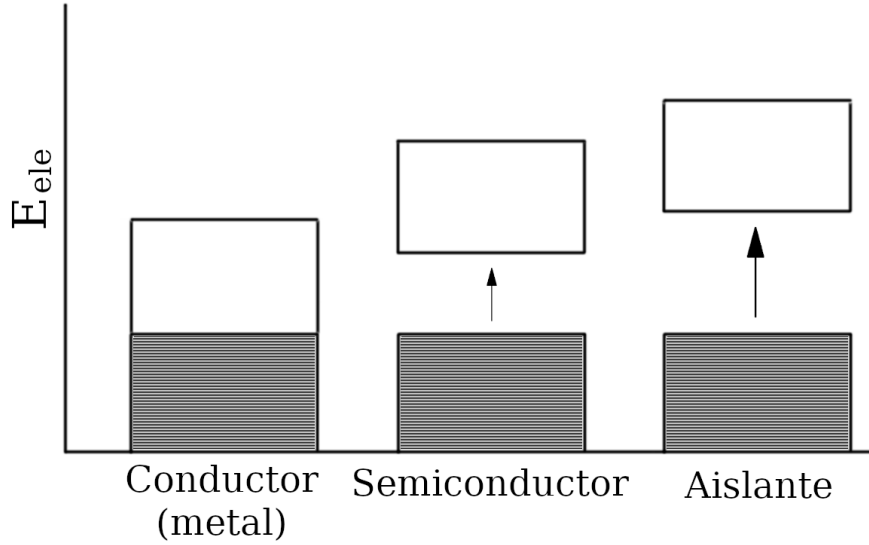


Figura 1.3 – Brecha de banda o banda prohibida en un semiconductor. Los rectángulos rellenos representan los orbitales ocupados por electrones para un sólido conductor, semiconductor o aislante, mientras los rectángulos vacíos representan los orbitales disponibles para cada. El tamaño de las flechas representa la cantidad de energía necesaria para excitar o promover un electrón desde los orbitales ocupados hacia los orbitales disponibles (Brecha de banda). Se consideran como semiconductores a los sólidos con brechas de banda <3 eV, aislantes a los sólidos con brechas >3 eV, y conductores a los sólidos sin ninguna brecha de banda efectiva (<0.001 eV).[21] Se considera que un polímero semiconductor tiene una brecha de banda baja si la diferencia es <1.5 eV.[22] En aplicaciones distintas a la captación de luz solar, se encuentran sólidos semiconductores con brechas energéticas amplias ($\sim 2.0-3.5$ eV).[23] Basada en las imágenes de Cardarelli.[21]

ración de corriente eléctrica. Para ilustrar como se supera la barrera podemos calcular la energía de unión entre un electrón y un hueco (ecuación 1.1) de forma similar al cálculo de la energía de unión entre un protón y un electrón que se encuentra en el primer nivel de energía para el átomo de hidrógeno.

$$E_{unión} = \frac{m_{red} e^4}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2\hbar^2} \quad (1.1)$$

En esta expresión m_{red} representa la masa reducida del excitón calculada mediante la relación $m_{red} = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ que incluye las masas efectivas para los electrones m_e^* y los huecos m_h^* . Dentro del denominador podemos encontrar la permitividad relativa o constante dieléctrica $\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$ que mide la polarización de un material frente a un campo eléctrico creado por la atracción o repulsión de cargas eléctricas. Por convención, esta propiedad se mide con respecto de la permitividad del vacío ϵ_0 . Entonces, para el vacío se tiene $\epsilon_r = 1$ y para diferentes materiales $\epsilon_r > 1$.

Como ejemplo, podemos analizar lo que pasa con las $E_{unión}$ de los fotovoltaicos orgánicos e inorgánicos. La mayoría de los materiales semiconductores de tipo inorgánico tienen valores de $\epsilon_r > 10$ y masas efectivas para los electrones y huecos menores que las masas reales, lo que dejarían energías de unión para los pares electrón-hueco más pequeñas que

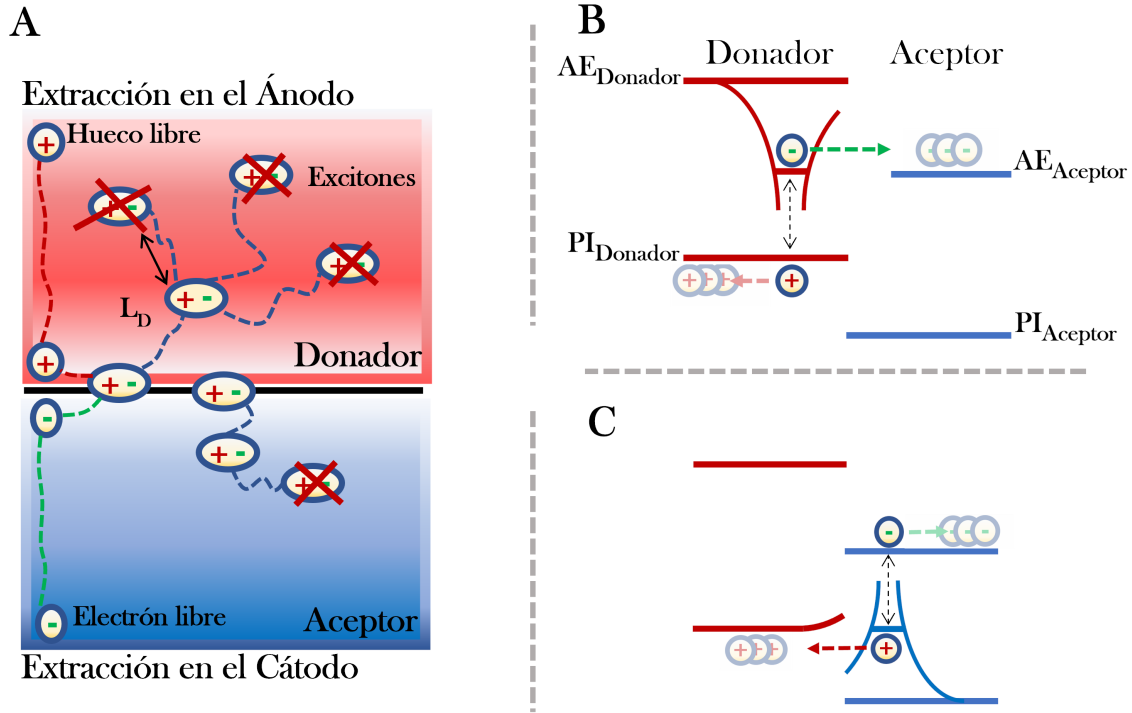


Figura 1.4 – Disociación del excitón en la heterounión donador/aceptor de electrones en fotovoltaicos orgánicos. (A) Los excitones (par electrón-hueco) pueden generarse en el material donador de electrones (rojo) o en el material aceptor (azul), en ambos casos los excitones se difundirán hasta una distancia límite L_D antes de recombinarse radiativamente. Si logran llegar a la interfase, procesos de transferencia de carga pueden ser observados. (B) La transferencia de carga en la interfase puede ocurrir por la transferencia de un electrón hacia los orbitales disponibles del aceptor o por (C) la transferencia de un hueco electrónico hacia los orbitales ocupados del donador. En (B) y (C) los excitones son representados como cargas contrarias que se atraen y deforman los orbitales disponibles o los orbitales ocupados sea el caso. Además, se presentan relativos a un hueco electrónico libre en (B) o respecto a un electrón libre en (C). Basada en las imágenes de Gordon[26] y Würfel.[20]

el factor $k_b T$ a temperatura ambiente. Aquí, k_b es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del sistema. En este caso, la excitación producida por la absorción de un fotón tendrá como resultado electrones y huecos libres al instante. La única condición en la que puede existir un excitón en estos fotovoltaicos inorgánicos es cuando se tienen temperaturas bajas.

Por el contrario, los semiconductores orgánicos son agregados de moléculas que interactúan débilmente (en gran parte fuerzas de van der Waals). Como resultado hay mayores distancias entre las moléculas presentes, por lo cual se pueden observar valores de ϵ_r entre 2-5[24] y masas efectivas más grandes que las reales para los electrones y huecos. Además, el radio del un excitón también disminuye hasta ser comparable con distancias interatómicas. Esto deja energías de unión para los pares electrón-hueco mayores que las predichas por la ecuación 1.1 y aún más grandes que el valor de $k_b T$ a temperatura ambiente. Entonces, la absorción de fotones en estos semiconductores orgánicos producirá en la mayoría de los casos excitones, los cuales serán difíciles de disociar si solamente se utilizara un tipo de material para la capa activa del semiconductor.[25]

Cabe mencionar que para la construcción de la fase activa de un fotovoltaico orgánico

en realidad se requiere la unión de dos tipos de materiales. Un material donador de electrones y un material aceptor de electrones que en la Figura 1.4(A) están representados por los colores rojo y azul respectivamente. Esto imita la unión entre los semiconductores inorgánicos dopados de tipo n (impurezas que portan a los electrones) y tipo p (impurezas deficientes de electrones), los cuales fueron diseñados para mejorar la separación de la carga y el transporte de los electrones y huecos.[20] En este esquema cualquiera de los dos materiales podría absorber radiación electromagnética y excitar un electrón a los estados disponibles de sus moléculas. Entonces, los excitones creados podrán moverse entre las moléculas orgánicas del mismo material o ser transferidos hacia moléculas del otro material sin que se genere la disociación del excitón. Los mecanismos conocidos para completar estas transferencias de excitones son la transferencia de energía de Förster (FRET) y la transferencia de electrones de Dexter.[27, 28] Estos dos mecanismos pueden coexistir en transferencias de excitones de tipo singulete-singulete y triplete-triplete, siendo FRET el más eficiente para la transferencia entre estados excitados singuletes.

La transferencia energética de un excitón (k_{TEE}) en los OPV se observa en tiempos menores que 200 fs[29] y su velocidad puede ser representada matemáticamente como $k_{TEE} = k_{\text{Förster}} + k_{\text{Dexter}} = 2\pi/\hbar (V_C^2 + V_D^2)J$. En donde J es un parámetro que mide el traslape entre el espectro de emisión de la molécula que aporta el excitón y el espectro de absorción de la molécula que lo acepta. Los términos V_C y V_D incluyen a los elementos de matriz de los acoplamientos electrónicos para FRET y Dexter respectivamente. Además, el término de Förster tiene dependencia de la forma $1/r^3$ para la distancia de separación (r) entre las moléculas involucradas y depende de las interacciones de tipo dipolo-dipolo entre ellas. Por su parte, el término de Dexter depende de un término exponencial $\exp(-r)$ y del traslape orbital entre estas moléculas. Por esta razón, FRET puede ser observado comúnmente para distancias de $r > 10 \text{ \AA}$ y Dexter para distancias $r < 10 \text{ \AA}$. [28, 29] Al final, algunos de los excitones que se difunden decaerán mediante recombinaciones radiativas o por recombinaciones no radiativas en menor medida al aproximarse a su distancia de difusión límite L_D (5-15 nm)[30] (Figura 1.4) la cual variará con respecto de cada material y de la temperatura a la que se encuentre este mismo.[26, 28]

Si un excitón logra alcanzar la heterojunta (interfase donador-aceptor) del material, una transferencia de carga negativa (Figura 1.4(B)) o una de carga positiva (Figura 1.4(C)) podrían ser posibles dependiendo del material en el que se localice al excitón y de la energía de los orbitales moleculares presentes en las moléculas de cada material.[20, 25] Por ejemplo, en la Figura 1.4(B) tenemos un excitón localizado en el material donador que posee una energía relativa a un hueco que se mueve libremente por los orbitales moleculares ocupados de estas moléculas. En ese instante, el electrón que se encuentra ligado a este hueco tendría la energía cinética suficiente para pasar por efecto túnel hacia los orbitales disponibles de las moléculasceptoras de electrones. Este proceso es más viable que tratar de romper la barrera de unión del excitón teniendo solo un material.

En el segundo caso mostrado en la Figura 1.4(C) se tiene esta vez una excitación localizada sobre el material aceptor de electrones. La energía de excitación se representa relativa a la energía de un electrón libre localizado sobre los orbitales disponibles de las moléculasceptoras y que se encuentra unido un hueco que está sobre un orbital ocupado deformado. En la heterounión el hueco tendrá la energía cinética suficiente para pasar por efecto túnel hacia los orbitales ocupados del material donador, dejando como resultado la transferencia de una carga positiva y la disociación del excitón.

Generalmente, el excitón disociado dejará una carga negativa parcial o completa sobre las moléculasceptoras de electrones y del mismo modo una carga positiva sobre las moléculas donadoras. El resultado final será la generación de cargas separadas a largo alcance (electrones y huecos con mayor movilidad) o la creación de estados excitados de transferencia de carga (CT).[25] Estos CT pueden producir cargas libres o también infructuosamente recombinarse de forma radiativa y no radiativa hacia los estados fundamentales de las moléculas donadoras yceptoras de electrones. Por otro lado, las cargas separadas pueden encontrarse de nuevo y formar estados CT con energías más grandes o menores, dependiendo si el encuentro sucede mediante cargas en movimiento, entre una carga inmóvil y una móvil o procesos más complejos.

Los estados CT suelen decaer principalmente por recombinaciones no radiativas, las cuales son separadas en dos tipos. La primera se le conoce como una recombinación geminada y ocurre cuando las cargas implicadas en el proceso provienen muy probablemente de los mismos CT que las generaron, es decir, las cargas aún no alcanzan a difundirse por los materiales respectivos. Entonces, es considerada como una reacción de decaimiento de primer orden (monomolecular) debido a que no depende de la concentración de los CT.[31, 32] Al segundo tipo se le denomina recombinación no geminada y tiene la característica de que las cargas que participan en la reacción provienen de distintos CT. En este sentido la recombinación no geminada dependerá de las densidades de los electrones y huecos libres (densidad de CT) en los materiales, la movilidad de dichos portadores de carga y de las intensidades de luz con las que se irradia al fotovoltaico orgánico. Dejando decaimientos de segundo orden (bimolecular) o de órdenes mayores.[32, 33]

Los tiempos en los que ocurre la recombinación geminada son del orden de picosegundos a nanosegundos, mientras que en la recombinación no geminada se pueden observar escalas de milisegundos a microsegundos, pero que pueden ser aceleradas hasta escalas de nanosegundos con el aumento de las densidades de carga.[31] Por esta razón, a pesar de que se puedan controlar la recombinación geminada siempre existirán implícitamente recombinaciones no geminadas entre los procesos de separación de carga y recolección de la misma. Por otro lado, la recombinación geminada involucra en mayor medida a los estados CT de multiplicidad singulete mientras que los estados tripletes son despreciables.[34] Para la recombinación no geminada se encuentra que los estados CT de multiplicidad triplete aportan hasta un 75 % de los eventos observados. Este tipo de recombinación es preferente si hay una diferencia energética pequeña ($\Delta E < 0.5$ eV) entre los orbitales disponibles de las moléculas donadoras yceptoras de electrones.[35]

Finalmente, los procesos de separación y recombinación de la carga en los OPV han sido aclarados con el pasar del tiempo gracias a la identificación de los CT, los cuales se creían no estaban presentes estos materiales debido a las bajas intensidades de absorción que poseen. Dichos estados CT fueron hallados al estudiar por técnicas ópticas muy precisas los extremos de las bandas de absorción en estos semiconductores orgánicos. A pesar de las bajas absorciones de luz, los CT pueden incluso derivar en fotoluminiscencias o hasta electroluminiscencias al inyectar corriente eléctrica al FV orgánico. Como vimos en la tabla 1.1 todas las celdas solares presentan inconvenientes por la recombinación de las cargas y por esta razón los estados CT son considerados claves para controlar este proceso en los OPV.

1.3. Eficiencia de conversión en celdas solares

El funcionamiento de cualquier tipo de celda solar se basa en la medición de la eficiencia de la conversión energética (PCE, por sus siglas *power conversion efficiency*). Esta propiedad se calcula a través de curvas de densidad de corriente (J) y voltaje (V), en donde, una celda solar que se encuentra dentro de un circuito electrónico equivalente, se le varían una serie de resistencias para obtener unas condiciones deseadas. En el proceso, la celda solar percibirá cierto voltaje polarizado que dentro de un rango de voltaje y bajo unas condiciones de iluminación hará que la celda genere por sí misma una corriente eléctrica en el circuito.[20, 36, 37]

La Figura 1.5 muestra un ejemplo de las curvas J - V que pueden ser observadas en las celdas solares bajo condiciones de iluminación. Su comportamiento exponencial se explica en parte a que las celdas solares solo pueden generar corriente eléctrica en un sentido y esto es independiente de la dirección del voltaje aplicado. El corte con el eje V se le conoce como el voltaje de circuito abierto (V_{OC} , del inglés *open-circuit*), ya que se mide en un circuito equivalente que representa a una resistencia infinita dentro del circuito (Figura 1.6). En esta condición se obtiene que $J = 0$ y puede ser explicado por el equilibrio entre la recombinación de las cargas y la separación de los pares electrón-hueco en toda la celda. Por otro lado, el corte con el eje J se le conoce como la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC} , convención del inglés *short-circuit*), en este caso el circuito equivalente deja un $V = 0$, y reproduce el hecho de tener una resistencia igual a cero tal como se muestra en la Figura 1.6. Se interpreta como la condición en donde la mayoría de los fotones absorbidos logran transformarse en corriente eléctrica.

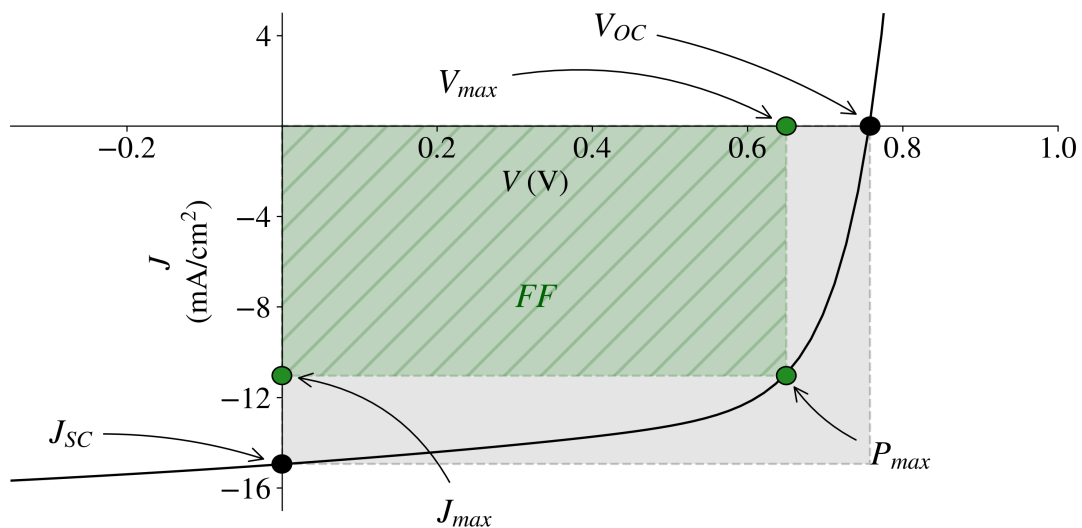
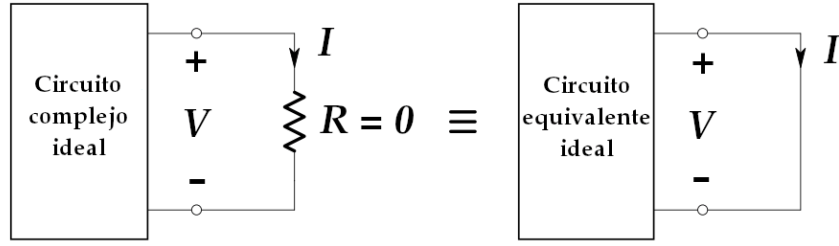


Figura 1.5 – Curvas J - V usadas para el cálculo de la eficiencia de conversión energética en celdas solares. La densidad de potencia máxima (P_{max}) está asociada al voltaje máximo (V_{max}) y a la densidad de corriente máxima (J_{max}), que es donde mejor se opera. La densidad de potencia sería cero para puntos de cortes con los ejes localizados en coordenadas $(0, J_{SC})$ y $(V_{OC}, 0)$. FF es el factor de forma el cual relaciona la densidad de potencia real (área verde, $V_{max} \times J_{max}$) y la densidad de potencia idealizada (área en gris, $V_{OC} \times J_{SC}$) mediante la relación $V_{max} \times J_{max} / (V_{OC} \times J_{SC})$.

Idealmente, se busca que la celda solar genere una densidad de potencia $P_{ideal} = J_{SC} V_{OC}$, pero realmente la densidad de potencia máxima (P_{max}) es alcanzada en el punto de infle-

Cortocircuito



Circuito abierto

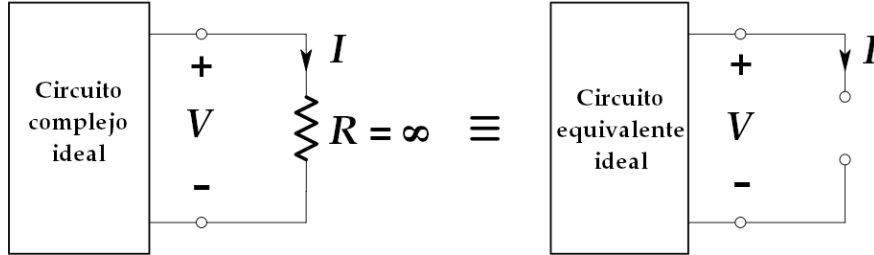


Figura 1.6 – Circuitos equivalentes para las mediciones en V_{OC} y J_{SC} . El cortocircuito se usa para obtener el valor de J_{SC} . Mientras que para conocer el V_{OC} se debe utilizar un circuito abierto. La celda solar se localiza en los circuitos ideales que pueden incluir otros tipos de resistencias, pero por simplificación se omiten. R refiere a la resistencia de carga, V es el voltaje con cierta polaridad y I es la corriente que fluye por el circuito que en celdas solares siempre irá en un sentido.

xión de la curva J - V ($P_{max} = J_{max}V_{max}$), en donde se tiene que $J_{max} > J_{SC}$ y $V_{max} < V_{OC}$. A la relación entre las áreas $J_{max} \times V_{max}$ y $J_{SC} \times V_{OC}$ se le conoce como el factor de forma (FF , del inglés *fill factor*) y se expresa como $FF = J_{max}V_{max}/(J_{SC}V_{OC})$. Entonces, FF indica muy rápidamente que tan lejana se encuentra la condición idealizada. Para calcular la PCE basta con conocer P_{max} y la densidad de potencia de entrada P_i . Al trabajar con densidades de potencia se facilita la comparación entre celdas solares sin que importe el área que se use. El valor estandarizado y aceptado para P_i es de 1000 W m^{-2} . Los ensayos suelen hacerse bajo una atmósfera de AM1.5 y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. [38] La PCE puede expresarse sencillamente como,

$$PCE(\%) = \frac{P_{max}}{P_i} \times 100 \quad (1.2)$$

Sin embargo, se ha adoptado la expresión,

$$PCE(\%) = \frac{V_{OC} J_{SC} FF}{P_i} \times 100 \quad (1.3)$$

Esto se debe a que los parámetros V_{OC} , J_{SC} y FF dejan una información más detallada e intuitiva sobre el comportamiento de la celda solar, tal como se explica previamente.

1.4. Arquitecturas de fotovoltaicos orgánicos

En esta sección se recopila información acerca de la morfología ideal en las fases orgánicas activas de los OPV, los demás componentes necesarios para su fabricación y las moléculas más usadas en cada una de estas capas (Figura 1.7).

Aparte de la separación y recombinación de la carga también existe un proceso de extracción de la misma. Para llevar a cabo una extracción de la carga, los electrones libres que son transportados principalmente por el material aceptor de electrones se recolectan en el cátodo de la celda solar. Por su parte, las vacantes o huecos que se mueven con mayor libertad sobre el material donador de electrones son recolectados en el ánodo del dispositivo. Estos electrodos necesitan ser flexibles y transparentes para aprovechar la flexibilidad de los materiales orgánicos y para lograr una mayor captación de radiación solar. Algunos materiales que cumplen con estos criterios son el óxido de indio y estaño (conocido como ITO, por sus siglas en inglés, *Indium Tin Oxide*), el poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(estireno sulfonato de sodio) o PEDOT:PSS, nanotubos de carbono, grafeno, nanofibras metálicas (Ag), entre otros.[39] En algunas ocasiones el cátodo de la celda se construye con metales como Al y Ag, sin embargo, se deben sacrificar ciertas áreas transparentes en la celda solar.[40]

En las celdas solares se pueden añadir capas transportadoras de electrones y huecos que ayudan a la acumulación de los portadores de cargas cerca de sus respectivos electrodos (Figura 1.7). Los materiales más representativos en este caso son el óxido de zinc (ZnO) para el transporte de los huecos y el óxido de molibdeno VI (MoO_3) para los electrones. En ciertas ocasiones estos pueden ser reemplazados por monocapas de un material orgánico.[41]

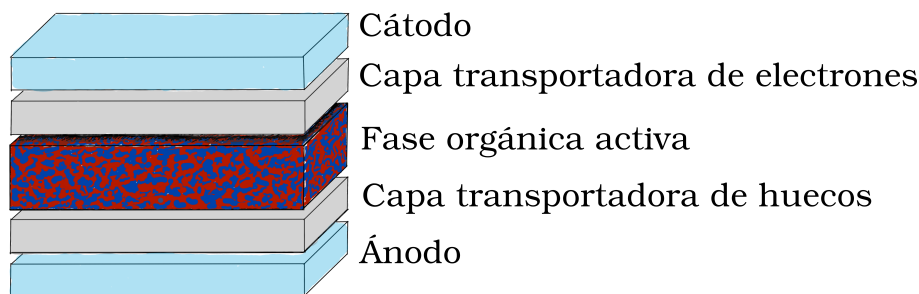


Figura 1.7 – Representación de las capas encontradas en las celdas solares orgánicas. La fase orgánica activa tiene características como transparencia y flexibilidad, por lo que los demás materiales deben tener estas mismas propiedades.

Dado que el excitón tiene una distancia límite de difusión, las morfologías de la fase activa que mejores resultados han mostrado son las conocidas como heterouniones de volumen (BHJ, por sus siglas en inglés *Bulk heterojunctions*) las cuales dejan agregados de tamaño moderado (nanómetros) para los donadores y aceptores (los excitones pueden alcanzar los puntos de interacción donador-aceptor más fácilmente), áreas interfaciales grandes y buenas eficiencias a la hora de disociar a los excitones presentes en cada uno de los materiales.[14]

La obtención de esta fase orgánica activa puede llevarse a cabo mediante dos metodologías: sublimación (en la mayoría de los casos para moléculas pequeñas) y procesamiento en solución (tal como lo son los recubrimientos por rotación o impresión en solución).[17, 26]

Como resultado se pueden tener ciertos órdenes moleculares a corto alcance y una falta de ordenamiento a largo alcance. Esta es la razón por la que una capa orgánica activa con una arquitectura BHJ se considera como un sólido amorfo (Figura 1.7). Para obtener una mayor cristalinidad o un mejor empaquetado molecular que derive en un aumento de la eficiencia se pueden aplicar tratamientos térmicos con temperaturas moderadas, añadir aditivos a la mezcla, entre otros.

Para la fase orgánica activa se suelen usar polímeros o moléculas pequeñas (oligómeros) que hacen el trabajo de los donadores de electrones. Estos se mezclan con moléculas derivadas de fullerenos (C_{60} o C_{70}) que hacen la función de aceptores de electrones. Estas mezclas fueron propuestas al encontrar transferencias de cargas ultrarrápidas entre el polímero poli[2-metoxi-5-(2-etilhexiloxi),-1,4-fenilenovinileno] (MEH-PPV) y el fullereno C_{60} . Tiempo después el polímero poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) combinado con el fullereno [6,6]fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester ($PC_{61}BM$) se convirtió en una de las mezclas más estudiadas y la que más ha aportado en el diseño de celdas solares orgánicas.[14]

Recientemente, las moléculasceptoras de tipo no fullereno (oligómeros planos) han sido usadas con un gran éxito, tal como lo evidencian las mezclas del polímero donador PM6 constituido por las unidades 4,8-bis(5-(2-etilhexil)-4-fluorotiofen-2-il)benzo-[1,2-b:4,5-b0]ditiofeno (BDT) y 1,3-bis(tiofen-2-il)-5, 7-bis(2-etilhexil)benzo-[1,2-c:4,5-c']ditiofeno-4,8-diona (BDD), y el oligómero aceptor Y6 conformado por las unidades ditienotiofen[3,2-b]-pirrolobenzotiadiazolo y 2-(5,6-Difluoro-3-oxo-2,3-dihidro1H-inden-1-ilideno)malononitrilo (Figura 1.8. Estas mezclas PM6:Y6 lograron alcanzar un PCE de 15.7% en el 2019 y algunos OPV derivados de estos tiene el récord actual para las celdas solares orgánicas.[42] Dado que son muy recientes y la información requerida fue limitada en su tiempo este trabajo se enfocó en el estudio de los OPV que usan aceptores de tipo fullerenos. Con la gran información que hay sobre estas mezclas se pueden crear mejores modelos computacionales que posteriormente pueden aplicarse a las mezclas con aceptores no fullerenos.

Como se puede observar en la Figura 1.8 los donadores son moléculas constituidas por anillos aromáticos unidos consecutivamente uno tras otro, por lo que podemos encontrar barreras rotacionales en estas uniones. Dichas barreras rotacionales pueden afectar los niveles energéticos entre los orbitales disponibles y los orbitales ocupados, entonces como consecuencia los procesos de transferencia y recombinación de la carga pueden ser modificados.[14, 26] Igualmente, el transporte de los huecos el cual ocurre a través de las moléculas donadoras es afectado cuando los apilamientos moleculares son defectuosos debido a las rotaciones de estos anillos aromáticos. Una solución a este problema es la inclusión de cadenas alifáticas lineales o ramificadas sobre algunos de los anillos aromáticos presentes en las moléculas. En principio, esto mejora el auto-ensamblaje de los oligómeros o polímeros usados.[14] Este tipo de sustituyentes también tienen efectos en la solubilidad de los compuestos. En dicho caso se busca una diferencia de solubilidad para que las moléculas donadoras se autoensamblen en tiempos distintos que las moléculasceptoras. Con ello, se alcanza una cierta separación de fases.

Por último, hay que mencionar que sustituyentes como átomos de fluor pueden ser añadidos para polarizar la densidad de carga en la molécula. Sin embargo, esto cambia las interacciones intramoleculares e intermoleculares, afectando el ensamblaje de las moléculas y la morfología final de la celda. Efectos similares de cambios en la morfología por la modificación de densidades electrónicas moleculares pueden observarse al diseñar políme-

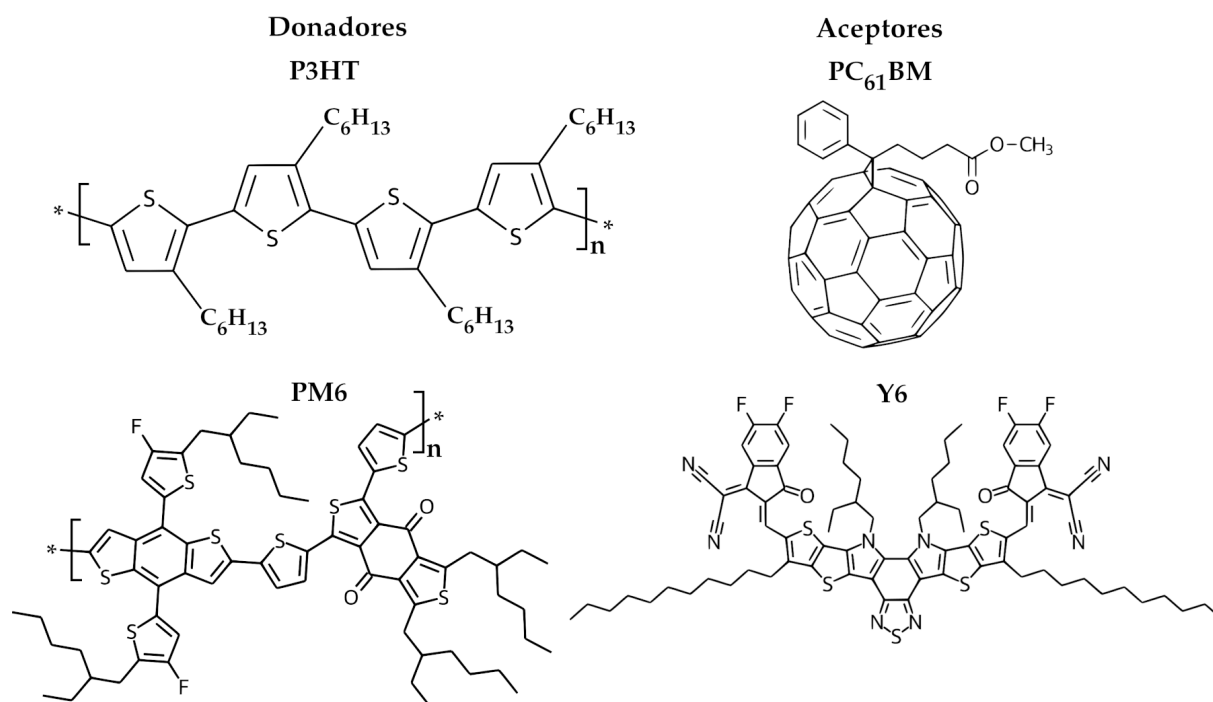


Figura 1.8 – Moléculas donadoras yceptoras de electrones más relevantes para los fotovoltaicos orgánicos. La mezcla donador/aceptor P3HT/PC₆₁BM es una de las fases más estudiadas históricamente.[43] En este caso, P3HT/PC₆₁BM representa la generación de las celdas solares con aceptores fullerenos. La mezcla PM6[44] y Y6[45] es valiosa por indicar un cambio generacional hacia aceptores no fullerenos y un aumento en la eficiencia de las celdas individuales por encima del 15%. El progreso de estos materiales fotovoltaicos pueden ser encontrado en algunas recopilaciones como la realizada por Kan.[46]

ros u oligómeros basados en la unión de anillos aromáticos que pueden donar o aceptar densidad electrónica. Como ejemplo, la unidad BDT cumple la función del anillo donador en el polímero PM6 y la unidad BDD hace el trabajo del anillo aceptor.[14]

1.5. Modelado molecular de fotovoltaicos orgánicos

1.5.1. Modelos de tipo QSPR

La predicción de nuevas moléculas donadoras o aceptoras de electrones en materiales fotovoltaicos orgánicos es más que un reto debido a la complejidad de los sistemas a tratar. Algunos estudios pueden incluir metodologías como la relación cuantitativa estructura-propiedad (QSPR, del inglés *quantitative structure property relationships*)[47, 48] la cual requiere disponer de una buena cantidad de información experimental sobre distintas fases orgánicas activas. Comúnmente, es necesario saber los valores del V_{OC} , J_{SC} , FF y PCE , a los cuales se les asocia un cierto número de descriptores moleculares que representan características fisicoquímicas, estructurales y electrónicas de las moléculas o monómeros presentes en las fases orgánicas tomadas. Con estas relaciones se pueden construir modelos validados y predictivos mediante correlaciones lineales (regresión lineal múltiple, regresión por mínimos cuadrados parciales, etc.) o no lineales (redes neuronales artificiales y algoritmos de aprendizaje automatizado) según sean los casos y la complejidad con la que se quiera trabajar.[49-51]

El primer modelo que impulso los estudios QSPR fue el modelo semiempírico que diseñó Markus C. Scharber,[52] en donde se tomó a la molécula PC₆₁BM como el aceptor de electrones en común para las distintas fases orgánicas donador/PC₆₁BM evaluadas experimentalmente. Al ir variando el material donador se pudieron encontrar mapas de contornos que relacionaban al orbital molecular disponible de más baja energía (LUMO, del inglés *lowest unoccupied molecular orbital*), al orbital molecular ocupado de más alta energía (HOMO, del inglés *highest occupied molecular orbital*) y la brecha de energía del material donador con la PCE. Sin embargo, el modelo incluye la limitación de tomar un valor fijo de $FF = 0.65$ o una diferencia energética $LUMO_A - LUMO_D = 0.3$ eV como la ideal para la separación de la carga. Agregado a esto, extender el modelo se hace complicado si se quiere introducir otros descriptores tanto estructurales, topológicos y termodinámicos.

Por razones limitantes y de practicidad, la predicción de nuevos donadores mediante estudios computacionales de tipo QSPR son realizados sobre oligómeros que representan a los polímeros que son evaluados experimentalmente. Por lo que algunas correcciones energéticas o electrónicas son requeridas en los métodos mecanocuánticos usados en los descriptores. También, las cadenas laterales suelen ser excluidas de las moléculas evaluadas, ya que no hay un cambio significativo en las propiedades electrónicas evaluadas, lo que hace más fácil incluir descriptores estructurales en los modelos. Esto sacrifica información estructural importante que puede tener efecto, sobre todo en los valores de FF y J_{SC} predichos, puesto que las cadenas laterales influyen en el empaquetamiento de las moléculas y la morfología de la celda.[47, 48, 53] La ventaja de estos modelos QSPR es que pueden encontrar los mejores arreglos o combinaciones de anillos aromáticos que dejen nuevos donadores o aceptores en potencia, sin embargo, quedaría por definir que cadenas laterales son las que apoyan morfológicamente dichas configuraciones o cuáles serían las condiciones experimentales reales para alcanzar el máximo de eficiencia.[50, 51]

1.5.2. Simulación del empaquetado molecular y morfología de las fases orgánicas activas

Como se menciona en la sección 1.4 la fase orgánica activa que contiene los materiales donador y aceptor de electrones se construye mediante deposición física de vapor (sublimación) o procesamientos en solución. Por lo que las simulaciones de dinámica molecular (SDM) fueron desarrolladas para emular dichos procesos. Al inicio las SDM solamente incluían las moléculas donadoras yceptoras, donde cada material era equilibrado uno después del otro usando un ensamble NVT (volumen, temperatura y moléculas constantes) o por compresión en fase gas de mezclas donador/aceptor en ensambles NPT (temperatura, presión y moléculas constantes) iniciando en temperaturas altas (800K, lo que aumenta el volumen) hasta temperatura ambiente (300K, volumen final de la fase). Estos métodos no podían incluir el efecto del disolvente, aditivos en la morfología de las fases activas o emular la agregación natural de las moléculas.[54, 55]

Experimentalmente, los procesos de sublimación y procesamiento en solución dejan como resultado fases fuera del equilibrio, por lo que las metodologías de SDM debieron ser modificadas. Para la sublimación se van agregando moléculas nuevas sobre un sustrato cada cierto intervalo de simulación en ensambles NVT, lo que propicia el crecimiento de las capas de una forma no tan ordenada que depende de la velocidad con la que se añaden las moléculas.[56, 57] Por otro lado, el procesamiento en solución al ser uno de los más usados

para la construcción de las arquitecturas BHJ (las más eficientes) tuvo un mayor desarrollo y es el más implementado a la hora de modelar las fases orgánicas activas. Este consiste en construir un ensamble de tipo NPT que incluye una cantidad de moléculas de disolvente y moléculas de tipo donador y aceptor de electrones en una concentración deseada. Luego, una porción pequeña de las moléculas de disolvente es eliminada aleatoriamente cada cierto intervalo de tiempo. Durante este periodo los donadores y aceptores comienzan a auto-ensamblarse unos antes que los otros. Esto depende de la solubilidad que cada uno tenga en ese disolvente. Finalmente, al extraer todas las moléculas de disolvente tendremos una fase evaporada que suele ser equilibrada en una etapa de simulación final.[58, 59]

Todos los átomos en las simulaciones de dinámica molecular suelen ser tratados mediante representaciones atomísticas o de grano grueso.[55, 58, 60] Esto permite cuantificar cambios microestructurales, macroestructurales y morfológicos que ayudan a la caracterización de las fases y al estudio comparativo de las mismas. Los campos de fuerza requeridos en estas representaciones suelen ser previamente ajustados, lo que mejora la descripción de las interacciones moleculares observadas y obtención de resultados más cercanos a la realidad. Los potenciales calculados mediante métodos cuánticos sirven de referencia para los modelos atomísticos, mientras que las poblaciones de los potenciales atomísticos ayudan a la construcción de modelos de grano grueso. Comúnmente, los reajustes se realizan sobre los potenciales que describen a las barreras de rotación entre los anillos aromáticos de los polímeros u oligómeros modelados. Estas barreras pueden cambiar los apilamientos de las moléculas, dejando a su vez cambios en las morfologías obtenidas y en las anchuras de las densidades de estados de los orbitales HOMO y LUMO.[61]

1.5.3. Evaluación computacional de los procesos de transferencia y difusión de la carga

Luego de construir las fases orgánicas activas usando simulaciones de dinámica molecular, los estudios de modelado molecular comúnmente se enfocan en la descripción de los procesos de separación de la carga y la recombinación de la misma, en la movilidad de los portadores de carga y en las densidades de carga de los mismos.[55, 62] Generalmente, se extraen las coordenadas atómicas de las moléculas donadoras yceptoras que se encuentran cercanas entre sí y con esto se caracterizan los estados CT principalmente por cálculos cuánticos dependientes del tiempo. Usualmente, se emplea la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT, del inglés *time-dependent density functional theory*) para estudiar las velocidades de separación y recombinación (geminada) de la carga. Por otro lado, para predecir las movilidades y densidades de los electrones y huecos en la fase previamente construida, se trabaja dentro de una mesoescala, por lo que se debe cambiar la representación de cada una de las moléculas. Posteriormente, se pueden emplear las simulaciones de Monte Carlo cinético (KMC, *Kinetic Monte Carlo*) que modelan la evolución temporal de múltiples eventos a los cuales se les conocen las frecuencias con las que ocurren.

Para la caracterización de los estados CT los métodos TDDFT tienen la ventaja de poder calcular múltiples estados excitados para las conformaciones de las parejas donador-aceptor en la fase. Estos estados excitados pueden ser caracterizados como de excitación local (LE) o excitaciones CT.[63, 64] Las transiciones electrónicas de las excitaciones LE, se observarán más localizadas sobre los orbitales moleculares ocupados y disponibles de una misma molécula (donador o aceptor). Los estados CT dejarán probabilidades más al-

tas de encontrar huecos o vacantes en los orbitales moleculares ocupados de las moléculas donadoras y electrones sobre los orbitales moleculares disponibles de las moléculas aceptoras. Usualmente, los estados CT dejan cargas fraccionarias sobre las moléculas donadoras y aceptoras. Se desea que dichas cargas sean muy cercanas a 1 y -1, respectivamente.[64] Con ello se evitan errores en la obtención de los acoplamientos electrónicos necesarios para el cálculo de las constantes de velocidad de la separación y recombinación de la carga. La teoría del funcional de la densidad restringida (cDFT, *constrained DFT*) puede usarse para calcular estados CT con buena precisión, sin embargo, por la forma en que se resuelve cDFT únicamente se puede trabajar con el estado CT de más baja energía y con la condición de usar cargas enteras de 1 y -1 para las moléculas donadoras y aceptoras, respectivamente.[55, 65, 66] Esto es de considerar, ya que los estados CT de más alta energía pueden contribuir en mayor medida a la separación de la carga.[67]

La teoría de Marcus[68] se ha convertido en la herramienta más usada para la evaluación de las velocidades de separación y recombinación en los OPV. La forma clásica de la ecuación de Marcus se expresa como,

$$k_{RP} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{RP}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_b T}\right) \quad (1.4)$$

En donde k_{RP} es la velocidad de transferencia electrónica desde el estado R hasta el estado P , V_{RP} es el acoplamiento electrónico (interacciones entre los orbitales moleculares que participan en las transferencias electrónicas) entre los estados R y P que son tratados como funciones diabáticas (localizadas) φ_R y φ_P , ΔG^0 es la energía libre de Gibbs desde los mínimos de los estados, λ es una energía de reorganización la cual mide el cambio de energía libre sobre un estado sin que ocurra la transferencia electrónica (Figura 1.9A), k_b y T son la constante de Boltzmann y la temperatura, respectivamente.

El cálculo de $V_{RP} = \langle \varphi_R | H | \varphi_P \rangle$ se puede realizar desde varios enfoques, sin embargo, los más usados son los esquemas basados en valores propios, en donde un operador \hat{O} (matriz diagonalizable) mide una propiedad que puede ser localizada sobre los estados diabáticos φ_R y φ_P . [69, 70] Los estados φ_R y φ_P son obtenidos por transformaciones unitarias (rotaciones) hechas sobre los estados adiabáticos ψ_1 y ψ_2 y que involucran al operador mencionado. Entonces, V_{RP} se resuelve desde los valores propios de la propiedad medida y desde los valores propios (E_1 y E_2) de la matriz Hamiltoniana \hat{H} que contiene los términos V_{RP} . Este formalismo funciona bien para acoplamientos débiles, es decir, $|V_{RP}| < 1$. En esta categoría entran el método de Mulliken-Hush generalizado[69] (GMH, *generalized Mulliken-Hush method*) y la diferencia de cargas de fragmentos[70] (FCD, *fragment charge difference*). Para GMH es necesario calcular los momentos dipolares μ_1 μ_2 y los dipolos de transición μ_{12} . Para el método FCD es necesario calcular las diferencias de cargas entre dos fragmentos del sistema, los cuales son previamente delimitados. Esto se representa como $\Delta Q_{ij} = Q_{ij}(D) - Q_{ij}(A)$. Si $i = j$ la diferencia de cargas de los fragmentos D y A se hace sobre el mismo estado. Ambos métodos pueden ser llevados a cabo junto con los cálculos de TDDFT, quienes encuentran los estados LE y CT.

Para cada estado el parámetro λ se calcula como $\lambda_R = G_R(x_P) - G_R(x_R)$ y $\lambda_P = G_P(x_R) - G_P(x_P)$. Lo que describe el cambio de la energía libre de Gibbs para un estado en particular cuando se mueve entre en las coordenadas x_R y x_P que representan los mínimos de los estados involucrados. Por otro lado, la ecuación 1.4 asume que se tie-

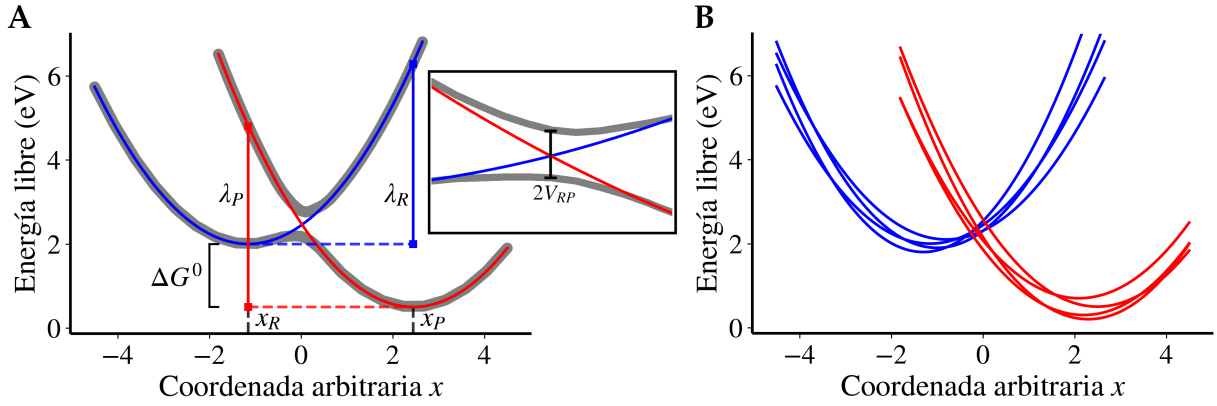


Figura 1.9 – Reacción de transferencia de carga vista desde la teoría de Marcus. El panel A muestra la transferencia desde un estado R (curva azul) hasta un estado P (curva roja). Cada estado se localiza en sus mínimos globales x_R y x_P , respectivamente. La curva en gris muestra la representación adiabática de los estados ($2V_{RP}$) mientras que las curvas azules y rojas hacen referencias a representaciones diabáticas. λ_R , λ_P son las energías de reorganización de cada estado, mientras que ΔG^0 es la energía libre de Gibbs entre los dos estados. El panel B ilustra el hecho de que la teoría de Marcus es una teoría de ensambles en donde se deben muestrear distintos equilibrios para tomar los valores promedio de los parámetros usados.[66]

nen distribuciones en el equilibrio y que $\lambda_R = \lambda_P$ debe cumplirse. En muchos casos esta condición no se cumple, pero hay formas de aproximar la igualdad[71] o formalismos que incluyen correcciones al asumir que no se pueden muestrear ciertas zonas en el espacio coordinado.[72] Para el parámetro de ΔG^0 es necesario tener la geometría optimizada o el equilibrio de los estados CT, ya que G_{CT}^0 está involucrado en la reacción de separación de la carga ($\Delta G_{LE-CT}^0 = G_{CT}^0 - G_{LE}^0$) y en la reacción de recombinación de la carga ($\Delta G_{CT-GS}^0 = G_{GS}^0 - G_{CT}^0$).[73] Las geometrías de los pares donador-aceptor que provienen de las fases condensadas construidas representan bien a los estados basales (GS) del sistema y a los estados LE, en tal caso los cálculos TDDFT de puntos simples logran una buena descripción electrónica sin consumir mucho tiempo de cómputo.

Por el contrario, la optimización de los estados CT (G_{CT}^0) mediante TDDFT tiene un costo computacional elevado. Además, la extracción de las parejas donador-aceptor de la fase condensada deja como perdida el entorno de moléculas explícitas, por lo que ahora se deben incluir modelos de disolvente implícito[25] y algunas restricciones en ciertos puntos de las moléculas.[73] Esto no asegura que la geometría óptima represente al equilibrio de este estado dejando incertidumbres en los valores de las V_{RP} , λ y ΔG^0 calculados. También, la teoría de Marcus es una teoría de ensambles, es decir, requiere solo un valor para cada uno los parámetros que hemos mencionado (Figura 1.9B).[66] El hecho de que los OPV sean fases fuera del equilibrio y desordenadas hace que los cálculos con una sola pareja donador-aceptor no sean recomendables para la teoría de Marcus. Por el contrario, esta teoría se debe aplicar luego de obtener las distribuciones de los parámetros V_{RP} , λ y ΔG^0 que provienen de los cálculos hechos a la mayoría de pares donador-aceptor posibles, lo que hace muy demandante el procedimiento.

Generalmente, la teoría de Marcus clásica (ecuación 1.4) funciona bien para las constantes cinéticas de la separación de la carga, sin embargo, las constantes obtenidas para la recombinación de la carga, las cuales poseen valores de $-\Delta G_{CT-GS}^0 > 1$ eV, pueden llegar a tener errores muy grandes en esta aproximación clásica.[74] La explicación se debe a que

en la teoría clásica no se incluyen los fenómenos como el tunelaje cuántico, ya que asume que los modos vibracionales de bajas frecuencias son los que más aportan a la descripción del proceso ($k_bT \gg \hbar\omega_i$, en donde ω_i representa un modo normal de vibración).[25] Entonces, superar la barrera de energía $(\Delta G^0 + \lambda)^2 / \lambda$ es estrictamente necesario en el modelo clásico. Sin embargo, para $-\Delta G_{LE-CT}^0 > 1 \text{ eV}$ ó $-\Delta G_{CT-GS}^0 > 1 \text{ eV}$ los modos normales de altas frecuencias tienen efecto sobre las constantes cinéticas ($k_bT \ll \hbar\omega_i$), ya que puede haber un traslape vibracional significativo cerca al cruce entre los estados involucrados permitiendo una reacción de transferencia de carga mucho antes de llegar a sobrepasar la barrera clásica. Un ejemplo de estos modos normales son los presentados por los enlaces C=C las cuales poseen vibraciones alrededor de $1400\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$,[75] y están presentes en la mayoría de moléculas usadas en la construcción de los OPV.

Añadir contribuciones debidas al tunelaje cuántico deriva en la teoría semiclásica de Marcus-Levich-Jortner[25, 68, 75]. En este formalismo, la λ ($\lambda = \lambda_{in} + \lambda_{ext}$) contiene una componente interna λ_{in} que posee las contribuciones cuánticas (frecuencias altas) y una componente externa λ_{ext} que posee información del entorno (siendo entonces la más complicada de calcular, ya que depende de distancias intermoleculares, cavidades en el solvente implícito y parámetros dieléctricos). Por otra parte, se suele trabajar con el valor promedio o efectivo que representa a todos los modos vibracionales de altas frecuencias (ω^{ef}) lo que facilita el uso de esta teoría. Entonces, la ecuación semiclásica puede ser expresada de la siguiente forma,

$$k_{RP} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{RP}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{ext}k_bT}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-S^{ef}} (S^{ef})^n}{n!} \exp\left(\frac{(\lambda_{ext} + n\hbar\omega^{ef} + \Delta G^0)^2}{4\lambda_{ext}k_bT}\right) \quad (1.5)$$

En donde el parámetro S^{ef} representa al factor Huang-Rhys efectivo y se calcula como $S^{ef} = \lambda_{in}/\hbar\omega^{ef}$. Este es interpretado como la contribución efectiva de los modos vibracionales a la relajación interna del sistema. Esto es visto desde una aproximación armónica. Normalmente, $S^{ef} = 1$ es elegido para el modelo que solo incluye un modo vibracional efectivo y la suma es evaluada hasta que no se observen cambios en k_{RP} . Para aplicar la teoría semiclásica con más rigor se deberían realizar cálculos de frecuencias a las parejas donador-aceptor en las geometrías optimizadas del estado CT. Todo esto para encontrar las contribuciones de cada ω_i (modo vibracional) a la reorganización interna λ_{in} ($\lambda_{in} = \sum S_i \hbar\omega_i$).[76] A pesar de que la teoría de Marcus-Levich-Jortner llega hacer computacionalmente costosa los valores obtenidos de las recombinaciones de la carga se acercan a los valores obtenidos experimentalmente.[74, 75]

Hay que destacar que las teorías de Marcus y Marcus-Levich-Jortner solo describen constantes cinéticas de primer orden. Entonces, la recombinación calculada a través de estas metodologías se asocia con la llamada recombinación geminada (localizada), es decir, las que no tiene dependencias de las concentraciones de los estados CT formados, la movilidad de los electrones o huecos y la intensidad de la luz usada. Para estudiar las recombinaciones no geminadas (cargas involucradas provenientes de diferentes estados CT) se recurre a las simulaciones KMC.

Las simulaciones KMC pueden ser implementadas en tres dimensiones, tomando como referencia las fases orgánicas construidas por SDM,[55, 62]. Es posible hacer simulaciones KMC con moléculas en representaciones atomísticas en donde los saltos de la carga

ocurren a través de sitios específicos, orientados por las cargas atómicas e influenciados por un campo eléctrico aplicado.[77, 78] En esta representación es común realizar cálculos sobre la marcha para actualizar el ambiente molecular que definirá a las siguientes etapas de la simulación lo que añade un costo computacional extra. Una alternativa es utilizar representaciones en mesoescala para construir mallas en donde los centros geométricos de cubos, esferas, etc.; se unen entre sí y contienen información relevante sobre las características energéticas o estructurales que pueden ser actualizadas en intervalos de tiempos definidos o mantenerse fijas durante toda la simulación.[79, 80] Luego, se van creando excitaciones LE de forma aleatoria sobre los sitios correspondientes, y dependiendo de la constante cinética tomada. Para cada LE se va determinando si ocurren o no saltos a sitios cercanos, en donde pueden haber reacciones de disociación (interfase donador-aceptor), difusiones como LE o recombinaciones. Si una disociación ocurre, se decide si las cargas cercanas pueden recombinarse o encuentran orbitales HOMO (huecos) o LUMO (electrones) donde puedan saltar fácilmente. Para esto, las constantes de disociación o los tiempos de vida de los estados CT pueden ser tomados de los valores experimentales o tomados de los cálculos cuánticos. Se debe tener en cuenta que los estados CT singuletes pueden cambiar a estados CT con multiplicidad triplete, lo que puede influir en los modelos.

Eventualmente, las cargas disociadas pueden difundirse y ser extraídas en ciertos límites, sin embargo, antes de alcanzar dichos límites las cargas contrarias pueden encontrarse de nuevo por lo que podrán recombinarse y perderse. Esta recombinación dependerá de las movibilidades de los electrones y huecos, la densidad en la fase de cada uno de ellos y los encuentros que puedan tener; por lo que representaran a las cinéticas de segundo orden o superiores que son las que hacen partes de las recombinaciones no geminadas (k_{RNG}). Este tipo de recombinación suele ser descrita como,[81, 82]

$$k_{RNG} = k_c n^2 \quad (1.6)$$

k_c es un coeficiente de recombinación de segundo orden y n es la densidad de los electrones y huecos, la cual se asume igual para las dos cargas. El coeficiente de recombinación de Langevin (k_L) puede ser equivalente a k_c en ciertos límites (campos eléctricos bajos) lo que deja la expresión,

$$k_c \approx k_L = \frac{q}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (\mu_e + \mu_h) \quad (1.7)$$

El parámetro q es la carga elemental del electrón, ε_r es el dieléctrico de la fase orgánica relativa a la permitividad del vacío (ε_0), μ_e y μ_h es la movilidad promedio de los electrones y huecos. Debido a que las arquitecturas BHJ exhiben comportamientos complejos para las recombinaciones de segundo orden, se deben incluir mejoras en la descripción del parámetro k_c , ya que k_L predice recombinaciones muy superiores a las reales en algunos casos.[81, 82]

Por último, toma fuerza el hecho de que ocurran hibridaciones LE-CT las cuales serían más evidentes cuando las diferencias de energías entre los estados LE y CT se hacen pequeñas.[25, 83] Esto trae consecuencias positivas como aumentar la vida media del estado CT y la posibilidad de aumentar las recombinaciones radiativas desde el estado LE propiciando un aumento en la fotoluminiscencia del material lo que significa menores pérdidas de voltaje. Sin embargo, si la separación de la carga no es lo suficientemente rápida, la

hibridación LE-CT podría dejar perdidas de densidades de corriente. El estudio de la hibridación de los estados LE y CT es un reto computacional, ya que no se podría saber exactamente cuáles son las geometrías que realmente representan a la combinación LE-CT. Por lo que en este trabajo la evaluación de la separación de carga y la recombinación de esta se enfocarán al estudio local de estas reacciones (recombinación geminada) en donde los estados LE y CT puedan compartir estructuralmente una geometría y se espera que los resultados puedan ayudar a distinguir entre los sistemas trabajados.

1.6. Hipótesis y objetivos

1.6.1. Hipótesis

Para diferenciar moléculas donadoras de electrones novedosas con iguales eficiencias teóricas, bastaría tan solo con el estudio computacional del empaquetamiento molecular y estructura electrónica de los agregados moleculares donador:aceptor que utilizan donadores sin funcionalizar.

1.6.2. Objetivo general

Analizar con modelado molecular las heterojuntas del donador y aceptor de electrones para el diseño de los fotovoltaicos orgánicos.

1.6.3. Objetivos específicos

- Seleccionar nuevos candidatos estructurales para los materiales aceptores y donadores de electrones.
- Simular computacionalmente la fase donadora/aceptora de electrones de los fotovoltaicos orgánicos, desde estructuras propuestas hasta estructuras funcionalizadas.
- Estudiar los posibles mecanismos de trabajo y función de las fases donador/aceptor para las morfologías obtenidas.
- Acelerar el proceso de fabricación de los fotovoltaicos orgánicos con la predicción eficiente de fases donador/aceptor de electrones.

Bibliografía

- [1] UNFCCC/COP21. *Report of the Conference of the Parties on its twenty-first session, held in Paris from 30 November to 13 December 2015*. United Nations. París, Francia, 2015. URL: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/10.pdf>.
- [2] UNFCCC/COP21. *ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT*. United Nations. París, Francia, 2015. URL: <https://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>.
- [3] UNFCCC/COP22. *Aggregate effect of the intended nationally determined contributions: an update*. United Nations. Marrakech, Marruecos, 2016. URL: http://unfccc.int/focus/indc_portal/items/9240.php.
- [4] Mission Innovation. *About MI*. URL: <http://mission-innovation.net/about-mi/overview/>. (acceso: 20.03.2021).
- [5] Hannah Ritchie y Max Roser. *Our World in Data: Greenhouse gas emissions*. URL: <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emission>. (acceso: 21.03.2021).
- [6] Hannah Ritchie y Max Roser. *Our World in Data: Emissions by sector*. URL: <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>. (acceso: 21.03.2021).
- [7] Hannah Ritchie. *Our World in Data: Energy*. URL: <https://ourworldindata.org/energy-mix>. (acceso: 21.03.2021).
- [8] A.E. Becquerel. «Memoire sur les effets d´electricques produits sous l´influence des rayons solaires». En: *Ann. Phys. (Berlin)* 54 (1841), págs. 35-42.
- [9] Daniel Lincot. «The new paradigm of photovoltaics: From powering satellites to powering humanity». En: *C. R. Phys.* 18 (2017). Demain l´énergie, págs. 381-390. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crhy.2017.09.003>.
- [10] C. E. Fritts. «On a new form of selenium cell, and some electrical discoveries made by its use». En: *Am. J. Sci.* s3-26 (1883), págs. 465-472. DOI: [10.2475/ajs.s3-26.156.465](https://doi.org/10.2475/ajs.s3-26.156.465).
- [11] Werner Siemens. «On the electro motive action of illuminated selenium, discovered by Mr. Fritts, of New York». En: *J. Frankl. Inst.* 119 (1885), 453-IN6. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-0032\(85\)90176-0](https://doi.org/10.1016/0016-0032(85)90176-0).
- [12] A. Einstein. «Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt». En: *Ann. Phys.* 322 (1905), págs. 132-148. DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19053220607>.
- [13] ASTM G173-03(2020). *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface*. Inf. téc. West Conshohocken, PA. ASTM International, 2020.
- [14] Luyao Lu y col. «Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells». En: *Chem. Rev.* 115 (2015), págs. 12666-12731. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00098](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098).
- [15] IRENA. *Renewable capacity statistics 2021*. Inf. téc. Abu Dhabi. International Renewable Energy Agency, mar. de 2021.
- [16] Steven Chu y col. «The path towards sustainable energy». En: *Nat. Mater.* 16 (2017), págs. 16-22. DOI: [10.1038/nmat4834](https://doi.org/10.1038/nmat4834).
- [17] Albert Polman y col. «Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges». En: *Science* 352 (2016). DOI: [10.1126/science.aad4424](https://doi.org/10.1126/science.aad4424).
- [18] NREL. *Best Research-Cell Efficiency Chart*. Inf. téc. National Renewable Energy Laboratory, Agosto de 2021. URL: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>.

- [19] NREL. *Champion Photovoltaic Module Efficiency Chart*. Inf. téc. National Renewable Energy Laboratory, mayo de 2021. URL: <https://www.nrel.gov/pv/module-efficiency.html>.
- [20] Peter. Würfel y Uli. Würfel. *Physics of solar cells : From Basic Principles to Advanced Concepts*. 3.^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2016.
- [21] François Cardarelli. «Semiconductors». En: *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*. Cham: Springer International Publishing, 2018, págs. 697-723. DOI: 10.1007/978-3-319-38925-7_5.
- [22] Seth C. Rasmussen y Martin Pomerantz. «Low Bandgap Conducting Polymers». En: *Conjugated Polymers*. Ed. por Terje A. Skotheim y John Reynolds. 3.^a ed. Boca Raton: CRC Press, 2006, pág. 42. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781420043594>.
- [23] S. J. Pearton y col. «Review—Radiation Damage in Wide and Ultra-Wide Bandgap Semiconductors». En: *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 10 (2021), pág. 055008. DOI: 10.1149/2162-8777/abfc23.
- [24] Michael P. Hughes y col. «Determining the Dielectric Constants of Organic Photovoltaic Materials Using Impedance Spectroscopy». En: *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018), pág. 1801542. DOI: 10.1002/adfm.201801542.
- [25] Veaceslav Coropceanu y col. «Charge-transfer electronic states in organic solar cells». En: *Nat. Rev. Mater.* 4 (2019), págs. 689-707. DOI: 10.1038/s41578-019-0137-9.
- [26] Gordon J. Hedley y col. «Light Harvesting for Organic Photovoltaics». En: *Chem. Rev.* 117 (2017), págs. 796-837. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00215.
- [27] D. L. Dexter. «A Theory of Sensitized Luminescence in Solids». En: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), págs. 836-850. DOI: 10.1063/1.1699044.
- [28] Oleksandr V. Mikhnenko y col. «Exciton diffusion in organic semiconductors». En: *Energy Environ. Sci.* 8 (2015), págs. 1867-1888. DOI: 10.1039/C5EE00925A.
- [29] Ajay Ram Srimath Kandada y col. «Ultrafast Energy Transfer in Ultrathin Organic Donor/Acceptor Blend». En: *Sci. Rep.* 3 (2013), pág. 2073. DOI: 10.1038/srep02073.
- [30] Akchheta Karki y col. «The Path to 20 % Power Conversion Efficiencies in Nonfullerene Acceptor Organic Solar Cells». En: *Adv. Energy Mater.* 11 (2021), pág. 2003441. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.202003441>.
- [31] Tracey M. Clarke y James R. Durrant. «Charge Photogeneration in Organic Solar Cells». En: *Chem. Rev.* 110 (2010), págs. 6736-6767. DOI: 10.1021/cr900271s.
- [32] Carsten Deibel y col. «Role of the Charge Transfer State in Organic Donor–Acceptor Solar Cells». En: *Adv. Mater.* 22 (2010), págs. 4097-4111. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201000376>.
- [33] Christopher M. Proctor y col. «Charge carrier recombination in organic solar cells». En: *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013), págs. 1941-1960. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.008>.
- [34] Ian A. Howard y col. «Effect of Morphology on Ultrafast Free Carrier Generation in Polythiophene:Fullerene Organic Solar Cells». En: *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), págs. 14866-14876. DOI: 10.1021/ja105260d.
- [35] Melissa Van Landeghem y col. «Impact of the donor polymer on recombination via triplet excitons in a fullerene-free organic solar cell». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019), págs. 22999-23008. DOI: 10.1039/C9CP03793D.
- [36] Carsten Deibel y Vladimir Dyakonov. «Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells». En: 73 (2010), pág. 096401. DOI: 10.1088/0034-4885/73/9/096401.

- [37] Non Thongprong y Phillip M. Duxbury. «Voltage dependence of equivalent circuit parameters of bilayer organic photovoltaics». En: *J. Appl. Phys.* 129 (2021), pág. 083104. DOI: [10.1063/5.0035073](https://doi.org/10.1063/5.0035073).
- [38] V. Shrotriya y col. «Accurate Measurement and Characterization of Organic Solar Cells». En: *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006), págs. 2016-2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600489>.
- [39] Ki-Won Seo y col. «Highly Efficient (>10 %) Flexible Organic Solar Cells on PEDOT-Free and ITO-Free Transparent Electrodes». En: *Adv. Mater.* 31 (2019), pág. 1902447. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201902447>.
- [40] Agnieszka Iwan y col. «Influence of aluminium electrode preparation on PCE values of polymeric solar cells based on P3HT and PCBM». En: *Org. Electron.* 13 (2012), págs. 2525-2531. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.07.029>.
- [41] Yongxi Li y col. «Non-fullerene acceptor organic photovoltaics with intrinsic operational lifetimes over 30 years». En: *Nat. Commun.* 12 (2021), pág. 5419. DOI: [10.1038/s41467-021-25718-w](https://doi.org/10.1038/s41467-021-25718-w).
- [42] Runnan Yu, Guangzheng Wu y Zhan'ao Tan. «Realization of high performance for PM6:Y6 based organic photovoltaic cells». En: *J. Energy Chem.* 61 (2021), págs. 29-46. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.01.027>.
- [43] P. R. Berger y M. Kim. «Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond». En: *J. Renew. Sustain. Energy* 10 (2018), pág. 013508. DOI: [10.1063/1.5012992](https://doi.org/10.1063/1.5012992).
- [44] Qunping Fan y Other. «High-Performance As-Cast Nonfullerene Polymer Solar Cells with Thicker Active Layer and Large Area Exceeding 11 % Power Conversion Efficiency». En: *Adv. Mater.* 30 (2018), pág. 1704546. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201704546>.
- [45] Edgar Gutierrez-Fernandez y col. «Y6 Organic Thin-Film Transistors with Electron Mobilities of $2.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ via Microstructural Tuning». En: *Adv. Sci.* 9 (2022), pág. 2104977. DOI: <https://doi.org/10.1002/advs.202104977>.
- [46] Bin Kan y col. «Recent progress on all-small molecule organic solar cells using small-molecule nonfullerene acceptors». En: *InfoMat* 3 (2021), págs. 175-200. DOI: <https://doi.org/10.1002/inf2.12163>.
- [47] Roberto Olivares-Amaya y col. «Accelerated computational discovery of high-performance materials for organic photovoltaics by means of cheminformatics». En: *Energy Environ. Sci.* 4 (2011), págs. 4849-4861. DOI: [10.1039/C1EE02056K](https://doi.org/10.1039/C1EE02056K).
- [48] Johannes Hachmann y col. «The Harvard Clean Energy Project: Large-Scale Computational Screening and Design of Organic Photovoltaics on the World Community Grid». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011), págs. 2241-2251. DOI: [10.1021/jz200866s](https://doi.org/10.1021/jz200866s).
- [49] Kunal Roy y col. «QSAR/QSPR Modeling: Introduction». En: *A Primer on QSAR/QSPR Modeling: Fundamental Concepts*. Cham: Springer International Publishing, 2015, págs. 1-36. DOI: [10.1007/978-3-319-17281-1_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-17281-1_1).
- [50] Asif Mahmood y Jin-Liang Wang. «Machine learning for high performance organic solar cells: current scenario and future prospects». En: *Energy Environ. Sci.* 14 (2021), págs. 90-105. DOI: [10.1039/D0EE02838J](https://doi.org/10.1039/D0EE02838J).
- [51] Yuta Miyake y Akinori Saeki. «Machine Learning-Assisted Development of Organic Solar Cell Materials: Issues, Analyses, and Outlooks». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 12 (2021), págs. 12391-12401. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.1c03526](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.1c03526).
- [52] M. C. Scharber y col. «Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency». En: *Adv. Mater.* 18 (2006), págs. 789-794. DOI: [10.1002/adma.200501717](https://doi.org/10.1002/adma.200501717).

- [53] Johannes Hachmann y col. «Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry – the Harvard Clean Energy Project». En: *Energy Environ. Sci.* 7 (2014), págs. 698-704. DOI: 10.1039/C3EE42756K.
- [54] Yao-Tsung Fu y col. «Intermixing at the Pentacene-Fullerene Bilayer Interface: A Molecular Dynamics Study». En: *Adv. Mater.* 25 (2013), págs. 878-882. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201203412>.
- [55] Guangchao Han y col. «From Molecular Packing Structures to Electronic Processes: Theoretical Simulations for Organic Solar Cells». En: *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), pág. 1702743. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702743>.
- [56] Luca Muccioli y col. «Simulation of Vapor-Phase Deposition and Growth of a Pentacene Thin Film on C60 (001)». En: *Adv. Mater.* 23 (2011), págs. 4532-4536. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201101652>.
- [57] Gabriele D'Avino y col. «From Chiral Islands to Smectic Layers: A Computational Journey Across Sexithiophene Morphologies on C60». En: *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015), págs. 1985-1995. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201402609>.
- [58] Riccardo Alessandri y col. «Bulk Heterojunction Morphologies with Atomistic Resolution from Coarse-Grain Solvent Evaporation Simulations». En: *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017), págs. 3697-3705. DOI: 10.1021/jacs.6b11717.
- [59] Anders S. Gertsen y col. «Nanostructure of organic semiconductor thin films: Molecular dynamics modeling with solvent evaporation». En: *Phys. Rev. Materials* 4 (2020), pág. 075405. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.4.075405.
- [60] David M. Huang y col. «Coarse-Grained Computer Simulations of Polymer/Fullerene Bulk Heterojunctions for Organic Photovoltaic Applications». En: *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010), págs. 526-537. DOI: 10.1021/ct900496t.
- [61] John A. McLeod y col. «Linking the HOMO-LUMO gap to torsional disorder in P3HT/PCBM blends». En: *J. Chem. Phys.* 143 (2015), pág. 224704. DOI: 10.1063/1.4936898.
- [62] Yecheng Zhou y col. «Towards predicting the power conversion efficiencies of organic solar cells from donor and acceptor molecule structures». En: *J. Mater. Chem. C* 6 (2018), págs. 3276-3287. DOI: 10.1039/C7TC05290A. URL: <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC05290A>.
- [63] Daniele Fazzi y col. «Hot and Cold Charge-Transfer Mechanisms in Organic Photovoltaics: Insights into the Excited States of Donor/Acceptor Interfaces». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017), págs. 4727-4734. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02144.
- [64] Alexander A. Voityuk. «Estimation of Electronic Coupling for Photoinduced Charge Separation and Charge Recombination Using the Fragment Charge Difference Method». En: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), págs. 2670-2675. DOI: 10.1021/jp311891h.
- [65] Benjamin Kaduk y col. «Constrained Density Functional Theory». En: *Chem. Rev.* 112 (2012), págs. 321-370. DOI: 10.1021/cr200148b.
- [66] Seth Difley y col. «Electronic Properties of Disordered Organic Semiconductors via QM/MM Simulations». En: *Acc. Chem. Res.* 43 (2010), págs. 995-1004. DOI: 10.1021/ar900246s.
- [67] Stoichko D. Dimitrov y col. «On the Energetic Dependence of Charge Separation in Low-Band-Gap Polymer/Fullerene Blends». En: *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), págs. 18189-18192. DOI: 10.1021/ja308177d.

- [68] R. A. Marcus. «Electron Transfer Past and Future». En: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. Cap. 1, págs. 1-6. DOI: 10.1002/9780470141656.ch1.
- [69] Robert J. Cave y Marshall D. Newton. «Generalization of the Mulliken-Hush treatment for the calculation of electron transfer matrix elements». En: *Chem. Phys. Lett.* 249 (1996), págs. 15-19. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01310-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01310-5). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261495013105>.
- [70] Alexander A. Voityuk y Notker Rösch. «Fragment charge difference method for estimating donor–acceptor electronic coupling: Application to DNA π -stacks». En: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), págs. 5607-5616. DOI: 10.1063/1.1502255.
- [71] Omar López-Estrada y col. «Reassessment of the Four-Point Approach to the Electron-Transfer Marcus–Hush Theory». En: *ACS Omega* 3 (2018), págs. 2130-2140. DOI: 10.1021/acsomega.7b01425.
- [72] Aurélien de la Lande y col. «Chapter 4 Electron Transfer Reactions in Enzymes: Seven Things that Might Break Down in Vanilla Marcus Theory and How to Fix Them if They Do». En: *Simulating Enzyme Reactivity: Computational Methods in Enzyme Catalysis*. The Royal Society of Chemistry, 2017, págs. 89-149. DOI: 10.1039/9781782626831-00089.
- [73] Tao Liu y col. «Structural variability and dynamics of the P3HT/PCBM interface and its effects on the electronic structure and the charge-transfer rates in solar cells». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), págs. 21461-21470. DOI: 10.1039/C1CP23084K.
- [74] Thomas Unger y col. «The Impact of Driving Force and Temperature on the Electron Transfer in Donor–Acceptor Blend Systems». En: *J. Phys. Chem. C* 121 (2017), págs. 22739-22752. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09213.
- [75] Tao Liu y col. «Structural variability and dynamics of the P3HT/PCBM interface and its effects on the electronic structure and the charge-transfer rates in solar cells». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), págs. 21461-21470. DOI: 10.1039/C1CP23084K.
- [76] Subhajyoti Chaudhuri y col. «Electron Transfer Assisted by Vibronic Coupling from Multiple Modes». En: *J. Chem. Theory Comput.* 13 (2017), págs. 6000-6009. DOI: 10.1021/acs.jctc.7b00513.
- [77] Victor Rühle y col. «Microscopic Simulations of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors». En: *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), págs. 3335-3345. DOI: 10.1021/ct200388s.
- [78] Riccardo Volpi y col. «Theoretical Study of the Charge-Transfer State Separation within Marcus Theory: The C60-Anthracene Case Study». En: *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016), págs. 24722-24736. DOI: 10.1021/acsmi.6b06645.
- [79] Tim Albes y col. «Optimization of organic solar cells by kinetic Monte Carlo simulations». En: *14th IEEE International Conference on Nanotechnology* (2014), págs. 1023-1028.
- [80] Chris Groves. «Developing understanding of organic photovoltaic devices: kinetic Monte Carlo models of geminate and non-geminate recombination, charge transport and charge extraction». En: *Energy Environ. Sci.* 6 (2013), págs. 3202-3217. DOI: 10.1039/C3EE41621F.

- [81] Michael C. Heiber y col. «Charge carrier concentration dependence of encounter-limited bimolecular recombination in phase-separated organic semiconductor blends». En: *Phys. Rev. B* 93 (2016), pág. 205204. DOI: [10.1103/PhysRevB.93.205204](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205204).
- [82] Guangzheng Zuo y col. «General Rules for the Impact of Energetic Disorder and Mobility on Nongeminate Recombination in Phase-Separated Organic Solar Cells». En: *Phys. Rev. Applied* 16 (2021), pág. 034027. DOI: [10.1103/PhysRevApplied.16.034027](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.16.034027).
- [83] Guangchao Han y Yuanping Yi. «Local Excitation/Charge-Transfer Hybridization Simultaneously Promotes Charge Generation and Reduces Nonradiative Voltage Loss in Nonfullerene Organic Solar Cells». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019), págs. 2911-2918. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.9b00928](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.9b00928).

Capítulo 2

Construcción teórica, empaquetado molecular y estructura electrónica de agregados moleculares para el diseño de OPVs

En este capítulo se construyeron fases orgánicas activas, donador:aceptor, usando simulaciones de dinámica molecular que imitan la construcción de las arquitecturas BHJ, para evaluar nuevas moléculas donadoras de electrones. A las nanoestructuras obtenidas se les estudió algunas características del empaquetado molecular, mientras que, los orbitales frontera fueron tratados de una forma estadística. Los resultados muestran que se puede distinguir entre moléculas con estructuras similares o guiar la inclusión de cadenas laterales que mejoren el autoensamblaje de las moléculas.

2.1. Fundamentos teóricos

2.1.1. Simulaciones de dinámica molecular atomística

En la actualidad las SDM pueden ser aplicadas a numerosos sistemas moleculares. El objetivo principal de esta herramienta es la evolución temporal de cualquier sistema de interés. Esta descripción se hace mediante la segunda ley de Newton $m d^2x/dt^2 = F(x)$. Los átomos y moléculas se tratan con representaciones totalmente clásicas o semiclásicas, lo cual depende de las formas que tomen las funciones que evalúan las energías potenciales $U(x)$. En donde, $x = x(t)$ representa la posición nuclear de cualquier átomo en el sistema en el tiempo t .

Cuando se modela la estructura electrónica y se incluye en $U(x)$ hablamos de dinámicas moleculares semiclásicas o *ab initio*,[1] ya que se asume que la evolución temporal de los núcleos depende de una fuerza $F(x)$ clásica. Dicha fuerza se representa como $F(x) = -\nabla U(x) = -\nabla[E_{elec}(x) + V_{NN}(x)]$, siendo $E_{elec}(x)$ las contribuciones a la energía debidas a uno o dos términos electrónicos, y $V_{NN}(x)$ la energía de las interacciones entre los núcleos. Al sacrificar la polarizabilidad de los átomos (moléculas) y el rompimiento de los enlaces, se pueden incluir funciones más sencillas para la descripción de $U(x)$. A este conjunto de funciones se le denomina el campo de fuerza. Aquí, las moléculas pueden tener

una representación atomística, en donde, todavía se pueden etiquetar a los átomos individualmente o usar modelos de grano grueso, los cuales agrupan una cantidad de átomos para formar un solo pseudoátomo lo que reduce los grados de libertad a calcular.

En este trabajo se implementaron los campos de fuerza del paquete de simulación molecular AMBER, los cuales se aplican a representaciones atomísticas de las moléculas. Los potenciales utilizados en este paquete contienen términos que son separados en interacciones enlazantes y no enlazantes (ecuación 2.1). En las interacciones enlazantes se encuentran potenciales armónicos que describen a todos los enlaces o ángulos de enlace, mientras que funciones periódicas de tipo coseno modelan el comportamiento de los ángulos diedros. Las interacciones no enlazantes (electrostáticas y de Van der Waals) contienen potenciales de tipo Coulombianos y de Lennard-Jones. Las interacciones no enlazantes en una misma molécula se encienden cuando los átomos se separan por al menos tres enlaces o más.[2]

$$\begin{aligned}
 U_{Total} = & \underbrace{\sum_{Enlaces} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{Ángulos} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{Diedros} \frac{V_\phi}{2} [1 + \cos(n\phi - \tau)]}_{Enlazante} \\
 & + \underbrace{\sum_{i < j} \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{min,ij}}{R_{ij}} \right)^{12} + 2 \left(\frac{R_{min,ij}}{R_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}}}_{No\ enlazante}
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

En la ecuación 2.1 los parámetros r_{eq} y θ_{eq} representan a los equilibrios estructurales en sus respectivos términos. K_r , K_θ y V_ϕ son constantes de fuerza. n y τ son la multiplicidad y el ángulo de fase que describen a los ángulos de torsión. $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_j}$ es un parámetro relacionado con la profundidad del pozo en el potencial de Lennard-Jones, el cual depende de cada átomo, $R_{min,ij} = R_i + R_j$ es la distancia de equilibrio entre los radios de Van der Waals de las parejas de átomos a evaluar. q_i , q_j son cargas atómicas y ϵ es una constante dieléctrica relativa al vacío (solo se han probado valores de $\epsilon = 1$).

Las SDM requieren establecer ciertas condiciones en el sistema para que la integración y evaluación de las trayectorias puedan dejar propiedades comparables con las del experimento.[3] Lo primero es definir los límites espaciales del sistema. Lo más común es acomodar a las moléculas dentro de una caja cuadrada con límites periódicos. Lo segundo es definir las condiciones termodinámicas para caracterizar el estado macroscópico de cada sistema, es decir, controlar o fijar los valores para el número de partículas (N), el potencial químico de las especies (μ), el volumen (V) o presión (P), la energía o la temperatura (T). Los ensambles estadísticos que suelen usarse para caracterizar las SDM son los ensambles canónicos (NVT) e isobárico-isotérmicos (NPT). Para controlar la temperatura y presión en dichos ensambles es necesario recurrir a algoritmos matemáticos como los son termostatos y barostatos.

Los termostatos hacen modificaciones a las ecuaciones de Newton, ya que introducen o sustraen aceleración de las partículas del sistema. Como ejemplo, las SDM evaluadas en este trabajo propagan las trayectorias a través de dinámicas estocásticas que usan las ecuaciones de movimiento de Langevin.[4]

$$m_i \frac{d^2 x_i(t)}{dt^2} = F_i(t) - m_i \gamma \frac{dx_i(t)}{dt} + R_i(t) \quad (2.2)$$

En donde $F_i(t) = F(x_i(t))$ para cada etapa de simulación, m_i es la masa de cada átomo, γ es el coeficiente de fricción visto como una frecuencia de colisión y $R_i(t)$ es una fuerza aleatoria que no depende de las posiciones y la velocidad. Generalmente, $R_i(t)$ es tomada desde una distribución con $\langle R_i(t) \rangle = 0$. Esta fuerza aleatoria se relaciona con γ a través de la expresión $\langle R_i(t) R_i(t) \rangle = 2m_i \gamma k_B T_0 \delta_{ii} / \Delta t$. La idea de este esquema es que las velocidades de cada átomo i lleguen a una magnitud de equilibrio que dependa de T_0 dejando como resultado el control de la temperatura del sistema (termostato de Langevin). De esta forma se puede reproducir un ensamble NVT. Por practicidad, se usan valores positivos de γ y por ende se encargará de disipar la energía cinética del sistema, mientras que $R_i(t)$ se encargará de introducir energía cinética dentro del sistema. En dicho caso, las posiciones x_i y las velocidades v_i pueden ser actualizadas en cada tiempo t al emplear un algoritmo de integración (propagador) que requiere un valor pequeño de Δt (1 a 2 fs). Comúnmente, el algoritmo de integración de salto de rana (*leap-frog*) es implementado junto con el termostato de Langevin de la siguiente forma,

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) \Delta t \quad (2.3)$$

$$v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{1 - \frac{1}{2}\gamma_i \Delta t}{1 + \frac{1}{2}\gamma_i \Delta t} \left[\frac{x_i(t) - x_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \right] + \frac{\Delta t}{m} \left[\frac{F_i(t) + R_i(t)}{1 + \frac{1}{2}\gamma_i \Delta t} \right] \quad (2.4)$$

Si se desea saber v_i en el mismo instante que la posición x_i se debe usar la expresión,

$$v_i(t) = \left(1 + \frac{1}{2}\gamma_i \Delta t \right)^{1/2} \frac{v_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + v_i \left(t - \frac{\Delta t}{2} \right)}{2} \quad (2.5)$$

Por otro lado, los barostatos hacen un reajuste del volumen del sistema a través de factores de escalamiento. El paquete AMBER cuenta con el Barostato de Berendsen[5] para tratar a los ensambles NPT. Si suponemos un sistema contenido en una caja cúbica y condiciones isotrópicas (presiones iguales en cualquier dirección) este algoritmo utilizará un factor de escala λ_P que modifica las coordenadas $x_i(t + \Delta t)$, y por ende las ecuaciones de movimiento de la siguiente forma,

$$\lambda_P = 1 - \frac{\beta_{com} \Delta t}{3\tau_p} (P_0 - P) \quad (2.6)$$

$$x'_i(t + \Delta t) = \lambda_P x_i(t + \Delta t) \quad (2.7)$$

En donde β_{com} es la compresibilidad isotérmica del solvente, P_0 la presión de referencia, τ_p es una constante de tiempo y P es la presión del sistema calculada como,

$$P = \frac{2}{3V} \left(E_{cinética} - \frac{1}{2} \sum_{i < j} r_{ij} F_{ij} \right) \quad (2.8)$$

Siendo V el volumen del sistema, r_{ij} la distancia entre dos átomos, F_{ij} la fuerza percibida en el átomo i por la presencia del átomo j , y $E_{cinética}$ la energía cinética total de los átomos. Cada lado (l) de una caja cúbica y el volumen del sistema (V) se verán afectados de la siguiente forma,

$$l'(t + \Delta t) = \lambda_P l(t + \Delta t) \quad (2.9)$$

$$V'(t + \Delta t) = \lambda_P^3 V(t + \Delta t) \quad (2.10)$$

Por el contrario, las presiones $\mathbf{P} = (P_x, P_y, P_z)$ de sistemas anisotrópicos deberán ser calculadas de forma matricial con la expresión,

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T - \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij}^T \right) \quad (2.11)$$

En donde un vector fila se representa como la matriz transpuesta de un vector columna. En este caso, el volumen del sistema (V) puede ser representado mediante el determinante de una matriz \mathbf{h} conformada por los vectores \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} ,

$$V = \det \mathbf{h} = \mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (2.12)$$

De este modo el factor de escalamiento podrá ser descrito por,

$$\lambda_P = 1 - \frac{\beta_{com} \Delta t}{3\tau_p} (\mathbf{P}_0 - \mathbf{P}) \quad (2.13)$$

Entonces, de forma general, las coordenadas y la caja del sistema pueden ser escaladas con las expresiones,

$$\mathbf{r}'_i = \lambda_P \mathbf{r}_i \quad (2.14)$$

$$\mathbf{h} = \lambda_P \mathbf{h} \quad (2.15)$$

Desde una metodología similar se pueden expresar las anteriores ecuaciones para las cajas con distintas geometrías. Para llevar a cabo las SDM se deben considerar otras variables como la forma en que se aplica las condiciones periódicas, el tipo de funciones que reducen las interacciones entre los átomos no enlazantes, el acoplamiento de la temperatura o presión del sistema mediante grupos de átomos, etc. Sin embargo, lo ilustrado hasta ahora es lo más importante para entender el funcionamiento de las SDM.

Las SDM clásicas fueron diseñadas para sistemas bioquímicos, por lo que existen numerosos campos de fuerzas que logran describir de forma aceptable dichos sistemas. Algunos de estos parámetros son transferibles para su uso en moléculas orgánicas pequeñas. Sin embargo, existen campos de fuerzas específicos para tratar algunas moléculas orgánicas pequeñas,[2] como los que están basados en moléculas farmacológicas. Entonces, si una molécula objetivo guarda cierta similitud estructural con alguna molécula de tipo fármaco ya parametrizada, se pueden tomar los parámetros que se requieran.[6]

Por otro lado, los polímeros conjugados tienen una naturaleza distinta y se debe considerar el reajuste de los parámetros tomados. De lo contrario, se pueden generar errores muy grandes en la U_{Total} y en la integración de las SDM.[7] La clave en estos sistemas conjugados son los términos de los potenciales pertenecientes a los ángulos diedros (2.1, ya que

describen las interacciones entre los monómeros que se tengan. También, hay que considerar los términos de las interacciones Coulombianas, los cuales guían el auto-ensamblaje haciendo una descripción topológica simple de las fuerzas atractivas y repulsivas a través de las cargas atómicas de los monómeros. Dado que la teoría del funcional de la densidad (DFT) es rápida y confiable, esta suele ser tomada como un punto de referencia para la obtención de la información necesaria en el reajuste de ambos términos.

2.1.2. Teoría del funcional de la densidad

DFT es una teoría diseñada para el cálculo de la estructura electrónica de átomos, moléculas, sólidos, etc. Esta teoría es una alternativa a los métodos de funciones de onda. DFT reduce las coordenadas de un sistema al reemplazar la función de onda de muchos cuerpos ($3N$ coordenadas) por un funcional de la energía del sistema, el cual solo depende de una sola variable fundamental, la densidad electrónica $n(r)$ (tres coordenadas espaciales). [8, 9] Esto baja los costos computacionales considerablemente y aumenta su aplicabilidad sobre sistemas muy grandes. Las bases de DFT se exponen en los teoremas de Hohenberg–Kohn y las ecuaciones de Kohn–Sham que serán descritos brevemente a continuación.

El Hamiltoniano electrónico del estado basal de un sistema de N electrones basado en la teoría DFT tendrá la siguiente forma,

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee} \\ &= - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + \sum_{i=1}^N v(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|r_i - r_j|}\end{aligned}\quad (2.16)$$

En donde \hat{T} , \hat{V} y \hat{V}_{ee} son la energía cinética, energía potencial por la presencia de los núcleos y la energía de interacción electrón-electrón. Los teoremas de Hohenberg–Kohn enuncian que para cualquier densidad electrónica $n(r)$ presente en un estado basal le corresponde un único potencial externo $v(r)$ en donde los electrones se estarán moviendo. Agregan que la energía del estado basal E_0 y su densidad electrónica $n_0(r)$ (la cual está caracterizada por v_0) se pueden obtener desde el principio variacional al evaluar el funcional de la densidad $E_{v_0}[n]$. La energía E_0 será obtenida si se cumple exactamente que $n(r) = n_0(r)$, en cualquier otro caso se tendrá,

$$E_0 = E_{v_0}[n_0] < E_{v_0}[n] \quad (2.17)$$

También, enuncian que debe existir un funcional universal $F[n]$ independiente de v_0 que resuelva el funcional de la energía como,

$$E_{v_0}[n] = F[n] + \int d^3r v_0(r)n(r) \quad (2.18)$$

$F[n]$ contiene las contribuciones $T[n]$ y $V_{ee}[n]$. Debido a que es complicado encontrar la dependencia de la densidad sobre $F[n]$, este sigue siendo desconocido y se deben recurrir a otras aproximaciones o tratamientos.

En este punto aparecen las ecuaciones de Kohn-Sham las cuales dan vida a lo que ahora se le conoce como DFT. Este esquema radica en expresar al funcional universal como contribuciones energéticas hechas por electrones no interactuantes, y agregar un término extra que contiene la energía remanente (E_{xc}) que comúnmente se conoce como la energía de intercambio y correlación.

$$F[n] = T_s[n] + U[n] + E_{xc}[n] \quad (2.19)$$

$$E_{xc}[n] = (T[n] - T_s[n]) + (V_{ee} - U[n]) \quad (2.20)$$

Siendo $T_s[n]$ la energía cinética de las partículas no interactuantes y $U[n]$ la energía electrostática para la distribución de carga $n(r)$. Con esto se construye un potencial efectivo de una sola partícula (v_{ef}) que puede ser usado para calcular las contribuciones individuales a la energía (ε_i) usando la ecuación de Schrödinger,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (2.21)$$

La densidad electrónica $n(r)$ se obtiene desde los N orbitales individuales ocupados φ_i (orbitales Kohn-Sham),

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_{oc}} |\varphi_i|^2 \quad (2.22)$$

Y el potencial v_{ef} tiene la forma,

$$v_{ef}[n](r) = v(r) + \frac{\delta U[n]}{\delta n} + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n} \quad (2.23)$$

Por otro lado, las ecuaciones 2.21, 2.22 y 2.23 no son independientes entre ellas; por lo que deben ser resueltas de forma iterativa y autoconsistente. Finalmente, el problema se traslada a la manera de aproximar el valor de E_{xc} . El formalismo más simple para tratar este problema se le conoce como la aproximación de la densidad local (LDA), la cual utiliza a un gas de electrones distribuido de forma uniforme para tomar una energía por partícula $e_{xc}^{unif}(n)$ que resuelve la expresión $E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r n(r) e_{xc}^{unif}(n(r))$. Uno de los esquemas que ayudo a dar el gran salto a DFT fue la aproximación del gradiente generalizado (GGA) que resuelve la expresión $E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3r f(n(r), \nabla n(r))$ en donde se incluye la dependencia del gradiente de la densidad en una función f , la cual puede ser creada de distintas maneras al contrario de la LDA, en donde $e_{xc}^{unif}(n)$ es único. Otros formalismos introducidos fueron los que definen a los funcionales de intercambio exacto (EXX), en donde el intercambio depende directamente de los orbitales Kohn-Sham φ_i . La forma más conocida de este esquema es,

$$E_x^{(EXX)}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \int d^3r \int d^3r' \sum_{i,j}^{N_{oc}} \frac{\varphi_{i\sigma}(r) \varphi_{i\sigma}^*(r') \varphi_{j\sigma}(r') \varphi_{j\sigma}^*(r)}{|r - r'|} \quad (2.24)$$

También, se pueden encontrar aproximaciones híbridas, las cuales combinan diferentes aproximaciones para calcular E_{xc} , sin embargo, es un tema tan extenso que no se entrará en más detalles. La mayoría de aproximaciones pueden estar clasificadas en la escalera de Jacob que fue introducida por Perdew en el año 2005.[10]

2.2. Nuevos donadores y moléculas de referencia

En la literatura nos podemos encontrar con algunas bases de datos que contienen información sobre nuevas estructuras moleculares que pueden cumplir la función de un donador o aceptor de electrones en un fotovoltaico orgánico. Dichas bases de datos siguen modelos tipo QSAR para el estudio de las nuevas estructuras, tal como se habla en la sección 1.5.1. Específicamente, la base de datos del proyecto de energía limpia de Harvard (disponible en la base de datos del *The Matter Lab*) trabaja sobre la predicción de nuevas moléculas donadoras. En esta base de datos se asume como único aceptor de referencia a la molécula de PC₆₁BM, por ende los resultados mostraran cuáles son los donadores que podrían ser mezclados con este tipo de aceptor y obtener buenos resultados. Probablemente, si se hace la evaluación frente a otro tipo de aceptor (supongamos no fullerenos) los donadores con las mejores eficiencias podrían ser diferentes.

Tabla 2.1 – Moléculas en la base de datos del proyecto de energía limpia de Harvard que serán evaluadas en este trabajo.

Nuevos donadores	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)	PCE (%)	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)
C183	-5.44	-4.0	1.44	11.05	0.84	20.26
C271	-5.49	-4.1	1.38	–	–	–
C306	-5.45	-4.0	1.46	11.02	0.85	19.87
C342	-5.47	-4.0	1.47	11.01	0.87	19.48
C385	-5.51	-4.0	1.51	11.01	0.91	18.57
Referencia						
4T	-5.13	-3.1	2.05	3.02	0.53	8.73

En la Tabla 2.1 se encuentran algunas de las estructuras más prometedoras de esta base de datos. Las eficiencias predichas (11%) están en los límites de las eficiencias cuando se usan aceptores de tipo fullereno (11.9% para la celda). El modelo entrega energías E_{HOMO} y E_{LUMO} que están calibradas con experimentos de voltamperometría cíclica empleando moléculas poliméricas de referencia. Por consiguiente, las moléculas predichas deben ser vistas como polímeros. Para el aceptor PC₆₁BM se toma un valor de $E_{LUMO}^A = -4.3$ eV y con este descartan moléculas donadoras con $E_{LUMO} < -4.0$ eV debido a que empíricamente el modelo de Scharber (utilizando aceptores fullerenos) predice que una diferencia $\Delta E_{LUMO}^{DA} = 0.3$ eV es la requerida para obtener un V_{OC} elevado sin sacrificar densidad de corriente (J_{SC}). Por esta razón, la molécula C271 no tiene valores calculados para las propiedades E_g , PCE , V_{OC} y J_{SC} . Sin embargo, los polímeros donadores en esta base de datos en realidad son moléculas constituidas por cuatro diferentes unidades de monómeros (copolímeros) que en la práctica son difíciles de sintetizar si se quiere respetar la posición de cada uno de los fragmentos que se repiten. Por el contrario, la

fabricación de sus oligómeros (constituidos solo por los cuatro monómeros) es más viable experimentalmente.

Observaciones experimentales[11] y teóricas[12] muestran que los sistemas π -conjugados disminuyen sus brechas energéticas conforme aumenta la longitud de la conjugación. En este sentido, los oligómeros de estos donadores deberán tener valores de E_g mayores que los reportados en la Tabla 2.1 y valores diferentes para E_{HOMO} y E_{LUMO} . Por esta razón no se descarta el estudio de la molécula C271 en este trabajo. En la Figura 1.8 se muestran los oligómeros de las moléculas listadas en la Tabla 2.1, los cuales serán estudiados en esta primera etapa de evaluación.

En la Figura 1.8 también se incluyen tres moléculas (S1, S2 y S3) que fueron sintetizadas por colaboradores de este trabajo y que están inspiradas en las estructuras encontradas en la base de datos del proyecto de energía limpia de Harvard.[13] De estas moléculas solo se tiene información de las brechas energéticas obtenidas desde experimentos de UV-Vis y voltamperometría cíclica (Tabla 2.2). Como donador de referencia se tomó al poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) el cual es uno de donadores más estudiados en la literatura. Este tiene unas eficiencias bajas (3-4%) a la hora de ser mezclado con el aceptor $PC_{61}BM$. Por costos computacionales, el P3HT fue tratado como un oligómero de cuatro unidades de tiofenos (4-3HT). Debido a que los nuevos donadores no incluyen cadenas laterales, se agregó en la lista a un oligómero de cuatro tiofenos (4-T) para una comparación directa. Por último, se decidió estudiar las mezclas de un oligómero que ha mostrado eficiencias alrededor de 7-8% cuando se mezcla con el aceptor fullereno $PC_{71}BM$. La molécula está compuesta por dos unidades, el benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno (BDT) y 5,6-difluorobenzo[c][1,2,5]tiadiazol (dFBT); por lo que se nombrará como o-BDTdFBT. Este donador tiene una brecha de energía óptica y electroquímica de 1.83 eV y 1.80 eV, respectivamente. Reporta valores de $E_{HOMO} = -5.37$ eV y $E_{LUMO} = -3.52$ eV obtenidos por voltamperometría cíclica.[14] Ya que los aceptores $PC_{61}BM$ y $PC_{71}BM$ presentan iguales valores de energía para los orbitales HOMO y LUMO, la diferencia radica en que el aceptor $PC_{71}BM$ tiene intensidades de absorción mayores. En nuestro caso, todas las mezclas por trabajar se llevarán a cabo con el aceptor $PC_{61}BM$ para tener una mejor comparación entre sistemas.

Tabla 2.2 – Datos experimentales de moléculas sintetizadas y que fueron inspiradas en el proyecto de energía limpia de Harvard.

Nuevos donadores	E_g^{opt} (eV)	E_g^{elec} (eV)
S1	2.22	2.32
S2	1.98	2.23
S3	1.69	1.90

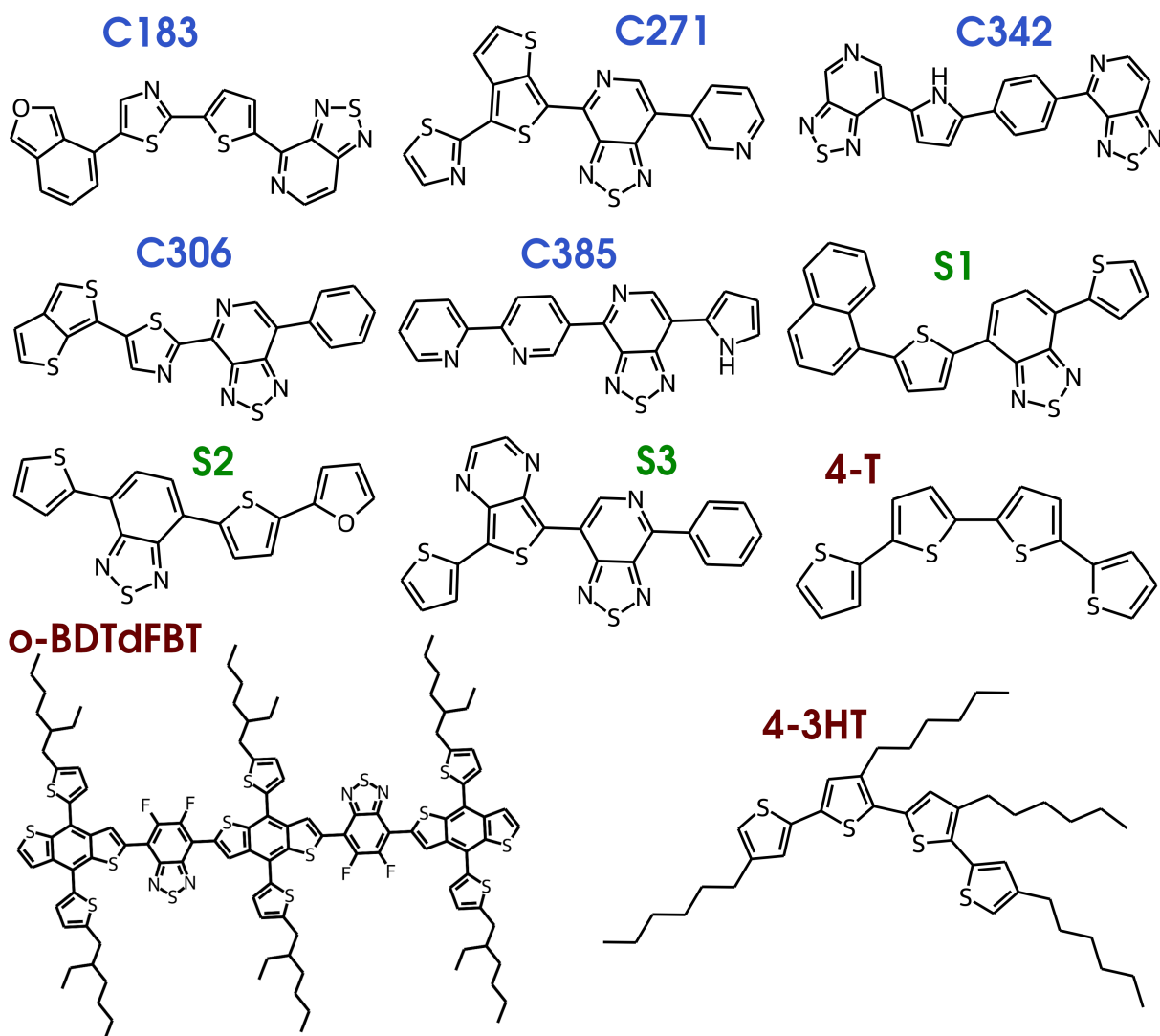


Figura 2.1 – Donadores que serán estudiados en este trabajo. En azul se nombran a los donadores provenientes de la base de datos del proyecto de energía limpia de Harvard, en verde se observan a los donadores que fueron sintetizados previamente por colaboradores,[13] y en rojo las estructuras de referencia a simular.

2.3. Consecuencia de la funcionalización

Las funcionalizaciones generalmente buscan cambiar la solubilidad de las moléculas, modificar la agregación de las fases o la polarización de la misma si se incluyen grupos halógenos. Esta última modificación puede traer cambios muy significativos en la estructura electrónica de las moléculas, por lo que no será tenida en cuenta en el trabajo. Para estudiar el efecto de la inclusión de cadenas alifáticas se escogió a la molécula donadora C271, la cual mostró los buenos resultados en las energías orbitales, menor posibilidad de recombinaciones (capítulo 3) algunos y empaquetamientos moleculares aceptables. Las primeras modificaciones se realizaron independientes una de la otra en los carbonos C-4 y C-6 pertenecientes al anillo piridina de la molécula. Ambas sustituciones se hicieron con cadenas alifáticas del grupo hexilo y las moléculas fueron etiquetadas como C271-4HPy y C271-6HPy (Figura 2.2).

Estas sustituciones pueden ser incluidas en etapas previas a las síntesis totales de las moléculas, ya que la piridina puede ser atacada por nucleófilos fuertes o radicales, produciendo reacciones selectivas en la posición C-2 (C-6, en este caso). También, la sustitución en C-4 puede hacerse luego de reacciones indirectas sobre derivados de piridina.[15, 16] Después de los resultados observados para las fases C271-4HPy/PC₆₁BM y C271-6HPy/PC₆₁BM se decidió hacer una funcionalización sobre el anillo tieno[2,3-c]tiofeno usando el grupo 2-etilhexoxi carbonilo (Figura 2.2). Este grupo otorga estabilidad en las síntesis de moléculas que contienen este tipo de anillo fusionado.[17] Por otro lado, promueve una óptima separación de fases sobre arquitecturas BHJ cuando los donadores presentan esta modificación.[18, 19]

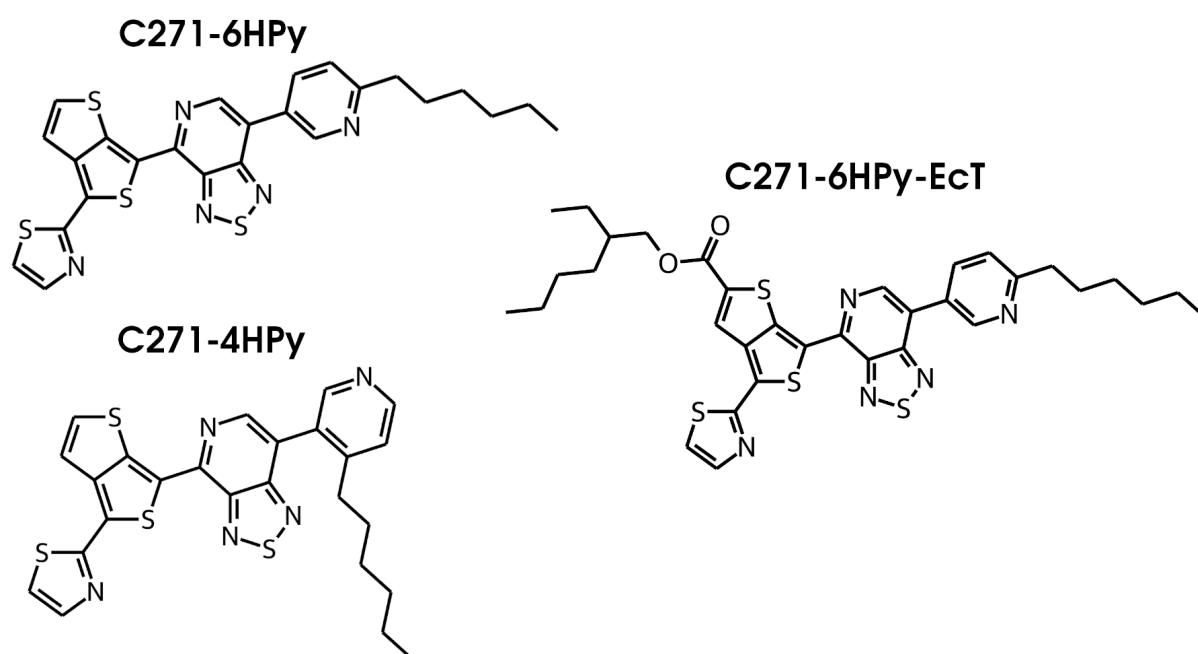


Figura 2.2 – Funcionalización del donador C271. Las moléculas C271-4HPy, C271-6HPy y C271-6HPy-EcT resultan del diseño guiado realizado a la molécula C271. Tomado de Marmolejo-Valencia.[20]

2.4. Construcción de fases orgánicas para evaluación morfológica de nuevas moléculas orgánicas

2.4.1. Ajustes en el campo de fuerza

Para la construcción de los agregados donador:aceptor a través de SDM se usó el campo de fuerza conocido como GAFF (*General AMBER force field*)[2] el cual está construido a partir de los datos obtenidos de fármacos y algunas moléculas orgánicas pequeñas. Algoritmos de percepción toman los datos guardados y asignan automáticamente los parámetros necesarios para simular una molécula orgánica de interés.[21] Sin embargo, al trabajar con moléculas de anillos conjugados se recomienda dar tratamiento a las barreras rotacionales y las cargas atómicas.[6]

Cargas atómicas

Antes de ajustar las funciones que describen las barreras rotacionales de las moléculas donadoras, se deben asignar las cargas atómicas de la molécula. Como las cargas atómicas que se emplean en las SDM son corregidas para ser usadas en un medio acuoso, es necesario escoger un protocolo diferente para las cargas atómicas a ser usadas. Estas fueron calculadas utilizando el esquema de Hirshfeld iterativo (H-iter), el cual hace correcciones a la teoría de átomos en moléculas y define formalmente una separación de la densidad electrónica en las cuencas atómicas. H-iter divide la densidad electrónica total $\rho(r)$ en densidades atómicas ($\rho_A(r)$) de la siguiente forma,[22, 23]

$$\rho_A(r) = w_A^i(r)\rho(r) \quad (2.25)$$

En donde w_A^i es una función de peso centrada en el átomo A que se va calculando y optimizando de forma iterativa usando las expresiones,

$$w_A^i(r) = \frac{\rho_A^{i-1}}{\sum_B \rho_B^{i-1}} = \frac{\rho_A^{i-1}}{\rho_{prom}^{i-1}} \quad (2.26)$$

$$N_A = \int \rho_A^{i-1} dr = \int w_A^i(r)\rho(r) dr \quad (2.27)$$

El parámetro ρ_{prom}^{i-1} es una densidad electrónica pro-molecular que se obtiene al sumar las densidades atómicas individuales de todos los átomos en la molécula. La densidad ρ_{prom}^{i-1} también es optimizada en cada paso de iteración i . El cálculo converge cuando cada población electrónica N_A deja una diferencia $\Delta_A^i = |N_A^i - N_A^{i-1}| \approx 0$. Las cargas atómicas obtenidas por H-iter han mostrado compatibilidad con el campo de fuerza de GAFF.[24] Para este trabajo, el esquema H-iter fue calculado en el programa QChem 5.0.[25] usando teoría DFT, la base cc-pVTZ y funcional ω -B97XD. Previamente, se realizaron optimizaciones de geometría empleando el mismo nivel de teoría. Debido a que la molécula o-BDTdFBT presenta un gran tamaño, la optimización y el esquema H-iter tuvieron que ser llevadas a cabo con la base y funcional cc-pVTZ/B3LYP.

Las cargas atómicas obtenidas para las moléculas donadoras se muestran en las Figuras A.1, A.2 y A.3 del apéndice A. Estas fueron utilizadas para llevar a cabo los ajustes de las barreras rotacionales, y las simulaciones de dinámica molecular que serán descritas más adelante. Las cargas atómicas del disolvente (clorobenceno) y el aceptor (PC₆₁BM) también fueron calculadas desde H-iter (Figure A.2).

Barreras rotacionales

Los ajustes de las funciones periódicas que ayudan a dar forma a las barreras rotacionales se llevaron a cabo sin la inclusión de las cadenas laterales en las moléculas presentes. Entonces, para la molécula 4-3HT se tomaron los parámetros obtenidos de las barreras rotacionales de la molécula 4-T. Para la molécula o-BDTdFBT se decidió tomar solo una unidad de BDT y dFBT (Figura 2.3). Entonces, el muestreo de los ángulos diedros se realizó sobre tres barreras rotacionales. Al hacer esta simplificación fue necesario calcular previamente las cargas atómicas de la unión BDT-dFBT.

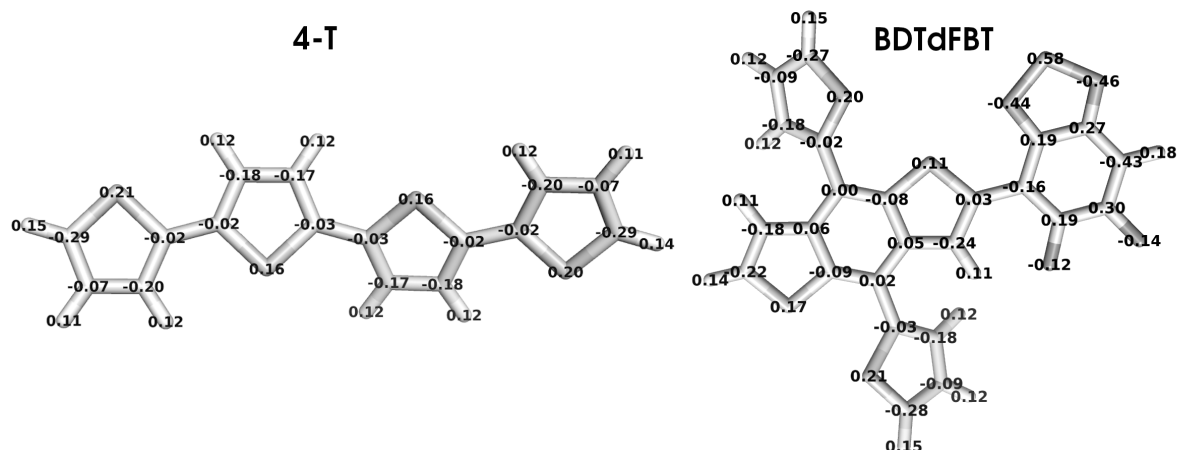


Figura 2.3 – Cargas atómicas H-iter para el oligómero 4-T y el fragmento BDTdFBT. Estas estructuras serán usadas para mostrar el ajuste de las funciones periódicas en los potenciales de los ángulos diedros.

Las barreras energéticas de referencia fueron obtenidas con el mismo nivel de teoría DFT, base (cc-pVTZ) y funcional (ω -B97XD) usados en los cálculos de las cargas atómicas. Todo fue llevado a cabo en el programa QChem 5.0.[25] Todas las moléculas o fragmentos estudiados presentaron tres barreras rotacionales. Entonces, para realizar el muestreo sobre una sola barrera rotacional, las restantes debieron ser restringidas al fijar sus ángulos diedros en los valores que presentaron las geometrías optimizadas. Simultáneamente, la barrera energética de interés fue encontrada seleccionando y muestreando un ángulo diedro cada 15 grados en rangos de 0 a 360 grados. Se debe mencionar que cada barrera rotacional está representada por cuatro ángulos diedros (Figura 2.4). La Figura 2.5A muestra la combinación de los átomos que fueron tomados para calcular las barreras de rotación presentes en las estructuras 4-T y BDTdFBT. Para los nuevos donadores, los átomos que se seleccionaron en cada barrera rotacional se muestran en la Figura A.4. Los donadores funcionalizados C271-4HPy, C271-6HPy y C271-6HPy-EcT tomaron los parámetros encontrados para la molécula C271.



Figura 2.4 – Combinaciones de átomos que forman ángulos diedros en los enlaces rotables del tipo sp^2 - sp^2 (conexión C-D) presentes en las moléculas trabajadas. Se encuentran cuatro posibles combinaciones A-C-D-E, A-C-D-F, B-C-D-E y B-C-D-F. Por simetría B-C-D-F puede describirse por la misma función periódica que A-C-D-E. Por simetría B-C-D-E y A-C-D-F tienen un $\tau = \tau_{ACDE} + 180 n_{ACDE}$, ya que sus ángulos se pueden representar como $\phi = \phi_{ACDE} + 180$ (ecuación 2.1). Por esta razón, encontrar los parámetros de cualquiera de estas cuatro combinaciones permite saber cuáles son las funciones periódicas que describen a las demás.

El potencial de cada ángulo diedro fue descrito por la suma de dos términos periódicos

como se muestra a continuación,

$$U_{diedro}(\phi) = \frac{V_{\phi_1}}{2} [1 + \cos(n_1\phi - \tau_1)] + \frac{V_{\phi_2}}{2} [1 + \cos(n_2\phi - \tau_2)] \quad (2.28)$$

Se estudió la incorporación de más términos en la ecuación 2.28, pero solo se observaron mejoras poco significativas en los enlaces rotables que unen dos anillos aromáticos policíclicos. Además, los coeficientes de las correlaciones de Pearson y sus p-valores mostraron que al menos dos términos periódicos son suficientes para la descripción de este tipo de barreras (Figura 2.5B y Figura A.5 del apéndice A). Una vez definida la función potencial (U_{diedro}) se deben encontrar los seis parámetros independientes V_{ϕ_1} , V_{ϕ_2} , n_1 , n_2 , τ_1 y τ_2 . Este proceso siguió tres etapas: (1) hacer cero todos los parámetros de los ángulos diedros involucrados en la barrera rotacional que se desea reajustar y realizar de optimizaciones restringidas para encontrar $U_{residual}^{MM}(\phi)$, (2) encontrar la solución U_{diedro} para la condición $U_{Total}^{DFT}(\phi) = U_{residual}^{MM}(\phi) + U_{diedro}(\phi)$ (algoritmo genético), y (3) verificación a través de optimizaciones restringidas con los $U_{diedros}$ de cada barrera ajustada.

El algoritmo genético[26] fue implementado al usar el módulo *pyevolve*[27] del lenguaje de python. Se fijó un entrecruzamiento para el 70% de la población (80 individuos o cromosomas), los individuos entrecruzados fueron seleccionados por torneo y un 2% de la población sufrió mutaciones. Los seis parámetros por ajustar conformaron los genes de cada individuo. n_i tomó valores enteros en un rango de 1 y 8, τ_i valores de múltiplos de 10 para un rango de 0 a 360, mientras que $V_{\phi_i}/2$ tomó valores desde 0.1 hasta 30 con pasos de 0.1. Después de 40000 generaciones se tomó al mejor individuo. Por otro lado, las optimizaciones restringidas de los puntos (1) y (3) que emplearon mecánica molecular (MM) fueron llevadas a cabo en el programa AMBER16.[28] Las restricciones fueron hechas con aproximaciones armónicas de 5000 kcal/(mol-rad²), los cálculos fueron hechos al vacío sin la inclusión de condiciones periódicas. Se realizaron 30000 iteraciones con el algoritmo del descenso del gradiente para minimizar la energía. Los valores de referencia de los ángulos diedros fueron obtenidos por las optimizaciones previas con DFT, mientras que el ángulo diedro muestreado se varió cada 15 grados.

Para comprobar que la parametrización de las cargas atómicas y barreras rotacionales es aceptable a la hora de llevar a cabo las simulaciones de evaporación explícita de disolvente (sección 2.5.1), se construyeron sistemas en cajas cúbicas con moléculas de 4-3HT (80 y 120 moléculas) en concentraciones iniciales de 120 mg/mL en disolvente clorobenceno (~ 4200 y ~ 6200 moléculas). Estos sistemas se sometieron con la misma metodología descrita en la evaporación simulada del disolvente (sección 2.5.1, sumando un total de 500 ns de simulación). La fase agregada obtenida, la cual contiene únicamente al donador 4-3HT, fue estabilizada durante 40 ns. La densidad del material fue medida para los últimos 20 ns de esta simulación. Para el sistema con 120 moléculas de 4-3HT se obtuvo una densidad de 1.032 ± 0.005 g/cm³, mientras que el sistema con 80 moléculas presentó una densidad de 1.020 ± 0.004 g/cm³ (Figura 2.6). En ambos casos se obtuvieron valores cercanos a la densidad experimental del polímero P3HT en su fase amorfa (1.05 g/cm³). Cabe mencionar que la fase cristalina del P3HT presenta un valor experimental de 1.15 g/cm³. [29]

Del mismo modo, se realizó una evaporación simulada de disolvente (sección 2.5.1, en conjunto 250 ns de simulación) con el material aceptor PC₆₁BM (200 moléculas). El sistema comenzó con una concentración de 200 mg/mL en clorobenceno (~ 8000 moléculas). La

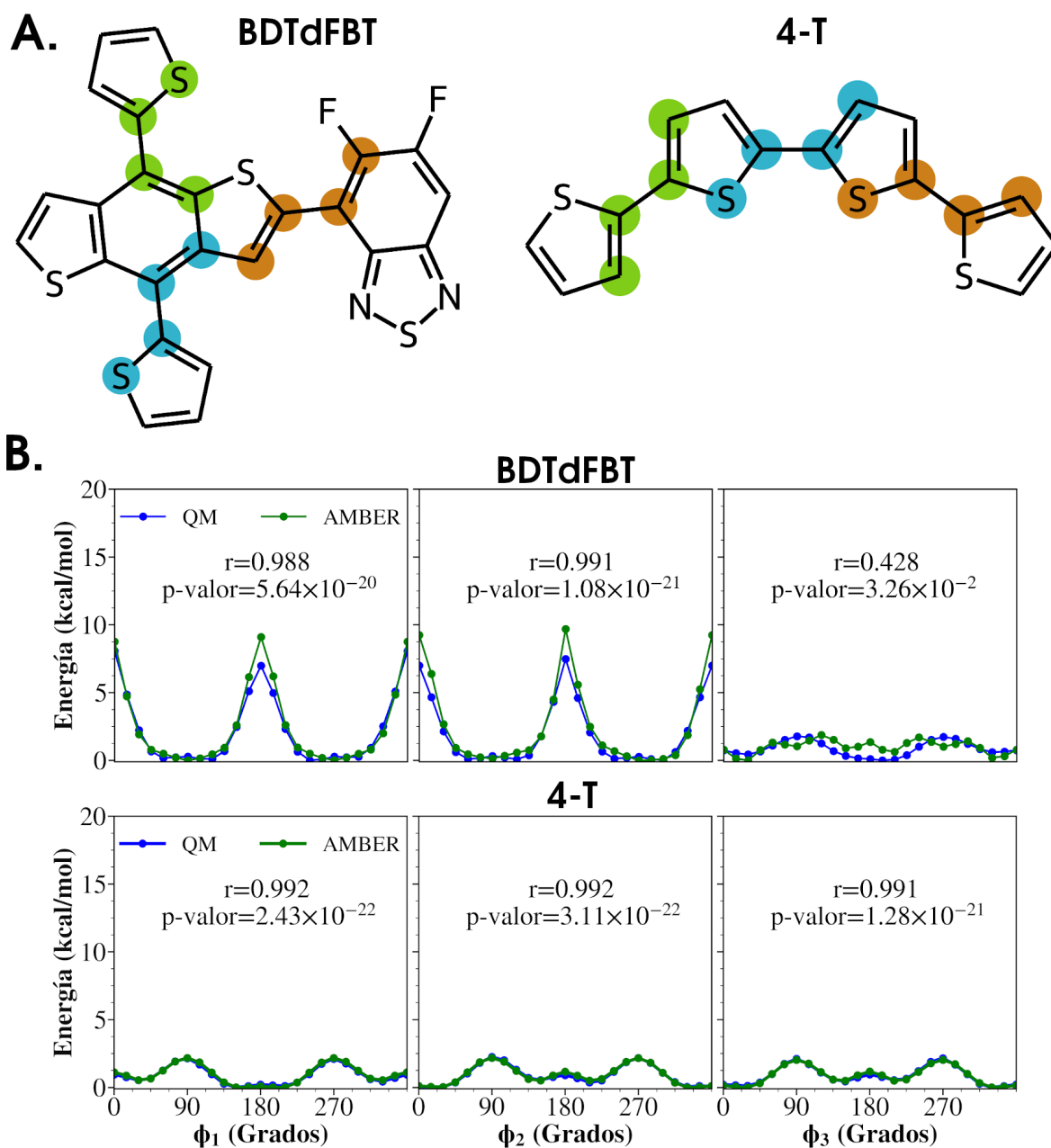


Figura 2.5 – Átomos seleccionados y los resultados obtenidos para el ajuste de las barreras rotacionales del fragmento BDTdFBT y el oligómero 4-T. Los átomos en verde, azul y naranja constituyen las combinaciones de referencia para el muestreo de las barreras rotacionales ϕ_1 , ϕ_2 y ϕ_3 , respectivamente. Los parámetros r y p -valor hacen referencia al coeficiente de correlación de Pearson y la relación entre las distribuciones evaluadas (aceptable si p -valor < 0.05).

fase agregada obtenida fue estabilizada por 40 ns y los últimos 20 ns fueron usados para medir la densidad del material (Figura 2.7). Una densidad promedio de $1.58 \pm 0.003 \text{ g/cm}^3$ fue obtenida. Este valor se asemeja al valor experimental de 1.6 mg/cm^3 reportado para regiones amorfas de alta densidad del aceptor PC₆₁BM.[30]

Por otra parte, se construyó un sistema únicamente con 1278 moléculas de clorobenceno dentro de una caja cúbica de $60 \times 60 \times 60 \text{ \AA}^3$. Este sistema fue llevado a través de las minimizaciones y equilibrios de temperatura y presión descritos en la sección 2.5.1. Pos-

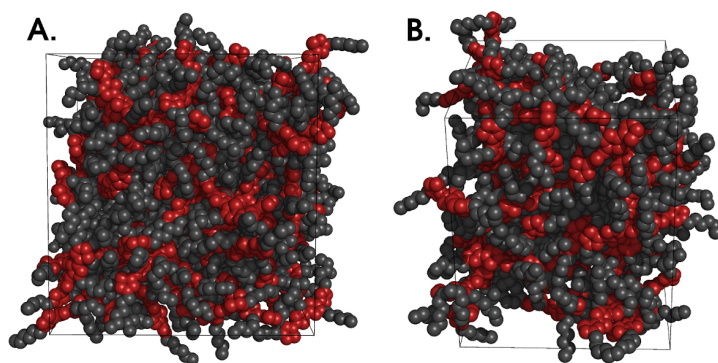


Figura 2.6 – Fases condensadas obtenidas luego de la evaporación simulada del material donador de electrones 4-3HT. Sistema obtenido con 120 moléculas de 4-3HT (A). Agregado obtenido con 80 moléculas de 4-3HT (B). En color rojo se representan a los átomos que conforman a los anillos de tiofeno, mientras que en color gris se muestran los átomos pertenecientes a las cadenas alifáticas de n-hexilo.

teriormente, se realizó una simulación de 20 ns dentro de un ensamble NPT con presiones isotrópicas para comparar algunos parámetros físicos del solvente. Experimentalmente, el clorobenceno tiene una densidad de 1.10 g/cm^3 a 25 °C [31] y un momento dipolar molecular de 1.52 D (obtenido desde disoluciones hechas con benceno).[32] El sistema simulado presentó una densidad de $1.09 \pm 0.002 \text{ g/cm}^3$, y moléculas presentaron un momento dipolar promedio de $1.52 \pm 0.07 \text{ D}$. El dieléctrico ϵ_r calculado según Neumann[33] fue de 1.57 y se aleja del dato experimental de 5.6,[34] sin embargo, el cálculo de este parámetro utilizando campos de fuerzas con cargas puntuales aún hoy se encuentra en debate.[35, 36]

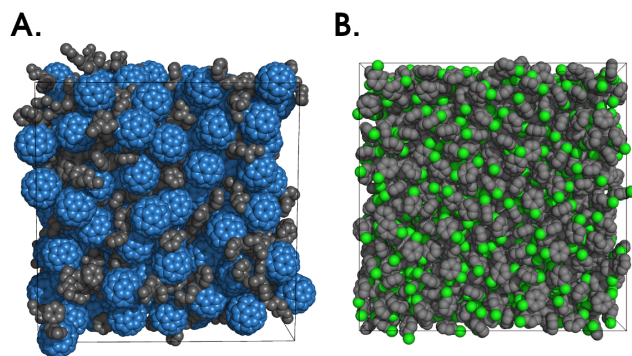


Figura 2.7 – Sistemas puros que contienen al aceptor PC_{61}BM y al solvente clorobenceno.(A) Fase condensada obtenida luego de la evaporación simulada del material aceptor de electrones PC_{61}BM . En color azul se representan a los átomos del fullereno C_{60} , y en gris a los átomos pertenecientes a su cadena lateral. (B) Fase simulada del disolvente clorobenceno. En verde se visualizan los átomos de cloro y en gris los átomos de carbono de las moléculas.

2.5. Construcción de las heterouniones BHJ y sus tratamientos térmicos.

2.5.1. Evaporación simulada del disolvente

Para una mejor comparación entre sistemas, la mayoría de los agregados BHJ construidos fueron mezclas donador:aceptor con proporciones 1:1 p/p. En todos los sistemas se usó como disolvente al clorobenceno, el cual es muy usado en el procesamiento en solución. La solución inicial incluyó tres tipos de moléculas, donador, aceptor y disolvente. Se utilizaron 40 moléculas de PC₆₁BM para la mayoría de sistemas (60 moléculas de PC₆₁BM para el donador o-BDTdFBT debido a su gran tamaño). La concentración inicial de donadores y aceptores fue de 60 mg/mL, esto determinó al número de moléculas donadoras en cada sistema (30 para o-BDTdFBT hasta 84 donadores en el caso del 4-T), los volúmenes necesarios para contener a todas las moléculas (de ~ 1000 a ~ 1400 nm³) y la cantidad de moléculas de clorobenceno a incluir (de ~ 4800 hasta ~ 7300). Los sistemas iniciales fueron construidos con la ayuda del código *packmol*[37] y las simulaciones de la evaporación del disolvente fueron llevadas a cabo en el programa AMBER16. Las evaporaciones se basaron en metodologías[38, 39] que tienen como idea principal la eliminación aleatoria de moléculas de disolvente (clorobenceno) cada cierto tiempo de simulación (Δt_e). El proceso se repitió hasta removerlas completamente (Figura 2.8).

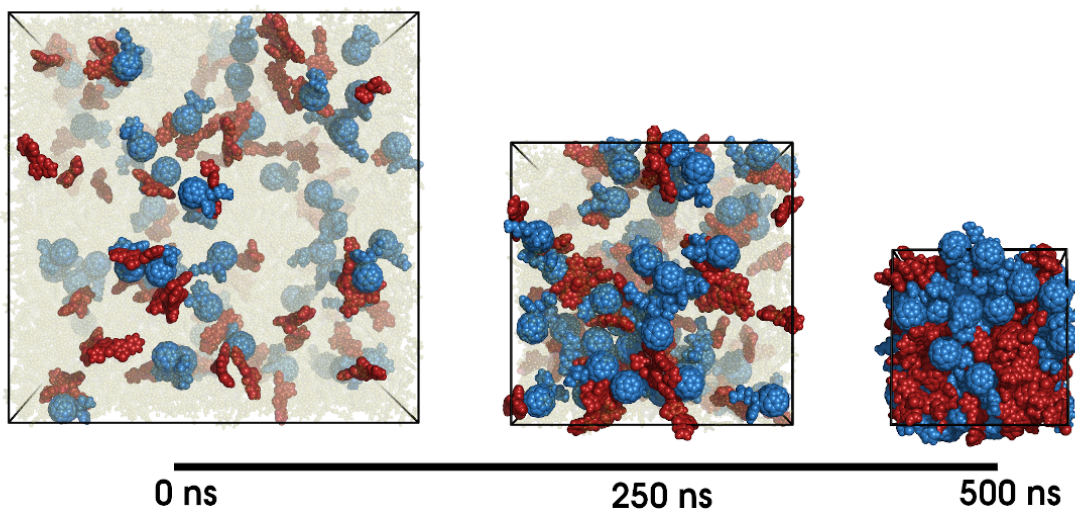


Figura 2.8 – Ilustración del proceso de evaporación de disolvente en las SDM. En rojo se observan los donadores y en azul las moléculasceptoras. Ambas moléculas están rodeadas por disolvente explícito (clorobenceno) el cual se retira constantemente hasta obtener una fase libre de este.

El proceso comenzó con una minimización de la energía, aplicando 250 iteraciones del algoritmo del descenso del gradiente y 250 iteraciones con el esquema del gradiente conjugado, dejando los puntos iniciales de partida para las SDM. Luego, cada sistema fue tratado como un ensamble NVT, se aumentó su temperatura hasta 1000 K (400 ps), se enfrió rápidamente hasta los 300 K (50 ps) y se estabilizó en esta última temperatura por 350 ps. Lo anterior fue hecho para tener un muestreo más aleatorio de las conformaciones en las moléculas del sistema y obtener una temperatura equilibrada en los 300 K. Posteriormente, cada sistema fue tratado como un ensamble NPT con presiones semi-

isotrópicas. En este punto se iniciaron las evaporaciones simuladas. Para este trabajo se usaron presiones de 1 bar, una compresibilidad del medio igual a $100 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ y cada 2.2 ns se removieron el 1.25 % de las moléculas de clorobenceno remanentes. Cuando la cantidad de moléculas a remover fue menor que el 0.20 % de las moléculas iniciales de clorobenceno, se tomó este porcentaje para realizar remociones constantes en las siguientes etapas de eliminación. Cada simulación de evaporación sumó tiempos de ~ 500 ns en total. Después de la evaporación completa, los agregados obtenidos se simularon por 40 ns dentro de un ensamble NPT con presión isotrópica. Esto para la estabilización final del sistema. Los últimos 20 ns fueron tomados para los análisis de las fases evaporadas.

Las dinámicas fueron integradas cada 2 fs al utilizar el termostato de Langevin con una frecuencia de colisión $\gamma = 2.0 \text{ ps}^{-1}$. La presión fue controlada por el barostato de Berendsen empleando una constante de tiempo de relajación $\tau_p = 5 \text{ ps}$. Se incluyeron condiciones periódicas a la frontera, las interacciones electrostáticas de larga distancia fueron calculadas mediante el método de Ewald de malla de partículas (PME) utilizando un criterio de tolerancia de 1×10^{-5} para la contribución del espacio real, una malla con puntos equidistantes de 1.0 Å e interpolaciones con B-splines cúbicos para el espacio recíproco. Todas las interacciones no enlazantes tuvieron una distancia de corte en los 8 Å. Los enlaces hechos por átomos de hidrógeno fueron fijados a través del algoritmo SHAKE para evitar los problemas que tienen los usos de pasos de integración muy cortos con las frecuencias de oscilación de estos enlaces. Por el empleo de un paso de integración de 2 fs se estudió la estabilidad del algoritmo SHAKE mediante una simulación de 4 ns que utilizó como punto de inicio a la fase evaporada del sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM (coordenadas y velocidades) dentro de un ensamble microcanónico, NVE (Figura A.6 del Anexo A).

2.5.2. Recocido de las fases evaporadas

Para estudiar la estabilidad o las modificaciones morfológicas en busca de mejores interacciones se decidieron hacer SDM que aplicaron tratamientos térmicos a las fases evaporadas. Dichos tratamientos consistieron en un aumento lineal de la temperatura hasta los 700 K (50 ns) empezando desde una temperatura de 300 K. Luego, la temperatura se fijó en 700 K por 450 ns. Al finalizar esta etapa la temperatura fue reducida linealmente hasta los 300 K nuevamente (50 ns). En este punto se mantuvo constante por 150 ns. Los últimos 20 ns de simulación fueron tomados para el análisis de los recocidos. Los parámetros de la simulación fueron iguales que los descritos en la parte final de la sección 2.5.1, sin embargo, la presión fue tratada en un esquema isotrópico todo el tiempo de simulación.

2.6. Análisis de las fases evaporadas y recocidas

Todos los análisis se escribieron con el lenguaje Python 3.[40] Los módulos más destacados que se usaron en estas rutinas fueron MDAnalysis 0.15.0,[41, 42] cclib 1.6.1,[43], numpy,[44], seaborn 0.9.0,[45], pandas 0.23.4,[46], scipy 1.2.1,[47] y matplotlib.[48]. Todos los análisis mencionados a continuación fueron hechos sobre los últimos 20 ns de las simulaciones de la evaporación del solvente o del recocido. Los 20 ns se dividieron en intervalos de 4 ns y se recolectaron los resultados para las 5 diferentes fases obtenidas en cada simulación.

2.6.1. Vecinos cercanos

Se analizó el ambiente molecular que percibe un donador y un aceptor en las fases mezcladas, es decir, sus primeros vecinos. Para encontrar la distancia máxima en la que una molécula puede encontrar a sus primeros vecinos, se tomaron los radios de búsqueda r y $r + \Delta r$, los cuales tuvieron orígenes en cada uno de los átomos presentes en una molécula seleccionada (excluyendo átomos de hidrógeno). Estos determinaron a los cascarones con anchos de $\Delta r = 0.2 \text{ \AA}$ (Figura 2.9). El proceso se realizó sobre todas las moléculas de tipo i (de número N_i) y se buscaron moléculas tipo j (de número $N_{i(j)}(r)$). Ninguna de las moléculas j fue contada por duplicado en un determinado cascarón, además, se evitó sus cuentas dobles en dos diferentes cascarones. Lo anterior se resume en las siguientes expresiones,

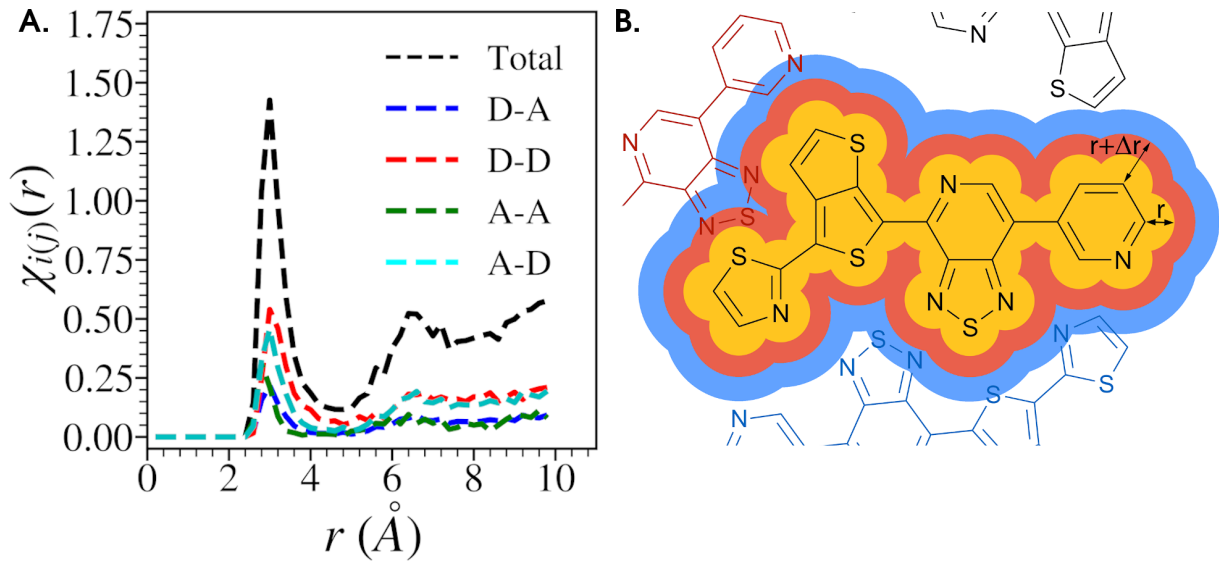


Figura 2.9 – Vecinos cercanos obtenidos a través de las funciones $\chi_{i(j)}(r)$. Cada $\chi_{i(j)}$ se muestra como una función que aporta a la función total χ_{Total} (A). La forma de los caparazones con anchuras Δr se observan en B e ilustra como se descartaron las moléculas en el conteo. Por ejemplo, la molécula naranja se cuenta para caparazón naranja, pero no para caparazón azul. Tomada de Marmolejo-Valencia.[20] Los datos en A, fueron tomados del sistema C271/PC₆₁BM.

$$\chi_{i(j)}(r) = \frac{\sum_i N_{i(j)}(r + \Delta r) - N_{i(j)}(r)}{N_i} \quad (2.29)$$

$$\chi_{Total}(r) = \frac{1}{4}\chi_{i(i)}(r) + \frac{N_i N_j}{N_i + N_j}\chi_{i(j)}(r) + \frac{N_i N_j}{N_i + N_j}\chi_{j(i)}(r) + \chi_{j(j)}(r) \quad (2.30)$$

El área bajo la curva del primer pico de $\chi_{i(j)}$ fue encontrada a través de integración numérica por el método de la regla de Simpson. Esto evaluó el número de primeros vecinos de cada tipo. La distancia final que define este primer pico fue determinada por el cambio de curvatura (un mínimo).

2.6.2. Agregados moleculares

En las arquitecturas BHJ se pueden formar agregados moleculares lo suficientemente grandes como para crear dominios definidos de un solo material. En dicho punto se verán afectadas las difusiones de los excitones hacia las interfases D-A y el transporte de

portadores de carga hacia los electrodos respectivos. Todo debido a las largas distancias que deben recorrer los excitones, electrones y huecos.[49] Como los sistemas construidos en este trabajo fueron de tamaños nanométricos se estudió la interconexión de las fases donador-donador y aceptor-aceptor en busca de agregados moleculares (grupos separados de moléculas) que dejen información sobre la miscibilidad de los materiales donador y aceptor.

Primero, se etiquetaron las moléculas de un mismo tipo (donador o aceptor). Luego, cada molécula fue representada como un conjunto vacío, el cual se fue llenando con las etiquetas de las moléculas vecinas. Se definió un radio de 4 Å de distancia para encontrar las moléculas vecinas desde cualquier átomo de la molécula de referencia. Hidrógenos y cadenas laterales no cuentan. Estas restricciones también se incluyeron en el aceptor PC₆₁BM. Además, como segunda condición se deben de tener al menos cuatro interacciones distintas entre los átomos de las moléculas analizadas para que un vecino molecular sea considerado como verdadero. El procedimiento se realizó para las N moléculas del mismo tipo, lo que dejó N conjuntos que contienen sus vecinos cercanos. Posteriormente, los N conjuntos fueron evaluados entre sí para buscar intersecciones. Al encontrar una intersección entre dos conjuntos se aplicó una operación de unión creando un conjunto más grande que reemplazó a sus predecesores. El proceso se repitió por $N - 1$ iteraciones.

Al final del proceso hubo conjuntos que compartían los mismos elementos, lo que significa que pertenecen a un mismo agregado k_n , por lo cual, cada conjunto único k_n fue guardado en un conjunto universal U . La cardinalidad de $|U|$ fue tomada para el índice del número de agregados moleculares (INA) el cual se normalizó por el número de moléculas N_i del mismo tipo. La cardinalidad del agregado más grande (conjunto k^{max}) fue tomada y normalizada con N_i para la construcción del índice del agregado más extenso (IAE).

$$INA_i = \frac{|U|}{N_i} \quad U = \{k_1, k_2, \dots, k_n\} \quad (2.31)$$

$$IAE_i = \frac{|k^{max}|}{N_i} \quad k^{max} = \{i_1, i_2, \dots, i_l\} \quad (2.32)$$

2.6.3. Ángulos de interacción

Las interacciones $\pi - \pi$ entre moléculas donadoras (oligómeros y polímeros) tienen un papel importante tanto para la generación (V_{OC}) y transporte de la carga (J_{SC}). Los apilamientos con poco desplazamiento (cara-cara) ayudan al V_{OC} , mientras los apilamientos desplazados (cabeza-cola) facilitan el transporte de carga y benefician al J_{SC} . [50] Ambas interacciones están presentes en las arquitecturas BHJ. Es fundamental que puedan ser observadas en las fases construidas en este trabajo. Por este motivo se midieron los ángulos de interacción entre los anillos aromáticos de moléculas cercanas ($\theta_{\pi_D - \pi_D}$), específicamente, los anillos que tengan centros de masas ($d_{\pi_D - \pi_D}$) con distancias máximas de 6.0 Å. Usando esta misma condición se calcularon los desplazamientos de las moléculas donadoras al medir las distancias entre los centros de masas moleculares d_{D-D} (Figura 2.10).

Por otra parte, la manera en que interaccionan los aceptores de tipo fullerenos y los donadores afectan al V_{OC} (fullereno- π_{cara}) y J_{SC} (fullereno- π_{borde}). [51] No obstante, en las interacciones fullereno- π_{borde} se pueden encontrar las interacciones fullereno- $\pi_{extremo}$ y

fullereno- π_{lateral} en donde se ha demostrado que las interacciones fullereno- π_{extremo} tienen mejores eficiencias a la hora de la separación de la carga cuando se usan moléculas donadoras de tamaños moderados (oligómeros). Hay que destacar que las conformaciones fullereno- π_{cara} logran prevenir las recombinaciones no radiativas al tener estados CT de más alta energía (V_{OC} alto) lo que beneficia a la eficiencia de la celda.[52] En este trabajo dichas interacciones fueron caracterizadas a través de los ángulos θ_{π_D-A} (Figura 2.10) y las distancias entre los centros de masa de las moléculas involucradas (d_{D-A}). Los anillos aromáticos de las moléculas donadoras que se encontrarán a más de 12 Å de distancia (d_{π_D-A}) con respecto del centro de masa del fullereno fueron descartados. Todos los ángulos se normalizaron para obtener valores entre 0 y 90 grados. Las cadenas laterales no fueron tenidas en cuenta y los hidrógenos fueron omitidos en todas las moléculas.

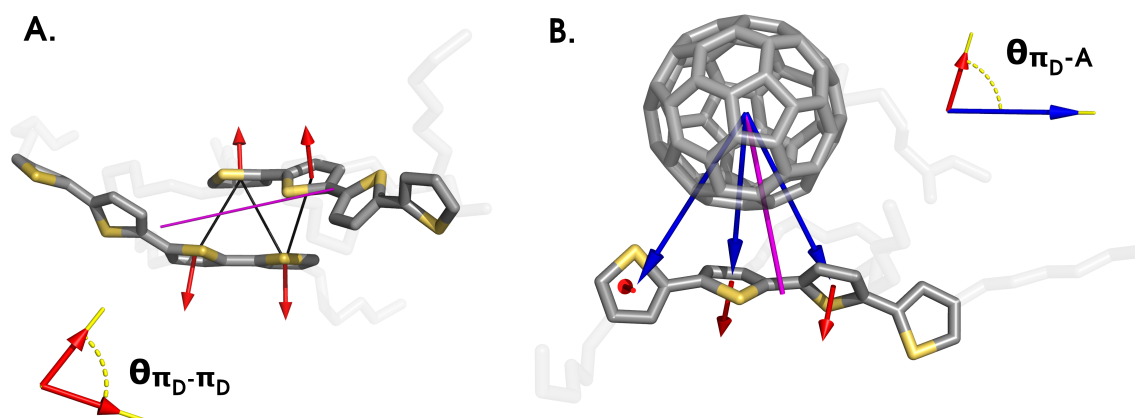


Figura 2.10 – Ángulos de interacción entre parejas donador-donador y aceptor-aceptor. Los vectores en color rojo (vectores normales) se usaron para las mediciones de los ángulos $\theta_{\pi_D-\pi_D}$, mientras que los vectores azules (d_{π_D-A}) y rojos fueron tomados para calcular los ángulos θ_{π_D-A} . Las líneas en color negro del panel A representan las distancias entre los centros de masas entre anillos aromáticos $d_{\pi_D-\pi_D}$, por otro lado, las líneas violetas en el panel A y B muestran las distancias entre los centros de masas de las moléculas (d_{D-D} y d_{D-A} , respectivamente). Los anillos aromáticos que no entran en las mediciones no cumplieron las condiciones descritas en esta sección. Hidrógenos y cadenas laterales fueron omitidos.

2.6.4. Orbitales frontera

Por costos computacionales se decidió hacer cálculos de estructura electrónica sobre las parejas moleculares que fueron encontradas interactuando dentro de una distancia de 4.0 Å o menos. Las parejas se caracterizaron como moléculas donador-donador (D-D), donador-aceptor (D-A) y aceptor-aceptor (A-A). Para obtener los valores de energía de los orbitales HOMO y LUMO, todas las parejas fueron tratadas mediante cálculos DFT a través del funcional B3LYP y la base 6-31G(d,p). El análisis de estos orbitales se realizó de forma estadística al obtener sus histogramas de frecuencia (Figura 2.11). Las fases evaporadas o-BDTdFBT/PC₆₁BM y 4-3HT/PC₆₁BM fueron seleccionadas para el ajuste de los datos teóricos obtenidos. Para cada sistema se tomaron como referencias los valores experimentales para las energías orbitales HOMO_{Donador}, LUMO_{Donador}, HOMO_{Aceptor} y LUMO_{Aceptor} que se obtienen por voltamperometría cíclica.[14, 53]

Para generar los ajustes se normalizaron los histogramas de frecuencia de los orbitales HOMO y LUMO de cada uno de los componentes encontrados en las fases de referencia

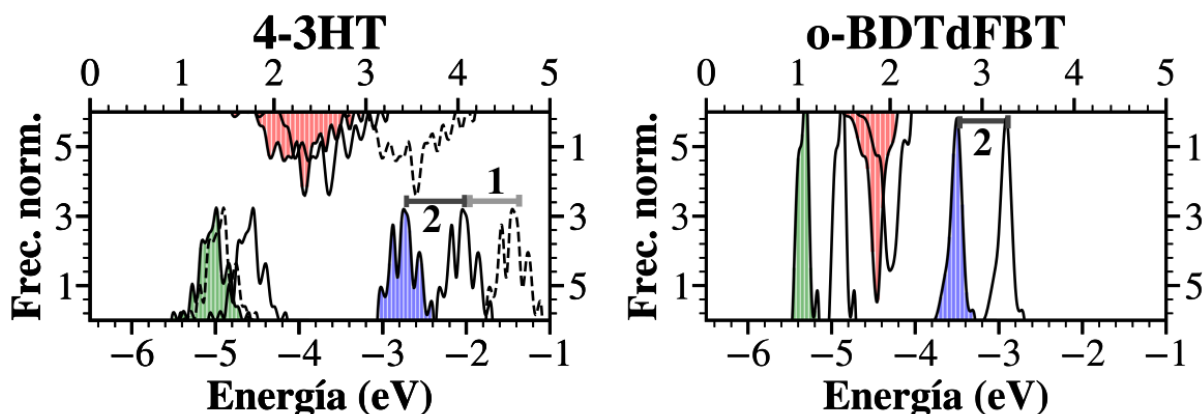


Figura 2.11 – Histograma de frecuencias para los orbitales $HOMO_{DD}$ (verde), $LUMO_{DD}$ (azul) y brecha energética ΔE_{DD} (rojo). Las parejas donador-donador de los sistemas donador/ $PC_{61}BM$ presentan las correcciones 1 y 2. La corrección 1 solo es necesaria para el donador 4-3HT debido a usar cuatro unidades de tiofenos. La corrección 2 es necesaria para todos los sistemas y se obtiene desde una regresión lineal.

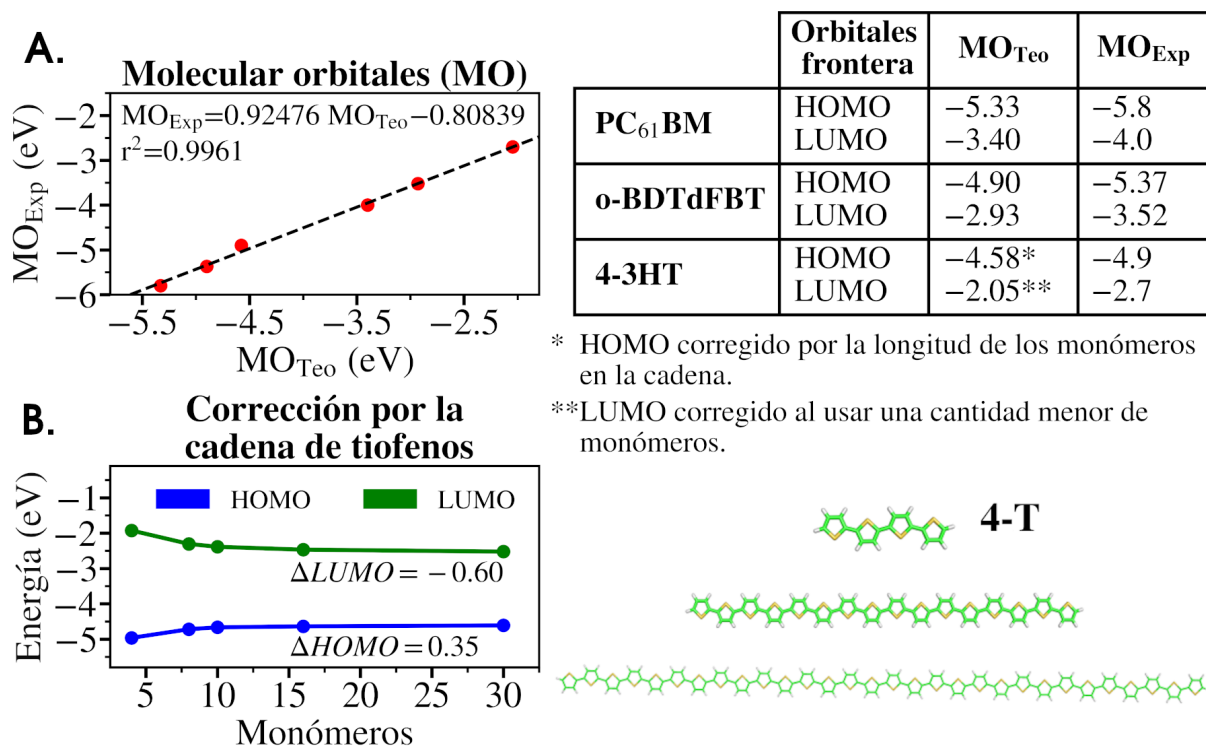


Figura 2.12 – Regresión lineal entre las energías de los orbitales moleculares teóricos (MO_{Teo}) y experimentales (MO_{Exp}). [14, 53] Los MO_{Teo} fueron obtenidos como promedios de energía. Estos se listan en la tabla de (A). En (B) se muestra la corrección por acortar las cadenas de tiofenos en el donador 4-3HT. Tomado de Marmolejo-Valencia. [20]

(donador-donador: 4-3HT y o-BDTdFBT y aceptor-aceptor: $PC_{61}BM^{4-3HT}$ y $PC_{61}BM^{o-BDTdFBT}$). Luego, se calculó el promedio de la energía para cada orbital molecular teórico (MO_{Teo}) y con dichos valores se realizó una regresión lineal al compararlos con los datos experimentales (MO_{Exp}). Se encontró que los histogramas pueden ser desplazados y corregidos (MO_{Corr}) mediante la ecuación $MO_{Corr} = 0.92476 MO_{Teo} - 0.80839$ (Figura 2.12A). Hay

que mencionar que las energías de los orbitales HOMO y LUMO fueron similares para los componentes $\text{PC}_{61}\text{BM}^{4\text{-3HT}}$ y $\text{PC}_{61}\text{BM}^{\text{o-BDTdFBT}}$, entonces, se tomaron los promedios de estos valores para la regresión lineal hecha. También, el oligómero 4-3HT requiere una corrección extra debido a que se comparó con el polímero P3HT. Acortar la longitud de los monómeros trae consigo un aumento de la brecha energética de las moléculas (Figura 2.12B). Para esta corrección se calcularon los HOMO y LUMO de moléculas con longitudes de tiofenos diferentes (4, 6, 8, 16 y 30 monómeros) hasta observar una tendencia constate.

De manera empírica, Scharber[54] encontró que el V_{OC} puede ser calculado teóricamente como $V_{OC} = |HOMO_{donador} - LUMO_{aceptor}| - 0.3$, sin embargo, esta expresión fue hecha solo para donadores poliméricos. Tiempo después se mostró que el V_{OC} puede estar relacionado con los estados CT de una forma más general tanto para los donadores poliméricos o moléculas pequeñas. Esta relación es $V_{OC} = E_{CT} q^{-1} - 0.6V$, [55] donde q es la carga elemental del electrón y E_{CT} la energía del estado de transferencia de carga de mínima energía. En este caso se aproximará $E_{CT} \approx \Delta E_{DA} = |HOMO_{DA} - LUMO_{DA}|$ para calcular el V_{OC} (es decir, usando los orbitales frontera obtenidos de las parejas D-A).

2.7. Resultados y discusión

2.7.1. Vecinos cercanos

Con las distancias r_c reportadas en la Tabla 2.11 se determinó la cantidad de moléculas vecinas de cierto tipo al integrar el área concentrada desde 0 hasta r_c . Los valores de r_c oscilan entre 3.9-4.8 Å. Al encontrar de forma automatizada los valores de r_c , los análisis fueron muy específicos para cada uno de los de ambientes moleculares estudiados (D-D, A-A, D-A y A-D) y sistemas tratados.

En la Tabla 2.12 se muestran la cantidad de primeros vecinos según el tipo de molécula analizada. Como ejemplo, la etiqueta D-A hace referencia al número de moléculas de tipo aceptor en la primera vecindad de cualquier molécula donadora en la mezcla. Lo primero que se observó fue que el sistema de referencia 4-3HT/ PC_{61}BM dejó cantidades similares para todos los ambientes moleculares D-D, A-A, D-A y A-D. Esto indica que cualquier molécula presente en la mezcla podría encontrar a un donador o aceptor con la misma probabilidad. Hay que recordar que experimentalmente la proporción 1:1 es la proporción optimizada para la mezcla P3HT/ PC_{61}BM .

Si se comparan los sistemas 4-3HT/ PC_{61}BM y 4-T/ PC_{61}BM se pueden observar desajustes en la cantidad de vecinos cercanos obtenidos para el sistema 4-T/ PC_{61}BM . En dicho caso, los donadores o aceptores tendrían en sus alrededores más moléculas donadoras según lo reportado por los ambientes D-D y A-D. Se deduce que la proporción 1:1 no es la proporción ideal para el sistema 4-T/ PC_{61}BM . Esto se debe a que la molécula 4-T tiene un peso molecular menor que el 4-3HT, lo que hace que haya una cantidad mayor de moléculas 4-T en la mezcla. Sin embargo, lo importante es que en ambos sistemas poseen comportamientos similares después de sus recocidos. Los D-D disminuyen, A-A aumentan, D-A disminuyen y A-D disminuyen.

Por otro lado, el sistema de referencia o-BDTdFBT/ PC_{61}BM mostró un comportamiento interesante. Los donadores presentaron una relación $(D-A)/(D-D) = 1.37$. De igual manera, los aceptores tuvieron la relación $(A-D)/(A-A) = 1.31$. Esto quiere decir que re-

Tabla 2.3 – Distancias de corte que definen la integración sobre el primer pico de las funciones $\chi_{i(j)}$.

Donador/PC ₆₁ BM	Distancia de corte r_c (Å) [†]			
	<i>D-D</i>	<i>A-A</i>	<i>D-A</i>	<i>A-D</i>
S1	4.6(4.8)	4.4(4.5)	4.4(4.5)	3.8(4.0)
S1(1:1.3)	4.5(4.7)	4.5(4.5)	4.5(4.5)	4.2(4.1)
S2(1:1.3)	4.4(4.8)	4.6(4.4)	4.6(4.4)	4.1(3.8)
S3(1:1.6)	4.3(4.7)	4.6(4.2)	4.7(4.2)	4.2(4.0)
C183	4.6(4.7)	4.4(4.4)	4.4(4.4)	4.0(4.2)
C271	4.5(4.5)	4.5(4.4)	4.5(4.4)	3.9(4.1)
C306	4.3(4.4)	4.5(4.4)	4.5(4.4)	4.2(4.0)
C342	4.4(4.6)	4.4(4.3)	4.4(4.2)	4.2(4.1)
C385	4.5(4.1)	4.4(4.4)	4.4(4.4)	4.1(4.2)
4-T	4.8(4.5)	4.2(4.5)	4.2(4.5)	4.0(4.1)
4-3HT	4.2(4.0)	4.1(4.1)	4.1(4.1)	4.0(4.0)
o-BDTdFBT	4.0(3.9)	4.0(3.9)	4.0(3.9)	4.0(4.2)

[†]Los valores reportados en paréntesis son las distancias de corte obtenidas luego de los tratamientos de recocido. Cada una de estas distancias de corte definen los primeros vecinos.

lativamente un donador (aceptor) observa las mismas proporciones para vecinos de tipo donador y aceptor de electrones. Los aceptores ven una cantidad de moléculas menores de ambos tipos, pero la proporción o probabilidad de encontrar uno de ellos es similar. Esto puede dejar un buen equilibrio a entre la separación de la carga y el transporte de los electrones (a través de aceptores) o huecos (mediante donadores). Después los recocidos de las fases, las relaciones discutidas tuvieron un mayor acercamiento para $(D-A)/(D-D) = 1.19$ y una relación invertida para $(A-D)/(A-A) = 0.86$.

Con respecto a los sistemas que contienen donadores nuevos, no se observaron comportamientos similares a los sistemas de referencia. Los valores obtenidos se asemejaron al sistema 4-T/PC₆₁BM el cual tampoco incluye cadenas laterales. La relación $(D-A)/(D-D)$ de los donadores nuevos oscilan entre 0.36–0.66. Por otro lado, los cocientes de $(A-D)/(A-A)$ estuvieron en rangos de 1.97–2.88. Claramente, se ve un desequilibrio en la forma relativa en que cada molécula puede encontrarse con un donador o aceptor. Lo más probable serían los encuentros con moléculas donadoras, lo que a su vez generaría un efecto negativo a la hora del transporte de electrones, el cual ocurre a través de las moléculas aceptoras.

Como se esperaba, la proporción 1:1 no es la ideal para los sistemas que presentan los nuevos donadores. Sin embargo, al comparar las proporciones 1:1 y 1:3 de los sistemas S1/PC₆₁BM se puede ver efecto que tiene la concentración sobre número de vecinos observados. Por ejemplo, la concentración 1:1.3 tiene más aceptores en el sistema, lo cual se reflejó en valores más bajos para D-D y A-D, y aumentos en A-A y D-A con respecto a la concentración 1:1. No obstante, no se logró una mejora en las relaciones $(D-A)/(D-D)$ y $(A-D)/(A-A)$. También, se pudo observar que el sistema S3/PC₆₁BM (con una concentración 1:1.6) presenta los menores valores de $D-D = 7.0 - 7.4$ y $A-D = 6.1$ y mejora el valor

Tabla 2.4 – Número de vecinos cercanos para los distintos $\chi_{i(j)}$ estudiados

Donador/PC ₆₁ BM	Número de moléculas vecinas [†]			
	<i>D-D</i>	<i>A-A</i>	<i>D-A</i>	<i>A-D</i>
S1	9.3(0.5)	2.5(0.2)	3.4(0.0)	7.2(0.0)
S1(1:1.3)	7.6(0.7)	3.1(−0.2)	4.1(0.0)	6.7(0.0)
S2(1:1.3)	8.0(0.4)	3.5(−0.4)	3.7(0.1)	6.9(0.2)
S3(1:1.6)	7.0(0.4)	3.4(−0.1)	4.6(0.0)	6.1(0.0)
C183	9.2(0.4)	3.2(−0.1)	3.4(0.3)	7.1(0.6)
C271	8.6(0.2)	2.9(0.0)	3.4(0.2)	7.2(0.3)
C306	8.9(−0.2)	3.1(−0.8)	3.3(0.4)	7.0(0.7)
C342	9.6(−0.3)	2.6(0.4)	3.5(0.1)	7.4(0.2)
C385	8.5(−0.5)	3.4(−0.1)	3.5(0.0)	7.3(0.1)
4-T	8.7(−0.1)	3.6(0.7)	3.4(−0.2)	7.2(−0.4)
4-3HT	2.3(−0.3)	2.8(1.0)	2.1(−0.3)	2.8(−0.4)
o-BDTdFBT	4.3(0.4)	1.9(0.9)	5.9(−0.3)	2.5(−0.1)

[†]Valores reportados en paréntesis hacen referencia al cambio sufrido luego de los tratamientos de recocido.

del ambiente $A-A = 4.6$. Aun así, la concentración del sistema S3/PC₆₁BM no mostró una gran mejora en los cocientes mencionados. Se espera que las moléculas funcionalizadas muestren cambios más evidentes.

Por último, los recocidos de los sistemas con donadores nuevos mostraron dos grupos según el comportamiento en el número de vecinos D-D. En el primer caso, se apreció un aumento en los vecinos D-D para las moléculas S1, S2, S3, C183 y C271, luego del recocido. En el segundo grupo se encuentran a los donadores C306, C342 y C385 que disminuyen sus interacciones donador-donador. Probablemente, el primer grupo tiene a los donadores con las interacciones atractivas más fuertes. Esto puede ser importante a la hora de formar apilamientos más estables.

2.7.2. Agregados moleculares

Es claro que las fases orgánicas construidas son mezclas entre dos materiales. Cada material en la mezcla puede ser definido como una fase individual, la cual puede estar fragmentada en lo que se considerarán como agregados moleculares. Estos son analizados mediante los índices INA y IAE visualizados en la Figura 2.14. Un valor del INA ≈ 0 y IAE ≈ 1 significa que todas las moléculas de un mismo tipo estarían interconectadas unas con otras por interacciones considerables. Un INA ≈ 1 y IAE ≈ 0 quiere decir que todas las moléculas de un mismo tipo no se encuentran ningún vecino cercano del mismo tipo de material.

La primera observación es que los valores de INA y IAE son inversamente proporcionales entre sí como se esperaba. Además, INA es menos sensible a los tratamientos de recocido al contrario de IAE. Los sistemas de referencia 4-3HT/PC₆₁BM y o-BDTdFBT/PC₆₁BM ayudaron a definir los límites de INA_{Donador}, INA_{Aceptor}, IAE_{Donador} y IAE_{Aceptor}. En dichos

sistemas se buscaron valores más bajos para INA y se espera que los nuevos donadores tengan que superar ese límite (Figura 2.14). Para IAE se buscaron los resultados más altos encontrados para las referencias. Los nuevos donadores tendrán que tener valores más bajos que dicho límite.

Después del tratamiento de recocido del sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM se observaron cantidades más bajas para los agregados donadores (INA_{donador}) y un aumento en el tamaño del agregado más extenso (IAE_{donador}) lo que indicó una mayor interconexión y agregación de las moléculas donadoras. El sistema 4-3HT/PC₆₁BM no mostró gran variación en la cantidad de los agregados donadores (INA_{donador}) al realizar su recocido. El sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM también bajó la cantidad de agregados con moléculas aceptoras (INA_{Aceptor}) después de su recocido y aumentó el valor de IAE_{Aceptor} por lo que se puede hablar de una separación de las fases que contienen a los donadores y aceptores. En el sistema 4-3HT/PC₆₁BM se observó una agregación de las moléculas aceptoras después del recocido. En este caso se piensa que las cadenas laterales del 4-3HT permiten el reordenamiento de los aceptores sin afectar en gran medida a los donadores.

Como los donadores nuevos no presentaron cadenas laterales, se observaron cambios más evidentes en los valores de IAE_{Donador} e INA_{Donador} antes y después del recocido. Ninguno de los sistemas con un donador nuevo cumplió con el límite de INA_{Donador} impuesto, sin embargo, la mayoría de los sistemas recocidos cumplen con el índice IAE_{Donador}. También, fue posible observar los cambios en la forma de la agregación de los donadores al variar

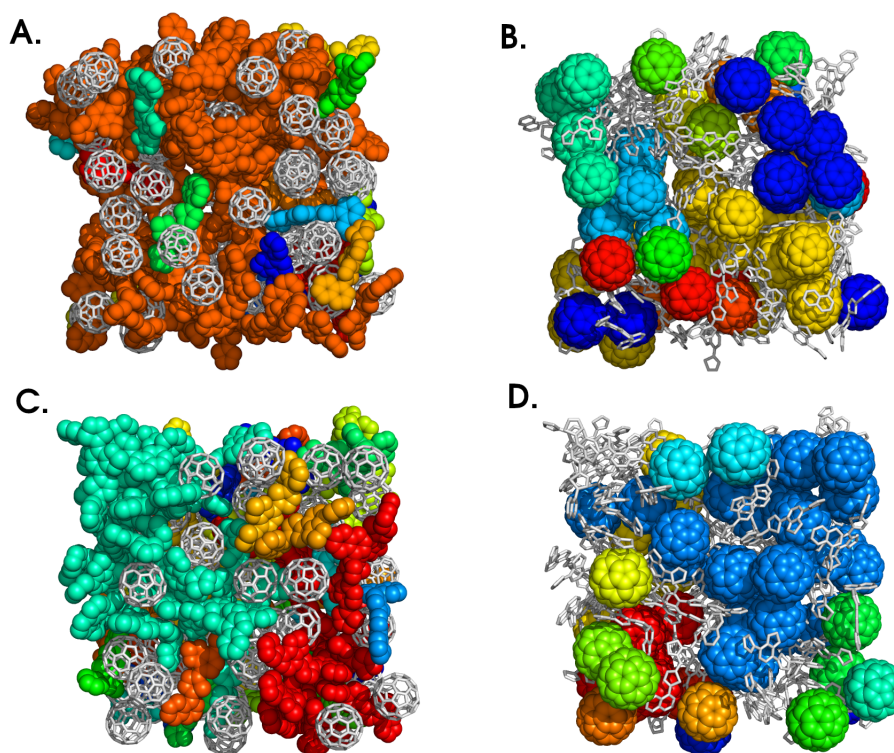


Figura 2.13 – Fragmentación de los materiales donador y aceptor de electrones. Las fases A (donadores) y B (aceptores) representan los agregados moleculares del sistema 25/PC₆₁BM(1:1.3) tras la evaporación del solvente. Las fases C (donadores) y D (aceptores) representan los agregados moleculares en el mismo sistema luego del recocido. Se omitieron los hidrógenos y cadenas laterales del PC₆₁BM para mejor visualización.

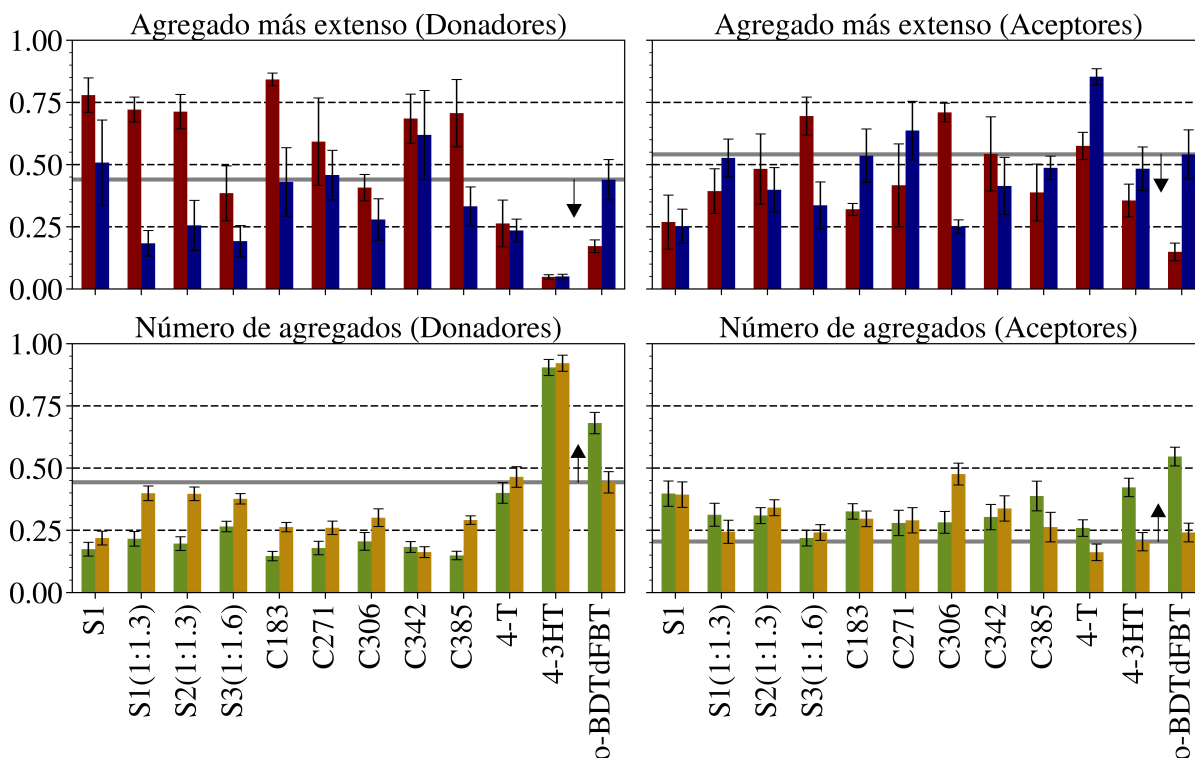


Figura 2.14 – Índices de agregados. Índices IAE para donadores o aceptores se localizan en la parte superior. Mientras que el INA para los donadores o aceptores se ubica en la parte inferior. Las líneas grises continuas indican los límites tomados en este trabajo. Las flechas indican la dirección en que se prefieren los valores de los índices. Las etiquetas refieren a los sistemas donador/ $PC_{61}BM$. Las barras rojas y verdes muestran los resultados después de la evaporación de solvente. Las barras azules y doradas representan los valores después de los tratamientos de recocado.

la concentración del aceptor, tal como muestran los sistemas S1/ $PC_{61}BM$ 1:1 y 1:3. Los índices dejan mejoras pequeñas para la proporción 1:3 por tener una concentración mayor de aceptores. Si se comparan las fases recocidas, las mejoras por la proporción 1:3 son más evidentes al tener más aceptores en la fase (Figura 2.14). De hecho, el sistema S3/ $PC_{61}BM$, el cual tuvo la mayor proporción de aceptores (1:1.6), mostró ser la única fase evaporada que al incluir un nuevo donador (barras en verde) alcanzó un valor $INA_{Donador}$ cercano a los 0.25. A pesar de esto, no logró sobrepasar el límite impuesto ni con su recocado.

Los índices $INA_{Aceptor}$ de los sistemas con nuevos donadores dejaron ver que la mayoría de estos sistemas pasan la referencia impuesta. Cabe resaltar que $INE_{Aceptor}^{límite} < INA_{Donador}^{límite}$. Los índices $IAE_{Aceptor}$ mostraron que las fases evaporadas (barras en color rojo de la Figura 2.14) de los sistemas S3/ $PC_{61}BM$ (1:1.3) y C306/ $PC_{61}BM$ fueron las únicas por fuera de los límites. En estos casos los aceptores prefirieron interactuar entre ellos que con estos dos donadores. Al realizar el recocado se encontraron dos comportamientos. El primero hizo que los aceptores se agregaran en presencia de los donadores C183, C271, C385 y S1 (proporción 1:1.3). En el segundo caso, se observó la fragmentación del agregado más grande de aceptores al tener los donadores S2(1:1.3), S3(1:1.6), C306, C342. Según los sistemas de referencia 4-3HT/ $PC_{61}BM$ y o-BDTdFBT/ $PC_{61}BM$ se prefieren los sistemas que cumplan con la primera condición descrita.

2.7.3. Ángulos de interacción

Donador-donador

El apilamiento de los nuevos donadores puede ser el análisis estructural más importante de todos, ya que si estos no logran hacer que sus anillos aromáticos interactúen adecuadamente, pueden crear pérdidas de energías a la hora de la absorción de luz, separación de la carga y transporte de los huecos creados. En la Tabla 2.5 se reportan los valores promedios para la distancia entre los centros de masas de las parejas donador-donador (d_{D-D}) y el ángulo ($\theta_{\pi_D-\pi_D}$) entre los anillos que interactúan. Un ángulo de 0 grados indicará un apilamiento perfecto (cara-cara) entre dos anillos aromáticos provenientes de diferentes moléculas, mientras que un valor de 90 grados indicará una interacción cara-borde.

Lo primero que podemos observar es que los sistemas C183/PC₆₁BM y C306/PC₆₁BM son los que tuvieron los mejores apilamientos de anillos aromáticos después de las simulaciones de evaporación, obteniendo valores de $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ de 38.3 y 36.8 grados, respectivamente. La secuencia de los anillos aromáticos que conforman a los donadores C183 y C306 son [anillo fusionado]–[anillo]–[anillo]–[anillo fusionado] y [anillo fusionado]–[anillo]–[anillo fusionado]–[anillo], respectivamente.

Después del tratamiento de recocido se observó que el donador C342 mejoró sus apilamientos ($\theta_{\pi_D-\pi_D} = 38.2$ grados) y curiosamente tiene una secuencia de anillos igual que el donador C183. No obstante, no se puede asegurar que algún tipo de secuencia deje los mejores apilamientos, ya que por ejemplo el donador C306 comparte secuencia de anillos con S1, pero S1 generó escasos apilamientos. Lo que sí se puede mencionar es que las moléculas que tienen barreras rotacionales con energías superiores a los 5 kcal/mol y mínimos localizados en los ángulos de 0 y 180 grados tendrán mejores apilamientos (Figura A.4 y A.5).

Tabla 2.5 – Valores promedio d_{D-D} y $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ de las parejas donador-donador

Donador/PC ₆₁ BM	Evaporación		Recocido*	
	d_{D-D} (Å)	$\theta_{\pi_D-\pi_D}$ (Grados)	Δd_{D-D} (Å)	$\Delta \theta_{\pi_D-\pi_D}$ (Grados)
S1	8.4	43.4	–0.1	2.8
S1(1:1.3)	8.0	45.3	0.5	1.2
S2(1:1.3)	8.1	46.3	0.2	3.2
S3(1:1.6)	8.1	42.5	0.5	2.5
C183	7.1	38.3	0.3	1.0
C271	7.5	41.6	0.4	–1.0
C306	6.9	36.8	0.8	3.0
C342	7.2	41.1	0.6	–2.9
C385	7.8	40.8	–0.3	1.1
4-T	7.8	48.6	–0.1	0.4
4-3HT	7.3	47.5	0.5	3.9
o-BDTdFBT	14.6	47.9	2.1	–0.8

*Diferencias observadas luego del tratamiento de recocido.

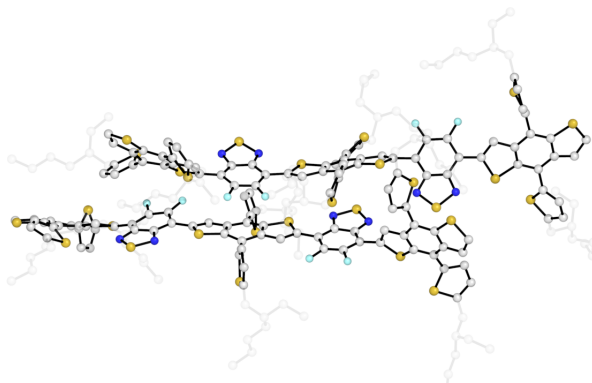


Figura 2.15 – Apilamientos desplazados e ideales para la molécula o-BDTdFBT. Se observa como se intercalan los monómeros BDT y dFBT debido a los tiofenos y cadenas laterales de BDT.

De hecho, esta última afirmación explica los resultados de los sistemas 4-T/PC₆₁BM, 4-3HT/PC₆₁BM y o-BDTdFBT/PC₆₁BM; en donde los donadores 4-T y 4-3HT no tienen una barrera rotacional superior a los 3 kcal/mol y el donador o-BDTdFBT posee dos barreras rotacionales cercanas a los 10 kcal/mol, pero sus máximos no se localizan en 0 y 180 grados. Esto hace que los sistemas con los nuevos donadores tengan mejores valores para $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ que los sistemas con 4-T, 4-3HT y o-BDTdFBT.

Con respecto a las distancias d_{D-D} la molécula donadora o-BDTdFBT presentó los mayores desplazamientos en sus apilamientos. La explicación se debe a que o-BDTdFBT tiene cinco anillos aromáticos fusionados que conforman su estructura base, por lo cual es el donador con mayor longitud. Además, sus anillos aromáticos laterales de tiofeno y sus cadenas alifáticas deben permitir acomodos que benefician los apilamientos desplazados (Figura 2.15). Dichos desplazamientos son ideales para el transporte de carga, ya que los anillos aromáticos con una alta densidad electrónica pueden interactuar con los anillos aromáticos carentes de esta.[56] Por otro lado, los sustituyentes del o-BDTdFBT mostraron algunos efectos estéricos que impidieron la formación de dichas interacciones ideales en las simulaciones por lo que fueron poco frecuentes, pero en la mayoría de los casos al menos un monómero BDT interactuó con un monómero dFBT localizado en otra molécula vecina.

Por otro lado, los donadores sintetizados S1, S2 y S3 fueron las moléculas con los valores d_{D-D} más grandes. A su vez, dichos donadores tuvieron valores más elevados para los ángulos de interacción. Los donadores C183 y C306 presentaron las menores distancias y hay que recordar que obtuvieron los menores ángulos de interacción. Esto muestra cierta relación proporcional directa entre d_{D-D} y $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ para los sistemas con al menos un donador nuevo. Para tener desplazamientos grandes y ángulos de interacción bajos, lo más recomendable sería incluir modificaciones estructurales al igual que lo hace o-BDTdFBT. Además de buscar las condiciones experimentales en las que las conformaciones ideales puedan formarse en gran cantidad.

Donador-aceptor

Las distancias d_{D-A} reportadas en la Tabla 2.6 no mostraron correlación alguna con el ángulo θ_{π_D-A} tal como sí se pudo observar para d_{D-D} y $\theta_{\pi_D-\pi_D}$. Los valores de d_{D-A} fueron muy similares entre sí en los sistemas que mezclan a los donadores nuevos y aceptores

Tabla 2.6 – Valores promedio d_{D-A} y $\theta_{\pi_{D-A}}$ de las parejas donador-aceptor

Donador/PC ₆₁ BM	Evaporación		Recocido*	
	d_{D-A} (Å)	$\theta_{\pi_{D-A}}$ (Grados)	Δd_{D-A} (Å)	$\Delta \theta_{\pi_{D-A}}$ (Grados)
S1	10.3	51.7	-0.2	-0.6
S1(1:1.3)	10.2	52.5	-0.1	-1.0
S2(1:1.3)	10.3	53.1	-0.1	0.1
S3(1:1.6)	10.2	51.6	0.0	0.0
C183	10.3	54.1	-0.1	-1.6
C271	10.2	52.0	0.0	-1.0
C306	10.5	52.2	-0.2	-1.5
C342	10.1	51.2	0.1	-0.3
C385	10.2	51.6	0.0	1.7
4-T	10.1	52.9	0.2	1.8
4-3HT	9.8	52.3	0.1	-1.4
o-BDTdFBT	12.5	50.9	-0.5	1.8

*Diferencias observadas después del tratamiento de recocido.

fullereno. Tampoco, se observaron grandes cambios después de los tratamientos térmicos de recocido. El sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM fue el que logró tener una distancia d_{D-A} diferente a las demás. De hecho, se ha demostrado experimentalmente que las cadenas ramificadas localizadas en las unidades BDT previenen la interacción de los aceptores fullereno con estos anillos aromáticos donadores de densidad electrónica, y promueven la interacción con las unidades que aceptan densidad electrónica (unidades dFBT en este caso), lo que mejora las PCE de las celdas.[57] Entonces, la longitud de la molécula o-BDTdFBT y la secuencia BDT-dFBT-BDT-dFBT-BDT dan explicación a los valores de d_{D-A} .

Adicionalmente, el valor de $\theta_{\pi_{D-A}}$ para el sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM fue el más bajo después de la evaporación del disolvente (50.9 grados). Significaría un mayor aporte de conformaciones fullereno- π_{cara} . Por el contrario, el sistema C183/PC₆₁BM presentó el valor más alto (54.1 grados) en esta misma condición. Mayor aporte de configuraciones fullereno- π_{borde} . El donador C183 es la segunda molécula nueva que logró los mejores apilamientos según las interacciones donador-donador discutidas anteriormente (la molécula que mejor lo hizo es C306). Se esperaría que el donador C306 tuviese un ángulo $\theta_{\pi_{D-A}}$ mayor que C183, pero no es así. La respuesta a esta cuestión se encuentra en los índices de agregados $INA_{Donador}$ e $IAE_{Aceptor}$, los cuales predicen que los donadores C183 generan una mayor separación de fase que cuando C306 está presente. Esto deja menores fragmentaciones en los agregados y una conexión más extensa de los apilamientos. Entonces, los fullerenos tendrán menores posibilidades de interacción con la cara de los anillos aromáticos del donador C183. Por el contrario, al tener el donador C306, los agregados apilados están más fragmentados y las interacciones fullereno- π_{cara} pueden estar más presentes.

Después del tratamiento térmico de recocido, la mayoría de sistemas con un donador nuevo disminuyen sus ángulos de interacción $\theta_{\pi_{D-A}}$. Las conformaciones fullereno- π_{cara} aumen-

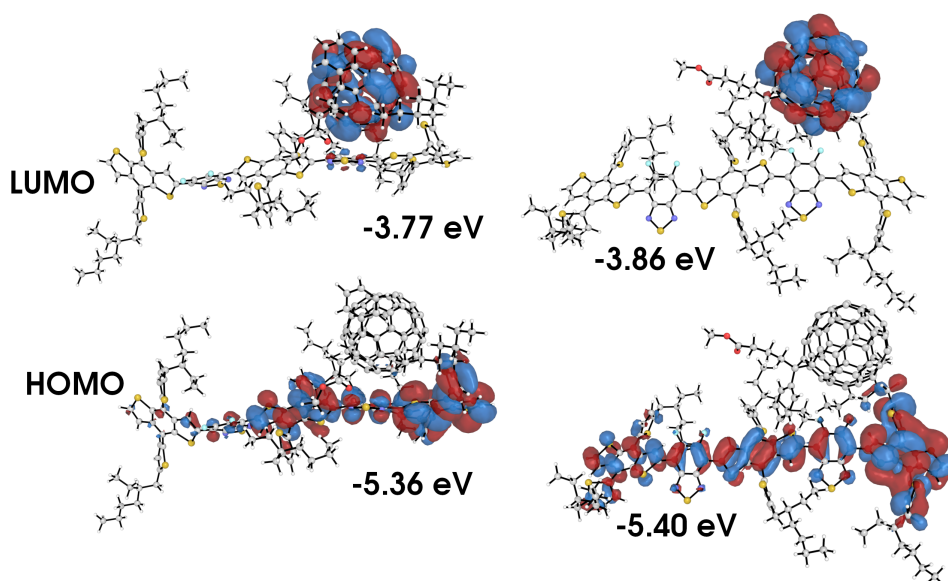


Figura 2.16 – Conformaciones fullereno- π_{cara} y fullereno- $\pi_{lateral}$ para las mezclas o-BDTdFBT y PC₆₁BM después de la evaporación simulada de disolvente. Las energías fueron corregidas con la ecuación $MO_{Corr}(eV) = 0.92476 MO_{Teo} - 0.80839$.

tan. Sin embargo, los valores promedio de los ángulos θ_{π_D-A} se distribuyen en un rango de 5 grados (50-55 grados), esto incluye fases evaporadas y recocidas, por lo que deja una leve ventaja hacia las interacciones fullereno- π_{borde} . Algunas conformaciones donador-aceptor del sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM pueden confirmar la información experimental[51] de

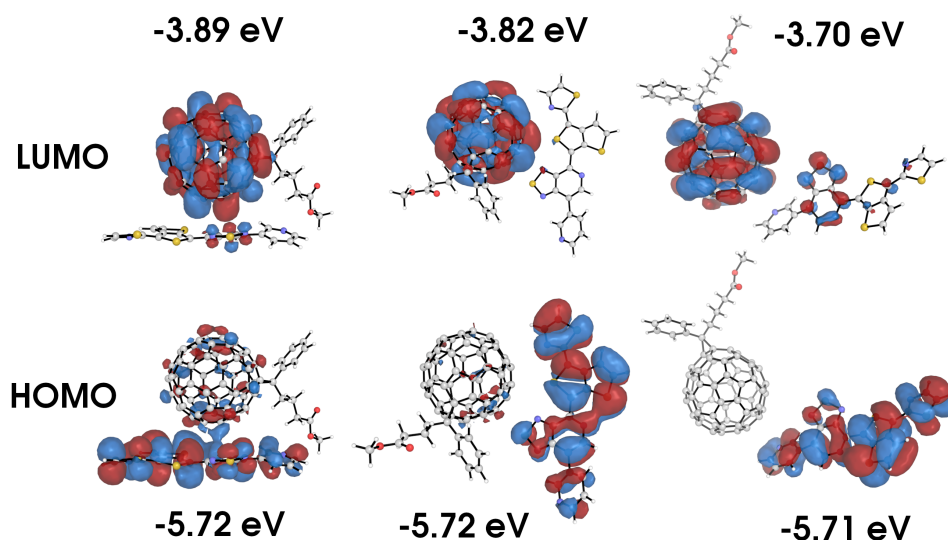


Figura 2.17 – Energías orbitales para las conformaciones fullereno- π_{cara} (izquierda), fullereno- $\pi_{lateral}$ (centro), y combinación fullereno- π_{cara} - π_{borde} del sistema C271/PC₆₁BM después de la evaporación simulada de disolvente. Los valores de energías fueron corregidos con la ecuación $MO_{Corr}(eV) = 0.92476 MO_{Teo} - 0.80839$. En ciertos casos el aceptor fullereno aporta a los HOMO y el donador C271 aporta a los LUMO. En la imagen de la derecha el C271 posiciona a su grupo piridina con un $\theta_{\pi_D-A} = 37$ grados y su grupo [1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina con un $\theta_{\pi_D-A} = 37$ grados.

que las interacciones fullereno- π_{cara} dejan estados CT de más alta energía tal como se muestra en la Figura 2.16 si se aproxima $E_{CT} \approx |\text{LUMO}_{DA} - \text{LUMO}_{DA}|$. Por otro lado, es complicado asignar una orientación ideal para las interacciones donador-aceptor, por ejemplo, las moléculas pueden tener un anillo aromático en interacción fullereno- π_{cara} ($\theta_{\pi_{D-A}} = 37$ grados) y otro anillo en fullereno- π_{borde} ($\theta_{\pi_{D-A}} = 78$ grados) al mismo tiempo como lo demuestra el sistema C271/PC₆₁BM y la Figura 2.17. En este caso, la interacción fullereno- π_{cara} domina y es beneficiada por el aumento en la d_{D-A} , ya que propicia un valor $|\text{LUMO}_{DA} - \text{LUMO}_{DA}|$ más grande.

2.7.4. Análisis de la estructura electrónica

Parejas donador-donador

Los orbitales Kohn-Sham obtenidos por cálculos DFT suelen ser polémicos por la forma en que se obtienen, sin embargo, algunas observaciones soportan la idea de que son físicamente significativos (simetría, forma, energías al usar aproximaciones a larga distancia, etc.). Los valores propios (energía) dependen más del tipo de funcional que de las bases empleadas. Por ejemplo, los funcionales híbridos (como en este caso el B3LYP) dependen de la fracción de intercambio de Hartree-Fock (intercambio exacto) que se añade a cada uno de ellos.[58] Por otro lado, se ha observado que aplicar correlaciones lineales entre las energías calculadas y los valores experimentales ha ayudado a la corrección de los valores teóricos.[59] En este trabajo se encontró que la ecuación $\text{MO}_{\text{Corr}} = 0.92476 \text{MO}_{\text{Teo}} - 0.80839$ puede corregir los valores promedios de las energías orbitales obtenidas. La ecuación puede ser validada al comparar las brechas de energía (ΔE) encontradas para las parejas donador-donador de las moléculas S1, S2 y S3 con respecto de los reportados experimentalmente (Tabla 2.7). Además, la correlación hecha logra clasificar los compuestos según sus valores de ΔE a pesar de que están muy cercanos en energía. Esto habla de una buena predicción del modelo para las brechas energéticas de los oligómeros a trabajar.

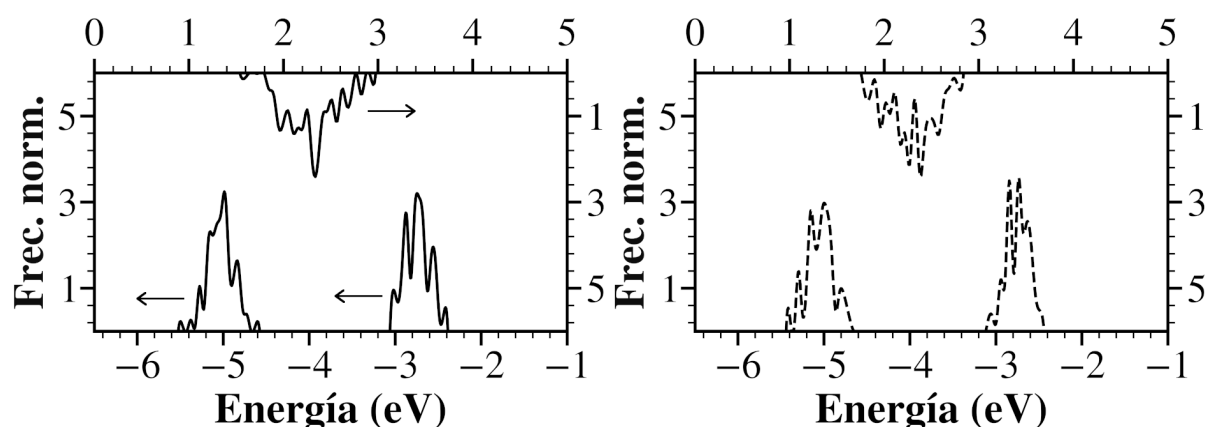


Figura 2.18 – Distribuciones de frecuencias para HOMO, LUMO y ΔE_{DD} del sistema 4-3HT/PC₆₁BM. A la izquierda se observan las distribuciones después de la evaporación, mientras que a la derecha se observan los resultados luego del recocido.

En primer lugar, no se observaron cambios significativos para los valores de HOMO_{DD} , LUMO_{DD} y ΔE_{DD} calculados para las fases evaporadas y recocidas (Tabla 2.7). Además, la comparación entre las simulaciones del sistema S1/PC₆₁BM, con concentraciones 1:1 y 1:3, tampoco evidencia cambios en estos tres valores mencionados. Sin embargo, los

Tabla 2.7 – Orbitales frontera y brecha de energías calculadas para las parejas donador-donador en las fases simuladas.

Donador/PC ₆₁ BM*	Evaporación [†]		
	HOMO _{DD} (eV)	LUMO _{DD} (eV)	ΔE_{DD} (eV)
S1(1:1)	-5.59 ± 0.17	-3.27 ± 0.20	2.30 ± 0.32
S1(1:1.3)	-5.56 ± 0.26	-3.27 ± 0.20	2.29 ± 0.28 (2.22-2.32)
S2(1:1.3)	-5.38 ± 0.15	-3.27 ± 0.19	2.12 ± 0.27 (1.98-2.23)
S3(1:1.6)	-5.40 ± 0.23	-3.71 ± 0.14	1.70 ± 0.29 (1.69-1.90)
C183	-5.43 ± 0.21	-3.62 ± 0.13	1.81 ± 0.25
C271	-5.65 ± 0.20	-3.74 ± 0.21	1.92 ± 0.21
C306	-5.65 ± 0.21	-3.60 ± 0.23	2.04 ± 0.23
C342	-5.67 ± 0.19	-3.69 ± 0.10	1.97 ± 0.22
C385	-5.73 ± 0.23	-3.66 ± 0.23	2.08 ± 0.21
4-T	-4.97 ± 0.24	-3.11 ± 0.25	1.87 ± 0.37
4-3HT	-5.02 ± 0.35 (-4.9)	-2.74 ± 0.37 (-2.7)	2.36 ± 0.45 (2.2)[53]
o-BDTdFBT	-5.34 ± 0.15 (-5.37)	-3.52 ± 0.15 (-3.52)	1.85 ± 0.13 (1.83)[14]
Recocido			
S1(1:1)	-5.58 ± 0.23	-3.27 ± 0.19	2.31 ± 0.28
S1(1:1.3)	-5.58 ± 0.24	-3.26 ± 0.12	2.31 ± 0.29
S2(1:1.3)	-5.39 ± 0.18	-3.27 ± 0.19	2.12 ± 0.25
S3(1:1.6)	-5.38 ± 0.24	-3.71 ± 0.19	1.67 ± 0.29
C183	-5.43 ± 0.21	-3.62 ± 0.18	1.81 ± 0.26
C271	-5.66 ± 0.22	-3.75 ± 0.18	1.92 ± 0.22
C306	-5.64 ± 0.17	-3.63 ± 0.20	2.02 ± 0.28
C342	-5.67 ± 0.09	-3.69 ± 0.17	1.98 ± 0.25
C385	-5.73 ± 0.23	-3.65 ± 0.17	2.07 ± 0.23
4-T	-4.94 ± 0.19	-3.11 ± 0.16	1.87 ± 0.34
4-3HT	-5.04 ± 0.28	-2.80 ± 0.29	2.41 ± 0.31
o-BDTdFBT	-5.35 ± 0.16	-3.48 ± 0.15	1.87 ± 0.33

El aceptor PC₆₁BM no mostró variación entre sistemas, por lo que se tomaron los valores promedio para el HOMO_{AA} = -5.76 ± 0.06 , LUMO_{AA} = -3.94 ± 0.07 y $\Delta E_{AA} = 1.82 \pm 0.09$. El PC₆₁BM presenta experimentalmente un $\Delta E_{exp} = 1.8$ eV.[53] *Proporción (1:1), cuando no es el caso se especifica. [†]Valores experimentales en paréntesis. La anchura a media altura de cada distribución acompaña a los valores promedios obtenidos.

cambios más relevantes se encuentran en las anchuras a media altura de las distribuciones obtenidas, ya sea al comparar las fases evaporadas y recocidas o por el cambio de concentración de algunos sistemas. En algunos casos las anchuras se mantuvieron para los HOMO_{DD} luego del tratamiento de recocido, mientras que los LUMO_{DD} presentaron más variaciones como en los sistemas S1/PC₆₁BM(1:1.3) y C385/PC₆₁BM. O por ejemplo mayores anchuras en las distribuciones de ΔE_{DD} después de aplicar el tratamiento de recocido para los sistemas de referencia 4-3HT/PC₆₁BM y o-BDTdFBT/PC₆₁BM. Las cadenas alifáticas presentes en ellos deben jugar un papel importante para la obtención de estos resultados.

El sistema 4-3HT/PC₆₁BM tuvo la particularidad de haber cambiado significativamente su ΔE_{DD} sin cambiar los valores promedios de sus HOMO_{DD} y LUMO_{DD} al comparar las fases evaporadas y recocidas. Al parecer, los cambios en la forma de las distribuciones afectan en gran medida al valor promedio de ΔE_{DD} (Figura 2.18). La explicación estructural radica en que el 4-3HT presenta barreras rotacionales muy bajas, lo que hace que las distribuciones aumenten sus anchuras y sean más sensibles a los cambios de forma.

Los ΔE_{DD} de los donadores C183, C271, C306, C342 y C385 (los cuales no presentan datos experimentales) fueron más grandes que las diferencias predichas en la base de datos del proyecto de energía limpia de Harvard (sección 2.2), sin embargo, este comportamiento es de esperarse al haber trabajado con sus oligómeros en lugar de sus polímeros. Por otro lado, la clasificación de la base de datos según sus ΔE fue inicialmente C271<C183<C306<C342<C385, pero en este trabajo se obtuvo la siguiente progresión C183<C271<C342<C306<C385. Si se incluyen los donadores sintetizados, esta clasificación se modificaría a S3<C183<C271 <C342<C306<C385<S2<S1. A pesar de que la brecha de energía es relevante para una molécula donadora, también se debe prestar atención a las profundidades de sus orbitales HOMO y LUMO. Para esto, ningún donador debe ser considerado si tiene un HOMO menor que $= -5.76$ eV y un LUMO por debajo de $= -3.94$ eV. Estos límites fueron fijados al promediar las energías de cada orbital para las parejas aceptor-aceptor de todas las simulaciones realizadas, ya que no hubo cambios significativos al mezclar el PC₆₁BM con los distintos donadores.

La molécula C385 tiene una energía HOMO_{DD} ($= -5.73$ eV) más baja de todos los donadores nuevos. Esta es muy cercana a la energía del HOMO_{AA} (-5.76 eV) calculada para el aceptor PC₆₁BM. Hay estudios que demuestran que una diferencia pequeña $|\text{HOMO}_{Donador} - \text{HOMO}_{Aceptor}|$ es conveniente cuando se tiene que $\Delta E_{Aceptor} < \Delta E_{Donador}$. En dicho caso, el aceptor es el material con la menor brecha energética y debería tener un buen rendimiento cuántico para la luminiscencia, es decir, la emisión de una cantidad relativa de fotones con respecto de los fotones absorbidos.[60, 61] Esto es necesario debido a que la transferencia de carga ocurre por transferencias de huecos. La dificultad radica en que los materiales fullerenos tienen una baja emisión debido a que sus excitaciones pueden decaer más fácilmente por mecanismos no radiativos y por tener bajas intensidades de absorción de luz visible. Otro caso es cuando se presenta $\Delta E_{Donador} < \Delta E_{Aceptor}$, el cual es favorable en la mayoría de los casos porque comúnmente los donadores presentan una buena absorción de luz y buena fotoluminiscencia. Al tener una condición como esta se ha propuesto minimizar la diferencia $|\text{LUMO}_{Donador} - \text{LUMO}_{Aceptor}|$ para que sea más probable la transferencia de electrones y no la transferencia de huecos. Esto ayuda a dar explicación al porqué o-BDTdFBT ($\Delta E_{Donador} = 1.8$ eV) presenta mejores eficiencias que el P3HT ($\Delta E_{Donador} = 2.2$ eV). El donador S3 presentó un $\Delta E_{DD} = 1.70$ eV siendo el único que estuvo evidentemente por debajo del $\Delta E_{AA} = 1.82$ eV. También, tuvo una

diferencia $|\text{LUMO}_{DD} - \text{LUMO}_{AA}| = 0.23$ eV lo cual sigue las reglas mencionadas previamente. Por otro lado, la mayoría de los donadores tuvieron valores de $\Delta E_{DD} > \Delta E_{AA}$; sin embargo, se debe considerar el estudio de la molécula C271, ya que tiene la brecha de energía más pequeña de este grupo. Además, el C271 presenta diferencias de $|\text{LUMO}_{DD} - \text{LUMO}_{AA}| = 0.19$ eV y $|\text{HOMO}_{DD} - \text{HOMO}_{AA}| = 0.10$ eV; lo que hace pensar que las transferencias de cargas pueden ocurrir vía electrones o huecos simultáneamente como muestran los orbitales frontera de algunas parejas donador-aceptor en la sección 2.7.3 con la Figura 2.17. Por último, la molécula C183 presentó un $\Delta E_{DD} = 1.81$ eV, aunque se observaron diferencias más notables para $|\text{LUMO}_{DD} - \text{LUMO}_{AA}| = 0.32$ eV y $|\text{HOMO}_{DD} - \text{HOMO}_{AA}| = 0.33$ eV.

Parejas donador-aceptor

La diferencia $|\text{HOMO}_{Donador} - \text{LUMO}_{Aceptor}|$ ha sido directamente relacionada con el parámetro V_{OC} cuando se tienen fases del tipo donador/fullereno. Inicialmente, estas energías eran tomadas desde fases individuales (donador o aceptor) y no de las mezclas. Posteriormente, se encontró que al analizar los espectros de la eficiencia cuántica externa (EQE, porcentaje de cargas generadas por una cantidad de fotones incidentes) y electroluminiscencia (EL, fotones emitidos al aplicar una determinada corriente) era posible encontrar la energía del estado CT de menor energía (E_{CT}) de las mezclas donador/fullereno, la cual tiene una mejor correlación con el V_{OC} . [55, 62]

Calcular el valor de E_{CT} de forma teórica es un reto. Sin embargo, en este trabajo se encontró que al corregir las energías orbitales calculadas para las parejas donador-aceptor a través de la ecuación $\text{MO}_{\text{Corr}} = 0.92476 \text{MO}_{\text{Teo}} - 0.80839$ los valores del ΔE_{DA} del sistema 4-3HT/PC₆₁BM (Tabla 2.8) caen en los rangos de los valores experimentales del E_{CT} encontrados para la fase P3HT/PC₆₁BM con la proporción en peso (1:1) y diferentes condiciones de recocido. [62] Además, los valores del V_{OC} encontrados para el sistema 4-3HT/PC₆₁BM se distribuyen dentro de los valores experimentales reportados para distintas fases (modificaciones en algún parámetro experimental como peso molecular del donador P3HT, temperatura de recocido, entre otros). [63] También, fue posible predecir el valor experimental del V_{OC} reportado para el donador o-BDTdFBT/fullereno y se observó que su valor se mantuvo constante luego de la simulación del recocido al contrario del donador 4-3HT(P3HT). Esto se ha observado experimentalmente al variar las condiciones de fabricación de las fases o-BDTdFBT/fullereno. [14]

Con respecto a los nuevos donadores, se observó que todos ellos tuvieron mayores energías ΔE_{DA} que los sistemas con el 4-3HT y o-BDTdFBT. Por lo tanto, mostraron mejores valores para el parámetro V_{OC} . Esto se debe a las profundidades alcanzadas de los orbitales HOMO_{DA} . Además, una mayor E_{CT} previene recombinaciones de carga. [60] Los donadores con mejores V_{OC} teóricos fueron C271 < C306 < C385. Estos donadores tienen energías ΔE_{DA} más estables que la molécula 4-3HT al comparar las fases evaporadas y recocidas. Muy probablemente se debe a que las cadenas laterales del 4-3HT dejan mayor desorden en las fases. Por el contrario, la molécula 4-T no presentó estas diferencias. Una curiosidad fue el hecho encontrar $\text{HOMO}_{DD} > \text{HOMO}_{DA}$ y $\text{LUMO}_{DD} > \text{LUMO}_{AA}$ en la mayoría de los casos. Si la diferencias se hubieran tomado como $|\text{HOMO}_{DD} - \text{LUMO}_{AA}|$ se tendrían valores menores de ΔE_{DA} por cerca de 0.10 eV. Finalmente, a pesar de que los ΔE_{DA} fueron grandes en los sistemas con nuevos donadores, se deben considerar que algunos de ellos tienen $\Delta E_{DD} > \Delta E_{AA}$ por lo que pueden tener inconvenientes la hora de separación y recombinación de la carga.

Tabla 2.8 – Orbitales frontera y brecha de energías calculadas para las parejas donador-aceptor en las fases simuladas.

Donador/PC ₆₁ BM*	Evaporación [†]			
	HOMO _{DA} (eV)	LUMO _{DA} (eV)	ΔE_{DA} (eV)	V_{OC} (V)
S1(1:1)	-5.63 ±0.24	-3.89 ±0.21	1.74 ±0.31	1.14
S1(1:1.3)	-5.63 ±0.24	-3.90 ±0.18	1.74 ±0.32	1.14
S2(1:1.3)	-5.45 ±0.28	-3.88 ±0.20	1.55 ±0.34	0.95
S3(1:1.6)	-5.47 ±0.29	-3.89 ±0.22	1.60 ±0.36	1.00
C183	-5.48 ±0.21	-3.88 ±0.22	1.60 ±0.29	1.00
C271	-5.68 ±0.21	-3.89 ±0.14	1.80 ±0.27	1.20
C306	-5.69 ±0.20	-3.88 ±0.23	1.82 ±0.24	1.22
C342	-5.68 ±0.21	-3.92 ±0.14	1.78 ±0.28	1.18
C385	-5.72 ±0.18	-3.89 ±0.20	1.84 ±0.24	1.24
4-T	-5.03 ±0.30	-3.88 ±0.22	1.16 ±0.32	0.56
4-3HT	-5.04 ±0.47	-3.91 ±0.21	1.17 ±0.42	0.57
			(1.14-1.37)	(0.53-0.64)
			[62, 64]	[62, 63]
o-BDTdFBT	-5.39 ±0.12	-3.86 ±0.23	1.53 ±0.27	0.93
				(0.97-0.99)
				[14]
	Recocido			
S1(1:1)	-5.64 ±0.23	-3.89 ±0.20	1.76 ±0.27	1.16
S1(1:1.3)	-5.63 ±0.27	-3.89 ±0.19	1.75 ±0.29	1.15
S2(1:1.3)	-5.44 ±0.25	-3.88 ±0.20	1.57 ±0.28	0.97
S3(1:1.6)	-5.45 ±0.23	-3.89 ±0.17	1.59 ±0.34	0.99
C183	-5.49 ±0.21	-3.89 ±0.23	1.59 ±0.34	0.99
C271	-5.69 ±0.17	-3.90 ±0.23	1.79 ±0.25	1.19
C306	-5.68 ±0.17	-3.89 ±0.20	1.80 ±0.15	1.20
C342	-5.68 ±0.21	-3.91 ±0.20	1.78 ±0.23	1.18
C385	-5.74 ±0.17	-3.88 ±0.23	1.86 ±0.19	1.26
4-T	-5.05 ±0.30	-3.89 ±0.21	1.19 ±0.34	0.59
4-3HT	-5.16 ±0.28	-3.90 ±0.24	1.23 ±0.44	0.63
o-BDTdFBT	-5.42 ±0.21	-3.87 ±0.26	1.55 ±0.34	0.95

*Proporción (1:1), cuando no es el caso se especifica. [†]Valores experimentales en paréntesis. La anchura a media altura de cada distribución acompaña a los valores promedios obtenidos. $V_{OC} = E_{CT}q^{-1} - 0.6$, en donde $E_{CT} \approx \Delta E_{DA}$.

2.7.5. Consecuencias de la funcionalización

Para estudiar los cambios que representan introducir cadenas laterales o sustituyentes en la optimización de un donador nuevo, se decidió seleccionar a la molécula C271. Como

se mencionó anteriormente, el C271 presentó las diferencias $|\text{HOMO}_{DD} - \text{HOMO}_{AA}|$ y $|\text{LUMO}_{DD} - \text{LUMO}_{AA}|$ más cercanas, la energía HOMO_{DD} más baja sin traspasar los límites del aceptor, y una buena predicción para el parámetro V_{OC} . Hay que destacar que las moléculas S3 y C183 también podrían ser consideradas según los resultados observados. De hecho, el C183 tuvo resultados destacables para los ángulos de interacción de entre parejas donador-donador y la diferencia energética ΔE_{DD} . Sin embargo, en el capítulo 3 hay resultados complementarios sobre la separación y recombinación de la carga que favorecen a la molécula C271.

Como se menciona en la sección 2.3 se construyeron tres moléculas funcionalizadas. Las primeras dos (C271-4HPy y C271-6HPy) tienen una sola sustitución. La tercera molécula (C271-6HPy-EcT) cuenta con dos sustituciones y se escogió a la espera de que la cadena alifática del hexilo en la posición C6 de la piridina (6HPy) pueda prevenir las interacciones donador-aceptor fullereno- $\pi_{extremo}$ (del tipo fullereno- π_{borde}) y promover la formación de las interacciones fullereno- π_{cara} para tener estados CT de más alta energía con distribuciones más angostas. Esto evitaría la recombinación de carga. Además, el grupo ramificado 2-etilhexoxi carbonilo (EcT) del anillo tieno[2,3-c]tiofeno podría tener dos funciones gracias su volumen y a los impedimentos estéricos que produce. La primera función sería el aumento de las interacciones entre los anillos aromáticos [1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina del donador y los aceptores fullerenos. Como ya se ha mencionado, las interacciones entre los fullerenos y anillos con deficiencias electrónicas aumentan los valores del PCE de la celda.[57] A juzgar por el potencial electrostático del C271-6HPy-EcT (Figura 2.19) el fragmento [1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina posee deficiencias electrónicas. Además, información experimental soporta su uso en moléculas donadoras.[65] La segunda labor del EcT sería la de desplazar los apilamientos donador-donador para que los anillos aromáticos, donadores o aceptores de densidad electrónica, puedan tener interacciones intercaladas en los apilamientos creados lo que dejaría un mejor transporte de carga.

Ahora bien, analizando los resultados para las interacciones donador-donador (Tabla 2.9) se observó que para el parámetro $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ la cadena lateral 6HPy cumplió con la labor mejorar los apilamientos entre los anillos aromáticos. Por el contrario, la localización del grupo hexilo en el carbono C4 de la piridina (4HPy) no cumplió con dicha labor. La molécula C271-6HPy-EcT fue la que obtuvo los menores valores para $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ por lo que la sustitución EcT logró acoplarse bien con la sustitución 6HPy. Un menor valor de $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ dejó a su vez una disminución en la distancia d_{D-D} al igual que lo reportado y discutido para los donadores nuevos sin sustituciones. Los tratamientos térmicos de recocido logran aumentar el desplazamiento de los apilamientos donador-donador (hasta $d_{D-D} = 7.4 \text{ \AA}$) en el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM logrando un $\theta_{\pi_D-\pi_D} = 34.2$ grados. El resultado es incluso menor que el valor obtenido para el sistema C271-6HPy/PC₆₁BM después de la evaporación del disolvente.

Al observar algunos apilamientos donador-donador del sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM (Figura 2.20), se evidencian interacciones intermoleculares entre los anillos aromáticos que poseen bajas y altas densidades electrónicas sin la necesidad de grandes desplazamientos. Esto se debe a que las moléculas C271-6HPy-EcT pueden rotar sobre el eje en el cual crecen los apilamientos donador-donador. Por esta razón, las distancias d_{D-D} pequeñas no son inconvenientes. Tanto las rotaciones como los desplazamientos que se observan en la Figura 2.20 sugieren que los aceptores fullerenos pueden posicionarse en lugares en donde se pueden producir interacciones del tipo fullereno- π_{cara} . De hecho, los valores de θ_{π_D-A} reportados en la Tabla 2.10 muestran que los donadores C271-6HPy y C271-6HPy-EcT

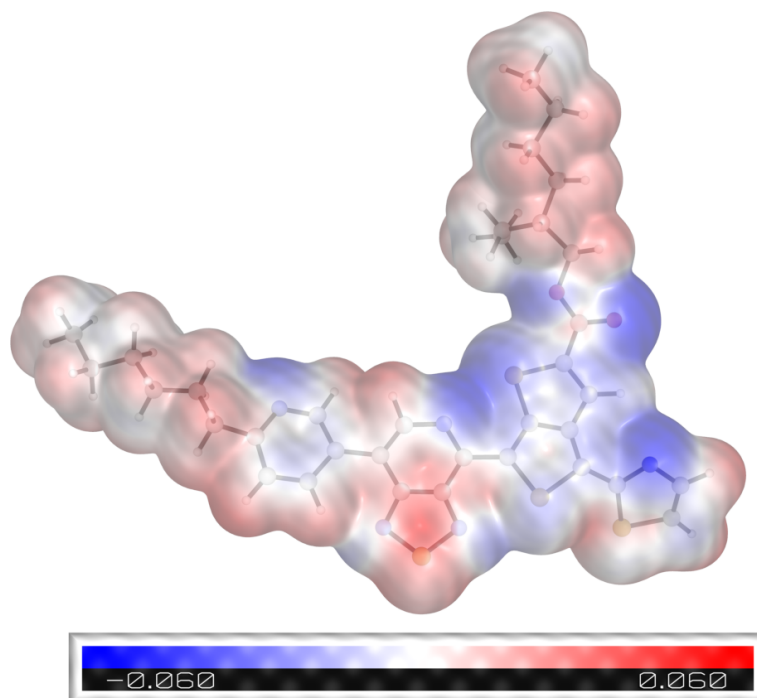


Figura 2.19 – Potencial electrostático para la molécula C271-6HPy-EcT. Según los valores observados, los anillos aromáticos tieno[2,3-c]tiofeno y [1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina cumplirían con las funciones de los anillos donadores y aceptores de densidad electrónica, respectivamente.

Tabla 2.9 – Efectos de la funcionalización en los valores promedio d_{D-D} y $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ de las parejas donador-donador.

Donador/PC ₆₁ BM	Evaporación		Recocido *	
	d_{D-D} (Å)	$\theta_{\pi_D-\pi_D}$ (Grados)	Δd_{D-D} (Å)	$\Delta\theta_{\pi_D-\pi_D}$ (Grados)
C271	7.5	41.6	0.4	-1.0
C271-6HPy	6.7	35.2	0.5	4.4
C271-4HPy	8.1	45.8	0.1	0.8
C271-6HPy-EcT	5.7	26.5	1.7	7.7

*Diferencias observadas luego del tratamiento de recocido.

tienen una leve ventaja sobre el donador C271-4HPy para crear interacciones fullereno- π_{cara} cuando se comparan las fases evaporadas. Además, las modificaciones a la molécula C271-6HPy-EcT traen la estabilización del ángulo θ_{π_D-A} , ya que no se observaron cambios significativos después del recocido.

Por otro lado, los índices $INA_{Donador}$ e $IAE_{Donador}$ (Figura 2.21) muestran una gran mejora para las moléculas C271 funcionalizadas. La agregación de las moléculas modificadas luego de la evaporación del disolvente dejó valores de $INA_{Donador}$ muy próximos a los límites impuestos. Posteriormente, los recocidos de los sistemas mejoran los resultados de $INA_{Donador}$ por lo que este tratamiento debe ser considerado si se quieren construir experimentalmente estos sistemas. Para $IAE_{Donador}$, los sistemas donador/PC₆₁BM evaporados

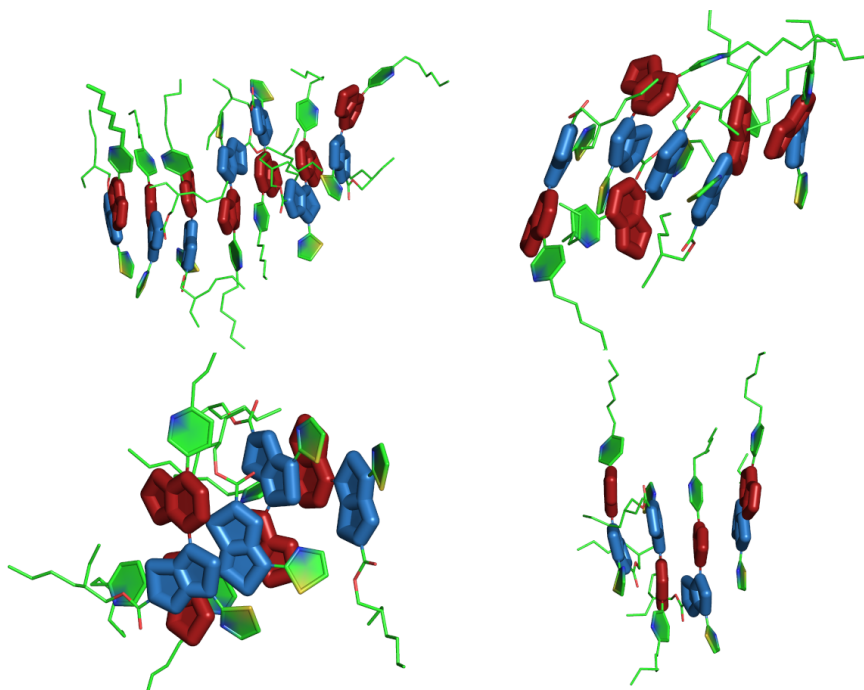


Figura 2.20 – Ejemplo de apilamientos formados por las moléculas C271-6HPy-EcT. Los anillos aromáticos con alta densidad electrónica se observan de color azul, mientras que los anillos con deficiencias electrónicas se muestran de color rojo.

Tabla 2.10 – Efectos de la funcionalización en los valores promedio d_{D-A} y $\theta_{\pi_{D-A}}$ de las parejas donador-aceptor.

Donador/PC ₆₁ BM	Evaporación		Recocido*	
	d_{D-A} (Å)	$\theta_{\pi_{D-A}}$ (Grados)	Δd_{D-A} (Å)	$\Delta\theta_{\pi_{D-A}}$ (Grados)
C271	10.2	52.0	0.0	-1.0
C271-6HPy	10.2	49.9	-0.1	0.5
C271-4HPy	10.3	51.9	0.0	-1.5
C271-6HPy-EcT	10.1	49.8	-0.1	0.1

*Diferencias observadas luego del tratamiento de recocido.

y recocidos entran en los dominios de aceptación. En este caso, funcionalizar las moléculas juega un papel muy importante. Al analizar la agregación de las moléculas aceptoras se puede concluir que la modificación 4HPy deja agregados más pequeños ($IAE_{Aceptor}$) y numerosos ($INA_{Aceptor}$) que al tener las sustituciones 6HPy y 6HPy-EcT. Sin embargo, todos los sistemas evaporados y recocidos entran en los rangos de aceptación de $INA_{Aceptor}$ e $IAE_{Aceptor}$. La única excepción fue el sistema evaporado C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM el cual presentó al agregado molecular más extenso, entonces, sobrepasa el límite $IAE_{Aceptor}$ impuesto. Este problema se logró corregir con el tratamiento de recocido.

La incorporación de sustituyentes en la molécula C271 dejó un efecto muy marcado en los valores de los vecinos cercanos (Tablas 2.11 y Tabla 2.12). En primer lugar, se observó que los mismos donadores percibieron un número menor de moléculas donadoras en su alrede-

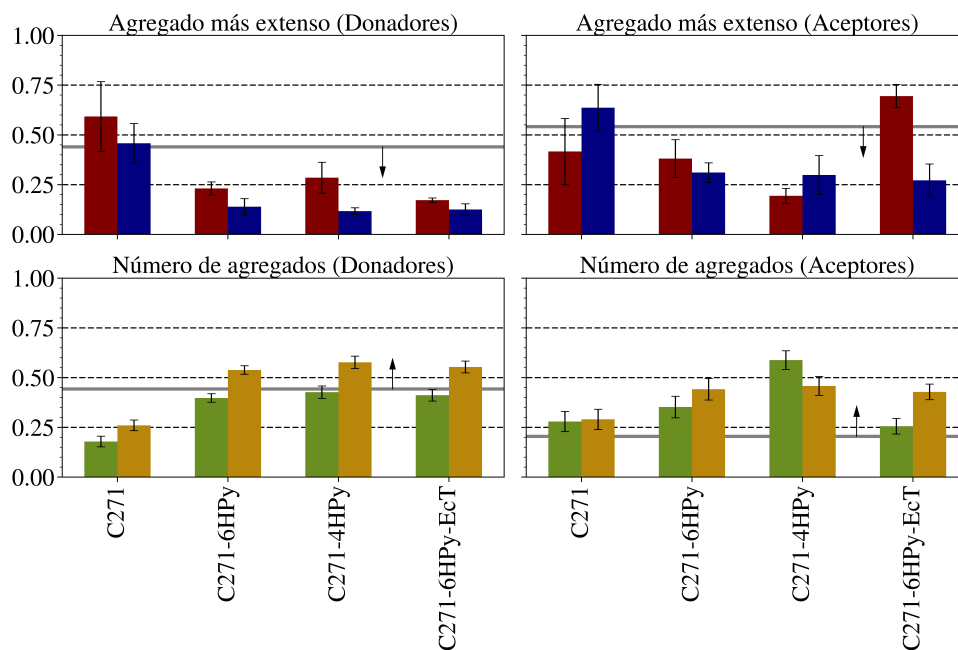


Figura 2.21 – Índices de agregados para moléculas funcionalizadas. Los índices IAE para donadores y aceptores se encuentran en la parte superior, mientras que los índices INA para donadores y aceptores en la parte inferior. Las líneas grises continuas indican los límites tomados en este trabajo. Las flechas indican la dirección en que se prefieren los valores de los índices. Las etiquetas refieren a los sistemas donador/ PC_{61}BM . Las barras rojas y verdes muestran los resultados después de la evaporación de solvente. Las barras azules y doradas representan los valores después de los tratamientos de recocido.

dor (según al D-D). De igual forma, los aceptores lograron percibir menos donadores en sus vecindades (parámetro A-D). Al hacer solamente una sustitución en C271 (C271-6HPy o C271-4HPy) los cocientes (D-A)/(D-D) y (A-D)/(A-A) logran acercarse al valor de 1 en ambos sistemas donador/ PC_{61}BM . Sin embargo, estos cocientes logran aproximarse aun más al incluir dos sustituciones (molécula C271-6HPy-EcT) obteniendo un (D-A)/(D-D) = 0.93 y (A-D)/(A-A) = 1.2. En este punto podríamos decir que la proporción 1:1 peso/peso (donador/ PC_{61}BM) es favorable para el sistema C271-6HPy-EcT/ PC_{61}BM y sería recomendable para hacer los ensayos experimentales a futuro. Después de los tratamientos térmicos, la relación (A-D)/(A-A) aumenta hasta 1.5 alejándose del equilibrio. Por el contrario, los índices de agregados recomiendan el uso de los tratamientos de recocidos para C271-6HPy-EcT/ PC_{61}BM por lo que se debería tomar precauciones en las condiciones reales de los recocidos a implementar.

La estructura electrónica de las parejas donador-donador obtenidas de las fases evaporadas y recocidas usando los donadores funcionalizados (Tabla 2.13) mostró que la sustitución 6HPy aumenta ligeramente las energías del HOMO_{DD} y LUMO_{DD} sin afectar la brecha energética ΔE_{DD} con respecto a los valores obtenidos del sistema original C271/ PC_{61}BM . Cuando la sustitución fue 4HPy el HOMO_{DD} logró mantener sus valores de energía, mientras que hubo un leve aumento en la energía del LUMO_{DD} . Esto dejó un ΔE_{DD} con un aumento mínimo. Al incluir la modificación EcT sobre el C271-6HPy se generaron energías más bajas para el HOMO_{DD} y LUMO_{DD} que las obtenidas para la molécula con una sola sustitución (6HPy). Si se comparan C271-6HPy-EcT con el donador original C271, la diferencia solo es más notoria sobre el HOMO_{DD} . Con esto el ΔE_{DD} aumenta

Tabla 2.11 – Distancias de corte que definen la integración sobre funciones $\chi_{i(j)}$ para los sistemas funcionalizados.

Donador/PC ₆₁ BM	Distancia de corte r_c (Å) [†]			
	<i>D-D</i>	<i>A-A</i>	<i>D-A</i>	<i>A-D</i>
C271	4.5(4.5)	4.5(4.4)	4.5(4.4)	3.9(4.1)
C271-6HPy	4.4(4.5)	4.2(4.2)	4.2(4.2)	4.0(4.1)
C271-4HPy	4.1(4.6)	4.3(4.2)	4.3(4.2)	4.0(4.1)
C271-6HPy-EcT	3.8(4.0)	4.4(4.3)	4.4(4.3)	4.0(3.9)

[†]Los valores reportados en paréntesis son las distancias de corte obtenidas luego de los tratamientos de recocido. Cada una de estas distancias de corte definen los primeros vecinos.

Tabla 2.12 – Número de vecinos cercanos para los distintos $\chi_{i(j)}$ estudiados en los derivados del C271.

Donador/PC ₆₁ BM	Número de moléculas vecinas [†]			
	<i>D-D</i>	<i>A-A</i>	<i>D-A</i>	<i>A-D</i>
C271	8.6(0.2)	2.9(0.0)	3.4(0.2)	7.2(0.3)
C271-6HPy	6.0(0.1)	2.9(-0.2)	2.9(0.2)	5.0(0.3)
C271-4HPy	5.6(1.1)	2.4(0.4)	3.3(0.1)	5.5(0.2)
C271-6HPy-EcT	2.8(0.6)	2.9(-0.3)	2.6(0.3)	3.5(0.4)

[†]Valores reportados en paréntesis hacen referencia al cambio sufrido luego de los tratamientos de recocido. La integración de $\chi_{i(j)(r)}$ se realizó tomando los r_c de la Tabla 2.11.

unas centésimas de electronvoltio. Por otro lado, el recocido afecta principalmente las anchuras de las densidades de los HOMO_{DD} y LUMO_{DD} cuando se usan los donadores C271-6HPy y C271-6HPy-EcT. Hay que destacar que las fases evaporadas de estos dos sistemas presentaron distribuciones más angostas que la sustitución con 4HPy. La explicación a los anchos de distribución del C271-6HPy y C271-6HPy-EcT puede estar en el aumento de los ángulos $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ y las distancias d_{D-D} después de aplicar los tratamientos de recocidos.

El único inconveniente que puede tener el donador modificado C271-6HPy-EcT es que posee un HOMO_{DD} muy cercano al HOMO_{AA} del PC₆₁BM. Esto beneficia una separación de carga a través de la transferencia de huecos. En teoría es justo lo que se busca cuando el $\Delta E_{Aceptor} < \Delta E_{Donador}$. [60, 61] De hecho, al visualizar los orbitales frontera de algunas parejas donador-aceptor (Figura 2.22) se observa como el HOMO_{DA} puede ser formado por aportes de las moléculas donadoras y aceptoras al mismo tiempo. La desventaja de este caso es que los estados CT pueden crear hibridaciones con los estados LE del PC₆₁BM lo que genera pérdidas energéticas. Esto puede ser compensado por la diferencia $|LUMO_{DD} - LUMO_{AA}| = 0.2$ eV lo que permite que los estados LE pertenecientes a las moléculas C271-6HPy-EcT compitan por las interacciones con los estados CT.

Las energías de los HOMO_{DA} (Tabla 2.14) de las moléculas modificadas tuvieron comportamientos similares a las energías HOMO_{DD} mencionadas anteriormente, por lo que se

Tabla 2.13 – Orbitales frontera y brecha de energías calculadas para las parejas donador-donador de las fases simuladas con donadores funcionalizados.

Donador/PC ₆₁ BM*	Evaporación		
	HOMO _{DD} (eV)	LUMO _{DD} (eV)	ΔE_{DD} (eV)
C271	-5.65±0.20	-3.74±0.21	1.92 ±0.21
C271-6HPy	-5.61±0.16	-3.69±0.18	1.92 ±0.22
C271-4HPy	-5.64±0.20	-3.71±0.19	1.94±0.24
C271-6HPy-EcT	-5.70±0.16	-3.76±0.14	1.94±0.21
Recocido			
C271	-5.66±0.22	-3.75±0.18	1.92±0.22
C271-6HPy	-5.60±0.16	-3.68±0.13	1.91±0.26
C271-4HPy	-5.66±0.19	-3.71±0.19	1.94±0.28
C271-6HPy-EcT	-5.73±0.24	-3.76±0.22	1.96±0.22

*Proporción (1:1). La anchura a media altura de cada distribución acompaña a los valores promedios obtenidos. Recordar que para el PC₆₁BM HOMO_{AA} = -5.76 ± 0.06, LUMO_{AA} = -3.94 ± 0.07 y ΔE_{AA} = 1.82 ± 0.09.

cree que los donadores son los que más aportan a los orbitales HOMO_{DA}. De igual manera, las energías LUMO_{DA} fueron constantes y cercanas al valor energético del LUMO_{AA} por lo que el PC₆₁BM debe hacer un mayor aporte a los LUMO_{DA}. Por otro lado, el V_{OC} que se predice para la molécula C271-6HPy-EcT es ligeramente mayor que para la molécula C271, lo que sigue evitando la recombinación de la carga.

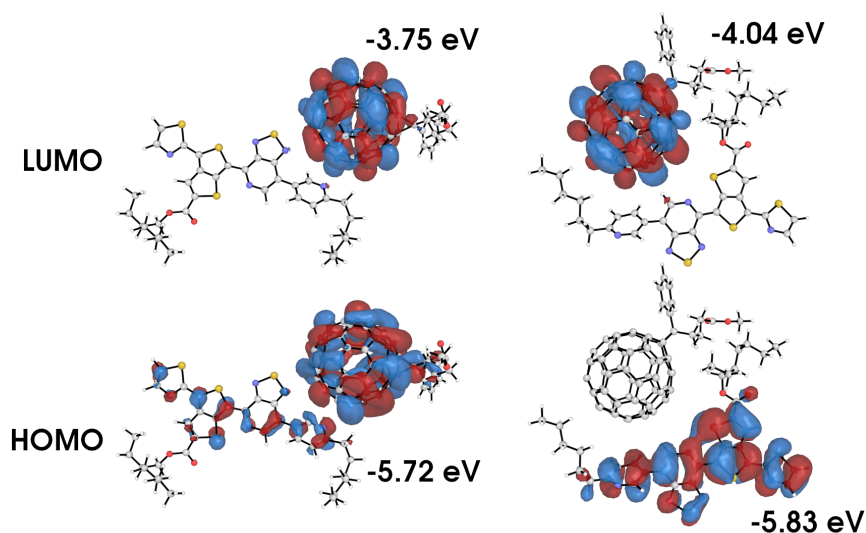


Figura 2.22 – Orbitales frontera para parejas donador-aceptor del sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM. En la conformación fullereno- π_{cara} (izquierda) desplazada se observan los aportes del donador y aceptor en el HOMO_{DA}. La conformación fullereno- π_{borde} ($\pi_{lateral}$) muestra que el donador es la molécula que más aporta al HOMO_{DA}. Igualmente, se observa que la interacción fullereno- π_{cara} presenta un ΔE_{DA} más grande que la interacción fullereno- π_{borde} .

Tabla 2.14 – Orbitales frontera y brechas energéticas calculadas para las parejas donador-aceptor en fases simuladas con donadores funcionalizados.

Evaporación				
Donador/PC ₆₁ BM*	HOMO _{DA} (eV)	LUMO _{DA} (eV)	ΔE_{DA} (eV)	V_{OC} (V)
C271	-5.68±0.21	-3.89±0.14	1.80±0.27	1.20
C271-6HPy	-5.65±0.18	-3.90±0.20	1.75±0.27	1.15
C271-4HPy	-5.69±0.18	-3.90±0.16	1.78±0.21	1.18
C271-6HPy-EcT	-5.74±0.15	-3.92±0.17	1.81±0.21	1.21
Recocido				
C271	-5.69±0.17	-3.90±0.23	1.79±0.25	1.19
C271-6HPy	-5.66±0.14	-3.89±0.19	1.76±0.25	1.16
C271-4HPy	-5.69±0.19	-3.88±0.21	1.83±0.23	1.23
C271-6HPy-EcT	-5.76±0.10	-3.91±0.19	1.84±0.21	1.24

*Proporción (1:1). La anchura a media altura de cada distribución acompaña a los valores promedios obtenidos. $V_{OC} = E_{CT} q^{-1} - 0.6$, en donde $E_{CT} \approx \Delta E_{DA}$.

Hay que mencionar que una de las principales fuentes de degradación de las celdas solares orgánicas se debe a la foto-oxidación de los materiales donador y aceptor por el oxígeno molecular (O₂).[66] Este proceso ocurre mediante dos mecanismos. El primero se debe a que el O₂ posee un LUMO de 3.72 eV y los electrones libres que son transportados por las moléculas aceptoras de electrones (LUMO_{AA} = 3.94 eV) pueden ser transferidos al O₂ generando la molécula del superóxido O₂⁻ el cual es más reactivo. El LUMO profundo del PC₆₁BM generalmente evita este mecanismo. El segundo mecanismo y por el cual las OPV de aceptores fullerenos se degradan principalmente se debe que estados LE tripletes de los donadores o aceptores inducen la generación de O₂ singulete ¹O₂ que también es altamente reactivo. Entonces, las diferencias de $|LUMO_{DD} - LUMO_{AA}| \approx 0.2$ eV y $|HOMO_{DD} - HOMO_{AA}| \approx 0$ del sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM ayudarían a que se produzca una reacción de transferencia de carga antes que formación de estados excitados LE de multiplicidad triplete. Además, el hecho de que se propicie una transferencia de huecos (por HOMOs) para la separación de la carga en lugar de una transferencia de electrones (por los LUMOs) quitaría fuerza aún más al primer mecanismo de foto-oxidación. Por lo que la molécula C271-6HPy-EcT sería un buen candidato para la evaluación experimental. Algunas otras propiedades importantes de esta molécula serán discutidas en el capítulo 3.

2.8. Conclusión

Comúnmente, el diseño racional y computacional de estructuras moleculares se está aplicando en múltiples campos de la ciencia. Algunas metodologías logran proponer nuevas moléculas que pueden ser viables como nuevos materiales OPV. Los resultados se basan en las relaciones que pueden encontrarse entre la estructura de múltiples moléculas y las propiedades que se pueden predecir de estas. Los modelos requieren de una gran canti-

dad información experimental o teórica que respalden los modelos. Estas aproximaciones siguen en el avance para poder incluir estructuras secundarias en los modelos. Frecuentemente, solo incluyen a los anillos aromáticos sin ninguna modificación. Por otro lado, las simulaciones de dinámica molecular han sido usadas en primer lugar para el estudio de sistemas donador/aceptor ya evaluados experimentalmente. Ahora, lo que se sugiere en este trabajo es emplear las dinámicas moleculares para diferenciar moléculas nuevas con la posibilidad de que puedan convertirse en un material donador dentro de un material fotovoltaico orgánico. Las conclusiones que se pueden sacar de los resultados observados son las siguientes.

Los ángulos $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ que analizaron las interacciones donador-donador son capaces de encontrar las moléculas que mejor se pueden apilar. Los índices de agregados ($INA_{Donador}$, $INA_{Aceptor}$, $IAE_{Donador}$ y $IAE_{Aceptor}$) logran diferenciar los sistemas que permiten una mayor separación de fase entre los donadores y aceptores (moléculas de PC₆₁BM). De hecho, estos dos parámetros pueden afectar directamente los resultados de los ángulos de interacción donador-aceptor θ_{π_D-A} (fullereno- π_D). Ya que una mayor separación de fases y un menor $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ promedio dejarían un aumento en el promedio de θ_{π_D-A} y por ende menores interacciones del tipo fullereno- π_{cara} .

El análisis de vecinos cercanos propuesto es capaz de encontrar una relación peso a peso efectiva para las mezclas donador/PC₆₁BM. En este análisis novedoso se recomienda usar los valores obtenidos de cada uno de los ambientes (D-D, A-A, D-A y A-D) para formar las relaciones (D-A)/(D-D) y (A-D)/(A-A). Cada relación es independiente del tamaño o longitud del donador empleado. Lo que se espera es que un sistema ideal encuentre un valor cercano a uno en cada cociente. Como observación, el análisis de vecinos cercanos es recomendado especialmente para estudiar la funcionalización (estructura secundaria) de las moléculas más interesantes ya que definiría las proporciones más viables a utilizar en los ensayos experimentales que puedan ser hechos en etapas futuras.

Hacer una regresión lineal empleando los promedios de las distribuciones de los orbitales frontera, HOMO y LUMO, fue una aproximación exitosa para la predicción de las nuevas brechas energéticas de los oligómeros donadores a evaluar. Lo interesante es que en lugar de corregir cada una de las energías orbitales obtenidas en todas las parejas donador-donador, aceptor-aceptor y donador-aceptor presentes en un sistema, lo que en verdad se hace es desplazar el promedio de la energía de cada HOMO o LUMO requerido y conservar la forma de cada una de estas distribuciones. Agregado a esto, se puede obtener una dispersión de los datos, lo cual evidencia un grado de desorden en las fases mezcladas. Si un material presenta orbitales frontera con grandes desviaciones en su distribución se aumentaría la probabilidad de que las cargas separadas que están en movimiento puedan caer en trampas energéticas creando pérdidas energéticas. También, se observó que los $\Delta_{DA} = |LUMO_{DA} - HOMO_{DA}|$ obtenidos desde las parejas donador-aceptor en las fases simuladas pueden ser aproximados como $\Delta E_{DA} \approx E_{CT}$ para calcular el V_{OC} de los sistemas.

Según los resultados del empaquetado molecular, las moléculas donadoras C183 y C306 son las que mejor pueden interactuar para promover ángulos $\theta_{\pi_D-\pi_D}$ bajos. Por otro lado, la molécula C183 puede generar agregados apilados donador-donador muy extensos, lo que hará que los aceptores PC₆₁BM tengan interacciones fullereno- π_{borde} aumentadas (valores θ_{π_D-A} más altos). Pero esto puede ser corregido con funcionalizaciones en C183. También, la brecha energética $\Delta E_{DD}^{C183} < \Delta E_{DD}^{C306}$ por lo que se recomendaría la síntesis del

oligómero de C183 para ser usado con aceptores fullerenos. De las moléculas sintetizadas se recomienda el uso del oligómero S3, ya que es la molécula con la menor brecha energética ΔE_{DD} . Para su implementación se sugiere modificaciones estructurales que promuevan los apilamientos donador-donador. La energía del $HOMO_{DD}$ del S3 juega en contra de esta molécula para mezclarse con el $PC_{61}BM$, sin embargo, se pueden buscar aceptores de tipo no fullerenos que pueda ser una mejor pareja para S3.

La metodología propuesta para el análisis estructural y del empaquetado molecular más que ayudar al filtrado de moléculas, también sirve para hallar las falencias de cada una de las moléculas evaluadas para después intentar corregirlas. Por ejemplo, a las moléculas con un ΔE_{DD} muy grande se puede recomendar la inclusión de grupos activadores o desactivadores de anillos aromáticos para disminuir esta diferencia energética. También, observar en donde se posicionan los anillos [1,2,5]tiadiazolo[3,4-c]piridina para elegir los lugares en los cuales se deberían incluir cadenas laterales o ramificadas que permitan la interacción de este anillo con las moléculasceptoras.

En el caso de proponer un oligómero para el aceptor $PC_{61}BM$ se sugiere sintetizar la molécula C271, la cual muestra unas diferencias $|HOMO_{DD} - HOMO_{AA}|$ y $|LUMO_{DD} - LUMO_{AA}|$ perfectas para una correcta separación de cargas. Principalmente, este mecanismo puede ser llevado a cabo por transferencia de huecos, pero deja abierta la posibilidad de que ocurran transferencias de electrones. Además, el ΔE_{DA} del C271 también predice un E_{CT} alto que representa uno de los V_{OC} más altos que se pueden predecir. También, Las recombinaciones de la carga se verían disminuidas por tener un ΔE_{DA} elevado. A pesar de que el C271 no presentó los mejores resultados estructurales, las modificaciones hechas para proponer la molécula C271-6HPy-EcT hicieron que los valores cambiaran favorablemente, siendo el oligómero donador con los mejores apilamientos observados y crea agregados donador-donador y aceptor-aceptor que cumplen las condiciones impuestas. Por lo cual las interacciones donador-aceptor se ven mejoradas. Por último, C271-6HPy-EcT es el donador que encuentra la mejor proporción en peso a peso donador/aceptor por lo que se sugiere preparar mezclas 1:1 para formar las arquitecturas BHJ.

Bibliografía

- [1] Radu Iftimie y col. En: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 102 (2005), págs. 6654-6659. DOI: [10.1073/pnas.0500193102](https://doi.org/10.1073/pnas.0500193102).
- [2] Wendy D. Cornell y col. «A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules». En: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), págs. 5179-5197. DOI: [10.1021/ja00124a002](https://doi.org/10.1021/ja00124a002).
- [3] Hünenberger P.H. «Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations». En: *Advanced Computer Simulation*. Vol. 173. Advances in Polymer Science, 2005, págs. 105-149. DOI: doi.org/10.1007/b99427.
- [4] Richard J. Loncharich y col. «Langevin dynamics of peptides: The frictional dependence of isomerization rates of N-acetylalanyl-N'-methylamide». En: *Biopolymers* 32 (1992), págs. 523-535. DOI: <https://doi.org/10.1002/bip.360320508>.
- [5] H. J. C. Berendsen y col. «Molecular dynamics with coupling to an external bath». En: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), págs. 3684-3690. DOI: [10.1063/1.448118](https://doi.org/10.1063/1.448118).
- [6] Jack Wildman y col. «General Force-Field Parametrization Scheme for Molecular Dynamics Simulations of Conjugated Materials in Solution». En: *J. Chem. Theory Comput.* 12 (2016), págs. 3813-3824. DOI: [10.1021/acs.jctc.5b01195](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b01195).
- [7] Caitlyn M. Wolf y col. «Strategies for the Development of Conjugated Polymer Molecular Dynamics Force Fields Validated with Neutron and X-ray Scattering». En: *ACS polym. Au* 1 (2021), págs. 134-152. DOI: [10.1021/acspolymersau.1c00027](https://doi.org/10.1021/acspolymersau.1c00027).
- [8] W. Kohn. «Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals». En: *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999), págs. 1253-1266.
- [9] S. Kurth y col. «Density-Functional Theory». En: *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*. Ed. por Franco Bassani, Gerald L. Liedl y Peter Wyder. Oxford: Elsevier, 2005, págs. 395-402. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00445-9>.
- [10] John P. Perdew y col. «Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits». En: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), pág. 062201. DOI: [10.1063/1.1904565](https://doi.org/10.1063/1.1904565).
- [11] H. Meier, U. Stalmach y H. Kolshorn. «Effective conjugation length and UV/vis spectra of oligomers». En: *Acta Polym.* 48 (1997), págs. 379-384. DOI: <https://doi.org/10.1002/actp.1997.010480905>.
- [12] Haitao Sun y Jochen Autschbach. «Electronic Energy Gaps for π -Conjugated Oligomers and Polymers Calculated with Density Functional Theory». En: *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014), págs. 1035-1047. DOI: [10.1021/ct4009975](https://doi.org/10.1021/ct4009975).
- [13] Luis Daniel Sifuentes-Vázquez y col. «Experimental and Theoretical Exploration of Aryl Substituent Effects on the Electronic Properties of Asymmetric 4,7-Di(thiophene-2-yl)-benzo[c][2,1,5]thiadiazole Compounds». En: *Polycycl. Aromat. Compd.* 0 (2020), págs. 1-16. DOI: [10.1080/10406638.2020.1749858](https://doi.org/10.1080/10406638.2020.1749858).
- [14] Liu Yuan y col. «Oligomeric Donor Material for High-Efficiency Organic Solar Cells: Breaking Down a Polymer». En: *Adv. Mater.* 27 (2015), págs. 4229-4233. DOI: [10.1002/adma.201501491](https://doi.org/10.1002/adma.201501491).
- [15] Yoshiaki Nakao y col. «Selective C-4 Alkylation of Pyridine by Nickel/Lewis Acid Catalysis». En: *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010), págs. 13666-13668. DOI: [10.1021/ja106514b](https://doi.org/10.1021/ja106514b).
- [16] Sangil Han y col. «Reductive C2-Alkylation of Pyridine and Quinoline N-Oxides Using Wittig Reagents». En: *Angew. Chem. Int. Ed. (inglés)* 57 (2018), págs. 12737-12740. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201807159>.

- [17] Feng Liu y col. «Multifaceted Regioregular Oligo(thieno[3,4-b]thiophene)s Enabled by Tunable Quinoidization and Reduced Energy Band Gap». En: *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015), págs. 10357-10366. DOI: 10.1021/jacs.5b05940.
- [18] Sungmin Park y col. «Effects of dynamic 3D-volume of side chains in conjugated polymers on nano-scale morphology and solar cell properties». En: *Dyes Pigm.* 123 (2015), págs. 323-330. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.017>.
- [19] Tomoyuki Ikai y col. «Thieno[3,4-b]thiophene–benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-based polymers bearing optically pure 2-ethylhexyl pendants: Synthesis and application in polymer solar cells». En: *Polymer* 56 (2015), págs. 171-177. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.11.033>.
- [20] Andrés F. Marmolejo-Valencia y col. «Atomistic simulations of bulk heterojunctions to evaluate the structural and packing properties of new predicted donors in OPVs». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019), págs. 20315-20326. DOI: 10.1039/C9CP04041B.
- [21] Junmei Wang y col. «Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations». En: *J. Mol. Graph. Model.* 25 (2006), págs. 247-260. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2005.12.005>.
- [22] Patrick Bultinck y col. «Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules». En: *J. Chem. Phys.* 126 (2007), pág. 144111. DOI: 10.1063/1.2715563.
- [23] D. Geldof y col. «FOHI-D: An iterative Hirshfeld procedure including atomic dipoles». En: *J. Chem. Phys.* 140 (2014), pág. 144104. DOI: 10.1063/1.4870498.
- [24] David Adrian Saez y Esteban Vöhringer-Martinez. «A consistent S-Adenosylmethionine force field improved by dynamic Hirshfeld-I atomic charges for biomolecular simulation». En: *J. Comput. Aided Mol. Des.* 29 (2015), págs. 951-961. DOI: 10.1007/s10822-015-9864-1.
- [25] Yihan Shao y col. «Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package». En: *Mol. Phys.* 113 (2015), págs. 184-215. DOI: 10.1080/00268976.2014.952696.
- [26] S Ruiz-Carmona. *Small molecule dihedrals parametrization*. 2017. URL: <http://www.ub.edu/cbdd/?q=content/small-molecule-dihedrals-parametrization>.
- [27] Christian S. Perone. «Pyevolve: A Python Open-Source Framework for Genetic Algorithms». En: *SIGEVolution* 4 (2009), págs. 12-20. DOI: 10.1145/1656395.1656397.
- [28] D.A. Case y col. «AMBER 2016». En: (2016), University of California, San Francisco.
- [29] Peter Kohn y col. «Crystallization-Induced 10-nm Structure Formation in P3HT/PCBM Blends». En: *Macromolecules* 46 (2013), págs. 4002-4013. DOI: 10.1021/ma400403c.
- [30] R C Nieuwendaal y col. «Characterization of Interfacial Structure in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions via ^{13}C $\{^2\text{H}\}$ Rotational Echo Double Resonance NMR». En: *Phys. Rev. Lett* 121 (2018), pág. 026101.
- [31] Pandharinath S. Nikam y Sanjeevan J. Kharat. «Densities, Viscosities, and Thermodynamic Properties of (N,N-Dimethylformamide + Benzene + Chlorobenzene) Ternary Mixtures at (298.15, 303.15, 308.15, and 313.15) K». En: *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003), págs. 1202-1207. DOI: 10.1021/je030130y.
- [32] S. Sugden. «Determination of Dipole Moments in Solution». En: *Nature* 133 (1934), págs. 415-416. DOI: 10.1038/133415b0.
- [33] Martin Neumann. «Dipole moment fluctuation formulas in computer simulations of polar systems». En: *Mol. Phys.* 50 (1983), págs. 841-858. DOI: 10.1080/00268978300102721.

- [34] John Warren Williams e Ignace J. Krcchma. «The dielectric constants of binary mixtures». En: *J. Am. Chem. Soc.* 48 (1926), págs. 1888-1896. DOI: [10.1021/ja01418a013](https://doi.org/10.1021/ja01418a013).
- [35] Zhu Liu y col. «Benchmarks and Dielectric Constants for Reparametrized OPLS and Polarizable Force Field Models of Chlorinated Hydrocarbons». En: *J. Phys. Chem. B* 122 (2018), págs. 770-779. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b06709](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06709).
- [36] Alexander Pérez de la Luz y col. «Force Field Parametrization from the Hirshfeld Molecular Electronic Density». En: *J. Chem. Theory Comput.* 14 (2018), págs. 5949-5958. DOI: [10.1021/acs.jctc.8b00554](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00554).
- [37] L. Martínez y col. «PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations». En: *J. Comput. Chem.* 30 (2009), págs. 2157-2164. DOI: [10.1002/jcc.21224](https://doi.org/10.1002/jcc.21224).
- [38] Riccardo Alessandri y col. «Bulk Heterojunction Morphologies with Atomistic Resolution from Coarse-Grain Solvent Evaporation Simulations». En: *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017), págs. 3697-3705. DOI: [10.1021/jacs.6b11717](https://doi.org/10.1021/jacs.6b11717).
- [39] Guangchao Han y col. «From Molecular Packing Structures to Electronic Processes: Theoretical Simulations for Organic Solar Cells». En: *Adv. Energy Mater.* 8 (2018), pág. 1702743. DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201702743>.
- [40] Guido Van Rossum y Fred L. Drake. *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009.
- [41] Richard J. Gowers y col. «MDAnalysis: A Python Package for the Rapid Analysis of Molecular Dynamics Simulations». En: *Proceedings of the 15th Python in Science Conference*. Ed. por Sebastian Benthall y Scott Rostrup. 2016, págs. 98-105. DOI: [10.25080/Majora-629e541a-00e](https://doi.org/10.25080/Majora-629e541a-00e).
- [42] Naveen Michaud-Agrawal y col. «MDAnalysis: A toolkit for the analysis of molecular dynamics simulations». En: *J. Comput. Chem.* 32 (2011), págs. 2319-2327. DOI: [10.1002/jcc.21787](https://doi.org/10.1002/jcc.21787).
- [43] Noel M. O'boyle y col. «cclib: A library for package-independent computational chemistry algorithms». En: *J. Comput. Chem.* 29 (2008), págs. 839-845. DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20823>.
- [44] Charles R. Harris y col. «Array programming with NumPy». En: *Nature* 585 (2020), págs. 357-362. DOI: [10.1038/s41586-020-2649-2](https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2).
- [45] Michael L. Waskom. «seaborn: statistical data visualization». En: *J. Open Source Softw.* 6 (2021), pág. 3021. DOI: [10.21105/joss.03021](https://doi.org/10.21105/joss.03021).
- [46] The pandas development team. *pandas-dev/pandas: Pandas*. Ver. latest. 2020. DOI: [10.5281/zenodo.3509134](https://doi.org/10.5281/zenodo.3509134).
- [47] Pauli Virtanen y col. «SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python». En: *Nat. Methods*. 17 (2020), págs. 261-272. DOI: [10.1038/s41592-019-0686-2](https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2).
- [48] J. D. Hunter. «Matplotlib: A 2D graphics environment». En: *Comput. Sci. Eng.* 9 (2007), págs. 90-95. DOI: [10.1109/MCSE.2007.55](https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55).
- [49] Luyao Lu y col. «Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells». En: *Chem. Rev.* 115 (2015), págs. 12666-12731. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00098](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00098).
- [50] Qiaoqiao Zhao y col. «H- and J-aggregation inspiring efficient solar conversion». En: *J. Mater. Chem. A* 9 (2021), págs. 1119-1126. DOI: [10.1039/D0TA11146E](https://doi.org/10.1039/D0TA11146E).
- [51] Niva A. Ran y col. «Impact of interfacial molecular orientation on radiative recombination and charge generation efficiency». En: *Nat. Commun.* 8 (2017), pág. 79. DOI: [10.1038/s41467-017-00107-4](https://doi.org/10.1038/s41467-017-00107-4).

- [52] Fanji Wang y col. «Effects of end-on oriented polymer chains at the donor/acceptor interface in organic solar cells». En: *J. Mater. Chem. A* 6 (2018), págs. 22889-22898. DOI: 10.1039/C8TA09307E.
- [53] Wing C. Tsoi y Other. «Effect of Crystallization on the Electronic Energy Levels and Thin Film Morphology of P3HT:PCBM Blends». En: *Macromolecules* 44 (2011), págs. 2944-2952. DOI: 10.1021/ma102841e.
- [54] M. C. Scharber y col. «Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells—Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency». En: *Adv. Mater.* 18 (2006), págs. 789-794. DOI: 10.1002/adma.200501717.
- [55] Johannes Benduhn y col. «Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells». En: *Nat. Energy* 2 (2017), pág. 17053. DOI: 10.1038/nenergy.2017.53.
- [56] Jin Hong Kim y col. «Slip-Stacked J-Aggregate Materials for Organic Solar Cells and Photodetectors». En: *Adv. Mater.* 34 (2022), pág. 2104678. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.202104678>.
- [57] Kenneth R. Graham y col. «Importance of the Donor:Fullerene Intermolecular Arrangement for High-Efficiency Organic Photovoltaics». En: *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014), págs. 9608-9618. DOI: 10.1021/ja502985g.
- [58] Gang Zhang y Charles B. Musgrave. «Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations». En: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), págs. 1554-1561. DOI: 10.1021/jp061633o.
- [59] Chang-Guo Zhan y col. «Ionization Potential, Electron Affinity, Electronegativity, Hardness, and Electron Excitation Energy: Molecular Properties from Density Functional Theory Orbital Energies». En: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), págs. 4184-4195. DOI: 10.1021/jp0225774.
- [60] Veaceslav Coropceanu y col. «Charge-transfer electronic states in organic solar cells». En: *Nat. Rev. Mater.* 4 (2019), págs. 689-707. DOI: 10.1038/s41578-019-0137-9.
- [61] Deping Qian y col. «Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells». En: *Nat. Mater.* 17 (2018), págs. 703-709. DOI: 10.1038/s41563-018-0128-z.
- [62] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs y Jean V. Manca. «Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells». En: *Phys. Rev. B* 81 (2010), pág. 125204. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125204.
- [63] Naresh Chandrasekaran y col. «High performance as-cast P3HT:PCBM devices: understanding the role of molecular weight in high regioregularity P3HT». En: *Mater. Adv.* 2 (2021), págs. 2045-2054. DOI: 10.1039/D0MA00738B.
- [64] Johannes Benduhn y col. «Intrinsic non-radiative voltage losses in fullerene-based organic solar cells». En: *Nat. Energy* 2 (2017), pág. 17053. DOI: 10.1038/nenergy.2017.53.
- [65] Huaxing Zhou y col. «Enhanced Photovoltaic Performance of Low-Bandgap Polymers with Deep LUMO Levels». En: *Angew. Chem. Int. Ed. (inglés)* 49 (2010), págs. 7992-7995. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201003357>.
- [66] Emily M. Speller y col. «Toward Improved Environmental Stability of Polymer:Fullerene and Polymer:Nonfullerene Organic Solar Cells: A Common Energetic Origin of Light- and Oxygen-Induced Degradation». En: *ACS Energy Lett.* 4 (2019), págs. 846-852. DOI: 10.1021/acsenenergylett.9b00109.

Capítulo 3

Estados de transferencia de carga

3.1. Teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo

Comúnmente, la teoría del funcional dependiente del tiempo (TDDFT) puede resolverse de dos formas. La primera es propagar las ecuaciones de Kohn-Sham explícitamente en el tiempo, lo cual se le conoce como kohn-Sham en tiempo real RT-TDDFT (*Real-time-TDDFT*) o TDKS (Kohn-Sham dependiente del tiempo).[1-3] En este caso se resuelven problemas más complejos y no lineales. El cálculo se lleva a cabo al aplicar una perturbación única (sin importar si es fuerte o débil) en el tiempo $t = 0$ que afecta a los orbitales atómicos (OA), posteriormente se propagan en cada tiempo t a los orbitales moleculares (OM) que presentan alguna ocupación electrónica, se evalúa la energía usando los orbitales atómicos (OA) modificados y se reconstruyen los OM con sus respectivas ocupaciones a través de los orbitales atómicos (OA). Entonces, RT-TDDFT requiere transformaciones $OA \leftrightarrow OM$ en todo momento. La perturbación puede excitar a todas las transiciones ópticas permitidas a la vez (al ser vistas como ocupaciones o contribuciones), por lo que se obtienen espectros de absorción más completos y rápidos cuando se trata de sistemas muy grandes.

La segunda forma de resolver TDDFT es a través de un régimen de respuesta lineal (LR-TDDFT), el cual aplica una perturbación pequeña en el sistema, y por medio de transformaciones matemáticas se hace un cambio del dominio temporal al de frecuencias.[2-4] Este esquema necesita tomar todos los posibles orbitales de Kohn-Sham virtuales para encontrar todas las posibles transiciones de un sistema. Esto significa limitar el espectro de absorción a calcular para sistemas muy grandes. Sin embargo, LR-TDDFT puede dejar como resultado las densidades de transición para varias excitaciones de interés, por lo que es el procedimiento más ampliamente usado a la hora de implementar TDDFT. En este trabajo se empleará LR-TDDFT por lo que a continuación se hará una breve descripción de este método.

TDDFT es una aproximación exacta que resuelve el problema de muchos cuerpos (electrones) con dependencia temporal. La teoría DFT (sección 2.1.2) solo es aplicada para los estados basales, por lo que TDDFT es una extensión que permite modelar sistemas dinámicos como los que se pueden encontrar en excitaciones ópticas, transporte electrónico, entre otras. La función de onda multielectrónica utilizada en TDDFT también es reem-

plazada por un sistema de electrones no interactuantes que reproducen la misma densidad electrónica. Las bases de la TDDFT se encuentran en el teorema de Runge-Gross (similar a lo postulado por Hohenberg-Kohn), y la extensión propuesta por van Leeuwen (permite el uso del método de Kohn-Sham).

El teorema de Runge-Gross indica que dos densidades electrónicas $n(r, t)$ y $n'(r, t)$ provenientes de un mismo estado inicial Ψ_0 (sistema con interacciones de muchos cuerpos) y que cambian a través del tiempo por la influencia de dos potenciales externos distintos $v(r, t)$ y $v'(r, t) \neq v(r, t) + c(t)$ (vistos como series de Taylor que se expande alrededor de t_0), comenzarán a tener diferencias infinitesimales cuando $t > t_0$. Entonces, debe haber una correspondencia uno a uno entre las densidades y los potenciales externos, en cada uno de los estados iniciales que se fijen.

Por un lado, el teorema de Runge-Gross establece formalmente la validez de TDDFT, sin embargo, no garantiza que el uso de un sistema de electrones no interactuantes reproduzca la densidad electrónica del sistema real. Para este caso, la extensión de van Leeuwen al teorema de Runge-Gross propone que para una densidad electrónica dependiente del tiempo $n(r, t)$ asociada con un sistema multielectrónico con interacciones electrón-electrón $v_{ee}(|r - r'|)$, un potencial externo $v(r, t)$ y un estado inicial Ψ_0 , debe existir un sistema multielectrónico distinto que sea caracterizado por las interacciones $v'_{ee}(r - r')$ y un potencial externo único $v'(r, t)$, el cual reproduce una misma $n(r, t)$. [3, 5] De igual forma, el estado inicial Ψ'_0 del nuevo sistema debe ser seleccionado de tal manera que se reproduzcan la densidad electrónica y su derivada en el tiempo t_0 . Además, en su comprobación $v'(r, t)$ y las densidades electrónicas deben ser expansiones de series de Taylor sobre t_0 .

En la extensión de van Leeuwen [3, 6] si la interacción electrón-electrón $v'_{ee} = v_{ee}$ se puede llegar al teorema de Runge-Gross (con la diferencia que las densidades no son expansiones de series de Taylor para Runge-Gross). Sin embargo, si $v'_{ee} = 0$ se estaría hablando de un sistema electrónico no interactuante, lo que garantiza que pueda existir un sistema sin interacciones electrón-electrón que reproduce la densidad electrónica dependiente del tiempo. Esto abre la posibilidad de aplicar el método de Kohn-Sham sobre un sistema con dependencia temporal.

Entonces, una densidad exacta dependiente del tiempo puede ser calculada desde un sistema de electrones no interactuantes descrito por N orbitales monoeléctronicos mediante las ecuaciones, [3]

$$n(r, t) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(r, t)|^2 \quad (3.1)$$

Los orbitales $\varphi_j(r, t)$ cumplen con las ecuaciones de Kohn-Sham de la siguiente forma,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \varphi_j(r, t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{ef}(r, t) \right] \varphi_j(r, t) \quad (3.2)$$

En donde el potencial efectivo dependiente del tiempo $v_{ef}(r, t)$ está dado por,

$$v_{ef}[n, \Psi_0, \Phi_0](r, t) = v(r, t) + \int d^3r' \frac{n(r', t)}{(r - r')} + v_{xc}[n, \Psi_0, \Phi_0](r, t) \quad (3.3)$$

El segundo término en $v_{ef}(r, t)$ depende solo de la densidad electrónica instantánea dependiente del tiempo, por lo tanto, es de tipo clásico y no relativista. Por otro lado, $v_{xc}(r, t)$ es el potencial de intercambio y correlación dependiente del tiempo que también estaría condicionado al estado inicial del sistema multielectrónico interactuante Ψ_0 y al estado inicial del sistema de electrones no interactuantes Φ_0 . Esta dependencia se elimina realizando cálculos previos del tipo DFT que establecen Ψ_0 y Φ_0 . Lo que deja solo su dependencia por la densidad electrónica ($v_{xc}(r, t)$). Al evaluar $v_{xc}[n](r, t)$ en un punto temporal y espacial, la densidad electrónica dependerá a su vez de otros puntos en el espacio y de los tiempos previos, lo que produciría problemas de memoria al efectuar los cálculos computacionales. Para evitar el inconveniente se suele trabajar con la aproximación adiabática (separar movimientos según la escala de tiempo),

$$v_{xc}^{Ab}(r, t) = v_{xc}^{GS}[n_0](r) \Big|_{n_0(r)=n(r,t)} \quad (3.4)$$

El término v_{xc}^{GS} es el potencial de intercambio y correlación usado en los cálculos DFT del estado basal. Y su equivalencia es,

$$v_{xc}^{GS}[n_0](r) \equiv \frac{\delta E_{xc}[n_0]}{\delta n_0(r)} \quad (3.5)$$

Esta aproximación adiabática puede ser aplicada a los formalismos mencionados en la sección 2.1.2 (LDA, GGA, etc.) para el tratamiento de los potenciales de intercambio y correlación. Por otra parte, si la perturbación realizada sobre el estado inicial del sistema, en un tiempo $t = 0$ se considera pequeña, se puede asumir una respuesta lineal (primera potencia de una serie), por lo que se puede usar un potencial externo con la forma,

$$v(r, t) = v_0(r) + \Theta(t - t_0) v_{\Delta t}(r, t) \quad (3.6)$$

$$v(r, t) = v_0(r) + \Theta(t - t_0) v_1(r, t) \quad (3.7)$$

En este caso $\Theta(t - t_0)$ es la función de Heaviside. La respuesta a este potencial externo es la densidad electrónica dependiente del tiempo, la cual se puede expandir como,

$$n(r, t) = n_0(r) + n_1(r, t) + n_2(r, t) + n_3(r, t) + \dots \quad (3.8)$$

Debido a que se aproxima a una respuesta lineal, solamente nos interesa el término $n_1(r, t)$,

$$n_1(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3r' \chi(r, r', t - t') v_1(r', t') \quad (3.9)$$

Siendo el término $\chi(r, r', t - t')$ la función respuesta de la densidad electrónica y se expresa como,

$$\chi(r, r', t - t') = -i\Theta(t - t') \langle \Psi_0 | [\hat{n}(r, t - t'), \hat{n}(r')] | \Psi_0 \rangle \quad (3.10)$$

Por último, para llegar a lo que se conoce como LR-TDDFT se requiere que la densidad, su función respuesta y el potencial externo sean dependientes de la frecuencia y no del tiempo.

Entonces, aplicando ciertas transformadas de Fourier y añadiendo un conjunto completo de estados propios, $\sum_{n=1}^{\infty} |\Psi_n\rangle\langle\Psi_n| = \hat{1}$, se llegarán a las siguientes expresiones,[3, 5, 7, 8]

$$n_1(r, t) = \int d^3r' \chi(r, r', \omega) v_1(r', \omega) \quad (3.11)$$

$$\chi(r, r', \omega) = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\langle\Psi_0|\hat{n}(r)|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\hat{n}(r')|\Psi_0\rangle}{\omega - \Omega_n + i\eta} - \frac{\langle\Psi_0|\hat{n}(r')|\Psi_n\rangle\langle\Psi_n|\hat{n}(r)|\Psi_0\rangle}{\omega + \Omega_n + i\eta} \right\} \quad (3.12)$$

En este caso $\Omega_n = E_n - E_0$ es la diferencia entre las energías del estado n y estado basal. La expresión 3.12 es conocida como la representación Lehmann en donde el límite $\eta \rightarrow 0^+$ dejará una respuesta muy grande justo cuando $\omega \rightarrow \Omega_n$, es decir, que si se aplica una perturbación $v_1(r, t)$ monocromática (por ejemplo $\xi z \sin(\omega t)$) se puede hallar exactamente cada energía de excitación del sistema. Los términos $\langle\Psi_0|\hat{n}(r)|\Psi_n\rangle$ y $\langle\Psi_n|\hat{n}(r)|\Psi_0\rangle$ son las densidades de transición.

Las soluciones pueden ser encontradas gracias a la ecuación de Casida.[7] En esta, se postula que el cuadrado de las energías de excitación ω^2 son valores propios de la ecuación matricial,

$$\Omega F_I = \omega_I^2 F_I \quad (3.13)$$

Y lo que hace es representar el cambio de la densidad $n_1(r, \omega)$ a través de una suma de pares electrón-hueco (parejas de orbitales ocupados y disponibles). Por lo que la matriz Ω está representada en estos términos. Con la diagonalización de Ω se obtendrán los valores propios ω_I^2 y los vectores propios F_I . Sin embargo, para los estados excitados bajos se pueden usar métodos iterativos que resuelven la siguiente ecuación de valores propios,[9]

$$\begin{bmatrix} A & B \\ B & A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} = \omega \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

En donde A y B son matrices que contienen términos energéticos y de interacción entre los orbitales ocupados y disponibles, las matrices X y Y representan a los coeficientes o amplitudes que acompañan a cada uno de los términos en A y B . En X se suele controlar los términos debidos a las excitaciones, mientras que Y se asocia con las desexcitaciones. En un LR-TDDFT completo se obtendrán los valores de las energías de excitación $\pm\omega$. Para simplificar el cálculo es muy común usar la aproximación de Tamm-Dancoff (TDA),[9] en la cual se desprecia a la matriz B y $Y = 0$, es decir, no se incluyen los términos de las desexcitaciones. Entonces, un TDDFT/TDA resuelve la ecuación de valores propios $A X = \omega X$ lo que deja solo los valores positivos de ω .

3.2. Funcionales híbridos de rango separado óptimo

Como mencionábamos en la sección 1.2 los estados excitados CT están involucrados en la mayoría de procesos que describen la separación y recombinación de la carga en los OPV. De forma esquemática, los electrones se mueven desde los átomos de las moléculas donadoras hacia los átomos de las moléculasceptoras de electrones. Esto crea regiones con cargas contrarias que se pueden caracterizar por su distancia de separación r . [3, 10, 11] A su vez, la separación de las cargas genera una energía de unión entre las regiones con cargas positivas y negativas. Dicha energía de unión se puede considerar proporcional a $-1/r$. No obstante, la mayoría de funcionales de intercambio y correlación semilocales e híbridos usados en TDDFT (LR-TDDFT) no logran reproducir el comportamiento asintótico que tiene $-1/r$ a largas distancias, por lo que se suelen tener muy frecuentemente energías de excitación teóricas más bajas para los estados CT calculados. En este caso, la energía de excitación exacta de un estado CT se puede escribir como, [3]

$$\Omega_{CT}^{Exacta} = PI_D - AE_A - \frac{1}{r} \quad (3.15)$$

En donde, PI_D hace referencia al potencial de ionización del material donador de electrones y AE_A es la afinidad electrónica del material aceptor. Teóricamente, las energías de excitación calculadas usando TDDFT y funcionales generalizados dejan $\Omega_{CT} \rightarrow LUMO_{Acep.} - HOMO_{Don.}$. [3] Sin embargo, los efectos colaterales de los funcionales generalizados comienzan desde la descripción del estado basal calculado mediante DFT, ya que difícilmente cumplen con el teorema de Koopmanns ($-HOMO \approx PI$ y $-LUMO \approx AE$). [12] Para resolver estos inconvenientes lo mejor es realizar optimizaciones de funcionales híbridos de rango separado que son acoplados con modelos de solvente implícito (O-SRSH+PCM). [10, 13, 14] Los funcionales O-SRSH+PCM se caracterizan por la separación de los rangos cortos y largos de r mediante el parámetro γ . Por otro lado, al usar la expresión $\alpha + \beta = 1/\varepsilon_{int}$ se puede ir desde la descripción de una molécula aislada ($\alpha + \beta = 1$, en donde $\varepsilon_{int} = 1$) hasta introducir efectos del estado sólido en dicho sistema ($\alpha + \beta < 1$, donde $\varepsilon_{int} > 1$). Al usar ε_{int} se crea un nuevo potencial generalizado $1/(\varepsilon_{int} r)$ en las regiones de largo alcance. La constante ε_{int} es un parámetro no empírico adaptable el cual se relaciona con una respuesta dieléctrica del sistema (polarización de la densidad electrónica) debida a su entorno o ambiente (constante dieléctrica ε_r). [15] Comúnmente, los modelos de solvente implícitos tales como el modelo del continuo polarizable (PCM) se encargan de modelar el ambiente requerido, [10, 13] sin embargo, estos modelos solo polarizan la superficie de la densidad electrónica del sistema por lo que ε_{int} contribuiría en una mejor polarización. Finalmente, los parámetros α y β son los que deciden el aporte del intercambio exacto en las regiones de corto y largo alcance, lo que modifica la interacción de tipo Coulomb $1/r$ de la siguiente forma,

$$\frac{1}{r} = \frac{\alpha + \beta \operatorname{erf}(\gamma r)}{r} + \frac{1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\gamma r)]}{r} \quad (3.16)$$

El primer término de la ecuación 3.16 es el encargado de introducir el intercambio exacto de HF y suele predominar en las regiones de largo alcance (LR), el segundo término de la ecuación 3.16 describe las interacciones a corto alcance (SR) y suele ser tratado principalmente con funcionales locales o semilocales. En la Figura 3.1 se muestran dos funciones, $f_1(r)$ y $f_2(r)$, las cuales describen el comportamiento de $1 - [\alpha + \beta \operatorname{erf}(\gamma r)]$.

Ambas funciones comparten el mismo parámetro γ para todo r , y aportan una misma fracción de intercambio exacto, α , cuando $r \rightarrow 0$. La diferencia se encuentra cuando $r \rightarrow \infty$, en donde, la cantidad de intercambio exacto aumenta hasta $\alpha + \beta_1$ en $f_1(r)$ y $\alpha + \beta_2$ para $f_2(r)$. [16] Este comportamiento deja energías de intercambio y correlación (E_{xc}) de la forma, [10, 16]

$$E_{xc}^{O-SRSH} = \alpha E_{HF-x}^{SR} + (1 - \alpha) E_{KS-x}^{SR} + (\alpha + \beta) E_{HF-x}^{LR} + (1 - \alpha - \beta) E_{KS-x}^{LR} + E_{KS-c} \quad (3.17)$$

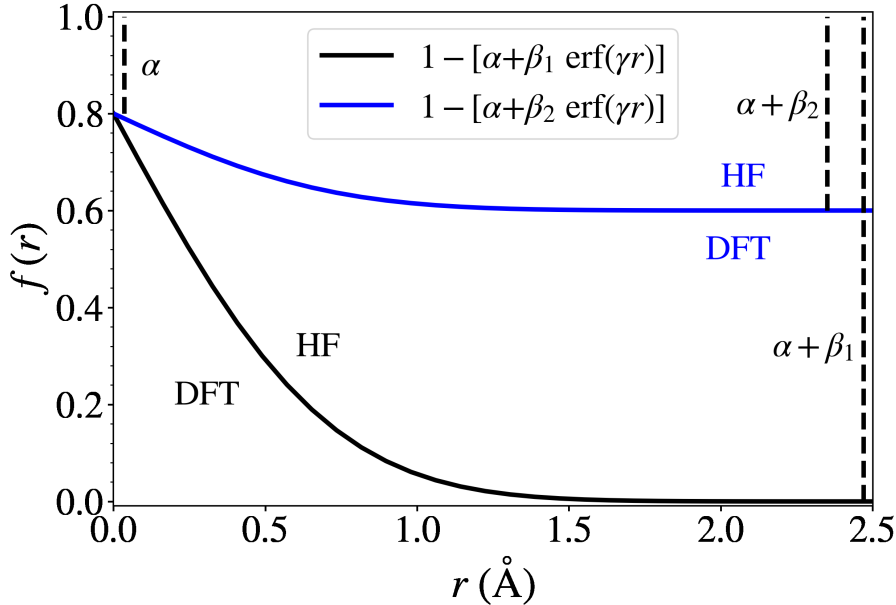


Figura 3.1 – Fracción de intercambio exacto incluido en los funcionales O-SRSH+PCM. Se muestran los resultados de tener un parámetro $\beta_1 = 0.8$ y $\beta_2 = 0.2$ en la función $f(r)$. Ambos casos comparten el mismo valor de $\alpha = 0.2$ y γ . Si $r_{12} \rightarrow 0$, entonces, la fracción de intercambio exacto que se incluye en los cálculos es $\alpha = 0.2$. Por otro lado, si $r_{12} \rightarrow \infty$, el intercambio de HF que se incluye en un cálculo teniendo $f_1(r)$ o $f_2(r)$ es $\alpha + \beta_1$ y $\alpha + \beta_2$, respectivamente.

En la ecuación 3.17 los superíndices SR y LR etiquetan a los términos de corto y largo alcance, respectivamente. El subíndice $HF-x$ refiere al intercambio exacto de HF, mientras que $KS-x$ y $KS-c$ hacen referencia al intercambio y la correlación del funcional Kohn-Sham seleccionado. Los parámetros óptimos γ , α y β de un funcional O-SRSH+PCM se pueden obtener de diversas formas, ya que no hay una metodología estandarizada. Lo más usado es llevar a cabo dos procesos de optimización, el primero en condiciones de vacío o fase gas y el segundo sobre una fase condensada o estado sólido. Para el primer paso de optimización se fija α entre los valores de 0.20-0.25 (presente en la mayoría de funcionales híbridos globales), mientras que β es fijado entre 0.75-0.80 esto deja $\alpha + \beta = 1$. En este punto el parámetro γ_{vac} (γ en condiciones de vacío) es optimizado al minimizar $J(\gamma_{vac})$, [10, 13]

$$J(\gamma_{vac}) = [HOMO(\gamma_{vac}) + PI(\gamma_{vac})]^2 + [LUMO(\gamma_{vac}) + AE(\gamma_{vac})]^2 \quad (3.18)$$

Posteriormente, en la segunda optimización el valor encontrado para γ_{vac} se fija, al igual que el valor de α empleado en las condiciones de vacío. Al mismo tiempo, el valor de β es muestreado (obteniendo $\varepsilon_{int} = 1/(\alpha + \beta)$) mientras se utiliza un modelo de solvente

implícito dependiente del parámetro ε_r . En estos materiales orgánicos el valor de ε_r suele estar entre 3-5. Finalmente, se optimiza el parámetro ε_{int} que dejará el valor ideal de β . La optimización de ε_{int} es guiada por,

$$J(\varepsilon_{int}) = [HOMO(\varepsilon_{int}) + PI(\varepsilon_{int})]^2 + [LUMO(\varepsilon_{int}) + AE(\varepsilon_{int})]^2 \quad (3.19)$$

Al completar estos dos pasos de optimización se obtiene una interpretación física clara y comparable con los resultados experimentales. Normalmente, se observan dependencias lineales frente a $1/\varepsilon_{int}$ para la brecha de energía fundamental ($\Delta E_{fund} = PI - AE$), la energía del estado excitado CT (E_{CT}) y la diferencia $\Delta E_{fund} - E_{CT}$, lo cual en otras formas de optimización no se logra. Además, lo más relevante es la posibilidad de ajustar la polarización de la densidad de electrónica de un sistema sin la necesidad de incluir ninguna perturbación en su estructura electrónica.[10]

3.3. Análisis de la separación y recombinación de la carga para los sistemas con nuevos donadores

Para este análisis se tuvieron en cuenta las geometrías de las parejas donador-aceptor extraídas de las fases evaporadas finales. No se incluyeron las fases recocidas. Las distancias de interacción entre los donadores y aceptores de electrones se limitó a 4.0 Å. Aparte de los donadores de referencia, solo se incluyeron los cálculos para los donadores nuevos que mostraron ciertas ventajas en la sección 2. Estos son S1, S2 y S3 que tienen la ventaja de estar sintetizados, y los donadores C183 y C271 por resultados del empaquetado molecular y análisis de orbitales frontera. Como herramienta principal se usaron cálculos TDDFT. Se estableció un criterio para la selección y caracterización de sistemas prometedores basando en la separación, recombinación de la carga geminada y la posible hibridización de los estados LE-CT.

3.3.1. Funcional O-SRSH+PCM implementado en los sistemas de referencia

La energía de los estados excitados CT perteneciente a los sistemas de referencias 4-3HT/PC₆₁BM y *o*-BDTdfBT/PC₆₁BM fueron encontradas al construir funcionales O-SRSH+PCM que fueron optimizados mediante cálculos en el estado basal (GS) de cuatro parejas donador-aceptor que fueron seleccionadas aleatoriamente en cada una de las fases moleculares evaporadas. O-SRSH+PCM tomó el intercambio y la correlación del funcional PBE (subíndices *KS-x* y *KS-c* de la ecuación 3.17). Para su construcción, optimización y posterior aplicación en los cálculos TDDFT se escogió la base 6-31G(d,p), siendo una base moderada que excluye funciones difusas. En ciertos casos, el uso de bases más grandes puede afectar el sentido físico de las interacciones intermoleculares a calcular.[17] El parámetro $\alpha = 0.2$ fue fijado para en las optimizaciones en el vacío y fase condensada (estado sólido). El parámetro $\beta = 0.8$ fue fijado para los cálculos en el vacío, mientras $\beta = 1/\varepsilon_{int} - 0.2$ fue asignado para los cálculos que simulan al estado sólido. Por otro lado, $\varepsilon_r = 3$ fue escogido para representar el ambiente molecular (estado sólido) de los materiales fotovoltaicos orgánicos,[18] en dicho caso se usó el modelo del continuo polarizable, PCM. En los procesos de optimización de γ_{vac} y ε_{int} los potenciales *PI* y *AE* fueron calculados como $PI = (E_{neutro} - E_{cación})$ y $AE = (E_{anión} - E_{neutro})$, en donde E_{neutro} es la energía del sistema (pareja donador-aceptor) neutro, $E_{cación}$ la energía del

sistema soportando una carga positiva y $E_{anión}$ la energía del sistema al soportar una carga negativa. La minimización de la media cuadrática (RMS) fue usada para cada una de las optimizaciones en lugar de la minimización de J ,

$$RMS(\gamma_{vac}) = \sqrt{\frac{J(\gamma_{vac})}{2}} \quad \text{ó} \quad RMS(\varepsilon_{int}) = \sqrt{\frac{J(\varepsilon_{int})}{2}} \quad (3.20)$$

3.3.2. Funcional B3LYP+PCM en los sistemas de referencia

Tal como la mayoría de funcionales generalizados, el funcional B3LYP subestima los valores de energía calculados para los estados de excitación CT. Esto debido a los inconvenientes en la descripción de la energía de unión $-1/r$ entre las cargas opuestas de dichos estados CT. Los funcionales O-SRSH+PCM dependen del parámetro ε_{int} el cual controla el grado de polarización interna del sistema tal como se describe en la sección 3.2. Esto y algunas observaciones en la sección 3.4.1 hacen pensar que existe una correspondencia entre un determinado ε_r y el grado de polarización de la densidad debido al diseño de B3LYP. Por consiguiente, se decidió hacer un muestreo de ε_r (usando PCM) en donde se busca que B3LYP+PCM pueda cumplir con el teorema de Koopmanns. Para llevar a cabo su comprobación se calcularon los estados GS de parejas donador-aceptor y se minimizó la variable $RMS(\varepsilon_r)$ empleando la base 6-31G(d,p). La idea principal es observar la aplicabilidad de B3LYP+PCM para calcular sistemas de referencias futuros, lo cual podría ahorrar el tiempo de cómputo en la optimización de funcionales O-SRSH+PCM.

3.3.3. Funcional B3LYP para el cribado de sistemas fotovoltaicos orgánicos

Dado que el uso de modelos de solvente implícitos en cálculos TDDFT consumen demasiado tiempo de cómputo se utilizó el funcional B3LYP para los donadores de referencia y donadores nuevos. Al comparar de los cálculos TDDFT hechos sobre los sistemas de referencia con los funcionales O-SRSH+PCM y B3LYP, se hizo más sencillo el análisis sobre los sistemas que contienen únicamente donadores nuevos y prometedores. De igual forma se empleó la base 6-31G(d,p).

3.3.4. Selección de estados de excitación local y de transferencia de carga mediante TDDFT

En los cálculos TDDFT de los esquemas de O-SRSH+PCM, B3LYP+PCM, y B3LYP se seleccionaron solo las 15 primeras excitaciones con multiplicidad singulete aplicando la aproximación TDA. Cada excitación (o estado basal) i fue caracterizada por la suma de las cargas atómicas pertenecientes a los fragmentos donadores ($Q_{ii}^D = \int_{r \in D} \rho_{ii}(r) dr$) o aceptores de electrones ($Q_{ii}^A = \int_{r \in A} \rho_{ii}(r) dr$). De esta forma, fue posible definir si la excitación se toma como un estado LE o CT. Las cargas atómicas fueron calculadas mediante el análisis de poblaciones de Mulliken, el cual se implementa para densidades electrónicas de estados excitados en el programa QChem 5.0.[19] Los acoplamientos electrónicos $|H_{ij}|$ entre los estados GS, LE y CT fueron obtenidos mediante el esquema de la diferencia carga-fragmento (FCD, *fragment-charge difference*) basado en una aproximación de dos estados.[20]

$$H_{ij} = \frac{(E_j - E_i)\Delta\bar{Q}_{ij}}{\sqrt{(\Delta Q_{ii} - \Delta Q_{jj})^2 + 4\Delta\bar{Q}_{ij}^2}} \quad (3.21)$$

$$\Delta Q_{ij} = Q_{ij}^D - Q_{ij}^A \quad (3.22)$$

$$\Delta\bar{Q}_{ij} = \frac{\Delta Q_{ij} + \Delta Q_{ji}}{2} \quad (3.23)$$

En donde, los subíndices i y j representan a cualquiera de los estados GS, LE y CT. ΔQ_{ij} es la diferencia entre los fragmentos Q_{ij}^D y Q_{ij}^A cuando los estados $i \neq j$, es decir, la diferencia entre las cargas de transición de cada fragmento. Mientras que $\Delta\bar{Q}_{ij}$ es un promedio de los términos fuera de la diagonal de la matriz que contiene dichas diferencias. El esquema FCD y las cargas de los fragmentos (Mulliken) fueron llevados a cabo en el programa QChem 5.0. Para tener una buena descripción de $|H_{ij}|$ usando un modelo de dos estados se aseguró que el promedio de la suma de las contribuciones (δq_{i-j}) de los estados diabáticos tuviese un valor ≥ 0.85 y ≤ 1.15 . [21]

$$\delta q_{i-j} = \frac{|\Delta Q_{ii} + \Delta Q_{jj}|}{2} \quad (3.24)$$

En la Tabla B.1 del anexo B se encuentran los δq_{i-j} entre los estados GS, LE y CT que se analizaron. Para lograr la condición impuesta en la ecuación 3.24 se encontró que para cada una de las parejas donador-aceptor se deben considerar como LE a los estados excitados i que cumplieran con $0 < |Q_{ii}^D - Q_{GS}^D| < 0.35$ y tomar para el análisis solo al estado LE con la mayor fuerza del oscilador (intensidad de absorción). Para tomar una excitación como un estado CT se estableció que la excitación i cumpliera con $1.15 > |Q_{ii}^D| > 0.85$ (Se fijó una segunda condición $|Q_{ii}^D| > 0.50$ para los casos que no cumplieron con la anterior condición). Al tener los estados CT se eligieron para su análisis al CT de más baja energía y se nombró como CT_1 , y al estado CT con el mayor $|H_{LE-CT}|$ nombrándose como CT_n .

3.3.5. Velocidades de transferencias electrónicas desde condiciones fuera del equilibrio y fluctuaciones de la energía

Las moléculas que se encuentran alrededor de una molécula excitada en estos materiales fotovoltaicos pueden prevenir los cambios conformacionales que llevan hasta el mínimo de energía de cualquier excitación en cuestión. Además, las eficiencias optoelectrónicas reportadas experimentalmente suelen ser medidas en nanoestructuras que no llegan a estar en un equilibrio térmico, por lo tanto, las PCE tienen variaciones con el tiempo. [22] Para agregar, los procesos de transferencias electrónicas ultrarápidos (rangos de ps-ns) con espacios conformacionales reducidos dejan fallos en la aproximación de la respuesta lineal (LRA) de la mecánica estadística. [23, 24] La LRA fuerza a que las representaciones energéticas de los estados involucrados en una transferencia electrónica tomen formas parabólicas iguales y relativas a los grados de libertad que describen la reacción (Figura 3.2). La ecuación 3.25 es el resultado de una LRA, en donde, la coordenada de reacción es la brecha de energía entre los estados 1 y 2 (ΔE), mientras que la respuesta lineal es

la energía libre $\Delta G_x(\Delta E)$ (Figura 3.2B).[25]

$$G_x(\Delta E) = G_x^0 + \frac{(\Delta E - \langle \Delta E \rangle_x)^2}{4\lambda_x} + \frac{k_B T}{2} \text{Ln}(4\pi\lambda_x k_B T) \quad (3.25)$$

Tal como se observa en la Figura 3.2 y en la ecuación 3.25 se obtiene que $G_2(\Delta E) - G_1(\Delta E) = \Delta E$, entonces, la LRA hace que se cumplan la conservación de la energía y la hipótesis ergódica, es decir, con solo tener unas muestras del sistema en cada uno de los mínimos (ΔE_1 y ΔE_2 de la Figura 3.2) se puede hacer una buena descripción de la reacción. Esto fuerza a que $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda^{St}$ (λ^{St} se asocia al desplazamiento de energía entre el espectro de absorción y emisión) y deja una energía de activación $\Delta G^\ddagger = (\Delta G^0 + \lambda)^2/(4\lambda)$. [25, 26] En este sentido, la teoría de Marcus clásica (sección 1.5.3) puede ser usada sin inconvenientes. Sin embargo, al tener espacios conformacionales restringidos y una alta probabilidad de que las excitaciones LE se difundan rápidamente (tiempos menores a 200 fs)[27] hacia moléculas del entorno, se dificulta la descripción de los mecanismos de transferencias electrónicas en estos materiales orgánicos. De hecho, en algunos sistemas biológicos complejos que presentan restricciones en las conformaciones espaciales se puede llegar a observar que $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 > \lambda^{St}$, colapsando la LRA y haciendo que $\Delta E = 0$ sea la única condición en donde se cumple con $G_2(\Delta E) - G_1(\Delta E) = \Delta E$.

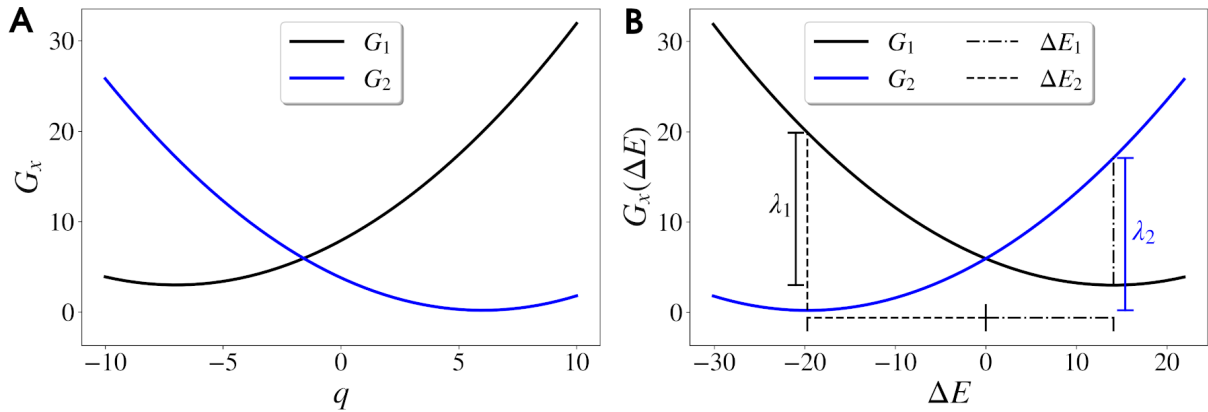


Figura 3.2 – Representación de la respuesta lineal en una reacción de transferencia de carga. (A) La coordenada q que mide una propiedad estructural del sistema es adecuada para usar una respuesta lineal aproximada de G_x . (B) como $\lambda_1 = \lambda_2$ y $G_2(\Delta E) - G_1(\Delta E) = \Delta E$, entonces, la brecha de energía entre estados 1 y 2 (ΔE) también puede ser empleada para describir la respuesta lineal de G_x .

Atendiendo a los inconvenientes enunciados y tomando como inspiración las ideas de Matyushov,[28] se da por hecho que las moléculas tienen espacios conformacionales restringidos, pero a su vez las transferencias energéticas de los excitones de tipo LE (reacción LE-CT) o CT (reacción CT-GS) pueden ocurrir lo que aumenta la probabilidad de encontrar a una pareja donador-aceptor que tenga una diferencia de energía entre los estados i y j muy cercana a cero, lo que promueve una transferencia electrónica. Para esto, se supone que un estado excitado i tiene una absorción máxima $E_i^{abs,max} = h\nu_{max} = E_i^0 + \lambda_i$ (Figura 3.3), y las diferencias energéticas entre dos estados excitados involucrados en una transferencia electrónica se puede escribir como $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$. A cada energía $E_i^{abs,max}$ obtenida de los cálculos TDDFT se le debería sumar un término residual λ_{res} , ya que que

$\langle E_{GS} \rangle \neq 0$, sin embargo, al hacer las diferencias ΔE_{ij} esos términos se cancelarían. En este trabajo se plantea que las distribuciones de ΔE_{ij} , centradas en $\langle \Delta E_{ij} \rangle$, se pueden representar mediante una distribución de probabilidad $P_{ij}(\Delta E)$, la cual posee una dispersión σ_{ij} . En dicho caso λ_i y λ_j deben estar implícitas en σ_{ij} , ya que dicha dispersión puede ser definida desde las fluctuaciones de ΔE_{ij} como $\sigma_{ij}^2 = 2\lambda k_B T$. [25]

$$P_{ij}(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{ij}^2}} \exp\left(-\frac{(\Delta E - \langle \Delta E_{ij} \rangle)^2}{2\sigma_{ij}^2}\right) \quad (3.26)$$

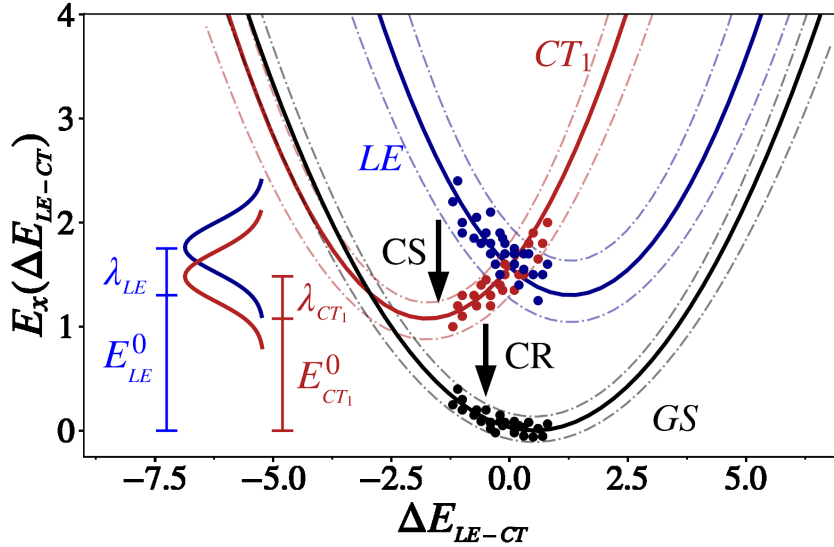


Figura 3.3 – Representación de los procesos de separación de carga (CS) y recombinación (CR) en sistemas fuera del equilibrio y velocidades de transferencias electrónicas rápidas. La curva y los puntos en negro muestran posibles conformaciones de las parejas donador-aceptor fuera del equilibrio y en su estado basal (GS), en rojo y azul se colorean las excitaciones correspondientes a los estados de transferencias de cargas de menor energía (CT₁) y estados de excitación local (LE) de los donadores o aceptores. Las distribuciones gaussianas de las absorciones de los estados LE y CT₁ se localizan en $E_{LE}^{abs,max} = E_{LE}^0 + \lambda_{LE}$ y $E_{CT_1}^{abs,max} = E_{CT_1}^0 + \lambda_{CT_1}$, respectivamente. [14]

Dado que la única condición que conecta a los estados i y j a través de un tunelaje (como describe Matyushov [28, 29]) está sobre el cruce de las dos superficies ($\Delta E_{ij} \approx 0 \equiv \Delta E_0$), entonces, debe existir una morfología ideal en la cual las parejas donador-aceptor muestreadas dejen una diferencia promedio $\langle \Delta E_{ij} \rangle = \langle \Delta E_0 \rangle$ y una distribución de probabilidad $P_0(\Delta E)$. Esto permitiría una fuerte hibridación LE-CT y transferencias electrónicas máximas.

$$P_0(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0^2}} \exp\left(-\frac{(\Delta E - \langle \Delta E_0 \rangle)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (3.27)$$

Suponiendo que $P_0(\Delta E)$ toma la misma forma que $P_{ij}(\Delta E)$ (misma dispersión) $\sigma_{ij} \equiv \sigma_0$, se puede evaluar la convolución $F(\Delta E) = \{P_{ij}P_0\}(\Delta E)$ cuando $\Delta E = 0$, y encontrar el traslape entre la distribución real e ideal.

$$F(\Delta E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_0 + \sigma_{ij})}} \exp\left(\frac{-(\Delta E - [\langle\Delta E_0\rangle + \langle\Delta E_{ij}\rangle])^2}{2(\sigma_0^2 + \sigma_{ij}^2)}\right) \quad (3.28)$$

$$F(0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma_{ij}}} \exp\left(\frac{-|\langle\Delta E_0\rangle + \langle\Delta E_{ij}\rangle|^2}{4\sigma_{ij}^2}\right) \quad (3.29)$$

$$F_{ij}(0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma_{ij}}} \exp\left(\frac{-|\langle\Delta E_{ij}\rangle|^2}{4\sigma_{ij}^2}\right) \quad (3.30)$$

El término $F_{ij}(0)$ nos dará la porción de los estados excitados i que muy probablemente conecten con los estados excitados j a través de la condición $\Delta E = 0$. Para esto se tiene que cumplir que $\langle E_i \rangle > \langle E_j \rangle$. Como consecuencia, la constante cinética de primer orden k_{ij} puede ser escrita por analogía a la teoría de Marcus como,[30]

$$k_{ij} = \frac{2\pi |H_{ij}|^2}{\hbar} F_{ij}(0) \quad (3.31)$$

La constante cinética reversa k_{ji} puede ser escrita tal como lo hace el formalismo de Hopfield[31] al describir un tunelaje activado térmicamente al multiplicar k_{ij} por un factor de Boltzmann de la siguiente forma,

$$k_{ji} = k_{ij} \exp\left(\frac{-(\langle E_i - E_j \rangle)}{k_B T}\right) \quad (3.32)$$

$$k_{ji} = k_{ij} \exp\left(\frac{\langle\Delta E_{ij}\rangle}{k_B T}\right) \quad (3.33)$$

Las ecuaciones 3.31 y 3.33 son complementarias. Si por alguna razón $\langle E_j \rangle > \langle E_i \rangle$ los índices se deben invertir. Estas ecuaciones pueden facilitar el estudio de la hibridación LE-CT y ayudar en la predicción de nuevas moléculas donadoras oceptoras. La simplicidad de esta propuesta radica en calcular solamente energías verticales usando TDDFT, lo que ahorra tiempo de cómputo, al contrario de metodologías que requieren de cálculos de optimización con TDDFT. Además, con esta propuesta se podrían observar los cambios temporales en las k_{ij} debido a las variaciones estructurales de las moléculas en cada una de las etapas de la simulación.

En la Figura 3.4 se puede observar lo que ocurriría con la barrera de activación de las reacciones de transferencias electrónicas modeladas. Una separación grande entre E_i y E_j deja un aumento en la barrera de activación y una disminución de la velocidad, mientras que a un mayor desorden, la barrera de activación baja y se promueven las transferencias electrónicas. Experimentalmente hablando, se prefiere un mayor grado de ordenamiento de las moléculas.[14] No obstante, esto se hace buscando eliminar las recombinaciones en las heterouniones. Entonces, lo ideal sería tener sistemas con E_{LE} y E_{CT} cercanas en energía y desviaciones pequeñas para E_{CT} . Esto disminuye las velocidades k_{CT-GS} , e iguala las velocidades k_{LE-CT} y k_{CT-LE} lo que promoverá una mejor hibridación LE-CT. Finalmente, las constantes k_{CT-GS} son difíciles de predecir por estar en la región invertida

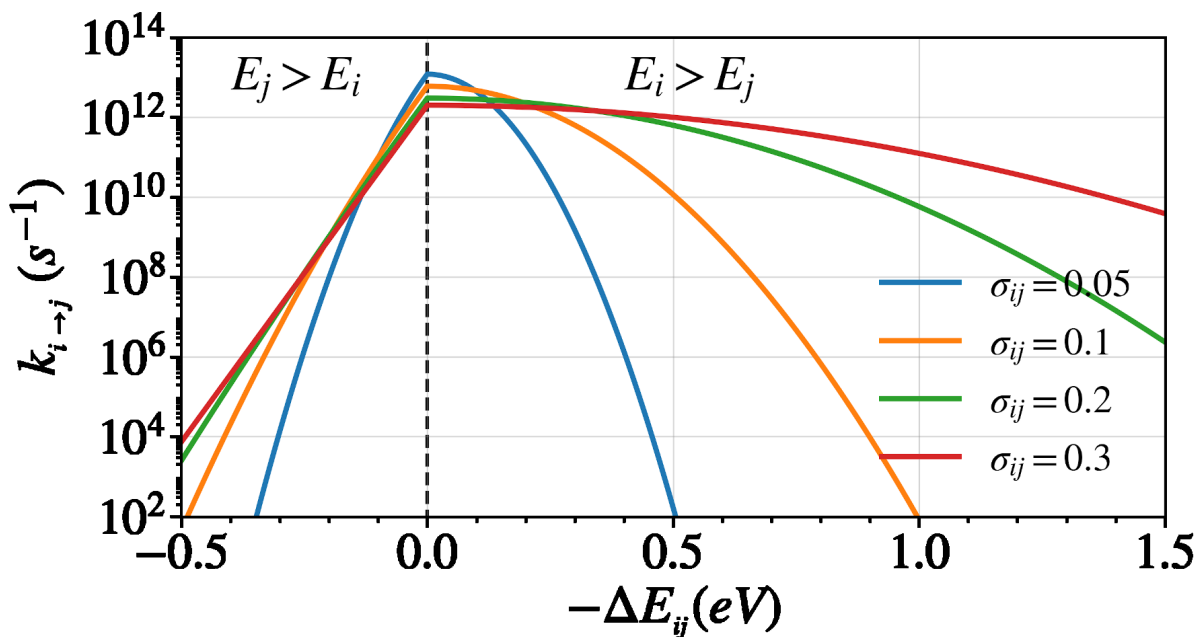


Figura 3.4 – Velocidades para las transferencias electrónicas según las ecuaciones 3.31 y 3.33. Para valores de $-\Delta E_{ij}$ negativos se observa que $E_j > E_i$ por lo que vamos de menor a mayor energía, entonces, se deben intercambiar los índices como $-\Delta E_{ji}$ y usar la ecuación 3.33. Para $-\Delta E_{ij}$ positivos se tiene que $E_i > E_j$ por lo que se puede utilizar directamente la ecuación 3.31. También, se comparan distintos valores de σ_{ij} .

de Marcus. Dicha región es difícil de modelar y frecuentemente deja k_{CT-GS} demasiado bajas. Este inconveniente se supera con las ecuaciones 3.31 y 3.33, ya que si observamos los valores de $-\Delta E_{ij} > 1$ eV en la Figura 3.4, se encuentra que para ciertas dispersiones se pueden obtener k_{ij} elevadas.

3.4. Resultados y discusiones

3.4.1. Optimización del funcional O-SRSH+PCM

En la Figura 3.5 se ejemplifica la optimización de los funcionales O-SRSH+PCM al analizar una de las parejas del sistema 4-3HT/PC₆₁BM. La optimización en fase gas (vacío) (/Figura 3.5A) muestra como las curvas de la $-PI$ y la $-AE$ presentan tendencias casi lineales, mientras que las curvas de las energías HOMO y LUMO son las que varían más drásticamente cerca del cruce con su respectiva equivalencia. En la segunda optimización (Figura 3.5B) se exponen los comportamientos lineales para las cuatro variables $-PI$, $-AE$, HOMO y LUMO. De hecho, la energía $-PI$ y $-AE$ permanece constante e invariable ante $1/\varepsilon_{int}$, pero es claro que ε_r modifica la brecha fundamental $|PI - AE|$. Por el contrario, las energías de los HOMO o LUMO son afectadas por $1/\varepsilon_{int}$ y no por ε_r , ya que cuando $\varepsilon_r = 1$ se obtiene una diferencia $|LUMO - HOMO|$ prácticamente igual a la brecha encontrada en la optimización en fase gas, y va disminuyendo conforme decrece $1/\varepsilon_{int}$ sin importar que se incluya un modelo de solvente implícito.

Lo anterior hace pensar que las energías de los estados CT calculadas con el funcional global B3LYP pueden dar mejores valores si se usará un ε_r correspondiente con cierta polarización implícita de dicho funcional. Concretamente, en la Figura 3.5C se observa el

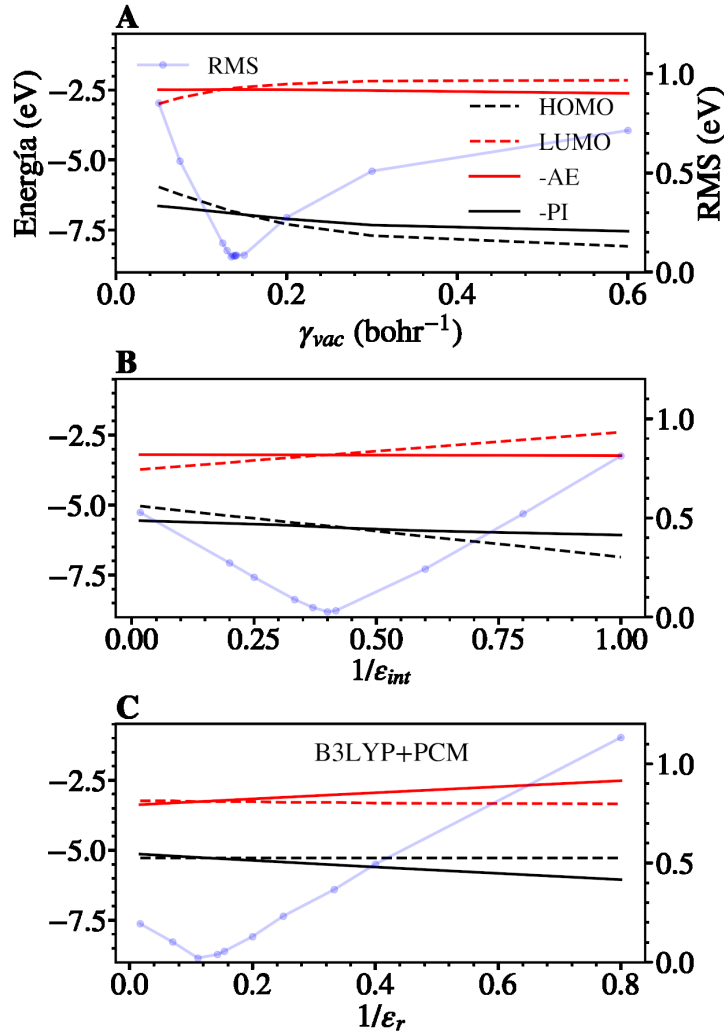


Figura 3.5 – Los procesos de optimización para la obtención de un funcional O-SRSH+PCM. Este ejemplo toma a la pareja número uno de la Tabla 3.1 correspondiente al sistema 4-3HT/PC₆₁BM. (A) Optimización de γ_{vac} en condiciones de fase gas ($\alpha = 0.2$ y $\beta = 0.8$). (B) Optimización de ϵ_{int} (β_{int}) en el estado sólido ($\alpha = 0.2$, $\gamma = \gamma_{vac}$ y $\epsilon_r = 3$). (C) muestreo de ϵ_r usando el funcional B3LYP en donde las energías HOMO y LUMO son constantes, mientras que *PI* y *AE* cambian linealmente. Tomado de Marmolejo-Valencia.[32]

muestreo hecho sobre ϵ_r en una de las parejas del sistema 4-3HT/PC₆₁BM, y se comprueba que el *PI* y la *AE* tiene una dependencia lineal sobre $1/\epsilon_r$. Además, las energías orbitales HOMO y LUMO muestran ser invariantes ante el cambio de ϵ_r . Finalmente, un valor promedio $\epsilon_r = 9$ sería el dieléctrico ideal para emplear el esquema B3LYP+PCM. Este dieléctrico está alejado de los valores reales para los materiales fotovoltaicos orgánicos y se acerca más al de los materiales inorgánicos, sin embargo, solo se desea estudiar su implementación sin la necesidad de su mejora CAM-B3LYP, la cual debería seguir un reajuste de los parámetros γ y ϵ_{int} para ser utilizado en estos sistemas. En este trabajo esa labor se realizó con el funcional nombrado como O-SRSH+PCM.

Después de aplicar un esquema de optimización del funcional O-SRSH+PCM en los sistemas 4-3HT/PC₆₁BM y o-BDTdFBT/PC₆₁BM se obtuvieron valores γ_{vac} (0.128 y 0.123 bohr⁻¹, respectivamente) con diferencias despreciables (Tabla 3.1). Por ese mismo motivo, se encontró que un valor de $\epsilon_{int} = 2.5$ es el ideal para ambos sistemas si se impone un

$\varepsilon_r = 3$. Entonces, los dos funcionales O-SRSH+PCM optimizados pueden ser empleados en cualquiera de los sistemas estudiados sin esperar mayores diferencias. Hay que destacar lo interesante que fue obtener valores teóricos de ε_{int} cercanos al valor de ε_r impuesto. Esto muestra como los funcionales O-SRSH+PCM deben introducir una polarización interna de la densidad cuando se tiene un ambiente en específico.

3.4.2. Energías de absorción de los estados excitados de interés en los sistemas de referencia

Los cálculos TDDFT dejaron la caracterización de los tres estados excitados de interés LE, CT_n y CT_1 . Para cada uno de ellos se recogieron los valores de las energías de excitación promedio, las desviaciones de las distribuciones energéticas y las fuerzas de los osciladores. Para empezar, hay que discutir los estados LE obtenidos, los cuales son los que directamente tienen la mayor probabilidad de absorber la radiación solar. Las heterouniones donador/PC₆1BM son diseñadas para que el donador cumpla con este trabajo, ya que la molécula PC₆1BM presenta una escasa absorción. Sin embargo, cuando el do-

Tabla 3.1 – Parámetros γ_{vac} and ε_{int} optimizados para los funcionales O-SRSH+PCM de los sistemas de referencia.

4-3HT/PC ₆ 1BM		
Condiciones	Fase gas $\alpha = 0.2$ $\beta = 0.8$	Sólido (condensado) $\alpha = 0.2, \beta = 0.2$ $\gamma = 0.128, \varepsilon_r = 3$
Pareja eD-eA	$\gamma_{vac}/\text{bohr}^{-1}$	ε_{int}
1	0.135(0.05)	2.5(0.03)
2	0.127(0.02)	2.5(0.02)
3	0.127(0.02)	2.5(0.02)
4	0.125(0.03)	2.5(0.01)
Promedio	0.128	2.5
o-BDTdFBT/PC ₆ 1BM		
Condiciones	Fase gas $\alpha = 0.2$ $\beta = 0.8$	Sólido (condensado) $\alpha = 0.2, \beta = 0.2$ $\gamma = 0.123, \varepsilon_r = 3$
Pareja eD-eA	$\gamma_{vac}/\text{bohr}^{-1}$	ε_{int}
1	0.120(0.11)	2.5(0.05)
2	0.126(0.09)	2.5(0.03)
3	0.122(0.10)	2.5(0.04)
4	0.125(0.09)	2.5(0.04)
Promedio	0.123	2.5

Los valores en paréntesis reflejan los valores de RMS obtenidos en dicha condición.

nador presenta una brecha de energía demasiado grande, el estado excitado localizado (LE) en el donador (LE_D) puede ser transferido con velocidades muy rápidas hacia el aceptor $PC_{61}BM$ (LE_A) antes de que ocurra una transferencia electrónica y se promueva la separación de la carga.[33]

Tabla 3.2 – Caracterización de los estados de excitados LE en los sistemas de referencia.

Donador/ $PC_{61}BM$	Esquema	f_{LE}	E_{LE} (eV)
4-3HT	O-SRSH+PCM	0.005	1.87 ± 0.33
	B3LYP+PCM	0.005	1.82 ± 0.29
	B3LYP	0.003	1.83 ± 0.26
	exp.		1.8(Acep.)
o-BDTdFBT	O-SRSH+PCM	0.478	1.98 ± 0.17
	B3LYP+PCM	0.414	1.83 ± 0.13
	B3LYP	0.335	1.77 ± 0.09
	exp.		1.83(Don.)

De hecho, estudios de espectroscopia de absorción transitoria (con múltiples pasos) realizados a las heterouniones P3HT/ $PC_{61}CBM$ muestran que transferencias de energías del tipo $D^* + A \rightarrow A^* + D$ (≈ 200 fs) ocurren antes de una reacción de separación de carga. Entonces, demuestran que una transferencia de un hueco desde la molécula $PC_{61}BM$ hacia el P3HT ocurre y es lo que permite una separación de carga, $D + A^* \rightarrow A^- + D^+$. [27] Dado que LE_A tiene una baja absorción dejará un bajo rendimiento cuántico en su fotoluminiscencia por lo que dicha excitación tendrá un tiempo de vida muy corto. En la práctica esto no es deseado, ya que es probable que los estados CT pueden interactuar con los estados LE_A generando pérdidas de energía y bajas eficiencias.[14]

Al tomar 15 excitaciones fue posible asegurar el muestreo de las regiones en donde se encuentran los estados CT con las energías más bajas (CT_1), los estados CT con mayores acoplamientos electrónicos (CT_n) y energías más cercanas al estado LE seleccionado, y el material que aporta al estado LE (LE_D o LE_A) e interactúa con mayor facilidad con los estados CT_1 y CT_n . En la Tabla 3.2 se reportan los promedios de las energías de excitación E_{LE} y las fuerzas de los osciladores f_{LE} para los sistemas de referencia. En cada caso se etiquetó el funcional usado. Se observó que al trabajar con el aceptor $PC_{61}BM$ se permitió una distinción entre los estados LE_D y LE_A basada en f_{LE} , en donde, valores muy bajos de f_{LE} indicarían que los estados LE tomados son muy probablemente del tipo LE_A , mientras que los sistemas con unas f_{LE} altas da a entender que los estados seleccionados fueron del tipo LE_D .

Al analizar los resultados del sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$ y el funcional O-SRSH+PCM ($f_{LE} = 0.005$ y $E_{LE} = 1.87 \pm 0.33$) se pudo inferir que los estados LE se localizaron principalmente sobre los fullerenos (LE_A). Este hecho fue verificado mediante los orbitales naturales de transición (NTO, *natural transition orbitals*) en los estados excitados evaluados (Figura 3.6). Los NTO son obtenidos al transformar los orbitales ocupados y virtuales usando la matriz de las densidades de transición. Esto deja parejas de orbitales más compactos en donde es probable encontrar al electron-hueco.[34]

Por consiguiente, es posible evaluar la reacción $D + A^* \rightarrow A^- + D^+$ presente en P3HT/ $PC_{61}BM$

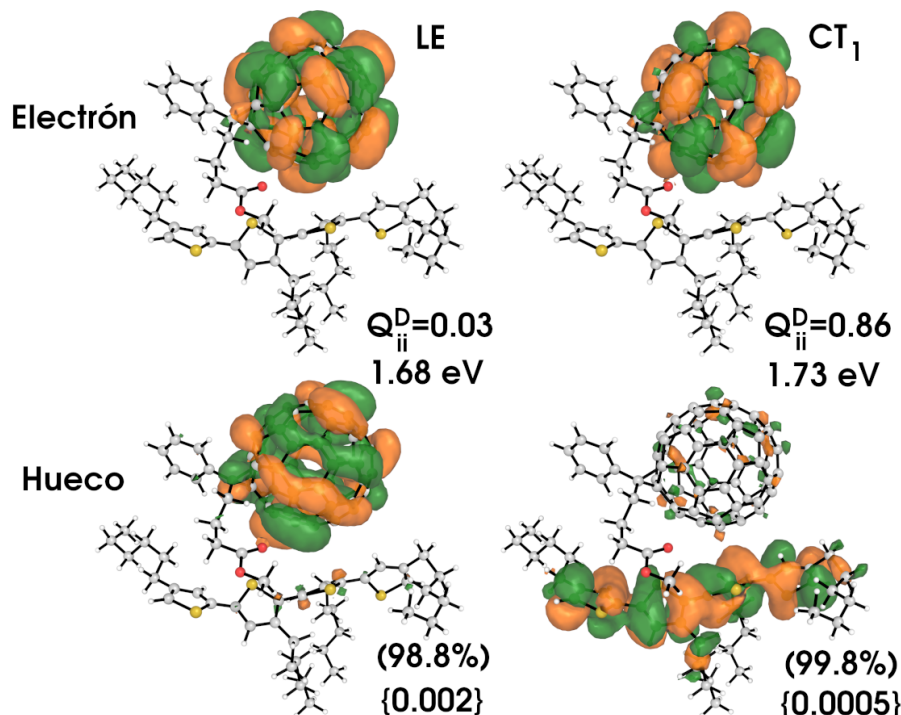


Figura 3.6 – Orbitales naturales de transición para los estados excitados LE y CT_1 obtenidos en una de las parejas del sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$. Los valores en paréntesis representan el porcentaje recuperado de la amplitud real del estado calculado luego de realizar las transformaciones requeridas. Los valores dentro de las llaves representan las fuerzas de los osciladores. Y Q_{ii}^D es la carga del fragmento donador en dicho estado. En la imagen se observa como es posible una transferencia de un hueco debido a que el fullereno aporta para la formación de este en CT_1 .

sin preocuparnos por las energías de excitación de la molécula 4-3HT, las cuales en realidad deben ser mucho más grandes que para el polímero P3HT. Únicamente, deberá preocuparnos comprobar los valores de energía para los estados CT, en donde, la molécula 4-3HT aporta principalmente los orbitales ocupados. Por el contrario, el sistema o-BDTdFBT/ $PC_{61}BM$ tuvo valores de $f_{LE} = 0.478$ y $E_{LE} = 1.98 \pm 0.17$ al usar el funcional O-SRSH+PCM. Es muy probable que se hayan elegido estados $LE \equiv LE_D$ en la mayoría de las parejas donador-aceptor. Se esperaría que una f_{LE} intermedia sea a un aporte más equilibrado entre los estados LE_D y los estados LE_A .

Si se compara la energía calculada E_{LE} de 1.98 eV (funcional O-SRSH+PCM) para el donador o-BDTdFBT con la reportada experimentalmente de 1.83 eV,[37] se pensaría que el funcional O-SRSH+PCM deja errores de alrededor de 0.1 eV. No obstante, hay que considerar que los cálculos se realizan con un solo donador y un solo aceptor de electrones. Las interacciones donador-donador podrían estabilizar los estados LE_D y bajar sus energías.[38, 39] De la misma forma pasaría con los estados LE_A . De hecho, la energía obtenida de 1.87 eV para el estado E_{LE} del sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$, es equivalente a la del estado LE_A , lo que demuestra como el funcional O-SRSH+PCM hace lo mismo para el aceptor fullereno el cual presenta una brecha de energía experimental de 1.8 eV.

No se encontraron diferencias para las energías E_{LE} del sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$ usando los esquemas B3LYP+PCM y B3LYP. Las energías fueron menores que en el esquema O-SRSH+PCM y estuvieron cercanas al valor experimental. Para el sistema o-

Tabla 3.3 – Caracterización de los estados excitados CT_n y CT_1 para los sistemas de referencia

Donador/ $PC_{61}BM$	Esquema	E_{CT_n} (eV)	E_{CT_1} (eV)	f_{CT_n}	f_{CT_1}
4-3HT	O-SRSH+PCM	1.77 ± 0.25	1.67 ± 0.27	0.003	0.003
	B3LYP+PCM	1.70 ± 0.26	1.52 ± 0.26	0.002	0.002
	B3LYP	1.47 ± 0.25	1.30 ± 0.24	0.002	0.002
	exp.	$1.4-1.7[35, 36]^*$			
o-BDTdFBT	O-SRSH+PCM	1.89 ± 0.19	1.83 ± 0.18	0.006	0.005
	B3LYP+PCM	1.72 ± 0.16	1.66 ± 0.14	0.007	0.003
	B3LYP	1.54 ± 0.19	1.44 ± 0.17	0.003	0.003

*Incluye la energía de reorganización experimental para comparar con las excitaciones verticales $E_{CT} = E_{CT}^0 + \lambda_{CT}$.

BDTdFBT/ $PC_{61}BM$ la E_{LE} tuvo la siguiente progresión B3LYP < B3LYP+PCM < O-SRSH+PCM. En dicho caso, B3LYP+PCM mejora el valor de la energía con respecto al B3LYP y se aproxima de forma casi exacta a la energía experimental. Como se esperaba, el B3LYP da valores de energía por de bajo del experimento. Es preferible tener valores por encima de la energía real, ya que se utilizó un sistema simplista con dos moléculas y algunas interacciones se omitieron.

Para el sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$ se obtuvo un estado CT_1 con una energía de excitación de 1.67 eV al usar el esquema O-SRSH+PCM. Este valor se encuentra en el rango experimental reportado para diferentes mezclas de P3HT/ $PC_{61}BM$ [35, 36]. No obstante, se acerca al límite máximo. Para este mismo sistema, el esquema B3LYP+PCM logró un valor promedio sobresaliente para la energía E_{CT_1} . Por el contrario, B3LYP obtuvo valores de E_{CT_1} por debajo del límite inferior reportado. Al analizar los estados CT_n en los diferentes esquemas del sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$ se observó que O-SRSH+PCM deja un valor de energía por fuera del rango experimental, mientras que B3LYP+PCM y B3LYP estuvieron dentro. Hay que tener cuenta que los experimentos están basados en la determinación del CT de mínima energía, por lo cual se le debe de dar más peso a las comparaciones realizadas con los estados CT_1 . Como encontrar valores experimentales para los estados CT es complicado, no fue posible comparar los valores de CT_1 y CT_n para el sistema o-BDTdFBT/ $PC_{61}BM$. Sin embargo, los esquemas siguen la misma progresión energética B3LYP < B3LYP+PCM < O-SRSH+PCM y las energías E_{CT_1} y E_{CT_n} son más mayores (por 0.1-0.2 eV) que para el sistema 4-3HT/ $PC_{61}BM$. En ambos sistemas f_{CT_1} y f_{CT_n} fueron muy bajos y hay poca probabilidad de generar estados de transferencia de carga al irradiar estos sistemas.

Al analizar la forma de las funciones de distribución de probabilidad (FDP) de los estados LE, CT_1 y CT_n de los sistemas de referencia (4-3HT/ $PC_{61}BM$ y o-BDTdFBT/ $PC_{61}BM$) usando los esquemas B3LYP y B3LYP+PCM (Figuras B.1 y B.2 del anexo B) se observó como B3LYP+PCM logró distribuciones con formas más aproximadas a las obtenidas con esquema de referencia O-SRSH+PCM según los coeficientes de Pearson calculados. Por lo tanto, la diferencia entre B3LYP+PCM y O-SRSH+PCM solo se debe al desplazamiento hacia energías más bajas de las distribuciones obtenidas por B3LYP+PCM. Finalmente, se puede concluir que el uso de B3LYP+PCM puede mejorar las energías y

la forma de las distribuciones de los estados obtenidos. Entonces, B3LYP+PCM podría sustituir al funcional O-SRSH+PCM si fuese necesario. Por su parte, B3LYP debe ser utilizado con cautela, ya que las energías obtenidas son realmente muy bajas y en algunas ocasiones la forma de las distribuciones obtenidas pueden ser muy diferentes que las calculadas con O-SRSH+PCM, tal como se observa en el estado LE del sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM.

3.4.3. Evaluación y caracterización de los estados excitados LE, CT_n y CT₁ para los sistemas propuestos

Como se menciona en el Capítulo 2 las moléculas donadoras C183, C271 y las modificaciones en C271 presentaron resultados relevantes en el análisis de la estructura electrónica y empaquetado molecular (interacciones), por lo que son candidatos a ser mezclados experimentalmente con el aceptor PC₆₁BM. Por esto mismo, se considera importante hacer una caracterización más detallada de los procesos de transferencia electrónica que pueden tener en estas nuevas mezclas con respecto de los sistemas de referencia. Además, se incluyeron en los análisis a los donadores sintetizados S1, S2 y S3, ya que se puede sugerir la evaluación inmediata de alguno de ellos según los resultados que presenten. Al ser un estudio comparativo y preliminar se decidió tomar al funcional B3LYP para caracterizar a los estados LE, CT₁ y CT_n en todos los sistemas a comparar. Por último, solo se evaluó con el funcional O-SRSH+PCM (obtenido desde o-BDTdFBT/PC₆₁BM) al sistema más prometedor de estos nuevos donadores.

Tabla 3.4 – Caracterización de los estados LE para los sistemas que contienen nuevos donadores de interés.

Donador/PC ₆₁ BM	Esquema	f_{LE}	E_{LE} (eV)
S1	B3LYP	0.028	1.87 ± 0.28
S1(1:1.3)	B3LYP	0.057	1.90 ± 0.29
	exp.		2.22-2.32(Don.) 1.8(Acep.)
S2(1:1.3)	B3LYP	0.213	2.09 ± 0.10
	exp.		1.98-2.23(Don.)
S3(1:1.6)	B3LYP	0.303	1.89 ± 0.11
	exp.		1.69-1.90(Don.)
C183	B3LYP	0.156	1.84 ± 0.11
C271	B3LYP	0.251	1.95 ± 0.14
C271-6HPy	B3LYP	0.262	1.95 ± 0.13
C271-6HPy-EcT	O-SRSH+PCM	0.473	2.10 ± 0.11
	B3LYP	0.217	1.97 ± 0.15

En la Tabla 3.4 se recolectaron los resultados obtenidos para E_{LE} y f_{LE} de los sistemas con los nuevos donadores de interés. Como primera observación, la mayoría de los sistemas localizan al estado LE sobre los donadores como sugieren los valores de f_{LE} . Lo interesante fue el hecho de tener valores de 0.028 y 0.057 para sistemas que contienen al donador sintetizado S1. Dicho valor es más grande que el LE_A encontrado para el sistema 4-

3HT/PC₆₁BM ($f_{LE} = 0.005$), pero mucho más pequeño que lo reportado para los demás sistemas. Este es un claro ejemplo de un sistema que en la región energética analizada (15 excitaciones) los estados LE pueden ser una mezcla entre los estados LE_D y LE_A. Esto puede deberse en gran parte a que S1 presenta una brecha de energía grande (2.22-2.32 eV, experimentalmente) y se estaría excluyendo parte de la distribución real de los estados LE_D en S1.

Dado que la brecha experimental del PC₆₁BM es de 1.8 eV y los sistemas S1/PC₆₁BM(1:1) y S1/PC₆₁BM(1:1.3) obtuvieron energías E_{LE} de 1.87 y 1.90 eV, se puede decir que el aceptor fullereno es quién más aporta a los estados LE en estos sistemas. Esto no es deseado, ya que pueden ocurrir las mismas pérdidas de energías como sucede con mezclas que contienen al polímero P3HT. Por el contrario, los sistemas evaluados con los donadores S2 y S3 presentaron E_{LE} dentro de sus rangos experimentales y f_{LE} con valores considerables. En este caso, los estados LE deben ser aportados en gran medida por los donadores S2 y S3. Hay que destacar que entre S1 y S2 solamente hay una diferencia aproximada de 0.1 eV, pero es suficiente para generar un cambio muy drástico en el aporte de los estados LE que realizan cada uno de ellos. También, se debe considerar que lo observado no depende solamente del tamaño de la brecha energética, sino además de la profundidad de los orbitales HOMO y LUMO de donadores, tal como se describe en el capítulo 2.

Tabla 3.5 – Caracterización de los estados CT₁ y CT_n para los sistemas construidos nuevos donadores.

Donador/PC ₆₁ BM	Esquema	E_{CT_n} (eV)	E_{CT_1} (eV)	f_{CT_n}	f_{CT_1}
S1	B3LYP	1.85 ± 0.22	1.70 ± 0.23	0.003	0.002
S1(1:1.3)	B3LYP	1.80 ± 0.26	1.65 ± 0.24	0.003	0.002
S2(1:1.3)	B3LYP	1.58 ± 0.24	1.42 ± 0.19	0.005	0.003
S3(1:1.6)	B3LYP	1.61 ± 0.26	1.44 ± 0.19	0.009	0.004
C183	B3LYP	1.60 ± 0.25	1.50 ± 0.23	0.005	0.004
C271	B3LYP	1.83 ± 0.20	1.70 ± 0.17	0.012	0.005
C271-6HPy	B3LYP	1.75 ± 0.22	1.64 ± 0.18	0.009	0.004
C271-6HPy-EcT	O-SRSH+PCM	2.12 ± 0.13	2.07 ± 0.13	0.024	0.021
	B3LYP	1.85 ± 0.17	1.77 ± 0.16	0.013	0.007

*Incluye la energía de reorganización experimental para comparar con las excitaciones verticales $E_{CT} = E_{CT}^0 + \lambda_{CT}$.

Con respecto a los donadores C183 y C271 se obtuvieron f_{LE} altas por los que los estados LE_D deben ser predominantes. A pesar de que C271 presentó una E_{LE} mayor que C183, obtuvo una mayor f_{LE} por lo que se cree que el C271 podría tener intensidades de absorción mayores que el C183. Por su parte, los sistemas con las moléculas C271-6HPy y C271-6HPy-EcT lograron mantener los valores de f_{LE} y E_{LE} de la molécula C271. La evaluación del sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM mediante el esquema O-SRSH+PCM mostró casi un doble del valor de la f_{LE} y una E_{LE} por encima de 0.1 eV con respecto del funcional B3LYP. Como se discute en los sistemas de referencias, no hay que alarmarse por el aumento de energía, dado que estamos simplificando los sistemas al tratarlos como múltiples parejas donador-aceptor.

Al evaluar los estados de transferencia de carga CT_n y CT_1 se encontró uno de los resultados más relevantes del trabajo, valores muy significativos de las f para ambos estados CT en el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM. De hecho, el sistema C271/PC₆₁BM presentó los mayores valores de f_{CT_n} y f_{CT_1} (B3LYP) en sistemas con donadores sin modificar. Esto es de importancia debido a que los estados CT podrían formarse con tan solo irradiar las fases mezcladas. Además, tendrían mayores absorciones en los estados CT que en el aceptor PC₆₁BM, por lo que las fases captarían una mayor cantidad de energía solar mejorando las eficiencias. Con respecto a la magnitud de las E_{CT_1} se esperan recombinaciones bajas para los sistemas con los donadores C271 y sus derivados, y lo contrario para los sistemas con S2 y S3.

3.4.4. Determinación de las constantes de transferencias electrónicas en los procesos de separación y recombinación de la carga

Los acoplamientos electrónicos H_{ij} pueden medir el grado de interacción que tienen los estados i y j sobre el cruce entre sus curvaturas. Entre más grande sea $|H_{ij}|$ es menos probable encontrar regiones en donde se pueda diferenciar a los estados i o j , ya que se baja la barrera energética que separa a cada estado y la densidad electrónica puede pasar de un estado a otro fácilmente. Por esta razón, $|H_{ij}|$ está presente en la mayoría de fórmulas y ecuaciones para calcular velocidades de transferencias de carga. Los promedios de $|H_{ij}|$ calculados para medir las interacciones entre los estados LE-CT₁, LE-CT_n, CT_n-GS y CT₁-GS fueron recolectados en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 – Promedios absolutos de los acoplamientos electrónicos entre los estados que promueven las transferencias de carga.

Donador/PC ₆₁ BM	Esquema	$ H_{LE-CT_n} $ (meV)	$ H_{CT_n-GS} $ (meV)	$ H_{LE-CT_1} $ (meV)	$ H_{CT_1-GS} $ (meV)
4-3HT	O-SRSH+PCM	10	28	8	30
	B3LYP+PCM	13	23	6	20
	B3LYP	12	23	8	21
o-BDTdFBT	O-SRSH+PCM	10	19	5	8
	B3LYP+PCM	8	15	7	13
	B3LYP	10	21	7	19
S1	B3LYP	13	23	7	22
S1(1:1.3)	B3LYP	12	22	9	20
S2(1:1.3)	B3LYP	18	23	12	19
S3(1:1.6)	B3LYP	19	22	13	19
C183	B3LYP	19	20	14	18
C271	B3LYP	19	23	13	20
C271-6HPy	B3LYP	17	21	11	17
C271-6HPy-EcT	O-SRSH+PCM	12	24	9	22
	B3LYP	15	21	11	20

Los acoplamientos electrónicos H_{ij} estuvieron dentro de los rangos reportados en la literatura (10-40 meV)[40-42] para cálculos similares. Estos acoplamientos pueden considerar

como acoplamientos electrónicos débiles debido a su magnitud. Hay que destacar que los valores de $|H_{ij}|$ dependen de las distancias que se tomen como límite entre los donadores y los aceptores (4.0 Å en este trabajo). Todos los sistemas presentaron acoplamientos electrónicos mayores para las interacciones entre los estados CT y GS que para las interacciones entre los estados LE y CT. En algunos casos, las interacciones LE-CT₁ presentaron un $|H_{ij}|$ muy cercano al de las interacciones LE-CT_n. Es muy probable que en ciertas parejas donador-aceptor el estado CT₁ sea el mismo estado CT_n por lo que dichas diferencias en los promedios se minimizan.

Las magnitudes $|H_{LE-CT_n}|$ y $|H_{LE-CT_1}|$ fueron usadas en el cálculo de las velocidades de separación de la carga k_{LE-CT_n} y k_{LE-CT_1} , respectivamente. De igual forma, $|H_{LE-CT_n}|$ y $|H_{LE-CT_1}|$ fueron tomadas para la evaluación de las velocidades de recombinación de la carga k_{CT_n-GS} y k_{CT_1-GS} . Para medir el grado de hibridación de los estados LE y CT se calcularon las constantes de velocidad k_{CT_1-LE} y k_{CT_n-LE} , las cuales utilizaron los acoplamientos electrónicos $|H_{LE-CT_n}|$ y $|H_{LE-CT_1}|$. Finalmente, en las Tablas 3.7 y 3.8 se reportaron las constantes de velocidad para las transferencias de carga previamente descritas.

Tabla 3.7 – Constantes de velocidad para las transferencias de cargas que incluyen a los estados CT₁.

Donador/PC ₆₁ BM	Esquema	k_{LE-CT_1} (s ⁻¹)	k_{CT_1-LE} (s ⁻¹)	$k_{CT_1-GS}^*$ (s ⁻¹)
4-3HT	O-SRSH+PCM	4.46×10^{11}	2.26×10^8	6.52×10^8
	B3LYP+PCM	2.64×10^{11}	2.28×10^6	6.67×10^8
	B3LYP	2.65×10^{11}	3.11×10^2	3.39×10^9
	exp.	4.0×10^{11}		$2.5-4.9 \times 10^8$
o-BDTdFBT	O-SRSH+PCM	7.26×10^{11}	2.59×10^9	2.15×10^1
	B3LYP+PCM	5.64×10^{11}	6.44×10^8	2.01×10^{-3}
	B3LYP	2.93×10^{11}	8.72×10^5	1.28×10^5
S1	B3LYP	4.00×10^{11}	5.84×10^8	4.99×10^6
S1(1:1.3)	B3LYP	4.76×10^{11}	3.44×10^7	1.90×10^7
S2(1:1.3)	B3LYP	8.15×10^{10}	4.98×10^{-1}	2.06×10^6
S3(1:1.6)	B3LYP	7.01×10^{11}	2.17×10^4	2.64×10^6
C183	B3LYP	1.22×10^{11}	1.78×10^6	8.01×10^7
C271	B3LYP	1.52×10^{12}	1.03×10^8	3.20×10^1
C271-6HPy	B3LYP	8.95×10^{11}	4.97×10^6	6.27×10^3
C271-6HPy-EcT	O-SRSH+PCM	1.42×10^{12}	4.52×10^{11}	8.52×10^{-15}
	B3LYP	1.15×10^{12}	4.12×10^8	1.87×10^0

* k_{GS-CT_1} refiere a las velocidades de recombinación "geminada" (separación de carga localizada).

El sistema P3HT/PC₆₁BM es el único sistema estudiado (4-3HT/PC₆₁BM) que cuenta con valores definidos experimentalmente para las constantes k_{LE-CT_1} y k_{CT_1-GS} con valores de 4.0×10^{11} y $2.5-4.9 \times 10^8$ s⁻¹ (2.5 ps y 2-4 ns), respectivamente. Los resultados que se obtuvieron para el sistema 4-3HT/PC₆₁BM usando el esquema O-SRSH+PCM fueron 4.46×10^{11} y 6.52×10^8 para la separación y recombinación de la carga. Lo deja unos tiempos de 2.24 ps y 1.53 ns para llevar a cabo las reacciones CS y CR. Los tiempos predichos

son aceptables y se acercan a los valores experimentales sin realizar ninguna corrección. Esto habla del poder predictivo de las ecuaciones 3.31 y 3.33.

El esquema B3LYP+PCM logró una buena aproximación hacia los valores experimentales, mostrando tiempos de 3.8 ps y 1.50 ns para la separación y la recombinación de la carga. Por otro lado, el esquema B3LYP obtuvo diferencias notables para la constante cinética de la recombinación, prediciendo tiempos mucho más rápidos (0.3 ns) con respecto al experimento. Entonces, al usar B3LYP se sugiere tener precauciones con los valores obtenidos para k_{CT_1-GS} . La constante k_{LE-CT_1} no presentó mayor diferencia al emplear B3LYP. Esto puede deberse a las diferencias pequeñas entre las energías de los estados LE y CT_1 (ΔE_{LE-CT_1}) las cuales son más fáciles de modelar que las diferencias por encima de 1 eV.

No se logró encontrar información acerca de la separación y recombinación del sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM. Sin embargo, el esquema O-SRSH+PCM mostró recombinaciones de la carga (k_{CT_1-GS}) despreciables (tiempos de 14 ms). Esto ayuda a explicar el por qué las mezclas del o-BDTdFBT con aceptores fullerenos son más eficientes que tener al donador P3HT. Entonces, es muy probable que las recombinaciones geminadas no sean las principales fuentes de pérdidas energéticas y eficiencias cuando el donador o-BDTdFBT está en la mezcla. Por lo tanto, las pérdidas deben estar asociadas a las recombinaciones no geminadas y al hecho de tener un aceptor con una baja absorción (baja fotoluminiscencia). Para este mismo sistema, el esquema B3LYP+PCM mostró k_{CT_1-GS} más bajas que el esquema O-SRSH+PCM, por lo que se esperan tiempos más lentos y recombinaciones igualmente despreciables. En este caso, las diferencias entre O-SRSH+PCM y B3LYP+PCM fueron alrededor de $\sim 10^4$ y la causa debe estar asociada a la baja dispersión de la energía E_{CT_1} en B3LYP+PCM.

Con el esquema B3LYP y el sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM se encontraron tiempos cercanos a los 7.8 μ s para k_{CT_1-GS} , siendo recombinaciones mucho más rápidas que las encontradas con los esquemas O-SRSH+PCM y B3LYP+PCM. Con respecto a las k_{LE-CT_1} tampoco se encontraron mayores diferencias entre los tres esquemas, por lo cual no es de preocupación el uso de B3LYP en este caso. Dado que las mezclas con donadores propuestos fueron evaluadas mediante el funcional B3LYP deben considerar los sistemas que presenten k_{CT_1-GS} por debajo del valor de 1.28×10^5 (hallado con el donador o-BDTdFBT) para asegurar recombinaciones geminadas despreciables.

Las constantes de k_{CT_1-LE} obtenidos para los sistemas de referencias 4-3HT/PC₆₁BM y o-BDTdFBT/PC₆₁BM mediante el esquema O-SRSH+PCM son más grandes que las halladas para los esquemas B3LYP+PCM y B3LYP. La hibridación LE- CT_1 difícilmente puede ser estudiada a través del funcional B3LYP. También, si se desea usar B3LYP+PCM para este análisis, los resultados deberán ser discutido con cautela. Por último, se recomienda encontrar sistemas con k_{CT_1-LE} mayores que 8.72×10^5 s⁻¹ para considerar posibles hibridaciones LE- CT_1 . Este valor sería el encontrado para el sistema de referencia o-BDTdFBT/PC₆₁BM.

Los sistemas construidos con donadores nuevos y que en principio presentaron unas recombinaciones (k_{CT_1-GS}) más bajas que el sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM fueron los que usaron a los donadores C271 y sus derivados (C271-6HPy y C271-6HPy-EcT). Los demás no llegan a superar el valor de 3.39×10^9 s⁻¹ del sistema 4-3HT/PC₆₁BM, pero tendrían recombinaciones más significativas que o-BDTdFBT/PC₆₁BM. Este resultado confirma que el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM es el más apropiado para su evaluación experi-

mental.

Cualitativamente, se puede observar como el cambio de la concentración del sistema S1/PC₆₁BM puede modificar los valores de k_{CT_1-LE} y k_{CT_1-GS} a pesar de usar el funcional B3LYP. Al emplear el esquema O-SRSH+PCM se esperaría una mayor diferencia. Esto demuestra la importancia de optimizar las concentraciones a utilizar en las mezclas donador/aceptor. El donador S1 parece inducir mayor hibridación LE-CT₁, sin embargo, hay que recordar que el estado LE_A es el que muy probablemente predomine, por lo que este sistema se debería descartar. Ahora, el sistema que contiene al donador S2 presentó un valor de $k_{CT_1-LE} = 4.98 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ por lo se esperan menos hibridaciones con el estado LE (LE_D en este caso) lo que facilitaría las pérdidas del estado CT₁ o la interacción con el estado LE_A del fullereno.

De manera interesante, el sistema C271-6HPy-EcT analizado con el funcional O-SRSH+PCM mostró separaciones de carga mucho más rápidas que los sistemas de referencia (0.7 ps aproximadamente) y recombinaciones casi nulas. Pero, el estado CT₁ podría regresar mucho más rápidos hacia el estado LE_D (con tiempos de 2.2 ps) que en los sistemas de referencia. Aun así, es posible una separación de la carga. Esto es importante, ya que competiría con el posible mecanismo CT₁-LE_A.

Tabla 3.8 – Constantes de velocidad para las transferencias de cargas que incluyen a los estados CT_n.

Donador/PC ₆₁ BM	Esquema	k_{LE-CT_n} (s ⁻¹)	k_{CT_n-LE} (s ⁻¹)	k_{CT_n-GS} (s ⁻¹)
4-3HT	O-SRSH+PCM	7.59×10^{11}	1.67×10^{10}	3.05×10^7
	B3LYP+PCM	1.18×10^{12}	8.94×10^9	8.82×10^7
	B3LYP	8.87×10^{11}	8.02×10^5	8.61×10^8
o-BDTdFBT	O-SRSH+PCM	9.87×10^{11}	2.82×10^{10}	7.01×10^4
	B3LYP+PCM	8.25×10^{11}	1.09×10^{10}	2.20×10^0
	B3LYP	9.95×10^{11}	1.17×10^8	2.41×10^5
S1	B3LYP	1.40×10^{12}	7.58×10^{11}	1.07×10^5
S1(1:1.3)	B3LYP	9.62×10^{11}	1.69×10^{10}	2.13×10^7
S2(1:1.3)	B3LYP	1.20×10^{12}	3.47×10^3	8.90×10^7
S3(1:1.6)	B3LYP	2.81×10^{12}	5.81×10^7	2.74×10^8
C183	B3LYP	2.98×10^{12}	2.80×10^8	1.67×10^8
C271	B3LYP	3.93×10^{12}	3.14×10^{10}	2.85×10^3
C271-6HPy	B3LYP	2.60×10^{12}	1.14×10^9	6.47×10^5
C271-6HPy-EcT	O-SRSH+PCM	1.58×10^{12}	2.57×10^{12}	1.07×10^{-17}
	B3LYP	2.63×10^{12}	2.95×10^{10}	3.79×10^{-1}

* k_{GS-CT_n} refiere a velocidades de recombinaciones "geminadas" (separación de carga localizada).

Al analizar las constantes cinéticas k_{ij} que pasan por los estados CT_n (mayor acoplamiento con LE) (Tabla 3.8) se pueden predecir menores tiempos para separación de la carga que al usar CT₁. Esto se debe a que las energías E_{CT_n} son más cercanas a las E_{LE} . Las recombinaciones k_{CT_n-LE} son menores que para k_{CT_1-LE} en la mayoría de sistemas. La hibridación debe ser más probable cuando se usa k_{CT_n} , ya que en los sistemas de referen-

cia se encuentran k_{CT_n-LE} con exponentes mayores que $10^9 s^{-1}$ (k_{CT_1-LE}). Es interesante como el sistema C271-6HPy/PC₆₁BM obtuvo mayores recombinaciones en k_{CT_n-LE} comparado con k_{CT_1-LE} . La respuesta a dicha incógnita estaría en mayores dispersiones de los estados CT_n debido a mezclas entre diferentes estados de transferencias de carga. Por último, se observó que el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM y el esquema O-SRSH+PCM presentaron una relación $k_{LE-CT_n} < k_{CT_n-LE}$. No obstante, los tiempos obtenidos son muy cercanos entre sí (0.6 y 0.4 ps, respectivamente). Este es un claro ejemplo de una posible hibridación entre el estado LE_D y CT_n. Lo anterior impedirá que los estados CT decaigan, pero dejará abierta la posibilidad de separación de la carga a través de los estados CT₁.

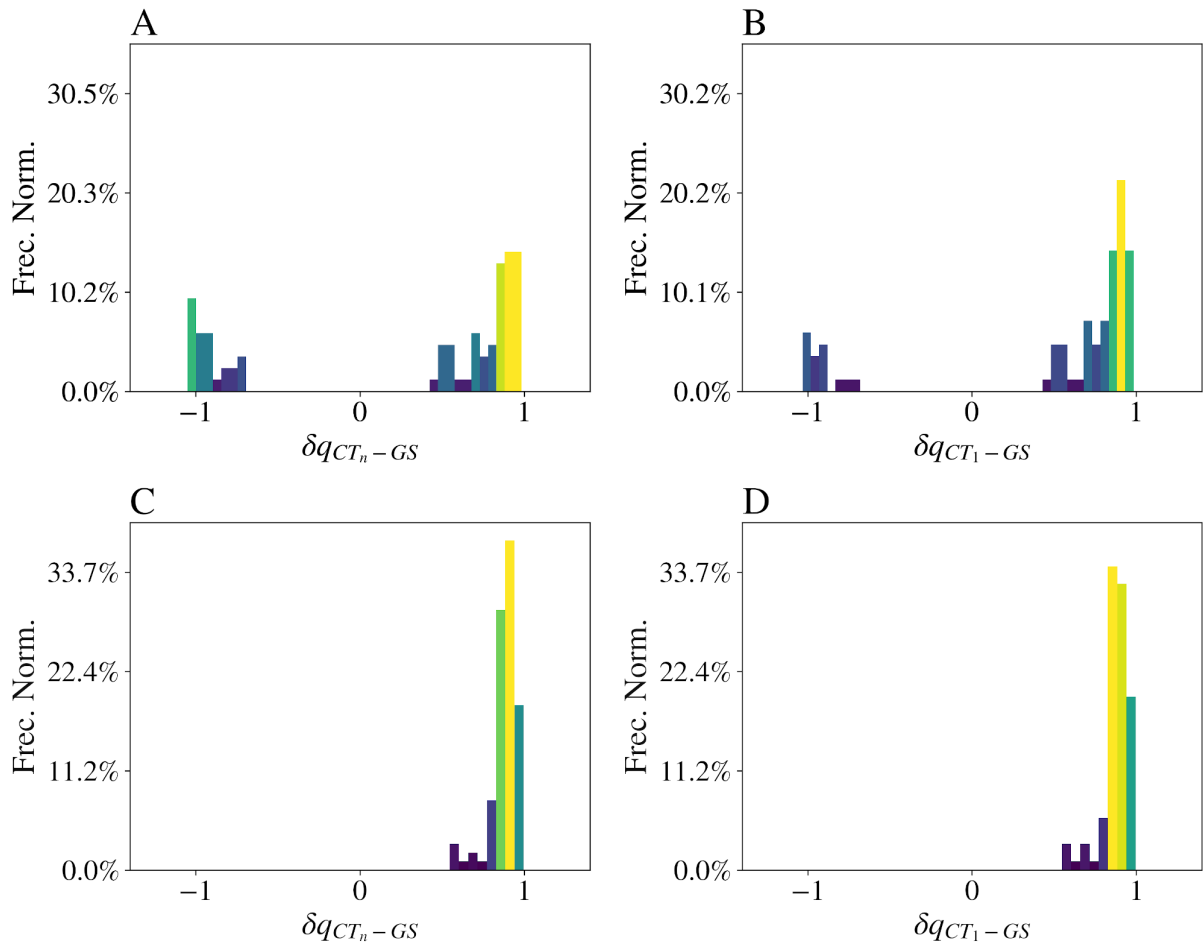


Figura 3.7 – Contribuciones δq_{i-j} al eliminar sus valores absolutos. A y B muestran la suma de las contribuciones $(\Delta Q_{CT_n} + \Delta Q_{GS})/2$ y $(\Delta Q_{CT_1} + \Delta Q_{GS})/2$ para el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM. C y D muestran las mismas contribuciones pero en el sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM.

3.4.5. Sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM

El donador C271-6HPy-EcT derivado de la molécula C271 puede considerarse como la molécula más prometedora de las estudiadas en este trabajo. Sin embargo, al analizar a fondo las cargas de los donadores (Q_{ii}^D) en los estados CT₁ y CT_n se observaron algunas parejas donador-aceptor que manifestaron cargas negativas localizadas en los donadores. Lo que al parecer invierte los roles de los materiales en la mezcla. Cuando se realizó la

selección de los estados LE o CT, se le dio peso a los valores absolutos de $|Q_{ii}^D|$, $|Q_{ii}^D - Q_{GS}^D|$ y $|\delta q_{i-j}|$. Cada k_{ij} significó la rapidez y la probabilidad con la que ocurren los eventos de la separación o recombinación de la carga sin evaluar la localización de los electrones y los huecos.

En la Figura 3.7 se comparan las distribuciones de δq_{CT_n-GS} y δq_{CT_1-GS} obtenidas para los sistemas los sistemas C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM y o-BDTdFBT/PC₆₁BM. Un valor negativo para δq_{i-j} representa una transferencia electrónica hacia el donador, dado que $\Delta Q_{ii} = Q_{ii}^D - Q_{ii}^A$. El sistema o-BDTdFBT/PC₆₁BM no evidenció parejas donador-aceptor en las cuales un donador soporte una carga negativa. Por el contrario, C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM mostró una distribución alrededor de $\delta q_{CT_n-GS} = -1$ indicando que en algunos casos los donadores localizaron a los electrones transferidos. Hay que destacar que las distribuciones cerca de $\delta q_{CT_n-GS} = -1$ fueron menores al analizar los estados CT₁. Entonces, si ocurren interconversiones o pérdidas energéticas, la reacción CT_n → CT₁ dejaría una cantidad mayor de donadores soportando una carga positiva.

Hay que mencionar que ciertos estados CT con donadores soportando cargas positivas fueron excluidos por las restricciones impuestas ($|Q_{ii}^D| > 0.85$) en el cálculo de los acoplamientos electrónicos. Tal como se muestra en la Figura 3.8 una de las parejas donador-aceptor solo obtuvo un estado CT con una $|Q_{ii}^D| > 0.85$ y este fue tomado como el estado CT₁ y CT_n al mismo tiempo. No obstante, dicha pareja tuvo un estado CT de menor energía con una $Q_{ii}^D = 0.75$ que no fue considerado. Esto podría disminuir aún más las poblaciones en $\delta q_{CT_n-GS} = -1$ de los estados CT₁. Estos estados CT ambiguos no debería causar sorpresa dado que se ha podido comprobar que los donadores pueden asistir en el transporte de electrones al crear posiblemente puentes o atajos entre los dominios de aceptores que están separados.[43]

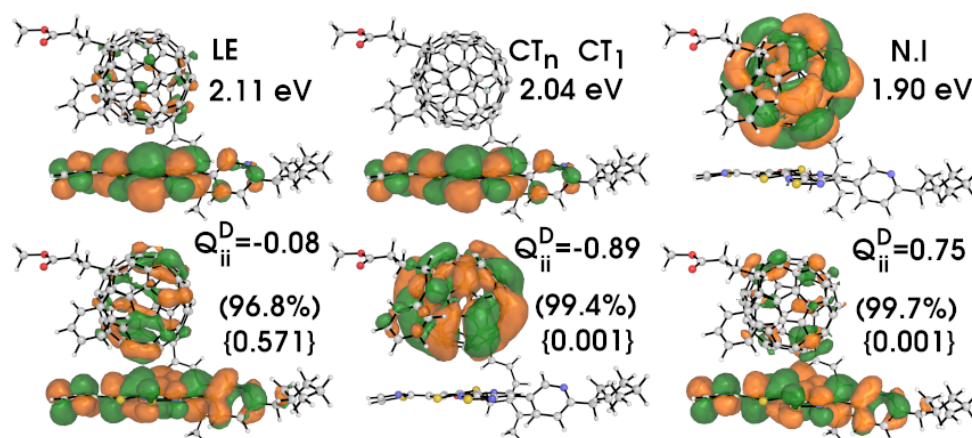


Figura 3.8 – Orbitales naturales de transición y cargas sobre el fragmento donador en una de las parejas C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM analizadas. En la parte superior se muestran a los NTO que presuntamente contienen a los electrones excitados en cada estado. De la misma forma, en la parte inferior se muestran los NTO para localizar a los huecos en cada estado excitado. Los valores en paréntesis refieren al porcentaje de la amplitud recuperada por hacer las transformaciones para el modelo NTO. Valores dentro de las llaves representan las fuerzas de los osciladores.

Dado que los estados LE se localizan preferentemente en el donador, la transferencia de un hueco desde el C271-6HPy-EcT hacia el aceptor PC₆₁BM parece el mecanismo más probable para la generación de un estado CT con cargas negativas en la molécula donadora.

De hecho, en la Figura 3.8 se observa como el aceptor fullerenico aporta a la estabilización del hueco creado en el estado LE del donador C271-6HPy-EcT lo que facilita dicho mecanismo. Esto puede alargar la vida de los estados CT, pero a su vez limitaría la separación de la carga, tal como se menciona en los análisis de los ángulos de interacción donador-aceptor. Para recordar una interacción fullerenico- π_{cara} produce estados CT con energías altas evitando las pérdidas de voltaje pero dejando menores densidades de corriente. Por el contrario, las interacciones fullerenico- $\pi_{lateral}$ generan estados CT con energías más bajas, lo que facilita la generación de cargas, aumento en la densidad de corriente, pero deja pérdidas de voltaje.

Al analizar los estados CT presentes en una de las parejas donador-aceptor con interacciones fullerenico- $\pi_{lateral}$ (Figura 3.9) se comprueban algunos de los enunciados anteriores. Las energías de excitación de los estados LE y CT fueron más bajas en esta conformación. Además, las cargas del fragmento donador Q_{ii}^D estuvieron más cercanas a un valor de 1 que con la conformación fullerenico- π_{cara} . Las causas más probables para este hecho deben estar relacionadas con unas menores deslocalizaciones para los electrones y los huecos en la interacción fullerenico- $\pi_{lateral}$.

Por último, se puede pensar que las energías E_{LE} y E_{CT_1} son muy cercanas entre sí, lo que impedirá una separación correcta de la carga en el sistema C271-6Hpy-EcT/PC₆₁BM. Sin embargo, al suponer $E_{CT_1} = E_{CT_1}^0 + \lambda_{CT_1}$ estos estados tendrán cierta energía potencial residual que podrá ser convertida en energía cinética. Además, al encontrar que los estados CT_n y CT₁ absorben radiación considerable, permitirá que no decaigan tan fácilmente y que no dependan en gran medida de las difusiones de las excitaciones LE que no alcanzan a llegar a la interfase donador-aceptor. Un factor en contra del sistema C271-6Hpy-EcT/PC₆₁BM es la brecha energética de 1.96 eV (capítulo 2), pero esto puede ser compensado igualmente por las absorciones de los estados CT. Se esperaría que el sistema C271-6Hpy-EcT/PC₆₁BM pueda igualar o superar las eficiencias de las mezclas o-BDTdFBT/fullerenico (~8 %).

3.5. Conclusión

Describir las reacciones de separación de la carga en los fotovoltaicos orgánicos suele ser un gran reto debido a que se pueden encontrar procesos ultrarrápidos. Por lo cual, se diseñó una metodología que puede ser útil tanto para el análisis de los sistemas ya fabricados como para encontrar sistemas novedosos.

Los funcionales híbridos de rango separado acoplados con modelos de solvente implícito deberían ser siempre unas de las herramientas para guiar los cálculos TDDFT que se realicen en sistemas fotovoltaicos orgánicos. Estos pueden ayudar en la polarización de la densidad electrónica sin la necesidad de incluir parámetros empíricos. B3LYP puede ser usado como un filtro en la selección de nuevos sistemas, pero antes se deberían crear puntos de referencia con O-SRSH+PCM. Incluir solvatación implícita, los cálculos con B3LYP puede mejorar los valores de las energías de excitación obtenidos por TDDFT, pero se deberá emplear con algunas precauciones.

Es importante poder diferenciar los estados de excitación LE_D y LE_A en estas mezclas donador-fullerenico debido a las posibles hibridaciones LE-CT. Entre más cercanas sean las energías de excitación del donador y el fullerenico más probable es que el donador pueda ocasionar una hibridación LE_D-CT lo que dificultará las recombinaciones de los estados CT

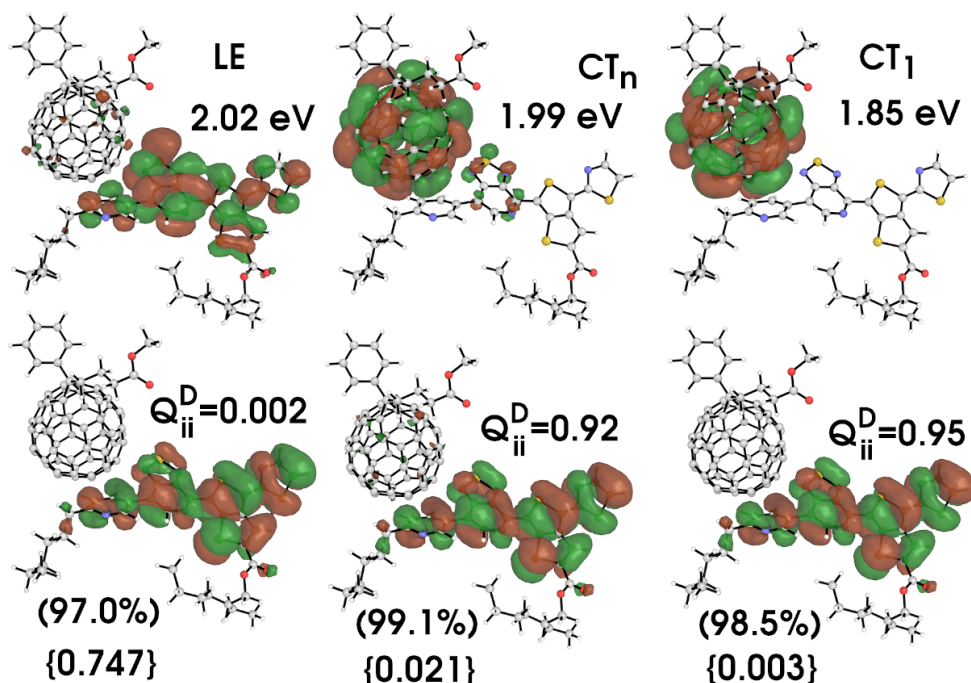


Figura 3.9 – Interacciones fullereno- $\pi_{lateral}$ pueden prevenir cargas negativas sobre el donador. En la parte superior se muestran a los NTO que presuntamente contienen a los electrones excitados en cada estado. De la misma forma, en la parte inferior se muestran los NTO para localizar a los huecos en cada estado excitado. Los valores en paréntesis refieren al porcentaje de la amplitud recuperada por hacer las transformaciones para el modelo NTO. Valores dentro de las llaves representan las fuerzas de los osciladores.

mediante LE_A . Al limitar el número de estados excitados calculados y evaluar las fuerzas de sus osciladores promedio se logró establecer que tipo de estado LE se podía estar obteniendo (LE_D , LE_A o una mezcla LE_D/LE_D). Además, al hacer dichas limitaciones se puede trabajar en regiones energéticas importantes, las cercanas al estado CT_1 . Con estas condiciones también se excluyen de los análisis a los LE_D con grandes brechas energéticas, cambiando la descripción al pasar de modelar transferencias electrónicas (por los LUMO) hacia modelos de transferencias de huecos (entre los HOMO).

Se propuso una descripción simple y rápida para calcular las velocidades de transferencias electrónicas encontradas en los materiales fotovoltaicos orgánicos. Los modelos se resuelven con las ecuaciones 3.31 y 3.33. Estas ecuaciones usan las excitaciones verticales obtenidas por cálculos TDDFT, al contrario de los cálculos que trabajan con los E_{CT}^0 que requieren cálculos muy tardados de optimizaciones restringidas. Además, el modelo sugerido se puede emplear en estas estructuras fuera del equilibrio y con ciertos impedimentos geométricos debido a sus vecindades. Lo más probable es que los mínimos de los estados CT generen cargas inmóviles, dado que dicho estado CT no entregaría la energía cinética suficiente para el movimiento de los portadores de carga. Por el contrario, suponer que $E_{CT} = E_{CT}^0 + \lambda$ deja la posibilidad de la creación de cargas móviles al tener un exceso de energía.

Las diferencias energéticas entre los estados LE-CT y CT-GS ayudo en gran medida a la simplificación de las fórmulas utilizadas. Al suponer impedimentos conformacionales y

velocidades ultrarrápidas fue necesario pesar a las distribuciones ΔE obtenidas frente a sus distribuciones idealizadas en donde las transferencias electrónicas son máximas. Una convolución de ambas distribuciones cumplió con dicho objetivo. El traslape obtenido entre la distribución real e ideal define la porción de las estructuras de la fase construida que puede contribuir con una transferencia electrónica ultrarrápida.

También, al definir la posibilidad de un tunelaje cuántico activado térmicamente (ecuación 3.33) se logró estudiar la posible hibridación LE-CT en los sistemas de interés. De hecho, el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM es el que presenta las mayores posibilidades de crear hibridaciones LE-CT según los valores de k_{LE-CT_n}/k_{CT_n-LE} y k_{LE-CT_1}/k_{CT_1-LE} . Las constantes k_{CT_n-GS} y k_{CT_1-GS} deberán ser solo relacionadas con las recombinaciones geminadas (localizadas) y no significa que los sistemas no generen recombinación no radiativa vía estados CT. Las recombinaciones no geminadas (órdenes mayores a uno) que se da por la acumulación de cargas separadas siempre estará presente.

Se encontraron estados CT en donde la carga negativa se localiza en el aceptor gracias a no limitar las magnitudes de Q_{ii}^D y Q_{ii}^A solamente a valores positivos y negativos, respectivamente. El sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM puede generar este tipo de cargas negativas sobre el donador. Se considera como una posible causa la rapidez con la que pueden transferirse los huecos entre C271-6HPy-EcT y PC₆₁BM dado la cercanía de sus orbitales moleculares altamente ocupados. Los estados CT con cargas negativas en los donadores muy probablemente decaigan hacia estados CT en donde la carga negativa repose en el fullereno y la positiva en el aceptor.

A favor del sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM se encuentran las posibilidades de que los estados CT₁ y CT_n tengan absorciones de luz muy significativas. Esto y el hecho de que las interfases donador-aceptor son las que pueden generar más contactos en estas mezclas puede guiar a buenos resultados en las eficiencias experimentales. Si tuviéramos que elegir a uno de los donadores ya sintetizados para continuar con un proceso de optimización, se debería escoger al donador S3 por sus resultados observados.

Capítulo 4

Conclusiones generales del proyecto

El análisis de la estructura electrónica basado en las excitaciones LE y CT obtenidas de las interacciones donador-aceptor es la metodología más confiable a la hora de diferenciar una molécula donadora sobresaliente. En este caso, las desviaciones de las distribuciones juegan un papel importante.

Los análisis de los niveles de energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) pueden ser rápidos a la hora de distinguir moléculas sobresalientes, sin embargo, omite información relevante que se recupera con el análisis de los estados excitados.

Los análisis del empaquetado molecular de las mezclas donador/aceptor de electrones debe usarse estratégicamente para optimizar la estructura de un donador o acepto de electrones. Esto debido a que cualquier cambio estructural en una molécula puede beneficiar o entorpecer su interacción con su entorno.

A pesar de simular agregados pequeños, se considera que el análisis del empaquetado molecular también puede ayudar a la hora de encontrar la mejor proporción donador/aceptor de electrones cuando se optimiza una de las moléculas.

Las barreras rotacionales altas entre anillos aromáticos de los donadores ayudarían a disminuir las desviaciones energéticas de los orbitales frontera y estados excitados involucrados en los procesos recombinación geminada de la carga. Esto debe disminuir las pérdidas energéticas por recombinación en los sistemas y el aumento de la movilidad de la carga.

Asumir que existe un empaquetado molecular donador-aceptor en donde $E_{LE_D} \rightarrow E_{CT_n}$ (sistemas donador/PC₆₁BM) dejó un modelo simple que encuentra velocidades de primer orden para la transferencia de carga y recombinación de la misma. Además, el modelo da la posibilidad de encontrar sistemas en donde ocurran hibridaciones LE-CT. En dicho, caso el sistema C271-6HPy-EcT/PC₆₁BM es el que tendría hibridaciones LE-CT considerables, y curiosamente el único que presento absorciones relevantes en los estados CT_1 y CT_n .

Bibliografía

- [1] Kenneth Lopata y Niranjana Govind. «Modeling Fast Electron Dynamics with Real-Time Time-Dependent Density Functional Theory: Application to Small Molecules and Chromophores». En: *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), págs. 1344-1355. DOI: 10.1021/ct200137z.
- [2] Miquel Huix-Rotllant y col. «Time-Dependent Density Functional Theory». En: *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States*. John Wiley & Sons, Ltd, 2020. Cap. 2, págs. 13-46. DOI: <https://doi.org/10.1002/9781119417774.ch2>.
- [3] Carsten A. Ullrich y Zeng-hui Yang. «A Brief Compendium of Time-Dependent Density Functional Theory». En: *Braz. J. Phys.* 44 (2014), págs. 154-188. DOI: 10.1007/s13538-013-0141-2.
- [4] P.L. de Boeij. «Solution of the Linear-Response Equations in a Basis Set». En: *Time-Dependent Density Functional Theory*. Ed. por Miguel A.L. Marques. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, págs. 211-215. DOI: 10.1007/3-540-35426-3_13.
- [5] C. A. Ullrich. *Time-Dependent Density Functional Theory: Concepts and Applications*. Oxford University Press: Oxford, U. K., 2013. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199563029.001.0001.
- [6] Robert van Leeuwen. «Mapping from Densities to Potentials in Time-Dependent Density-Functional Theory». En: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), págs. 3863-3866. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3863.
- [7] Mark E. Casida. «Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules». En: *Recent Advances in Density Functional Methods*, págs. 155-192. DOI: 10.1142/9789812830586_0005.
- [8] M.A.L. Marques y E.K.U. Gross. «Time-dependent density functional theory». En: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 55 (2004), págs. 427-455. DOI: 10.1146/annurev.physchem.55.091602.094449.
- [9] Chunping Hu y col. «Performance of Tamm-Dancoff approximation on nonadiabatic couplings by time-dependent density functional theory». En: *J. Chem. Phys.* 140 (2014), pág. 054106. DOI: 10.1063/1.4862904.
- [10] Zilong Zheng y col. «Effect of Solid-State Polarization on Charge-Transfer Excitations and Transport Levels at Organic Interfaces from a Screened Range-Separated Hybrid Functional». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017), págs. 3277-3283. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b01276.
- [11] Yoshihiro Tawada y col. «A long-range-corrected time-dependent density functional theory». En: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), págs. 8425-8433. DOI: 10.1063/1.1688752.
- [12] Ji Luo y col. «Koopmans' Theorem for Large Molecular Systems within Density Functional Theory». En: *J. Phys. Chem. A* 110 (2006), págs. 12005-12009. DOI: 10.1021/jp063669m.
- [13] Srijana Bhandari y Barry D. Dunietz. «Quantitative Accuracy in Calculating Charge Transfer State Energies in Solvated Molecular Complexes Using a Screened Range Separated Hybrid Functional within a Polarized Continuum Model». En: *J. Chem. Theory Comput.* 15 (2019), págs. 4305-4311. DOI: 10.1021/acs.jctc.9b00480.
- [14] Veaceslav Coropceanu y col. «Charge-transfer electronic states in organic solar cells». En: *Nat. Rev. Mater.* 4 (2019), págs. 689-707. DOI: 10.1038/s41578-019-0137-9.

- [15] Sivan Refaely-Abramson y col. «Gap renormalization of molecular crystals from density-functional theory». En: *Phys. Rev. B* 88 (2013), pág. 081204. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.081204.
- [16] Takeshi Yanai y col. «A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)». En: *Chem. Phys. Lett.* 393 (2004), págs. 51-57. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>.
- [17] Iffat H. Nayyar y col. «Comparison of TD-DFT Methods for the Calculation of Two-Photon Absorption Spectra of Oligophenylvinylenes». En: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), págs. 18170-18189. DOI: 10.1021/jp403981d.
- [18] Michael P. Hughes y col. «Determining the Dielectric Constants of Organic Photovoltaic Materials Using Impedance Spectroscopy». En: *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018), pág. 1801542. DOI: 10.1002/adfm.201801542.
- [19] Yihan Shao y col. «Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package». En: *Mol. Phys.* 113 (2015), págs. 184-215. DOI: 10.1080/00268976.2014.952696.
- [20] Alexander A. Voityuk y Notker Rösch. «Fragment charge difference method for estimating donor–acceptor electronic coupling: Application to DNA π -stacks». En: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), págs. 5607-5616. DOI: 10.1063/1.1502255.
- [21] Alexander A. Voityuk. «Estimation of Electronic Coupling for Photoinduced Charge Separation and Charge Recombination Using the Fragment Charge Difference Method». En: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), págs. 2670-2675. DOI: 10.1021/jp311891h.
- [22] Christian Müller. «On the Glass Transition of Polymer Semiconductors and Its Impact on Polymer Solar Cell Stability». En: *Chem. Mater.* 27 (2015), págs. 2740-2754. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b00024.
- [23] Dominikus Brian y Xiang Sun. «Linear-Response and Nonlinear-Response Formulations of the Instantaneous Marcus Theory for Nonequilibrium Photoinduced Charge Transfer». En: *J. Chem. Theory Comput.* 17 (2021), págs. 2065-2079. DOI: 10.1021/acs.jctc.0c01250.
- [24] Aurélien de la Lande y col. «Chapter 4 Electron Transfer Reactions in Enzymes: Seven Things that Might Break Down in Vanilla Marcus Theory and How to Fix Them if They Do». En: *Simulating Enzyme Reactivity: Computational Methods in Enzyme Catalysis*. The Royal Society of Chemistry, 2017, págs. 89-149. ISBN: 978-1-78262-429-5. DOI: 10.1039/9781782626831-00089.
- [25] Aurélien de la Lande y col. «Chapter 4 Electron Transfer Reactions in Enzymes: Seven Things that Might Break Down in Vanilla Marcus Theory and How to Fix Them if They Do». En: *Simulating Enzyme Reactivity: Computational Methods in Enzyme Catalysis*. The Royal Society of Chemistry, 2017, págs. 89-149. DOI: 10.1039/9781782626831-00089.
- [26] Jochen Blumberger. «Recent Advances in the Theory and Molecular Simulation of Biological Electron Transfer Reactions». En: *Chem. Rev.* 115 (2015), págs. 11191-11238. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00298.
- [27] Ajay Ram Srimath Kandada y col. «Ultrafast Energy Transfer in Ultrathin Organic Donor/Acceptor Blend». En: *Sci. Rep.* 3 (2013), pág. 2073. DOI: 10.1038/srep02073.
- [28] Dmitry V. Matyushov. «Protein electron transfer: Dynamics and statistics». En: *J. Chem. Phys.* 139 (2013), pág. 025102. DOI: 10.1063/1.4812788.

- [29] Dmitry V Matyushov. «Protein electron transfer: is biology (thermo)dynamic?» En: *J. Phys. Condens. Matter* 27 (2015), pág. 473001. DOI: 10.1088/0953-8984/27/47/473001.
- [30] R. A. Marcus. «Electron Transfer Past and Future». En: *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007. Cap. 1, págs. 1-6. DOI: 10.1002/9780470141656.ch1.
- [31] J. J. Hopfield. «Electron Transfer Between Biological Molecules by Thermally Activated Tunneling». En: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 71 (1974), págs. 3640-3644. DOI: 10.1073/pnas.71.9.3640.
- [32] Andrés F. Marmolejo-Valencia y col. «Atomistic simulations of bulk heterojunctions to evaluate the structural and packing properties of new predicted donors in OPVs». En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019), págs. 20315-20326. DOI: 10.1039/C9CP04041B.
- [33] Daniele Fazzi y col. «Hot and Cold Charge-Transfer Mechanisms in Organic Photovoltaics: Insights into the Excited States of Donor/Acceptor Interfaces». En: *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017), págs. 4727-4734. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02144.
- [34] Richard L. Martin. «Natural transition orbitals». En: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), págs. 4775-4777. DOI: 10.1063/1.1558471.
- [35] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganäs y Jean V. Manca. «Relating the open-circuit voltage to interface molecular properties of donor:acceptor bulk heterojunction solar cells». En: *Phys. Rev. B* 81 (2010), pág. 125204. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.125204. URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.125204>.
- [36] Frank E. Osterloh, Michael A. Holmes, Jing Zhao, Lilian Chang, Steven Kawula, John D. Roehling y Adam J. Moulé. «P3HT:PCBM Bulk-Heterojunctions: Observing Interfacial and Charge Transfer States with Surface Photovoltage Spectroscopy». En: *J. Phys. Chem. C* 118 (2014), págs. 14723-14731. DOI: 10.1021/jp500226u.
- [37] Liu Yuan y col. «Oligomeric Donor Material for High-Efficiency Organic Solar Cells: Breaking Down a Polymer». En: *Adv. Mater.* 27 (2015), págs. 4229-4233. DOI: 10.1002/adma.201501491.
- [38] Mark E. Ziffer y col. «Tuning H- and J-Aggregate Behavior in π -Conjugated Polymers via Noncovalent Interactions». En: *J. Phys. Chem. C* 122 (2018), págs. 18860-18869. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b05505.
- [39] Qiaoqiao Zhao y col. «H- and J-aggregation inspiring efficient solar conversion». En: *J. Mater. Chem. A* 9 (2021), págs. 1119-1126. DOI: 10.1039/D0TA11146E.
- [40] Alexander A. Voityuk. «Electronic Couplings for Photoinduced Electron Transfer and Excitation Energy Transfer Computed Using Excited States of Noninteracting Molecules». En: *J. Phys. Chem. A* 121 (2017), págs. 5414-5419. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b03924.
- [41] Alexander A. Voityuk. «Estimation of Electronic Coupling for Photoinduced Charge Separation and Charge Recombination Using the Fragment Charge Difference Method». En: *J. Phys. Chem. C* 117 (2013), págs. 2670-2675. DOI: 10.1021/jp311891h.
- [42] Tao Liu y Alessandro Troisi. «Absolute Rate of Charge Separation and Recombination in a Molecular Model of the P3HT/PCBM Interface». En: *J. Phys. Chem. C* 115 (2011), págs. 2406-2415. DOI: 10.1021/jp109130y.

- [43] Hang Yin y col. «Donor Polymer Can Assist Electron Transport in Bulk Heterojunction Blends with Small Energetic Offsets». En: *Adv. Mater.* 31 (2019), pág. 1903998. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201903998>.

Apéndice A

Empaquetado molecular

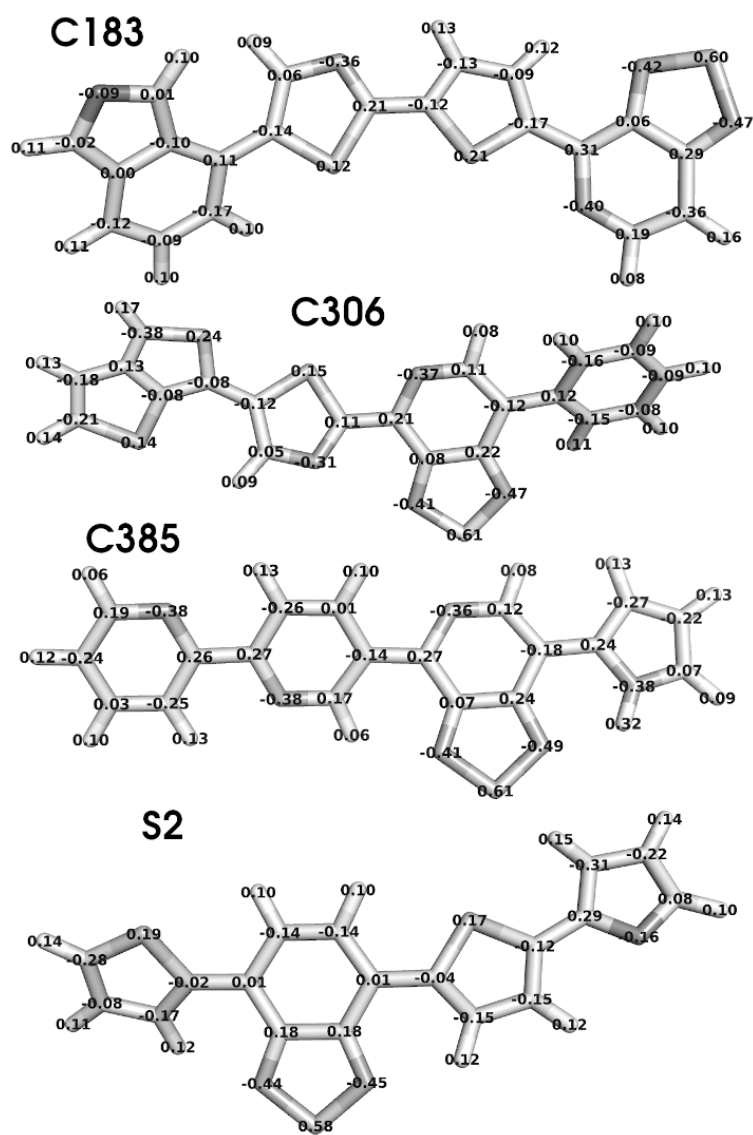


Figura A.1 – Cargas atómicas obtenidas por el esquema de Hirshfeld iterativo para los nuevos donadores evaluados (Sec. 2.4.1).

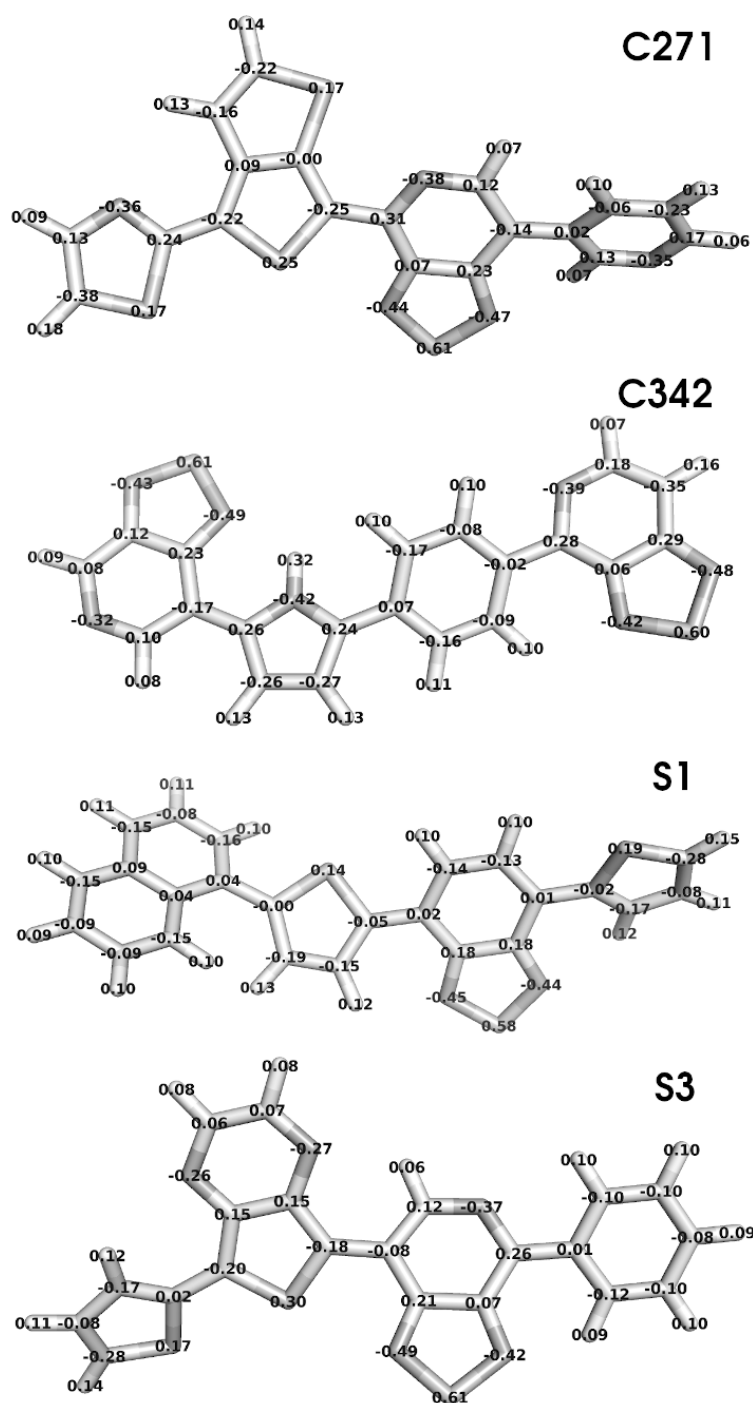


Figura A.1 – (Continuación) Cargas atómicas obtenidas por el esquema de Hirshfeld iterativo para los nuevos donadores evaluados (Sec. 2.4.1).

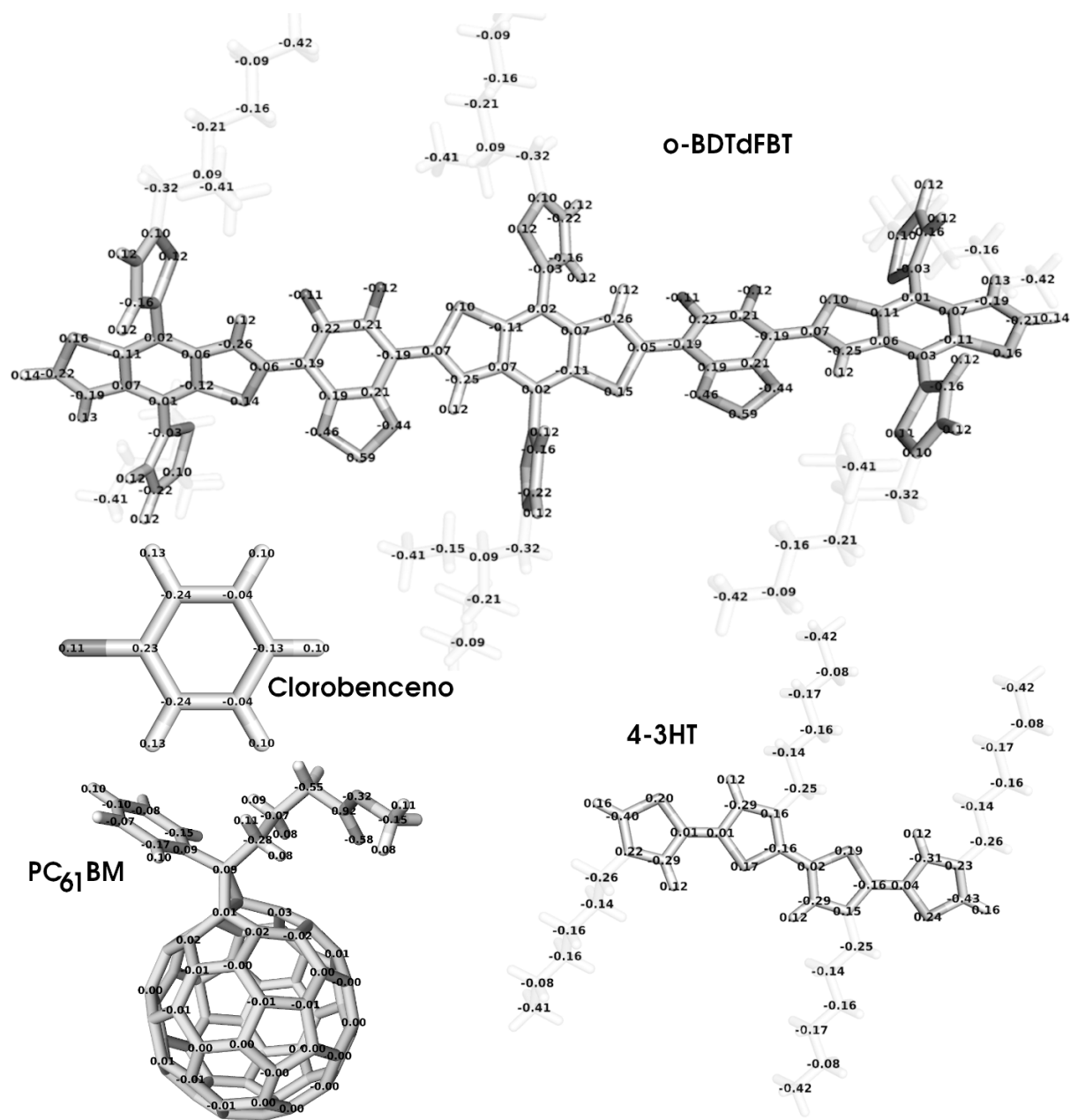


Figura A.2 – Cargas de Hirshfeld iterativo para los donadores de referencia, aceptor PC₆₁BM y solvente clorobenceno (Sec. 2.4.1).

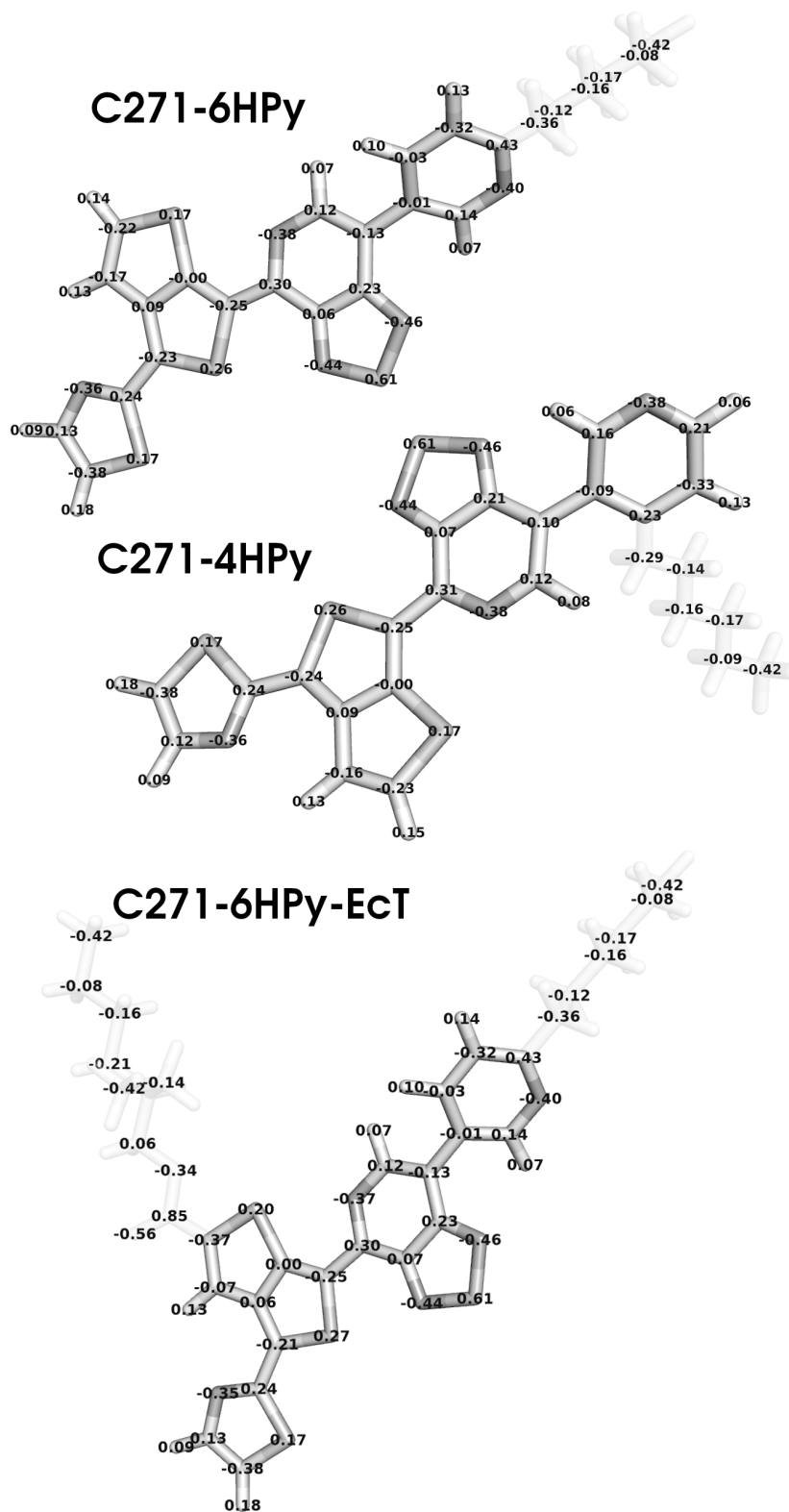


Figura A.3 – Cargas atómicas obtenidas por el esquema de Hirshfeld iterativo en los donadores funcionalizados (Sec. 2.4.1).

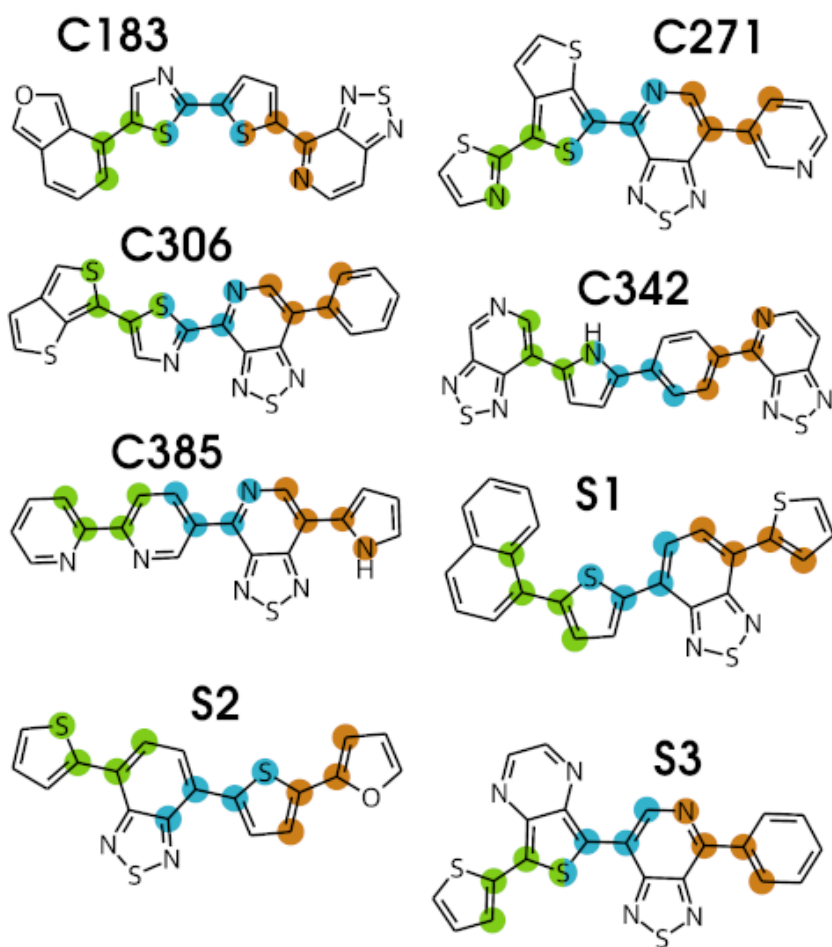


Figura A.4 – Diedros de referencia usados en la corrección de las funciones periódicas que describen las barreras rotacionales presentes. En orden se muestran el primer (verde), segundo (azul) y tercer (marrón) ángulo diedro de referencia que representan las barreras rotacionales de cada molécula (Sec. 2.4.1, sec. 2.7.3).

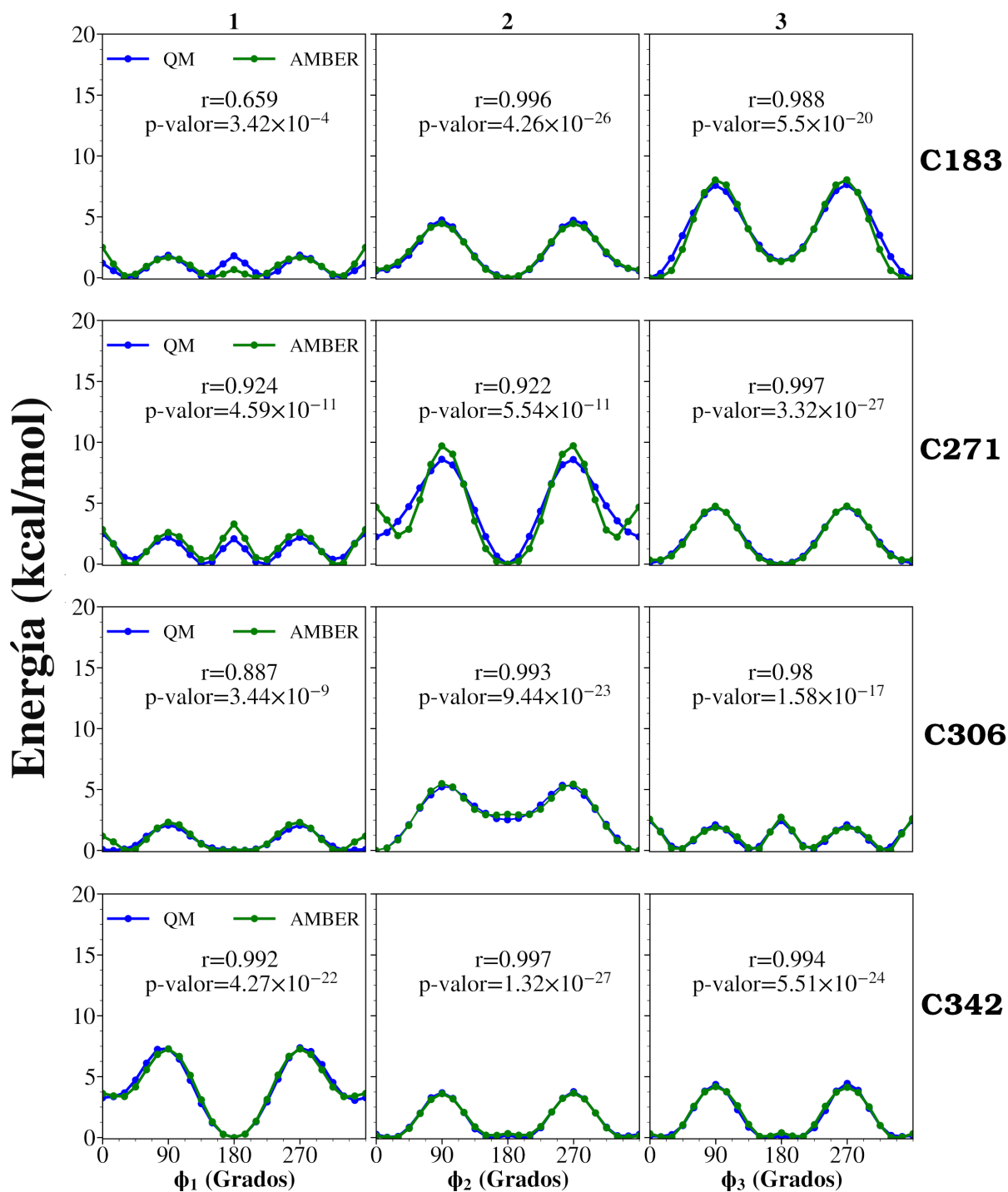


Figura A.5 – Perfil energético y ajuste final para el primer (ϕ_1), segundo (ϕ_2) y tercer (ϕ_3) ángulo diedro para los nuevos donadores evaluados (Sec. 2.4.1, sec. 2.7.3). Los parámetros r y p -valor hacen referencia al análisis estadístico de los coeficientes de correlación de Pearson.

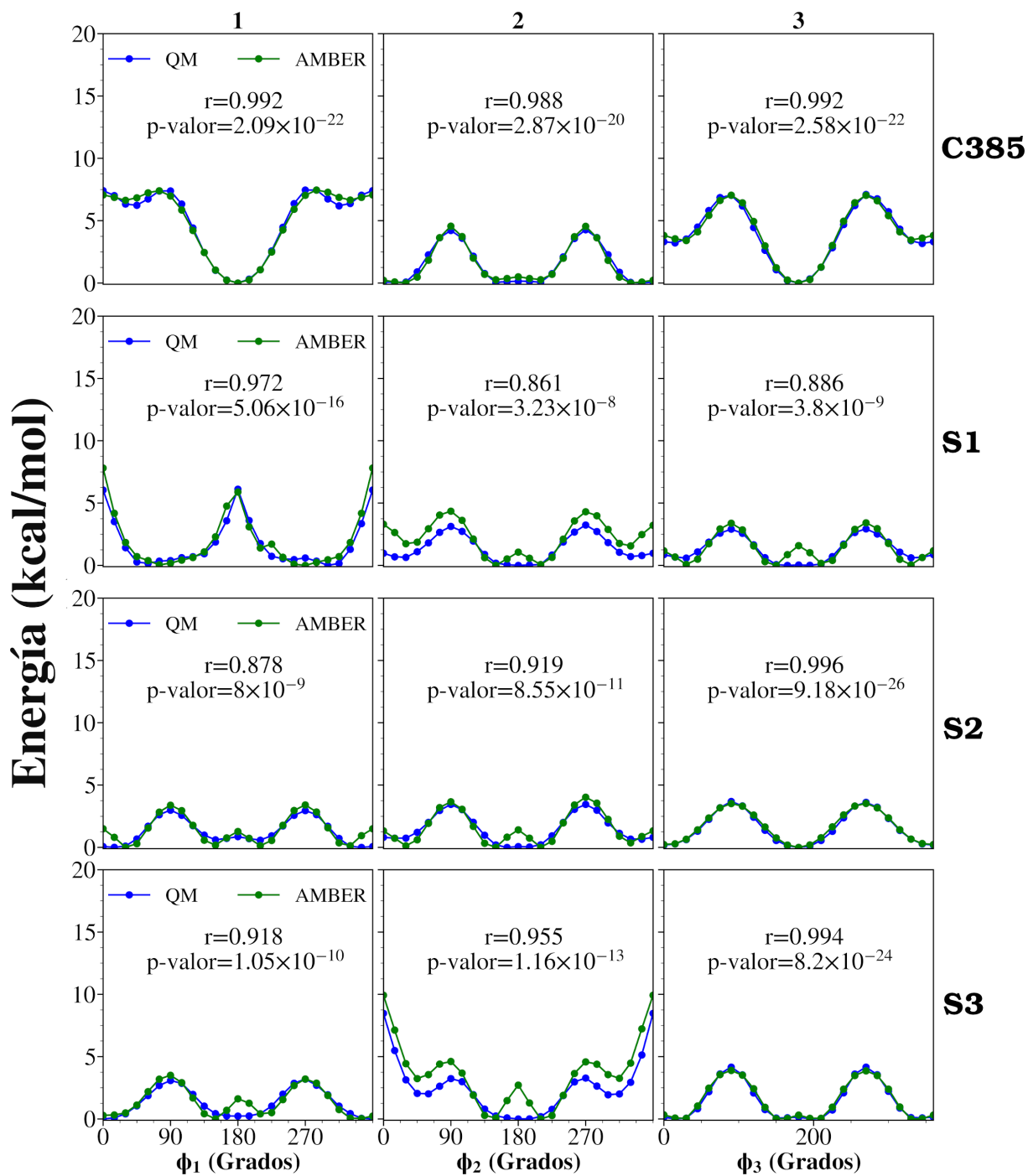


Figura A.5 – (Continuación) Perfil energético y ajuste final para el primer (ϕ_1), segundo (ϕ_2) y tercer (ϕ_3) ángulo diedro para los nuevos donadores evaluados (Sec. 2.4.1, sec. 2.7.3). Los parámetros r y p -valor hacen referencia al análisis estadístico de los coeficientes de correlación de Pearson.

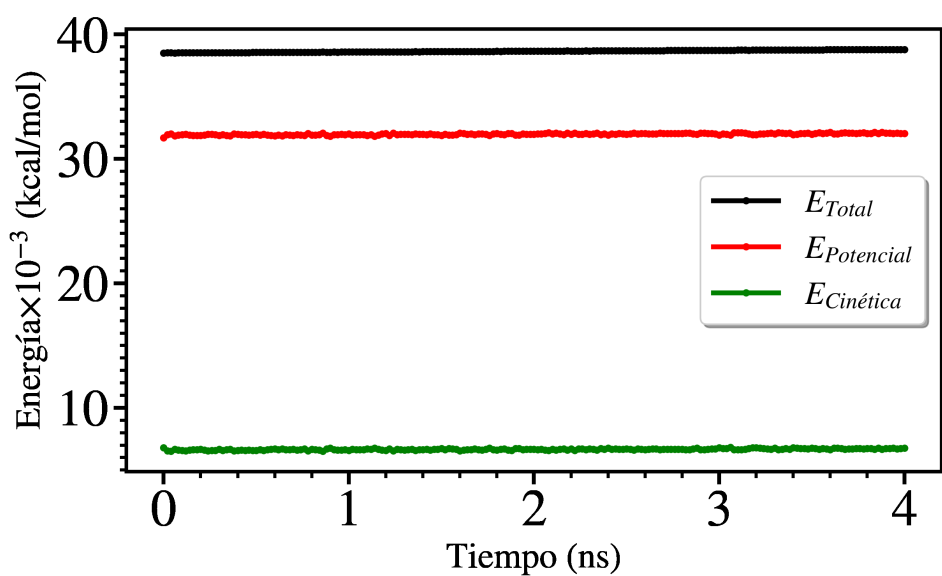


Figura A.6 – Estabilidad del algoritmo SHAKE evaluada a través de las energías total, potencial y cinética; obtenidas mediante un ensamble NVE de la fase evaporada C271-6HPy-EcT. La simulación fue integrada con el algoritmo del salto de rana, *leap-frog*, usando pasos de $\Delta t_e = 2$ fs y volumen constante. El tiempo total fue de 4 ns. Las coordenadas y velocidades iniciales de cada átomo se tomaron del punto final de la simulación que estabiliza la fase evaporada (sección 2.5.1).

Apéndice B

Análisis de la separación y transferencia de carga

Tabla B.1 – Promedio de las contribuciones ΔQ de los estados diabáticos involucrados en las transferencias electrónicas evaluadas (Capítulo 3).

Esquema	$\delta q_{i-j} = \frac{ \Delta Q_{ii} + \Delta Q_{jj} }{2}$			
	δq_{LE-CT_1}	δq_{CT_1-GS}	δq_{LE-CT_n}	δq_{CT_n-GS}
4-3HT/PC ₆₁ BM				
O-SRSH+PCM	0.90 ± 0.09	0.85 ± 0.10	0.90 ± 0.09	0.85 ± 0.10
B3LYP+PCM	0.90 ± 0.10	0.85 ± 0.10	0.89 ± 0.10	0.84 ± 0.10
B3LYP	0.92 ± 0.12	0.88 ± 0.10	0.92 ± 0.12	0.87 ± 0.10
o-BDTdFBT/PC ₆₁ BM				
O-SRSH+PCM	0.92 ± 0.11	0.87 ± 0.10	0.92 ± 0.12	0.87 ± 0.10
B3LYP+PCM	0.90 ± 0.11	0.87 ± 0.09	0.90 ± 0.11	0.87 ± 0.09
B3LYP	0.95 ± 0.09	0.90 ± 0.05	0.94 ± 0.09	0.90 ± 0.05
S1/PC ₆₁ BM				
B3LYP	0.93 ± 0.12	0.88 ± 0.11	0.93 ± 0.12	0.87 ± 0.11
S1/PC ₆₁ BM(1:3)				
B3LYP	0.95 ± 0.12	0.90 ± 0.10	0.94 ± 0.12	0.89 ± 0.10
S2/PC ₆₁ BM(1:3)				
B3LYP	0.94 ± 0.11	0.91 ± 0.09	0.93 ± 0.12	0.91 ± 0.10
S3/PC ₆₁ BM(1:6)				
B3LYP	0.93 ± 0.13	0.91 ± 0.10	0.93 ± 0.11	0.91 ± 0.09
C183/PC ₆₁ BM				
B3LYP	0.96 ± 0.13	0.92 ± 0.08	0.96 ± 0.12	0.92 ± 0.09

C271/PC ₆₁ BM				
B3LYP	0.88 ± 0.16	0.86 ± 0.12	0.90 ± 0.15	0.86 ± 0.14
C271-6HPy/PC ₆₁ BM				
B3LYP	0.89 ± 0.16	0.88 ± 0.10	0.92 ± 0.13	0.88 ± 0.11
C271-6HPy-EcT/PC ₆₁ BM				
O-SRSH+PCM	0.84 ± 0.15	0.83 ± 0.14	0.85 ± 0.16	0.84 ± 0.15
B3LYP	0.89 ± 0.17	0.88 ± 0.12	0.92 ± 0.15	0.87 ± 0.12

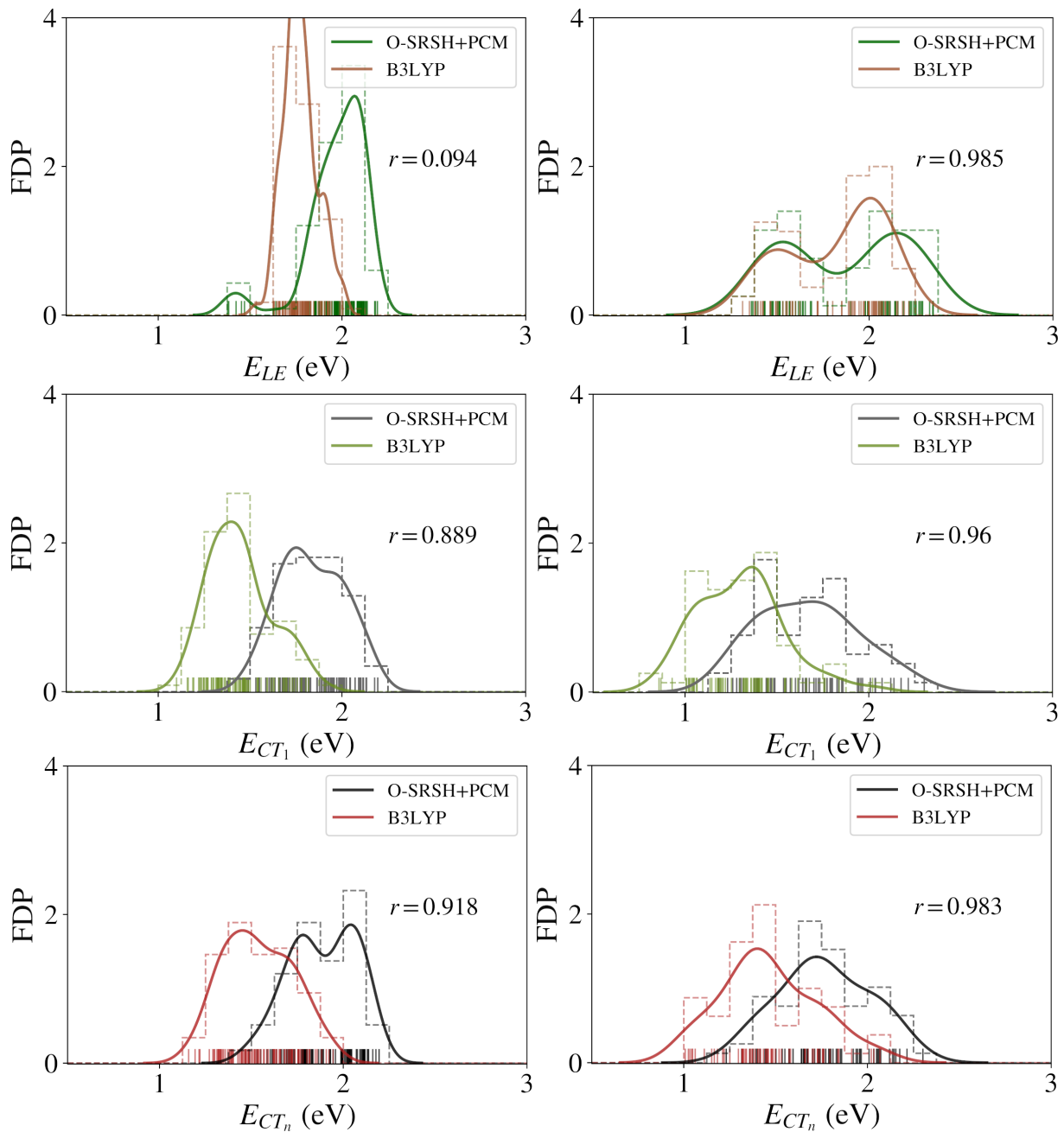


Figura B.1 – Comparación entre los esquemas O-SRSH+PCM y B3LYP a través de la función de distribución de probabilidad (FDP) de los estados excitados de interés. Las figuras del lado derecho son las FDP para los estados E_{LE} , E_{CT_1} y E_n del sistema o-BDTdFBT/PC61BM. Del lado izquierdo son las FDP para E_{LE} , E_{CT_1} y E_n del sistema 4-3HT/PC61BM (Sec. 3.4.2).

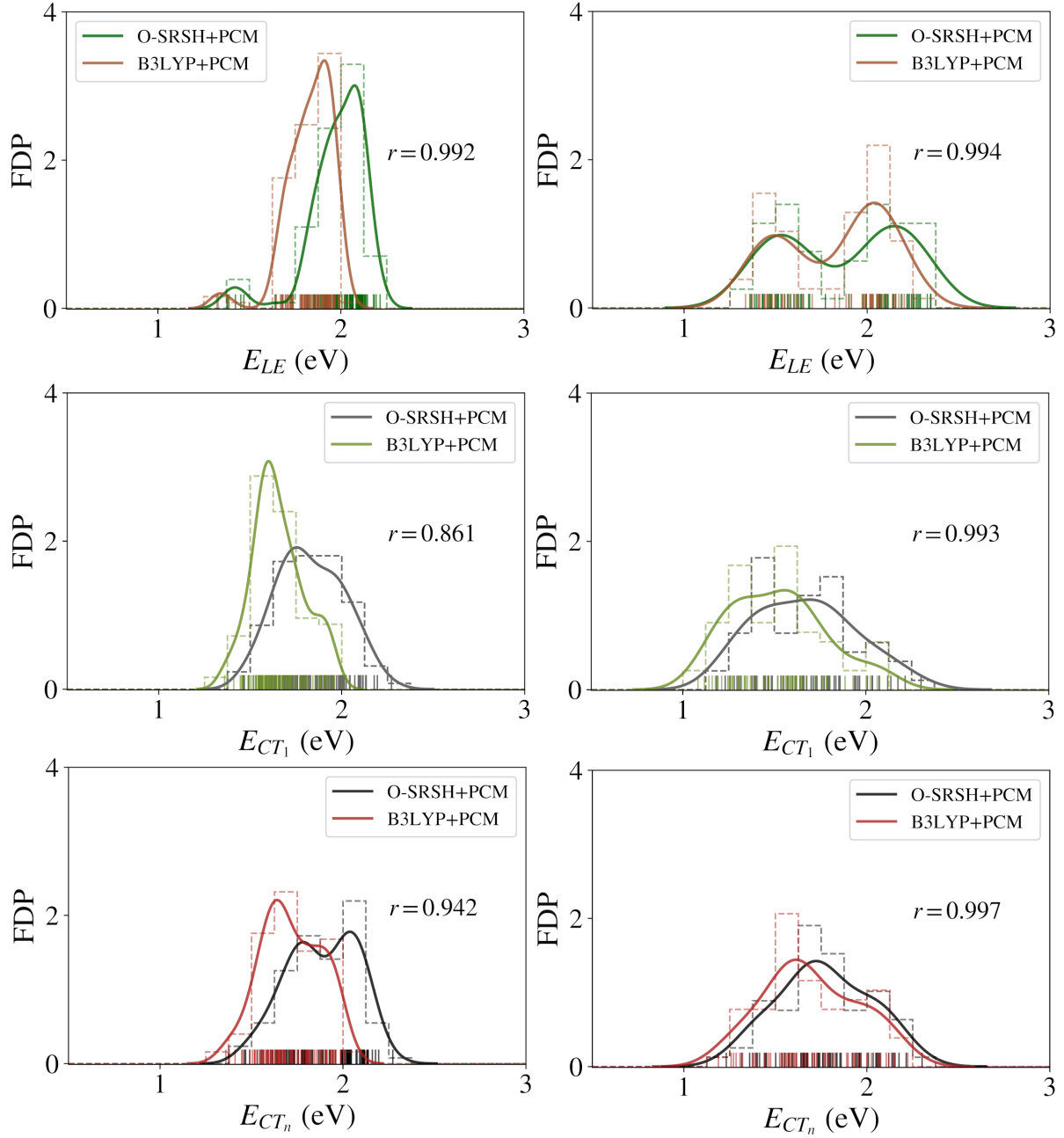


Figura B.2 – Comparaciones entre las funciones de distribución de probabilidad (FDP) de los esquemas O-SRSH+PCM y B3LYP+PCM. Del lado derecho se encuentran las FDP de los estados E_{LE} , E_{CT_1} y E_n pertenecientes al sistema o-BDTdFBT/PC61BM. Del lado izquierdo son las FDP para E_{LE} , E_{CT_1} y E_n del sistema 4-3HT/PC61BM (Sec. 3.4.2).




Apéndice C

Artículos científicos



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 20315

Atomistic simulations of bulk heterojunctions to evaluate the structural and packing properties of new predicted donors in OPVs†

Andrés F. Marmolejo-Valencia,  Zaahel Mata-Pinzón,  Laura Dominguez 
and Carlos Amador-Bedolla *

Organic photovoltaic materials (OPVs), with low cost and structure flexibility, are of great interest and importance for their application in solar cell device development. However, the optimization of new OPV structures and the study of the structure arrangements and packing morphologies when materials are blended takes time and consumes raw materials, thus theoretical models could be of considerable value. In this work, we performed molecular dynamics simulations of present OPVs to understand the morphological packing of the donor–acceptor (DA) phases and DA heterojunction during evaporation and annealing processes, following inter and intramolecular properties like frontier orbitals, π – π stacking, coordination, distances, angles, and aggregation. Our considered donor molecules were selected from already proved experimental studies and also from predicted optimal compounds, designed through high throughput studies. The acceptor molecule employed in all our studied systems was PCBM ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester). Furthermore, we also analyze the influence of including different lateral aliphatic chains on the structural properties of the resulting DA packing morphologies. Our results can guide the design of new OPVs and subsequent studies applying charge transport and charge separation models.

Received 19th July 2019,
Accepted 23rd August 2019

DOI: 10.1039/c9cp04041b

rsc.li/pccp

1 Introduction

Recently, the use of organic materials in electronic applications has experienced a significant increase, especially for alternative, clean energy production such as organic photovoltaic cells (OPVs). Despite their initial relatively low efficiency, as compared with traditional silicon solar cells, their use has increased in a relatively short time, highlighting their advantages such as low-cost fabrication and environmental friendliness. These characteristics feature them as one of the most promising renewables for the near future. Novel materials for OPV layers have been developed to improve the power conversion efficiency (PCE), pushing its record for single-junction OPVs towards 13%¹ and 17% for tandem devices,² the latter being close to allowing them to compete with commercial solar cells.

The best performance for an OPV active layer has been associated with a bulk heterojunction (BHJ) architecture which assembles two blended organic components with irregular order and a certain degree of phase separation.^{3,4} In this arrangement, its components are generally an electron donor molecule and an

electron acceptor molecule, where structures such as polymers and fullerene derivatives are widely used.

Advances in donor materials for OPVs have shown the strong influence over the PCE of structural backbones, substituents, lateral chains, solvents, polymerization degree, thermal treatments, domain size, *etc.*⁵ For instance, extensive domains imply larger lengths, which affect negatively the short circuit current density (J_{sc}), which is dependent on the carrier diffusion length and carrier lifetime.⁶ However, the open-circuit voltage (V_{oc}) variation with respect to domain size is less important.^{7,8} For this reason, oligomers, with shorter domain size, have become as efficient as polymers.

On the other hand, large or branched side chains in donors can affect molecular distances and π – π stacking; frequently these modifications are preferred over those caused by shorter and linear side chains when looking for higher values of V_{oc} . Anyhow, if V_{oc} is improved by the best combination of side chains, J_{sc} is usually diminished. Thus, a balance between V_{oc} and J_{sc} values must be achieved by different side-chain optimizations.^{5,9}

Also, fluoridation in distinctive polymer motifs can shift the LUMO and HOMO orbital levels, influencing intra and inter-molecular dipoles, which affect charge separation or improve the polymer domain purity. Similarly, polymers with conjugated donor–acceptor aromatic rings (D_{Ar} – A_{Ar}) have shown a longer

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, CDMX 04510, Mexico. E-mail: carlos.amador@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cp04041b

lifetime of intramolecular charge polarization, supporting the idea that heteropolymers promote charge separation. Moreover, slow recombination is favored if structural spacer rings (π) are present between donor–acceptor polymer patterns.^{10,11} This asymmetric characteristic has been used on polymers or oligomers (small molecules) with structural motifs such as $[D_{Ar}-A_{Ar}-D_{Ar}]$, $[A_{Ar}-D_{Ar}-D_{Ar}-D_{Ar}-A_{Ar}]$, $[D_{Ar}-A_{Ar}-D_{Ar}-A_{Ar}-D_{Ar}]$ or $[A_{Ar}-\pi-D_{Ar}-\pi-A_{Ar}]$. Single BHJ layers containing these donor materials have achieved an efficiency of around 9–10%, which make them more successful than poly(3-hexylthiophene) (P3HT) with single monomer repetition. Moreover, fundamental band gaps and hole transfer nonadiabatic couplings are highly correlated with backbone dihedrals, since planar configurations exhibit superior hole transport rates and alter the HOMO–LUMO gap, minimizing voltage and current losses.^{12–14}

Empirical models of several BHJs have shown a correlation between the HOMO and LUMO orbitals of blended structures (HOMO located on the donor and LUMO on the acceptor) and the PCE or other specific properties such as V_{OC} (which is related to the ease of charge separation). These models have idealized effective orbital energy differences for improving the current density and charge separation.^{15,16}

Even though the effort to produce a massive number of new donor polymers has been accomplished in the last decade by the low-band-gap guidance, recent studies have revealed a strong correlation between PCE and morphology-dependent properties (J_{SC} and Fill Factor, FF). The energy levels should provide the theoretical maximum of efficiency, but the real challenge is to find suitable morphology/microstructural arrangements that promote this event.¹⁷ Neglecting the optimization of the morphological landscape can result in a high V_{OC} and a poor PCE.

To propose novel structures for donor molecules, theoretical models have been extensively used to calculate orbital differences, screening millions of molecules. The Harvard clean energy database (H-CEPDB)^{18–20} proposed new donor molecules based on the Scharber approximation,²¹ by calculating the PCE under the assumption of a quantum efficiency and FF of 0.65. Although some experimental aspects are not considered (its properties correspond to isolated molecules or shorter polymers, while side chains and the presence of the acceptor material are omitted), results for electronic levels correlate adequately with experimental facts.^{18–20,22,23} However, the variation of rotatable angles between conjugated rings present in donor molecules, not included in the models mentioned above, may have a significant effect on electronic parameters and microstructure arrangements. Additionally, to improve on the modeling of charge transfer processes, a correct description of the geometrical arrangement and molecular orientation is necessary.

Numerous studies have indicated the possibility of constructing artificial organic donor–acceptor blends representing planar or BHJ architectures. These can be represented by lattice models^{24,25} that deal with the electronic dynamic of excitons and free charges by rigorous theory, in fact, it has been proved how the interphase disorder mediates the free-carrier transport. Also, different donor–acceptor models can be constructed from multiple steps of Molecular Dynamics (MD) simulations, allowing

the study of larger systems.²⁶ Atoms in this approach are generally treated in atomistic (all-atom)^{27,28} or coarse-grain representations.²⁹ MD simulations allow quantifying micro or macrostructural/morphological changes of the interfacial area, pair atom distribution functions, phase segregation, density profiles, etc.^{29–31} Furthermore, the electronic dynamics of excitons and free charges can be determined at an atomistic-morphology resolution by Kinetic Monte Carlo (KMC) simulations, which can elucidate the molecular mechanisms responsible for the separation of the charge-transfer state,³² electron hopping³³ or electron–hole mobilities.²⁷ These approaches are relevant to the understanding and improvement of J_{SC} , waiting for better PCE.^{34–37}

Synthesis, characterization, and optimization of ideal BHJ interphases are time-consuming. To optimize selected new donors, it is possible to use guidance from other theoretical approximations that incorporate degrees of freedom over molecular orientations, such as MD models. Therefore, we focus our work on atomistic MD simulations to improve the analysis of heterojunction blends, by exploring the BHJ packing properties of new predicted donors with similar PCE values, and create selection filters of these lead molecules.

In the present work, atomistic MD simulations have been conducted to emulate solvent evaporation for building prototype BHJ blends using new electron donors proposed theoretically.^{18–20} Morphological packing analyses were performed, evaluating contacts and orientations of donor and acceptor molecules. These are studied by observing the degree of interconnection within a homogenous phase (*i.e.* donor–donor or acceptor–acceptor), measuring an aggregation index, and the interconnection at the interphase of a single material. Also, the statistical description of the structure intermolecular arrangement effect on the frontier orbitals is reported. And finally, thermal treatment and the side-chain influence on the BHJ packing was studied to guide BHJ optimization based on lead molecules.

2 Computational details

2.1 Molecules

To construct the donor–acceptor systems, we select the PCBM molecule ([6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester, Fig. S1, ESI†) as the reference acceptor. The donors studied in this work include the renowned P3HT (poly(3-hexylthiophene)) polymer modeled as a four-monomer oligomer, with and without side chains, labeled 4-T (Fig. 1(a)) and 4-3HT, respectively. For the latter, hexyl groups were connected to each monomer with 75% regioregularity (Fig. 1(b)). To analyse and compare new donors, we selected three molecules predicted by H-CEPDB^{18–20} with a theoretical PCE of $\sim 11\%$ (Fig. 1(d–f)); these molecules contain four monomers and three rotatable bonds, as in the case of the thiophene oligomer, but do not include side chains. Additionally, for the C271 system side chains were added to study their effect (Fig. 1(g–i)). Finally, the previously experimentally studied⁸ o-BDTdFBT (benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-5,6-difluorobenzo[*c*]-[1,2,5]thiadiazole) oligomer was included as another donor reference without omission of the oligomer length nor the presence of side chains (Fig. 1(c)).

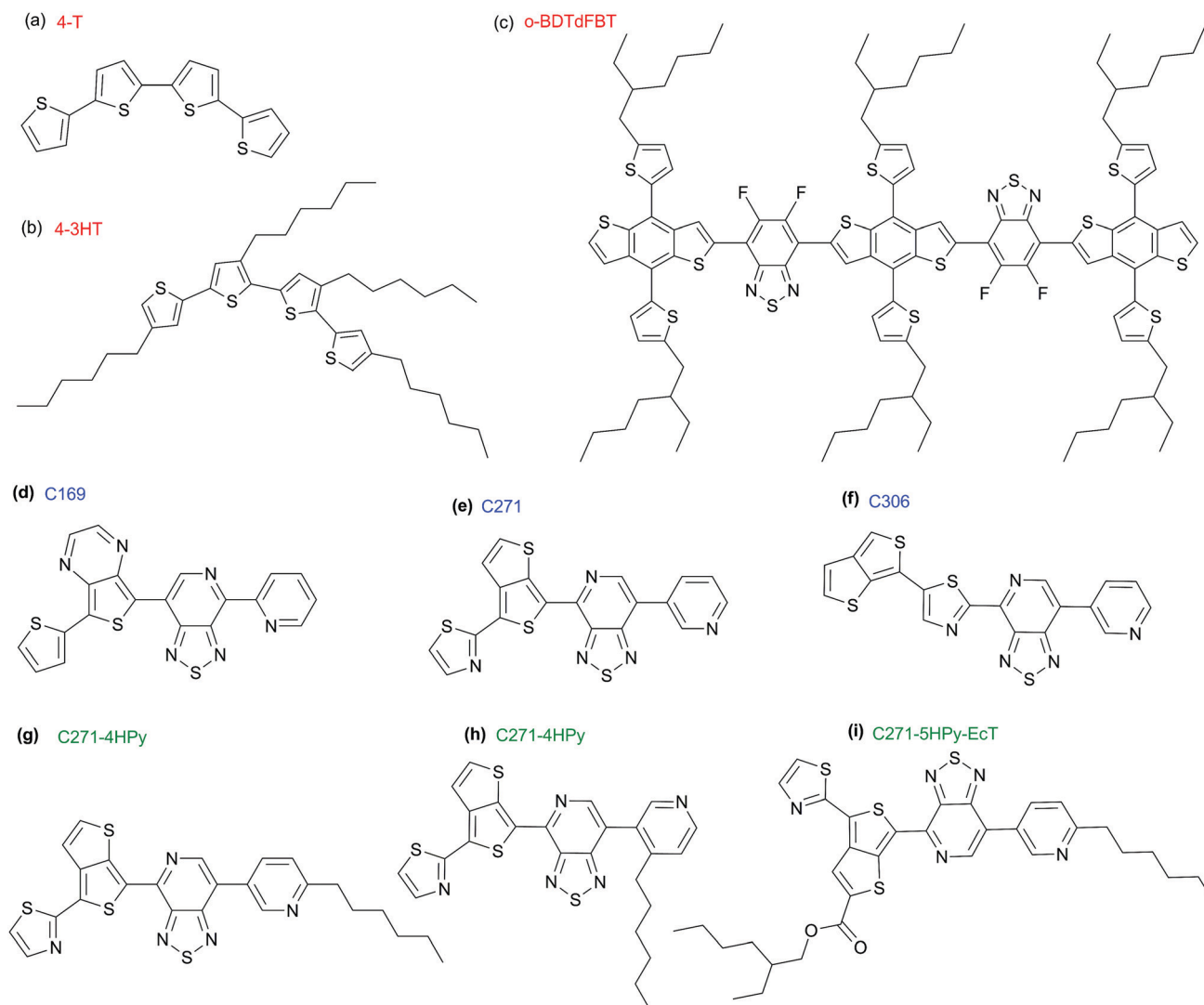


Fig. 1 Electron donor structures blended with PCBM. Molecule labels are colored in blue for scaffolds that come from H-CEPDB, in green for C271-derivative structures, where side chains were added, and red for reference donor structures including 4-T and 4-3HT (representing polymer P3HT) and oligomer o-BDTdFBT.

2.2 Parameter derivation of charges and dihedral potentials

In order to perform atomistic MD calculations for all systems (including the donor, acceptor and solvent), the General AMBER Force Field³⁸ (GAFF) was used. Atomic charges were calculated using the Hirshfeld iterative method (H-Iter, Fig. S2, ESI†), where an atom-weighted function associated with the promolecular density is optimized in an iterative procedure to determine the individual electron densities on each atom.^{39,40} This charge population method has been proved to be successfully implemented with GAFF, providing quite better results than RESP charge assignment.⁴¹ Single-molecule geometry optimization and H-Iter charge assignment were carried out through Density Functional Theory (DFT) by using the cc-pVTZ basis set and ω -B97XD functional in the Q-Chem4.0 package.⁴²

Molecular mechanics (MM) torsional barriers were found through corrections of the GAFF force field implemented in the AMBER16 software.⁴³ Dihedral angles in rotatable bonds were

described by adjusting parameters in the cosine potential as shown in eqn (1),

$$V_{\text{dihedral}} = \frac{k_1}{\text{IDIVE}} [1 + \cos(n_1\theta - \gamma_2)] + \frac{k_2}{\text{IDIVE}} [1 + \cos(n_2\theta - \gamma_2)] \quad (1)$$

where referential energetic torsion barriers were calculated with the previously mentioned DFT approximations. Each torsional angle was optimized independently by varying it in 15 degrees steps, to obtain V_{dihedral} parameters. Details of the genetic algorithm⁴⁴ used to optimize the parameters are presented in the ESI.† Notice that no side chains were included in torsional calculations (Fig. S3, ESI†).

2.3 Solvent evaporation

To build donor/acceptor systems with a final proportion of 1 : 1 w/w approximately, 40 PCBM molecules were added (60 PCBM molecules

in the o-BDTdFBT system). Initially, the systems had donor and acceptor concentrations of 60 mg mL⁻¹ in chlorobenzene (Fig. S1, ESI†). This concentration defines the number of donor molecules (minimum 26 for larger chains, maximum 84 for 4-T) and the system volume (1000 to 1400 nm³); 4799 solvent molecules are initially present (7249 for the o-BDTdFBT system).

Everything was carried out with the AMBER16 suite. Our evaporation processes (Fig. S4, ESI†) were based on a previous study,²⁹ and started with energy minimizations of 250 steps of steepest descent algorithm combined with 250 steps of gradient conjugated algorithm. Later, *NVT* ensembles increased the temperature to 1000 K (400 ps) linearly, then the temperature was decreased to 300 K (50 ps) and kept at this value for 350 ps. *NPT* ensemble simulations were performed during the evaporation production at 1 bar and a compressibility of $100 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$, where 1.25% of the remaining solvent molecules were randomly removed every 2.2 ns. When the removal was less than or equal to 0.20% of the initial solvent molecules, this value was fixed thereafter for removal. Upon total solvent evaporation, a final *NPT* production of 40 ns was employed to generate evaporated-phase analysis. The dynamics were integrated each 2 fs step, using a Langevin thermostat that used a collision frequency of 2.0 ps⁻¹, whereas constant pressure was fixed using a Berendsen barostat with a relaxation time of 5.0 ps. The semi-isotropic scheme was implemented during the evaporation production, while an isotropic treatment was used in the final 40 ns MD simulation. Long-range electrostatic interactions were calculated with the Particle–Mesh Ewald (PME) method, using periodic boundary conditions. The cut-off for non-bonded calculations was set to 8 Å, whereas all bonds involving hydrogen atoms were kept rigid using the SHAKE constraint algorithm.

2.4 Annealing treatment process

For analyzing the stability or modifications of the as-cast phases, thermal processes were implemented.²⁹ These post-treatments consisted of linear temperature increments up to 700 K (50 ns) from the evaporated phases at 300 K; constant temperature for 450 ns at 700 K and linear temperature reduction for 50 ns back to 300 K, ending with a production simulation of 150 ns at 300 K. The final analysis was obtained over the last 40 ns of the simulation. The MD parameters were the same as the ones used in the solvent evaporation section, but in this case, an isotropic scheme was employed.

2.5 Frontier orbitals

To study the electronic effects of BHJ packing morphologies, an electronic structure calculation of the resulting structures was attempted. To do so, all pairs of molecules present in the stabilized phases (donor–donor, acceptor–acceptor) were extracted, and for these adducts, HOMO, LUMO and gap values were obtained by DFT calculations at the B3LYP/6-31G(d,p) level (Fig. 2). o-BDTdFBT/PCBM and 4-3HT/PCBM systems were chosen to adjust the theoretical results with experimental data. First, normalized histograms of the HOMO and LUMO orbitals were made for each component (donor–donor: 4-3HT and o-BDTdFBT, acceptor–acceptor: PCBM^{o-BDTdFBT} and PCBM^{4-3HT}), and averages of the distribution were calculated. Theoretical molecular orbital averages (MO_{Tco}) and experimental molecular orbital values (MO_{Exp}) were plotted and correlated by a linear regression process. Finally, each MO_{Tco} was shifted by $m\text{MO}_{\text{Tco}} + b$ with $m = 0.92476$ and $b = 0.80839$ to be corrected. It is worth noticing that the HOMO and LUMO orbital values for PCBM^{o-BDTdFBT} and PCBM^{4-3HT} were close (see Table S1, ESI†), hence the average of these values was taken for the regression explained above. Since the experimental values for P3HT correspond to polymers, and it is well known that short oligomers have larger gap values, oligomers 4-3HT required correction; molecular orbital calculations for different monomer lengths of thiophene (4, 8, 10, 16 and 30 monomers) were done to predict the asymptotic change in the HOMO and LUMO energies (see Fig. S5, ESI†). Finally HOMO, LUMO and gap calculations of donor–acceptor mixed pairs were used to estimate V_{OC} values according to $V_{\text{OC}} = E_{\text{CT}}q^{-1} - 0.6V$, where E_{CT} is the charge-transfer state emission and q is the elementary charge.^{45,46} In this work we make the assumption that $E_{\text{CT}} = \text{gap}_{\text{DA}} = |\text{HOMO}_{\text{DA}} - \text{LUMO}_{\text{DA}}|$, while each frontier orbital is a corrected molecular orbital average for the mixed species.

2.6 Molecular nearest neighbors (MNN)

Instructions in MDAnalysis 0.15.0^{47,48} were created to analyze the radial distances between molecules of different kinds (Python codes are available on the website <https://github.com/afmarmolejov/BHJ-morphology>). A surface is defined around a molecule i by adding up spheres of radius r around each atom in the molecule. Another molecule j is considered to belong to this volume if

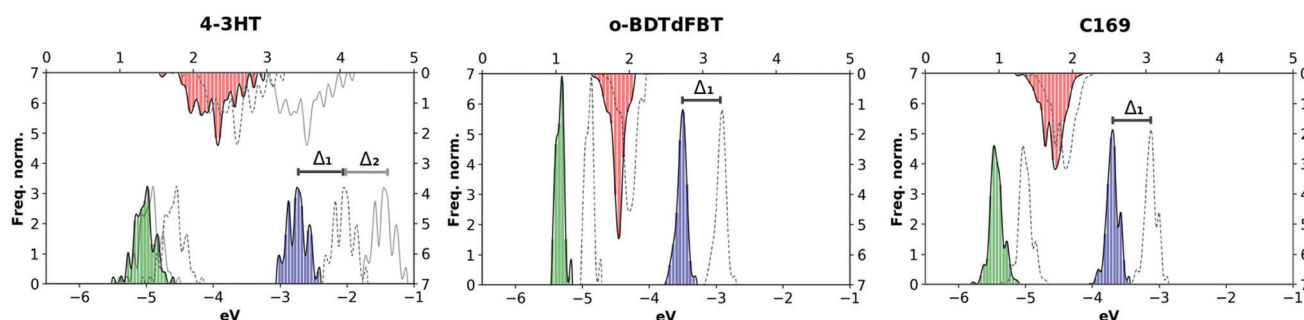


Fig. 2 Normalized histogram of HOMO_{DD} (green), LUMO_{DD} (blue) and gap_{DD} (red) for 4-3HT, o-BDTdFBT and C169 molecular pairs, representing corrections by a linear regression (Δ_1) model and the oligomer length (Δ_2). Δ_2 was applied before shift Δ_1 in 4-3HT.

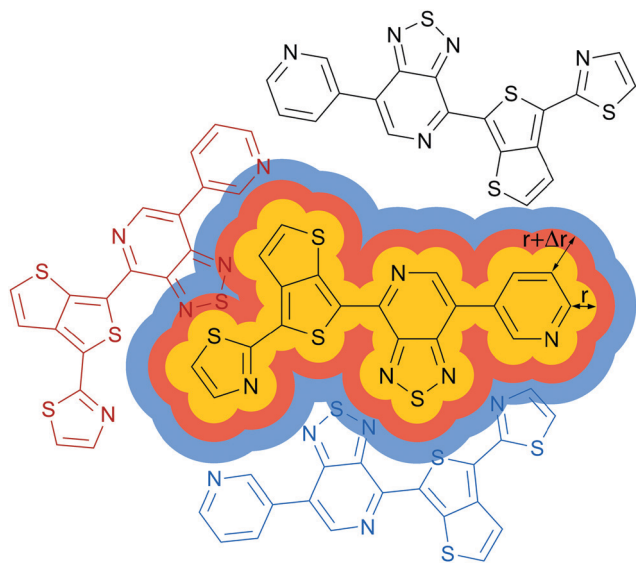


Fig. 3 Molecular regions used to define partial and total molecular distribution functions. The red region corresponds to a shell between r and $r + \Delta r$. The red molecule is inside that shell and is discarded from the blue shell. The blue molecule belongs to the blue shell. The black molecule is outside the shells shown in this figure.

at least one of its atoms is inside, defining $N_{ij}(r)$ (see Fig. 3). This process is applied to all molecules i . Averages of the number of molecules are used to construct a molecular distribution function χ_{ij} , which counts the number of molecules j within a shell between r and $r + \Delta r$ ($\Delta r = 0.2 \text{ \AA}$) around molecule i . The total molecular distribution function is obtained by adding up all kinds of possible pairs of molecules, according to the following equations,

$$\chi_{ij}^{\text{shell}}(r) = \frac{\sum_i [N_{ij}(r + \Delta r) - N_{ij}(r)]}{N_i}, \quad (2)$$

$$\chi_{\text{total}}^{\text{shell}}(r) = \frac{1}{4} \chi_{ii}^{\text{shell}}(r) + \frac{N_i N_j}{(N_i + N_j)^2} \chi_{ij}^{\text{shell}}(r) + \frac{N_j N_i}{(N_j + N_i)^2} \chi_{ji}^{\text{shell}}(r) + \frac{1}{4} \chi_{jj}^{\text{shell}}(r). \quad (3)$$

In this and the following analysis of molecular arrangements, hydrogen atoms and atoms belonging to side chains were omitted.

2.7 Characterization of aggregates

Aggregates are defined as regions where molecules of the same kind (donors or acceptors) are interconnected. Remote molecules within an aggregate are connected if similar molecules make up a bridge between them. The partial molecular distribution function was used to identify nearest neighbors within $N_{ii}(0 \text{ \AA})$ and $N_{ii}(4 \text{ \AA})$. An iterative process searched for shared molecules of the same kind between first neighbor shells, allowing us to define aggregated regions (k_m). The number of individual aggregates was weighted by the number of molecules of type i (N_i) obtaining I_{ii}^N – thus, no aggregation corresponds to $I_{ii}^N = 1$, that is N_i isolated molecules – while the largest aggregate (k^{max}) contributes a fraction N_{ii}^{max} of the total N_i molecules in the system – consequently,

all molecules will belong to a single aggregate if $N_{ii}^{\text{max}} = 1$ and $I_{ii}^N \rightarrow 0$.

$$I_{ii}^N = \frac{|U|}{N_i}, \text{ where the set } U = \{k_1, k_2, \dots, k_m\} \quad (4)$$

$$N_{ii}^{\text{max}} = \frac{|k^{\text{max}}|}{N_i}, \text{ and the set } k^{\text{max}} = \{i_1, i_2, \dots, i_n\} \quad (5)$$

2.8 Molecular interaction angles

π - π electronic interactions between conjugated rings in different molecules are considered important for adequate exciton and charge transfer. To measure possible π - π stacking, angles between donor–donor, θ_{dd} , and donor–acceptor, θ_{da} , rings were measured by defining vectors orthogonal to the rings, see Fig. 4(a). This stacking is studied in terms of the distance between molecules that contain rings, measured from their center of mass. For donor–donor interactions, rings separated by at most 6.0 \AA were considered, thus the distances between molecules (d_{dd}) go from ~ 4 to $\sim 12 \text{ \AA}$ measuring molecular displacements. Whereas for the case of donor–acceptor interactions, the PCBM center to donor rings separated by at most 12 \AA were evaluated and the distance between fullerene and donor molecule centers (d_{da}) was saved. See Fig. 4(b).

2.9 Total number of contacts

Taking advantage of the routines described above, the total contacts for donor–donor, donor–acceptor and acceptor–acceptor

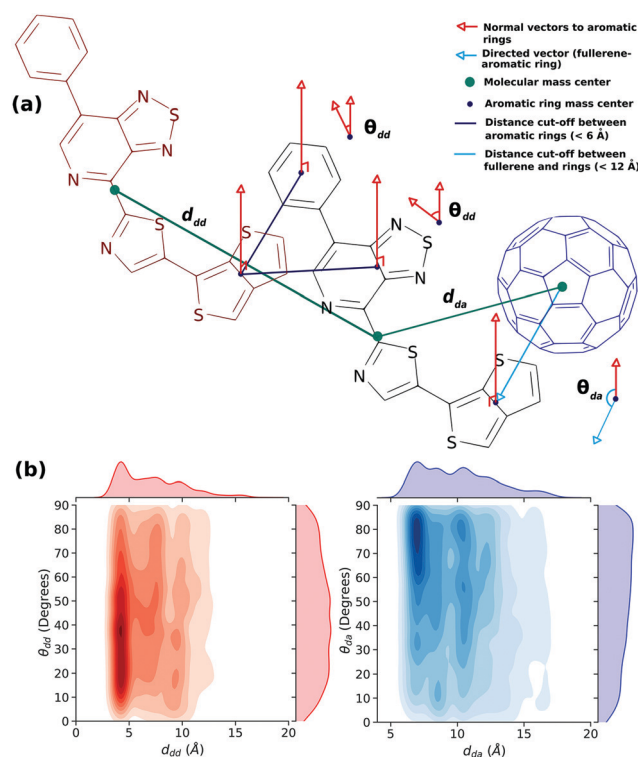


Fig. 4 Interaction distances and angles for molecular pairs donor–donor and donor–acceptor (a). Results of donor–donor pair analysis (red) and donor–acceptor pairs (blue) for the C271-5HPy system after the thermal annealing process (b). Note that angles were normalized between 0 and 90 degrees.

molecules ($\sum N_{DD}$, $\sum N_{AA}$ and $\sum N_{DA} = \sum N_{AD}$) were calculated for evaporated and annealed phases by counting neighbors around 4.0 Å; these values were normalized to the number of contacts present for maximal donor–donor (and acceptor–acceptor) at an ideal bilayer ($\sum_{\text{Bilayer}} N_{DD}$ and $\sum_{\text{Bilayer}} N_{AA}$), and for maximal donor–acceptor contacts for a random homogenous phase ($\sum_{\text{Random}} N_{DA}$).²⁹ These simulations were equilibrated at 300 K (NVT, 800 ps) and at a pressure fixed to 1 bar into an isotropic scheme (NPT, 200 ps) followed by 40 ns of NPT production. All systems were generated using Packmol package⁴⁹ version 16.344 (more information in the ESI† and Fig. S6).

3 Results and discussion

The packing morphologies will affect the BHJ efficiency by changing the electronic levels (frontier orbitals and corresponding gap) and by favoring energy and charge transfer due to the molecular vicinity, *i. e.* molecular distance, aggregate index, number of contacts, and alignments (angles, π - π stacking). Parameters for these quantities are extracted from the results of MD simulations and presented below.

3.1 Rotatable bond parameterization

The method mentioned in Subsection 2.2 was applied to all molecules considered. In general, parameterized GAFF results are in good agreement with rotational barriers calculated by QM-DFT, except for double-fused aromatic rings, which introduced fitting complications, limiting the precision to about ~ 2.5 kcal mol⁻¹ (see Fig. S3, ESI†). Although the charge parameterization could affect the fitted rotatable barrier, H-Iter has been implemented successfully along with GAFF in MD systems, requiring only minimal fitting.⁵⁰ The nature of this issue is probably the orbital interactions (bridges) between two neighboring fused rings that have been reported in other studies,^{51,52} consequently molecular mechanics fails to reproduce it. Our corrected rotatable bonds will have important effects on the system properties extracted from MD simulations.

3.2 Properties driven by the packing morphology

In the evaporated and annealed simulations, the recalculated HOMO and LUMO levels for donor–donor or acceptor–acceptor adducts do not show significant differences; we present in Table 1 typical values for evaporated phases that show the center and the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the distribution of hundreds of donor–donor adduct pair frontier orbital levels, from which the distribution of the gap is obtained. As expected, the gaps are in the vicinity of the optimal gap values for BHJ cells according to the Scharber model,²¹ *i.e.* 1.2–1.8 eV for gap and 3.9–4.0 eV for LUMO values. For all systems, acceptor–acceptor adduct pairs gave mean values of -5.74 ± 0.06 , -3.94 ± 0.07 and 1.81 ± 0.08 eV for the HOMO, LUMO, and gap, respectively, in good agreement with recent measurements.¹³ Detailed results for annealed donor–donor and for evaporated and annealed acceptor–acceptor frontier orbital values are reported in the ESI† (Tables S1 and S2).

In addition, we simulated polymer and oligomer donors which have also been measured experimentally, namely P3HT (simulated through model 4-3HT) and o-BDTdFBT. Firstly, the calculated values of the frontier orbital levels are in good agreement with experiments.^{8,13} Secondly, the experimental evidence concurs with our simulations, showing no changes in the electronic properties between evaporation or annealing treatments.^{13,53}

The changes in orbitals seemed to correspond to the heights of the rotational barriers between monomers (see Fig. S3, ESI†), for instance for systems 4-T vs. 4-3HT and C271 vs. C271-chains as shown for the LUMO and gap values in Table 1. Rotations of C271 monomers are more restricted than 4-T, which presents a clear energy difference in its LUMO orbitals when hexyl groups are added (4-3HT). Thus, the free side chains in 4-3HT can displace both the dihedral angles and orbital energy values. Additionally, we noticed that the larger FWHM of the HOMO and LUMO values in 4-3HT is promoted by the existence of multiple conformations.

It should be noted that the best HOMO–LUMO gap among all proposed donors was achieved by the C169 molecule with a value of 1.74 eV, which outpaced even the reference molecule

Table 1 Frontier orbital levels for donor–donor adduct pairs extracted from simulated evaporated BHJ phases blending different small molecules (donor) and PCBM (acceptor). Structural studies at C271 are considered, which include aliphatic chains. For 4-3HT (P3HT) and o-BDTdFBT calculated values are compared to experimentally measured ones

Donor	HOMO _{DD} /eV	LUMO _{DD} /eV	Gap _{DD} /eV
	Evaporation process		
C169	-5.43 ± 0.09	-3.69 ± 0.07	1.74 ± 0.14
C271	-5.65 ± 0.10	-3.74 ± 0.10	1.92 ± 0.11
C306	-5.65 ± 0.10	-3.60 ± 0.11	2.04 ± 0.11
4-T	-4.97 ± 0.12	-3.11 ± 0.12	1.87 ± 0.18
4-3HT	5.02 ± 0.18 (−4.9)	-2.74 ± 0.19 (−2.7)	2.36 ± 0.23 (2.2)
C271-5HPy	-5.61 ± 0.08	-3.69 ± 0.09	1.92 ± 0.11
C271-4HPy	-5.64 ± 0.10	-3.71 ± 0.09	1.94 ± 0.12
C271-5HPy-2EcT	-5.70 ± 0.08	-3.76 ± 0.07	1.94 ± 0.11
o-BDTdFBT	-5.34 ± 0.08 (−5.37)	-3.52 ± 0.07 (−3.52)	1.85 ± 0.07 (1.85)

Numbers between parentheses correspond to values reported experimentally for P3HT¹³ and o-BDTdFBT.⁸ Data for thermal annealing and acceptor molecules are listed in Tables S1 and S2 (ESI) respectively.

o-BDTdFBT (1.85 eV). Furthermore, because the C169 HOMO is lower than the corresponding o-BDTdFBT HOMO, a higher C169 V_{OC} can be anticipated due to a larger HOMO_{DD}-LUMO_{AA} difference.

However, to calculate V_{OC} we decided to take frontier orbitals that belong to donor-acceptor adducts, since this molecular arrangement is involved in the charge-transfer state and the emission of this state (E_{CT}) is used to determine V_{OC} .^{45,46} The averages for the HOMO_{DA} and LUMO_{DA} orbitals showed shifted values (see Table 2) compared to HOMO_{DD} and LUMO_{AA}, which came from donor-donor and acceptor-acceptor pairs, respectively. The theoretical V_{OC} values calculated for the systems with new donors were predicted better than the 4-3HT and o-BDTdFBT systems, while changes after annealing treatment could be observed remarkably in the 4-3HT system.

Aromatic ring stacking is associated with exciton and hole transport and this ordered state affects J_{SC} positively.⁵⁴ We studied this ring interaction using our d_{dd} and θ_{dd} order parameters described in Section 2.8 and reported in Table 3. Results for 4-T and 4-3HT, which only differ by the presence of aliphatic chains, present changes in θ_{dd} and show how the π - π stacking decreases while its fluctuation increases, indicating a possible loss of exciton and hole transfer; interestingly, after the annealing process, angle θ_{dd} is decreased, thus contributing to better exciton and hole transfer, as has been found for annealed devices prepared with P3HT/PCBM BHJs.⁵⁵

For molecules C271 and C271 with side chains, the aromatic rings have smaller angles, which increase stacking independently of the presence of side chains. C271-5HPy stacking is further increased by annealing (see also Fig. 4). Large values of d_{dd} suggest that stacking between molecules has been shifted or distorted.

Table 2 Frontier orbitals from donor-acceptor adduct pairs of BHJ phases related to V_{OC}

System	HOMO _{DA} /eV	LUMO _{DA} /eV	Gap _{DA} /eV	V_{OC}/V
	Evaporation process			
C169	-5.50 ± 0.09	-3.89 ± 0.10	1.64 ± 0.14	1.04
C271	-5.68 ± 0.10	-3.89 ± 0.07	1.79 ± 0.12	1.19
C306	-5.69 ± 0.10	-3.88 ± 0.11	1.82 ± 0.12	1.22
4-T	-5.03 ± 0.13	-3.87 ± 0.10	1.15 ± 0.16	0.55
4-3HT	-5.04 ± 0.24	-3.90 ± 0.11	1.17 ± 0.21	0.57
C271-5HPy	-5.65 ± 0.09	-3.90 ± 0.10	1.75 ± 0.14	1.15
C271-4HPy	-5.69 ± 0.05	-3.91 ± 0.08	1.78 ± 0.09	1.18
C271-5HPy-EcT	-5.74 ± 0.08	-3.92 ± 0.09	1.82 ± 0.11	1.22
o-BDTdFBT	-5.39 ± 0.06	-3.86 ± 0.11	1.53 ± 0.14	0.93
	After annealing			
C169	-5.48 ± 0.13	-3.89 ± 0.11	1.61 ± 0.16	1.01
C271	-5.69 ± 0.09	-3.89 ± 0.12	1.79 ± 0.12	1.19
C306	-5.68 ± 0.08	-3.89 ± 0.10	1.80 ± 0.07	1.20
4-T	-5.05 ± 0.14	-3.89 ± 0.10	1.16 ± 0.17	0.56
4-3HT	-5.16 ± 0.14	-3.9 ± 0.12	1.23 ± 0.22	0.63
C271-5HPy	-5.66 ± 0.07	-3.89 ± 0.10	1.76 ± 0.12	1.16
C271-4HPy	-5.69 ± 0.10	-3.88 ± 0.10	1.82 ± 0.11	1.22
C271-5HPy-EcT	-5.76 ± 0.05	-3.90 ± 0.09	1.84 ± 0.11	1.24
o-BDTdFBT	-5.42 ± 0.10	-3.87 ± 0.13	1.55 ± 0.17	0.95

Using $V_{OC} = E_{CT}q^{-1} - 0.6V$, where E_{CT} is the charge-transfer state emission and q is the elementary charge. In this work $E_{CT} = \text{gap}_{DA}$, which came from DFT calculations of donor-acceptor adduct pairs.

Table 3 Distances and angle averages for simulations of donor-acceptor phases: dd(da) refers to donor-donor (donor-acceptor) distances and angles as described in the text and in Fig. 4. The table at the bottom refers to changes in these quantities after annealing

System	d_{dd} (Å)	θ_{dd} (deg)	d_{da} (Å)	θ_{da} (deg)
	Evaporation process			
C169	8.03 ± 0.09	47.45 ± 0.73	10.01 ± 0.03	49.00 ± 0.47
C271	7.53 ± 0.13	44.21 ± 1.07	10.21 ± 0.04	48.93 ± 0.67
C306	6.99 ± 0.09	45.67 ± 1.16	10.45 ± 0.02	48.81 ± 0.82
4-T	7.81 ± 0.10	47.18 ± 0.92	10.07 ± 0.04	47.01 ± 0.75
4-3HT	7.41 ± 0.16	50.20 ± 2.41	9.84 ± 0.11	47.88 ± 0.75
C271-5HPy	6.71 ± 0.12	45.31 ± 1.50	10.16 ± 0.04	50.24 ± 0.75
C271-4HPy	7.94 ± 0.10	44.65 ± 1.38	10.26 ± 0.05	48.27 ± 0.62
C271-5HPy-EcT	5.71 ± 0.08	40.64 ± 1.38	10.13 ± 0.06	46.56 ± 0.82
o-BDTdFBT	14.69 ± 0.72	47.79 ± 4.10	12.50 ± 0.08	49.35 ± 0.71
	Changes after annealing			
C169	-0.26	-0.73	-0.06	0.02
C271	0.49	1.50	0.00	0.20
C306	0.68	0.20	-0.21	0.36
4-T	-0.17	0.27	0.22	0.34
4-3HT	0.38	-1.49	0.08	-0.48
C271-5HPy	0.48	-1.25	-0.09	-0.16
C271-4HPy	-0.16	1.98	-0.02	0.11
C271-5HPy-EcT	1.65	0.78	-0.09	2.17
o-BDTdFBT	1.96	3.91	-0.51	-0.46

Also, donor molecules can be connected by aromatic rings located in their extremes. For instance the longest distance d_{dd} was observed in the o-BDTdFBT donor-donor molecules, however, fluctuations of θ_{dd} and increments after thermal annealing would lead to efficiency losses due to poor hole transfer. On this, the proposed new donors gave better π - π stacking values, predicting better molecular arrangements.

For the donor-acceptor packing morphology, large values of d_{da} indicate interactions between fullerene rings and aromatic rings located at the tip of donor molecules, while large values of θ_{da} indicate edge-on interactions between donor rings and the fullerene acceptor; this has been associated with more efficient charge separation due to smaller electronic coupling between the charge transfer states and the ground state, lowering the activation energy for charge generation.⁵⁶ The best combined values for d_{dd} , d_{da} , θ_{dd} and θ_{da} occur for molecule C271-5HPy, resulting in good donor-donor stacking at the same time as good interactions with the fullerene surface even after thermal annealing (see Fig. 4(b)).

Molecular nearest neighbors (defined in Section 2.6) were calculated for any kind of neighboring molecules, donor-donor, donor-acceptor, acceptor-donor, and acceptor-acceptor molecules. Fig. 5(a)-(c) illustrates the differences between the C271-side chain systems for all MNN types (total $\chi_{total}^{shell}(r)$ and particular pairs $\chi_{ij}^{shell}(r)$). For all systems, the first peak integral was evaluated *via* Simpson's rule, showing the number of first neighbor molecules (Table 4). As expected, side chain inclusion in the studied donors can be identified through these quantitative values, but this effect is more evident for the individual components $\chi_{DD}^{shell}(r)$, $\chi_{DA}^{shell}(r)$ and $\chi_{AD}^{shell}(r)$, influencing $\chi_{total}^{shell}(r)$ changes.

For donor molecules 4-T, C169, C271 and C306, changes in the backbone structure and their effect after thermal annealing

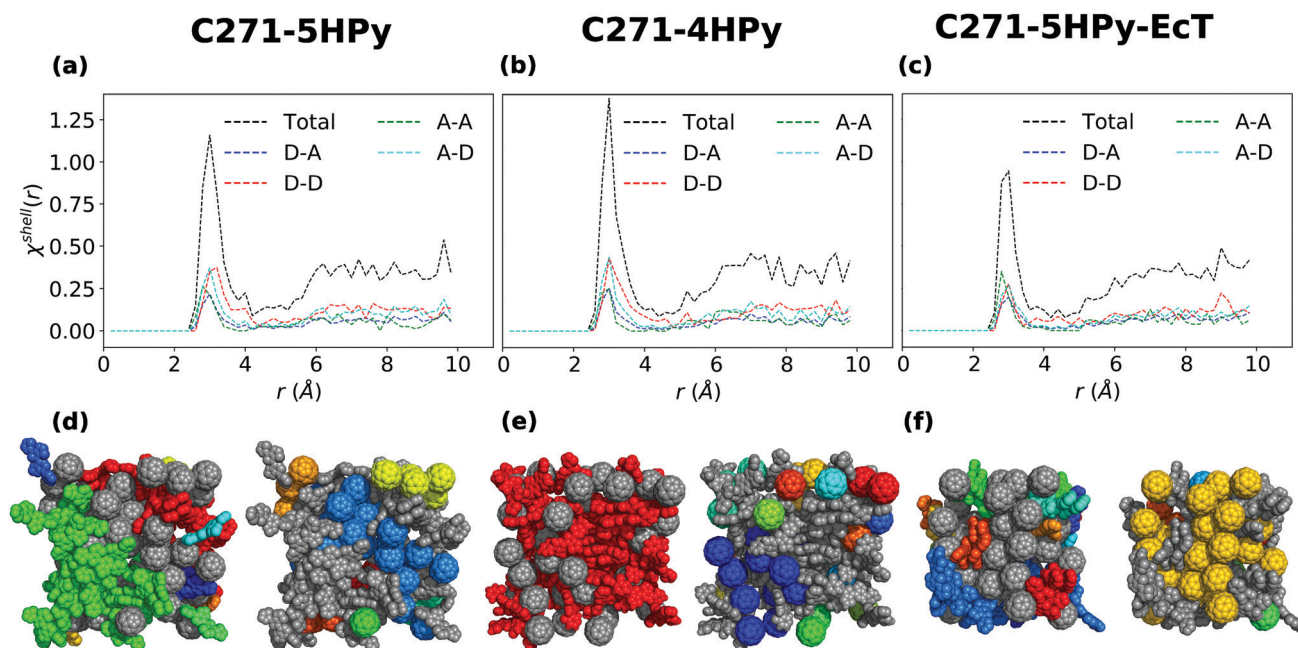


Fig. 5 Comparison between C271 substituted molecules in terms of $\chi^{\text{shell}}(r)$ profile (a)–(c) analysis, sampling the number of molecules within shells formed by atomic radii r and Δr , and the aggregation profiles (d)–(f), which were measured by our aggregate indexes. The first peaks of $\chi^{\text{shell}}(r)$ were integrated by Simpson's rule to calculate the number of nearest neighbors.

Table 4 Number of neighbor molecules (*i.e.* molecular coordination number for a shell of radius ~ 4 Å) after the evaporation process. In parenthesis, the change in the number of molecules after annealing is shown

System	$\chi_{\text{Total}}^{\text{shell}}$ (change after AT)	$\chi_{\text{DD}}^{\text{shell}}$ (change after AT)	$\chi_{\text{DA}}^{\text{shell}}$ (change after AT)	$\chi_{\text{AD}}^{\text{shell}}$ (change after AT)	$\chi_{\text{AA}}^{\text{shell}}$ (change after AT)
C169	5.28 ± 0.07 (0.22)	8.86 ± 0.22 (0.30)	3.46 ± 0.21 (0.16)	7.28 ± 0.39 (0.30)	2.60 ± 0.13 (0.36)
C271	5.22 ± 0.17 (0.18)	8.60 ± 0.31 (0.22)	3.40 ± 0.06 (0.18)	7.20 ± 0.13 (0.30)	2.88 ± 0.07 (−0.02)
C306	5.46 ± 0.10 (0.12)	8.94 ± 0.89 (−0.26)	3.32 ± 0.12 (0.38)	6.98 ± 0.23 (0.74)	3.06 ± 0.08 (−0.72)
4-T	5.50 ± 0.13 (−0.02)	8.72 ± 0.43 (−0.14)	3.40 ± 0.06 (−0.16)	7.16 ± 0.14 (−0.32)	3.56 ± 0.14 (0.76)
4-3HT	2.44 ± 0.27 (0.16)	2.30 ± 0.21 (−0.32)	2.12 ± 0.19 (−0.34)	2.78 ± 0.29 (−0.40)	2.76 ± 0.08 (1.02)
C271-5HPy	3.98 ± 0.12 (0.40)	5.98 ± 0.44 (0.10)	2.94 ± 0.08 (0.16)	4.98 ± 0.12 (0.28)	2.92 ± 0.04 (−0.24)
C271-4HPy	4.52 ± 0.19 (−0.96)	5.44 ± 1.88 (−0.56)	3.34 ± 0.08 (−0.50)	5.66 ± 0.14 (−0.82)	2.42 ± 0.04 (0.38)
C271-5HPy-EcT	3.08 ± 0.10 (0.12)	2.80 ± 0.14 (0.58)	2.58 ± 0.10 (0.30)	3.48 ± 0.10 (0.38)	2.92 ± 0.07 (−0.34)
o-BDTdFBT	3.40 ± 0.22 (0.38)	4.30 ± 0.51 (0.40)	5.88 ± 0.33 (−0.26)	2.54 ± 0.15 (−0.10)	1.88 ± 0.07 (0.94)

were difficult to interpret, because porosity and aggregation of acceptor–acceptor or donor–donor phases are present. However, the aggregation indexes proposed in this work overcome this issue (see below).

Phase separation and aggregation were assessed by measuring the aggregation index (I_{DD}^{N} and I_{AA}^{N}) and evaluating the largest aggregate index ($N_{\text{DD}}^{\text{max}}$ and $N_{\text{AA}}^{\text{max}}$), as defined in Subsection 2.7. Small values of I_{DD}^{N} and I_{AA}^{N} correlate with a small number of aggregates, and therefore with interconnected molecules (porosity in a compact phase). Contrarily, small values of $N_{\text{DD}}^{\text{max}}$ correspond to isolated donor–donor regions. Aggregation indexes for all systems are reported in Table 5.

For our new donors (C169, C271 and C306) and our reference donor 4-T systems, after evaporation, donor–donor aggregation consists of mainly a single large and interconnected aggregate ($I_{\text{DD}}^{\text{N}} = 0.02$) that contains most of the donor molecules ($N_{\text{DD}}^{\text{max}} \sim 0.99$), while acceptor–acceptor aggregates are more numerous and the largest contains fewer molecules. Thermal annealing does not change significantly the situation for donor–donor

aggregates, but modifies significantly the number and size of acceptor–acceptor aggregates (increasing the number I_{DD}^{N} and decreasing the maximum size $N_{\text{DD}}^{\text{max}}$ for C306, given mixed phases with donors diluting acceptors, while decreasing the number and increasing the maximum size for C169, promoting phase segregation). This behavior changes drastically when side chains are present. C271 with side chains and o-BDTdFBT, after evaporation, have numerous donor–donor aggregates and the number of molecules in the largest one is moderate (the phase separation is balanced), but after annealing, the number of molecules in the largest aggregate increases significantly. The case of side chains in C271-4HPy merits further comment. The side-chains, in this case, are perpendicular to the ones present in other C271 variants. And their effect is distinctively different as the aggregation also consists of mainly a single large aggregate (none considerably change after annealing), similar to our C271 system.

The aggregation and phase separation tendencies of our nanomorphologies can guide the growth of aggregates to domains

Table 5 Indexes to evaluate phase aggregation and the largest aggregate of donor–donor (I_{DD}^N , N_{DD}^{max}) and acceptor–acceptor (I_{AA}^N , N_{AA}^{max}) molecules. The number of aggregates and number of molecules within the largest aggregate were normalized by dividing by the total number of donor or acceptor molecules, respectively

System	I_{DD}^N	N_{DD}^{max}	I_{AA}^N	N_{AA}^{max}
Evaporation process				
C169	0.02 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.29 ± 0.02	0.44 ± 0.05
C271	0.02 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.16 ± 0.02	0.79 ± 0.03
C306	0.02 ± 0.01	0.97 ± 0.02	0.22 ± 0.03	0.75 ± 0.01
4-T	0.02 ± 0.01	0.99 ± 0.01	0.17 ± 0.02	0.71 ± 0.07
4-3HT	0.57 ± 0.04	0.13 ± 0.04	0.36 ± 0.02	0.42 ± 0.09
C271-5HPy	0.14 ± 0.02	0.51 ± 0.03	0.23 ± 0.02	0.54 ± 0.03
[gray].9 C271-4HPy	0.07 ± 0.01	0.94 ± 0.02	0.47 ± 0.04	0.27 ± 0.04
C271-5HPy-EcT	0.25 ± 0.03	0.38 ± 0.07	0.14 ± 0.02	0.85 ± 0.05
o-BDTdFBT	0.36 ± 0.05	0.27 ± 0.06	0.43 ± 0.02	0.25 ± 0.02
Change after thermal annealing				
C169	0.00	0.00	-0.10	0.08
C271	0.02	-0.02	0.05	-0.02
C306	0.01	0.01	0.19	-0.47
4-T	0.02	-0.06	-0.02	0.16
4-3HT	-0.13	0.06	-0.22	0.21
C271-5HPy	-0.04	0.34	0.10	-0.12
C271-4HPy	-0.04	0.04	-0.07	0.14
C271-5HPy-2EcT	-0.08	0.33	0.15	-0.43
o-BDTdFBT	-0.32	0.72	-0.25	0.38

in the mesoscale simulations, seeking moderate, continuous and well-connected phase separation, as that is ideal to obtain better exciton diffusion and charge transport properties.

Fig. 6(a)–(c) show the evolution of the normalized total contacts (see Section 2.9) in the evaporation and annealing (heating and cooling) stages for the reference systems including donors o-BDTdFBT (a), 4-T (b) and 4-3HT (c). In the heating process, the contacts are more disperse due to system expansion. After annealing (cooling), decrements of donor–acceptor contacts were observed in both 4-T and 4-3HT, while increments of donor–donor and acceptor–acceptor contacts took place; this was a consequence of phase aggregation, which seemed to be independent of side chains in the thiophenes. This aggregation could be measured by the aggregation indexes mentioned above. The donor–donor contacts in the 4-3HT system fluctuated more than the same in the 4-T system, due to deviations promoted by side chains. Contrarily, for o-BDTdFBT, only the donor–donor phase aggregation was visible. Table 6 collects results for all simulations including standard deviations. Interestingly, the proposed new donors showed increments of donor–acceptor contacts after thermal treatment in opposition to 4-T and 4-3HT, thus leading to disaggregation of phases, specifically in the acceptor–acceptor phase as shown by the total contacts (see Table 6), in agreement with the calculated acceptor–acceptor aggregate indexes.

4 Summary and conclusions

Molecular dynamics simulations were employed to analyze the morphological packing of heterojunctions of donor–acceptor phases present in OPVs after both evaporation and annealing processes. The properties affected by the arrangements and packing were studied, including frontier orbitals, π – π molecular

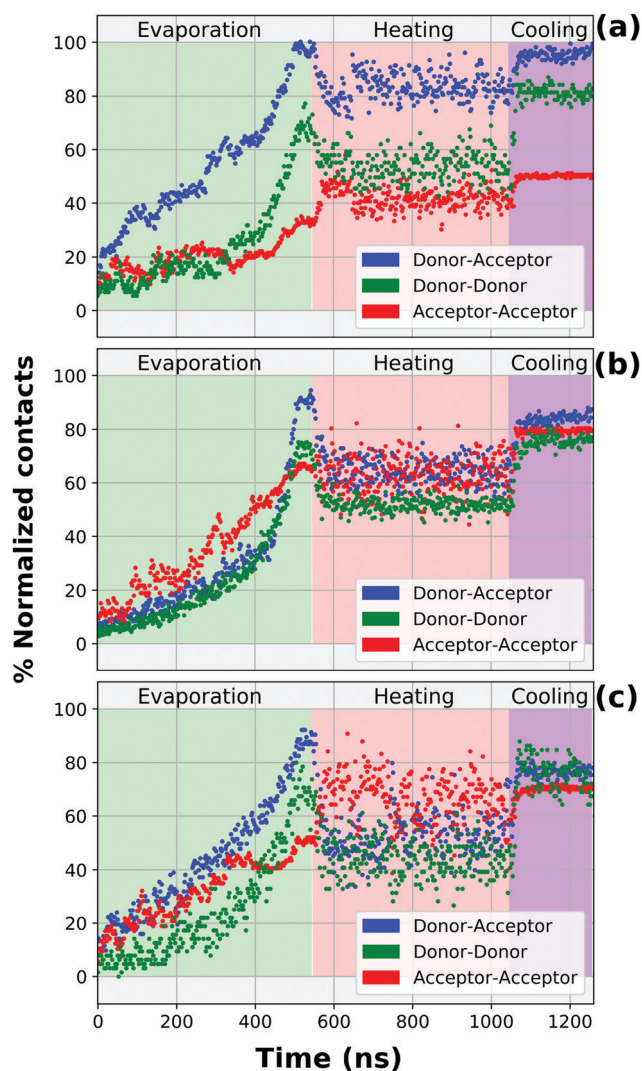


Fig. 6 Evolution of normalized contacts (see Section 2.9) for donor–acceptor, donor–donor and acceptor–acceptor molecules during evaporation and annealing (heating and cooling). Donor molecules are (a) o-BDTdFBT, (b) 4-T and (c) 4-3HT.

stacking, molecular coordination (through distances and angles), regions for molecular aggregation and the influence of lateral aliphatic chains on these donors.

Results from rotatable bonds revealed that adding side chains leads to planarity modifications in 4-3HT. This may lead to losses in efficiency due to the influence of ring stacking on charge transport. The best choice for donors would be higher rotational barriers that impede rotations, such as in the case of C271-5HPy. Also, results for molecular stacking and displacements can be used for applications in realistic charge transport models. Likewise, the interaction angles between donor and acceptor molecules can be used for the corresponding charge separation models.

Molecular distribution functions (eqn (2) and (3)) were proposed to quantify coordination numbers and to define aggregated regions, allowing us to quantitatively evaluate molecular coordination in simulated heterojunctions, because addition of aliphatic lateral chains to donors affects the acceptor–acceptor phase.

Table 6 Normalized contacts (see Section 2.9) for donor–acceptor, donor–donor and acceptor–acceptor molecules after equilibration for evaporated systems (top) and annealing (changes with respect to evaporation in the bottom part of the table)

System	D–A	D–D	A–A
	Evaporation process/%		
C169	94.7 ± 1.5	66.1 ± 1.3	50.7 ± 0.9
C271	94.3 ± 1.8	65.0 ± 1.2	49.4 ± 1.1
C306	87.0 ± 1.3	71.6 ± 1.2	56.9 ± 0.8
4-T	90.5 ± 1.6	73.0 ± 1.8	66.0 ± 0.8
4-3HT	87.9 ± 2.5	69.1 ± 5.4	50.7 ± 0.8
C2715HPy	90.1 ± 1.5	52.1 ± 1.5	48.2 ± 0.9
C2714HPy	90.5 ± 1.7	50.9 ± 1.6	45.0 ± 0.9
C271-5HPy-2EcT	87.0 ± 2.1	59.1 ± 2.0	51.7 ± 0.9
o-BDTdFBT	97.4 ± 1.6	68.3 ± 3.6	33.0 ± 0.9
Change with the annealing process			
C169	3.10	3.40	6.10
C271	5.10	5.40	−2.80
C306	12.90	−4.20	−12.00
4-T	−5.70	3.00	13.80
4-3HT	−11.70	3.60	19.50
C271-5HPy	5.00	1.60	−3.00
C271-4HPy	4.80	4.00	6.80
C271-5HPy-2EcT	10.60	6.40	−3.80
o-BDTdFBT	−1.10	12.20	17.30

Percentages obtained from maximal contacts of random phases (D–A) and bilayer phases (D–D and A–A) according to Alessandri *et al.*²⁹

Linear regression from normalized histograms provided a good description of frontier orbitals from theoretical calculations, predicting that the C169 donor has the best gap_{DD} for solar energy absorption, and thus a better V_{OC} than that of the 4-3HT polymer or o-BDTdFBT oligomer. Calculations for HOMO and LUMO energies that belong to donor–donor or acceptor–acceptor showed no change between evaporated and annealing phases, in agreement with experimental data, while the frontier orbitals of donor–acceptor adducts changed energy values with the annealing treatment in some cases. That has, to the best of our knowledge, not been theoretically reported before, and then our proposed parameters in this work will be further analyzed to lead to optimization of the BHJ seeking a better PCE.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank DGTIC-UNAM for computational resources provided under projects SC16-1-IG-37 and LANCAD-UNAM-DGTIC-022. A. F. M.-V. thanks CONACyT for the graduate fellowship. This research was funded by CONACyT-SENER-Fondo de Sustentabilidad Energética under project 245754.

References

- 1 W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang and J. Hou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 7148–7151.

- 2 L. Meng, Y. Zhang, X. Wan, C. Li, X. Zhang, Y. Wang, X. Ke, Z. Xiao, L. Ding, R. Xia, H.-L. Yip, Y. Cao and Y. Chen, *Science*, 2018, **361**, 1094–1098.
- 3 M. Scharber and N. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 1929–1940.
- 4 G. J. Hedley, A. Ruseckas and I. D. W. Samuel, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 796–837.
- 5 L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A. M. Schneider, D. Zhao and L. Yu, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12666–12731.
- 6 M.-H. Jao, H.-C. Liao and W.-F. Su, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 5784–5801.
- 7 R. C. Nieuwendaal, H. W. Ro, D. S. Germack, R. J. Kline, M. F. Toney, C. K. Chan, A. Agrawal, D. Gundlach, D. L. VanderHart and D. M. Delongchamp, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 1255–1266.
- 8 L. Yuan, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhang, L. Zhu, K. Lu, W. Yan and Z. Wei, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4229–4233.
- 9 Z. Zhang, S. Zhang, J. Min, C. Cui, H. Geng, Z. Shuai and Y. Li, *Macromolecules*, 2012, **45**, 2312–2320.
- 10 S. D. Collins, N. A. Ran, M. C. Heiber and T.-Q. Nguyen, *Adv. Energy Mater.*, 2017, **7**, 1602242.
- 11 R. Tautz, E. Da Como, T. Limmer, J. Feldmann, H.-J. Egelhaaf, E. von Hauff, V. Lemaire, D. Beljonne, S. Yilmaz, I. Dumsch, S. Allard and U. Scherf, *Nat. Commun.*, 2012, **3**, 970.
- 12 S. S. Dharmapurikar, S. Chithiravel, M. V. Mane, G. Deshmukh and K. Krishnamoorthy, *Chem. Phys. Lett.*, 2018, **695**, 51–58.
- 13 W. C. Tsoi, S. J. Spencer, L. Yang, A. M. Ballantyne, P. G. Nicholson, A. Turnbull, A. G. Shard, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson and J.-S. Kim, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2944–2952.
- 14 J. A. McLeod, A. L. Pitman, E. Z. Kurmaev, L. D. Finkelstein, I. S. Zhidkov, A. Savva and A. Moewes, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 224704.
- 15 M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger and C. Brabec, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 789–794.
- 16 N. K. Elumalai and A. Uddin, *Energy Environ. Sci.*, 2016, **9**, 391–410.
- 17 N. E. Jackson, B. M. Savoie, T. J. Marks, L. X. Chen and M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 77–84.
- 18 J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, S. Atahan-Evrenk, C. Amador-Bedolla, R. S. Sánchez-Carrera, A. Gold-Parker, L. Vogt, A. M. Brockway and A. Aspuru-Guzik, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011, **2**, 2241–2251.
- 19 R. Olivares-Amaya, C. Amador-Bedolla, J. Hachmann, S. Atahan-Evrenk, R. S. Sánchez-Carrera, L. Vogt and A. Aspuru-Guzik, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 4849–4861.
- 20 J. Hachmann, R. Olivares-Amaya, A. Jinich, A. L. Appleton, M. A. Blood-Forsythe, L. R. Seress, C. Román-Salgado, K. Trepte, S. Atahan-Evrenk, S. Er, S. Shrestha, R. Mondal, A. Sokolov, Z. Bao and A. Aspuru-Guzik, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 698–704.
- 21 M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger and C. Brabec, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 789–794.
- 22 P. B. Jørgensen, M. Mesta, S. Shil, J. M. G. Lastra, K. W. Jacobsen, K. S. Thygesen and M. N. Schmidt, *J. Chem. Phys.*, 2018, **148**, 241735.

- 23 D. Wang, W. Ding, Z. Geng, L. Wang, Y. Geng, Z. Su and H. Yu, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **145**, 387–396.
- 24 E. R. Bittner and C. Silva, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3119 EP.
- 25 S. N. Hood and I. Kassal, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 4495–4500.
- 26 J.-M. Y. Carrillo, Z. Seibers, R. Kumar, M. A. Matheson, J. F. Ankner, M. Goswami, K. Bhaskaran-Nair, W. A. Shelton, B. G. Sumpter and S. M. Kilbey, *ACS Nano*, 2016, **10**, 7008–7022.
- 27 G. Han, X. Shen, R. Duan, H. Geng and Y. Yi, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 4654–4661.
- 28 S. Y. Reddy and V. K. Kuppala, *J. Mater. Chem. C*, 2012, **116**, 14873–14882.
- 29 R. Alessandri, J. J. Uusitalo, A. H. de Vries, R. W. A. Havenith and S. J. Marrink, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 3697–3705.
- 30 E. Leroy, A. Alegria and J. Colmenero, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7280–7288.
- 31 D. M. Huang, R. Faller, K. Do and A. J. Moulé, *J. Chem. Theory Comput.*, 2010, **6**, 526–537.
- 32 S. Athanasopoulos, S. Tscheuschner, H. Bässler and A. Köhler, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 2093–2098.
- 33 P. Carbone and A. Troisi, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 2637–2641.
- 34 G. Han, Y. Yi and Z. Shuai, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1702743.
- 35 D. Beljonne, J. Cornil, L. Muccioli, C. Zannoni, J.-L. Brédas and F. Castet, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 591–609.
- 36 Y. Zhou, G. Long, A. Li, A. Gray-Weale, Y. Chen and T. Yan, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 3276–3287.
- 37 K. Do, M. K. Ravva, T. Wang and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 346–354.
- 38 J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman and D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1157–1174.
- 39 P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers and R. Carbó-Dorca, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 144111.
- 40 D. Geldof, A. Krishtal, F. Blockhuys and C. Van Alsenoy, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 144104.
- 41 D. A. Saez and E. Vöhringer-Martinez, *J. Comput.-Aided Mol. Des.*, 2015, **29**, 951–961.
- 42 Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. B. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey, P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kúš, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. Woodcock III, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. DiStasio Jr., H. Dop, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, A. Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. D. Hanson-Heine, P. H. P. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyayev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O'Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, P. A. Pieniazek, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, N. Sergueev, S. M. Sharada, S. Sharma, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. W. Thom, T. Tsuchimochi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, V. Vanovschi, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhou, B. R. Brooks, G. K. L. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. Goddard III, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. Schaefer III, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warshel, X. Xue, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung, J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. V. Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. W. Gill and M. Head-Gordon, *Mol. Phys.*, 2015, **113**, 184–215.
- 43 D. Case, I. Ben-Shalom, S. Brozell, D. Cerutti, T. Cheatham, V. Cruzeiro, III, T. Darden, R. Duke, D. Ghoreishi, M. Gilson, H. Gohlke, A. Goetz, D. Greene, R. Harris, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K. Merz, Y. Miao, G. Monard, C. Nguyen, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C. Simmerling, J. Smith, R. Salomon-Ferrer, J. Swails, R. Walker, J. Wang, H. Wei, R. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D. York and P. Kollman, *AMBER 2016*, University of California, San Francisco, 2016.
- 44 K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov and A. D. J. Mackerell, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 671–690.
- 45 D. Veldman, S. C. Meskers and R. A. Janssen, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1939–1948.
- 46 J. Benduhn, K. Tvingstedt, F. Piersimoni, S. Ullbrich, Y. Fan, M. Tropiano, K. A. McGarry, O. Zeika, M. K. Riede, C. J. Douglas, S. Barlow, S. R. Marder, D. Neher, D. Spoltore and K. Vandewal, *Nat. Energy*, 2017, **2**, 17053.
- 47 R. J. Gowers, M. Linke, J. Barnoud, T. J. E. Reddy, M. N. Melo, S. L. Seyler, J. Domański, D. L. Dotson, S. Buchoux, I. M. Kenney and O. Beckstein, *Proceedings of the 15th Python in Science Conference*, 2016, pp. 98–105.
- 48 N. Michaud-Agrawal, E. J. Denning, T. B. Woolf and O. Beckstein, *J. Comput. Chem.*, 2011, **32**, 2319–2327.
- 49 L. Martínez, R. Andrade, E. G. Birgin and J. M. Martínez, *J. Comput. Chem.*, 2009, **30**, 2157–2164.
- 50 K. M. García-Ruiz, A. F. Marmolejo-Valencia, A. González-Navejas, L. Domínguez-Dueñas and C. Amador-Bedolla, *J. Mol. Model.*, 2019, **25**, 110.
- 51 J. E. Coughlin, A. Zhugayevych, R. C. Bakus, T. S. van der Poll, G. C. Welch, S. J. Teat, G. C. Bazan and S. Tretiak, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 15610–15623.

- 52 N. E. Jackson, B. M. Savoie, K. L. Kohlstedt, M. Olvera de la Cruz, G. C. Schatz, L. X. Chen and M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 10475–10483.
- 53 M. Más-Montoya, J. Li, M. M. Wienk, S. C. J. Meskers and R. A. J. Janssen, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 19520–19531.
- 54 Z.-F. Yao, J.-Y. Wang and J. Pei, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 7–15.
- 55 R. A. Marsh, J. M. Hodgkiss, S. Albert-Seifried and R. H. Friend, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 923–930.
- 56 N. A. Ran, S. Roland, J. A. Love, V. Savikhin, C. J. Takacs, Y.-T. Fu, H. Li, V. Coropceanu, X. Liu, J.-L. Brédas, G. C. Bazan, M. F. Toney, D. Neher and T.-Q. Nguyen, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 79.


 Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, 23, 16806

Charge-transfer electronic states in organic solar cells: a TDDFT study†

 Andres F. Marmolejo-Valencia,  Zaahel Mata-Pinzón  and
Carlos Amador-Bedolla *

The prediction of new organic photovoltaic materials in organic solar cells (OSCs) must include a precise description of charge-transfer states because they are involved in electron-transfer processes such as charge separation and charge recombination which govern the device efficiency. Also, as the experimental performance of an optoelectronic device is measured for nonequilibrium nanostructures, computational approaches need models that can incorporate morphology effects. Usually, this aspect is treated by molecular dynamics simulation (MDS) methodologies; however, methodologies and formalisms to calculate the electron-transfer processes are still controversial and sometimes do not connect their information with the phase morphologies. In this work we propose a simple and fast characterization of electron-transfer processes to find the rate constants by analysing the distribution of vertical excitation energies of both local excitation (LE) and charge-transfer (CT) states using TD-DFT calculations in the donor–acceptor pair structures which were extracted from MDS. This proposal assumes that conformational changes are prevented and equilibria are not achieved while the electron-transfer events take effect, and thus the only pathway that connects the LE and CT states is their surface crossing point where an ideal distribution might exist. Different density functionals and dielectric models were tested. The results indicate a close relationship between the proposal and experimental data for electron-transfer events, suggesting the application of this method in the rational design of new photovoltaic materials.

 Received 16th February 2021,
Accepted 5th July 2021

DOI: 10.1039/d1cp00723h

rsc.li/pccp

1 Introduction

Characterization of electronic charge-transfer (CT) states in organic solar cells (OSCs) has received special attention in the last few years because they contain relevant information on how it is possible that an organic photovoltaic (OPV) material can generate or recombine charge through non-radiative mechanisms.^{1–5} An OPV material is an organic blend of two phases: one is an electron donor (eD) material and the other is an electron acceptor (eA) material which present specific frontier orbital energy differences to promote charge separation between these materials when one of them absorbs photons of certain energy. Now, it is well known that the energy difference must be $\text{HOMO}_{\text{eD}} > \text{HOMO}_{\text{eA}}$ and $\text{LUMO}_{\text{eD}} > \text{LUMO}_{\text{eA}}$ to assist hole and electron hopping at the eD–eA interphase, but the ideal values of $\text{HOMO}_{\text{eD}} - \text{HOMO}_{\text{eA}}$ and $\text{LUMO}_{\text{eD}} - \text{LUMO}_{\text{eA}}$ are still not well known and are currently being studied and discussed. Originally, a semiempirical value in the range of 0.2–0.3 eV for $\text{LUMO}_{\text{eD}} - \text{LUMO}_{\text{eA}}$ was proposed for polymer (eD) and fullerene (eA)

materials by studying several functioning OPV phases showing good efficiency.^{6,7} However, theoretical predictions of efficiencies in OPVs proposed a $\text{LUMO}_{\text{eD}} - \text{LUMO}_{\text{eA}}$ difference smaller than 0.2 eV in order to obtain optimal energy conversions around 15%.⁸ This prediction has been challenged on the one hand by the current evidence that non-fullerene acceptor materials can have $\text{LUMO}_{\text{eD}} - \text{LUMO}_{\text{eA}}$ values less than 0.3 eV without efficiency losses related to the modifications of the charge-transfer states, and on the other hand by evidence that small values of $\text{LUMO}_{\text{eD}} - \text{LUMO}_{\text{eA}}$ are not present in other non-fullerene acceptors which nevertheless have reached values of more than 16% of power conversion efficiency (PCE).^{9–11}

Non-fullerene acceptors in OSCs showing better PCE values have also shown more intense absorbance than fullerene acceptors.¹² This allows the possibility of reaching the charge-transfer states through the resulting excitation of the acceptor material *via* hole transfer pathways when small $\text{HOMO}_{\text{eD}} - \text{HOMO}_{\text{eA}}$ differences are present.^{9,13} Additionally, as non-fullerene acceptors achieve better OSC crystallinity, small HOMO differences are better maintained, and thus the charge-transfer states are preserved.

It is worth mentioning that at least three states are present in the electron transfer (ET) process: the ground state (GS), the local excited (LE) state (present in the material with the

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad 3000, Coyoacán, CDMX 04510, Mexico. E-mail: carlos.amador@unam.mx

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/d1cp00723h

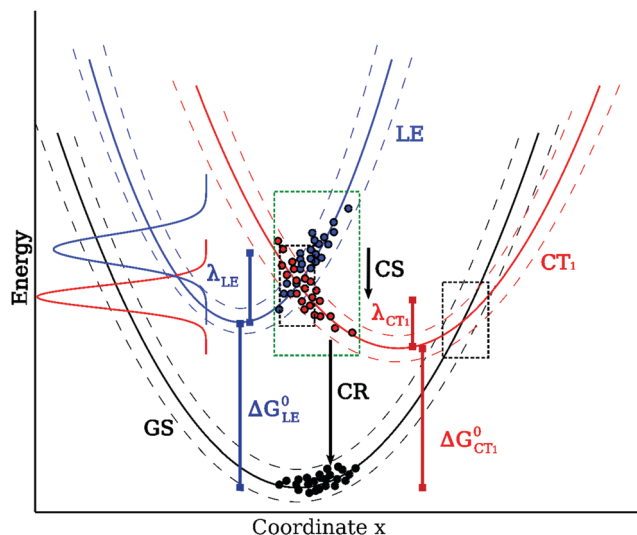


Fig. 1 Illustration of the ground state (GS), donor or acceptor local excitation (LE), and the first charge-transfer state (CT_1) involved in the CS and CR processes. Black points represent the ground state non-equilibrium conformations for the donor–acceptor pairs in the OPV phases. Red and blue points specify the vertical excitation energies for each such pair. The green square shows the LE–CT hybridization region while the black squares constitute the cross point areas. Blue and red Gaussian distributions represent the energy at the maximum of LE or CT absorption ($E_{LE}^{abs,max}$ and $E_{CT}^{abs,max}$),¹⁹ respectively.

lowest gap, either the donor or the acceptor), and the excited CT state. The LE and CT states are two different diabatic surfaces electronically coupled by a crossing point $2H_{ij}$, allowing LE–CT hybridization,^{14–18} that can modify the charge separation process (CS) depending on the LE–CT states and the charge recombination (CR) process which involves the CT–GS states (Fig. 1). However, these processes are essentially more complicated to describe due to multiple CT states (hot and cold CT states).

Due to LE–CT hybridization, new design rules for donor–acceptor OPVs were postulated to develop high-efficiency OSCs. Firstly, the optical gap of either the donor or the acceptor material should be minimized while retaining an optimal photoluminescence quantum yield; and secondly, the energy difference between either $LUMO_{eD}$ – $LUMO_{eA}$ or $HOMO_{eD}$ – $HOMO_{eA}$ should be minimized to promote better interaction between the LE and CT states.^{16,19} This explains the low conversion efficiency of polymer:fullerene OPVs as poly(3-hexylthiophene) and phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (P3HT/PC₆₁BM) blends,²⁰ where an electronic energy transfer happens from P3HT to PCBM ($D^* + A \rightarrow D + A^*$) before the hole transfer from the excited PCBM back to P3HT in an ultrafast charge-transfer process ($D + A^* \rightarrow D^+ + A^-$) occurs.¹³ As the fullerene is the low-gap material in the blend (at 1.7–1.8 eV)²¹ with a weak light absorption (insufficient photoluminescence yield) and the difference between $HOMO_{eD}$ – $HOMO_{eA}$ is not minimized, the hybridized LE–CT state can decay easily by nonradiative processes increasing the voltage losses in this system. On the other hand, the fullerene PC₇₁BM acceptor has more intense light absorption which promotes better conversion energy efficiencies when it is blended with this donor polymer.^{22,23}

The prediction of new donor or acceptor materials through rational design is a challenge that should include the accurate representation of charge-transfer state hybridization and packing morphology description. Molecular dynamics simulation (MDS) is used to build nano or microstructures depending on which morphological property is analyzed in the studies, the packing morphology or crystalline domains.^{24–29} The simulations are focused on the bulk heterojunction (BHJ) architectures^{30,31} that have shown the best open-circuit voltage (V_{oc}) to short-circuit density current (J_{sc}) relation experimentally. The calculations are frequently performed with atomistic or coarse-grain models, ensuring the parameters in the force field are present, refitted, and verified. In many instances, the atomic charges, non-bonded atom models, and dihedral angles undergo refitting processes to guarantee a good description of π -stacking of aromatic rings and suitable electronic energy levels, in studies where they are needed. The MDS emulates the spin-coating solvent evaporation process in the BHJ phase formation by applying multiple simulation steps, where the influence of evaporation time, different side chains, or other variables are captured.

The CT states in the donor–acceptor (eD–eA) interphase can be described using time-dependent density functional theory (TDDFT); however, the selection of the density functional is the most important factor to consider. The Coulomb interaction is not well described by the standard semilocal and hybrid functionals in the asymptotic range, so the Kohn–Sham orbitals do not correspond to the electron affinity (EA) and ionization potential (IP), resulting in the underestimation of the CT energies. This issue is overcome by the use of range-separated hybrid functionals (RSH) that correct the long-range Coulomb repulsion through an error function that splits the interaction into long- and short-range terms. Additionally, OPV is a solid phase characterized by electronic polarization and dielectric dependence affecting the electronic levels too, but the SRSH functionals can also introduce condensed phase corrections.^{32–35}

Very recently, one methodology³⁶ combined range separation with Coulomb screening suggesting two optimization steps: firstly, in a gas phase condition, an optimal separation of long and short-range interactions is calculated by minimizing the differences between each frontier orbital with its respective coupled EA or IP. Secondly, intrinsic polarization is optimized concerning the dielectric constant, which decreases the fundamental and orbital gaps improving the CT state energies relative to the experimental data. The resulting density functional is called SRSH + PCM,³⁶ and will be used in the present study.

As mentioned earlier, the CT states are related to events of charge separation and charge recombination processes, where their rates are usually calculated using the Marcus theory formula,³⁷

$$k_{ct} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ij}|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right). \quad (1)$$

Here, λ is the reorganization energy required to promote ET between the initial and final states. The potential energy curves of these states are two intersecting parabolic surfaces (linear response approximation, LRA), ΔG^0 is the free energy difference

between the minima of these parabolas, k_B is the Boltzmann constant, and T is the temperature.

In this work, we study the description of the LE–CT hybridized states from the previously calculated BHJ phases built using classical MDS.³⁸ Also, we take advantage of the disorder of ΔE_{LE-CT} and ΔE_{GS-CT} to propose a simple way to determine the ET rates that come from MDS inspired by Marcus,³⁷ Hopfield,³⁹ Warshel⁴⁰ and Matyushov formalisms.^{41,42} Finally, results are compared with less expensive functionals as B3LYP that can be implemented in virtual screening to find new eD or eA materials in OPVs.

2 Computational details

2.1 Molecular systems to study

Previously, a nanoscale BHJ architecture for P3HT/PC₆₁BM was built computationally through virtual solvent evaporation steps of chlorobenzene, to obtain a 1 : 1 w/w final phase (40 molecules of PC₆₁BM and 53 molecules of 4-3HT).³⁸ The polymer P3HT was treated as an oligomer of four units of thiophene, 4-3HT (Fig. S1, ESI†). The force field parameters in the polymer were assigned by the general AMBER force field (GAFF),^{43,44} while dihedral parameters present in the rotatable bonds were fitted to reproduce the theoretical potential calculated using the density functional ω -B97XD and the basis set cc-pVTZ. On the other hand, the atom charges present in all molecules were calculated using the Hirshfeld iterative⁴⁵ scheme. From the simulated BHJ phase, 65 different eD–eA pairs (found with distance ≤ 4.0 Å) are taken in the present work to estimate donor–acceptor electronic energy interactions.

Additionally, to validate the analysis of kinetic constants we selected a donor material with a lower LE excitation as compared to P3HT (1.83 eV *versus* 2.2 eV).⁴⁶ This donor has a larger and more complex structure, so the faster B3LYP functional was employed.

This donor material, *o*-BDTdfBT (benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-5,6-difluorobenzo[*c*]^[1,2,5] thiazazole oligomer), was blended with the PC₆₁BM acceptor in the same 1 : 1 w/w final proportion (Fig. S1, ESI†), finding 100 different eD–eA pairs. The MDS and the building process for this system are also reported in the previous work.³⁸

2.2 Performing the calculations of the SRSH + PCM functional

The purpose of this approximation is to adjust the HOMO and LUMO values, calculated for the solid phase, to correspond to the –IP and –EA values, respectively, before the calculation of TDDFT excitations that will be used to predict the kinetic charge-transfer parameters. To do so, SRSH + PCM parameters will be optimized. These are the range-separation parameter in vacuum, ω , and the attenuating parameters in the short- and long-range Coulomb interaction, $(\alpha + \beta)/r \approx 1/(\epsilon_{\text{int}}r)$, relative to a dielectric constant provided by an implicit solvation model (ϵ_{ext}). In this work, we are using the polarizable continuum model (PCM) to represent ϵ_{ext} since good efficiency has been proved for the SRSH + PCM parametrizations.³⁶

Any system can be treated under both the gas phase and solid-state conditions with SRSH functionals by defining a shared-parameter ω ⁴⁷ that provides the separation of long-range and short-range in the partition of the Coulomb interaction,

$$\frac{1}{r} = \frac{\alpha + \beta \text{erf}(\omega r)}{r} + \frac{1 - (\alpha + \beta \text{erf}(\omega r))}{r} \quad (2)$$

The first term on the right-hand side of the equation is the long-range repulsion managed by Hartree–Fock exchange $(\alpha + \beta)/r$ and the second term is the short-range repulsion dominated by a semilocal DFT functional exchange. Parameters α and β are used to modulate the dielectric constant from its value for the gas phase ($\alpha + \beta = 1$) to its value for the solid phase given by

$$\alpha + \beta \approx \frac{1}{\epsilon_{\text{int}}} \quad (3)$$

In a new and more generalized potential ($1/(\epsilon_{\text{int}}r)$),⁴⁷ the amount of Hartree–Fock exchange ($1/\epsilon_{\text{int}}$) can be optimized against a controlled environment with a dielectric value ϵ_{ext} which is set to the experimental solid-state condition if this is known. As a consequence, ϵ_{int} is the adaptive non-empirical dielectric response (long-range term) that polarizes the electron density concerning the environment ϵ_{ext} which only polarizes the electron density surface.

The SRSH + PCM functional to be applied in the 4-3HT/PC₆₁BM, followed a building process wherein the exchange–correlation PBE functional was selected in conjunction with the basis set 6-31G(d,p). The parameter $\alpha = 0.2$ was fixed for both vacuum and condensed phase calculations, while the external dielectric parameter $\epsilon_{\text{ext}} = 3$ was selected as it represents experimental values for organic semiconductor under the solid-state conditions.⁴⁸ The formalism to calculate the exchange–correlation energy is given by,

$$E_{XC}^{\text{SRSH}} = \alpha E_{\text{HF}_X}^{\text{SR}} + (1 - \alpha) E_{\text{DFT}_X}^{\text{SR}} + (\alpha + \beta) E_{\text{HF}_X}^{\text{LR}} + (1 - \alpha - \beta) E_{\text{DFT}_X}^{\text{LR}} + E_{\text{DFT}_C} \quad (4)$$

HF_X, DFT_X, DFT_C subscripts mean the Hartree–Fock exchange, density functional exchange, and density functional correlation energies, SR and LR superscripts refer to the short-range and long-range partition.

Four random eD–eA pairs of 4-3HT/PC₆₁BM were selected to perform the optimization of the frontier orbitals concerning the –IP and –EA energies, which determined the values of ω and ϵ_{int} . All calculations were carried out using the Q-Chem 5.0 package.⁴⁹

First, the system was treated in the gas phase ($\alpha + \beta = 1$) to find the ideal range separation parameter ω ,³⁶ by minimizing the root mean square deviation (RMSD) following the expression,

$$J(\omega) = [\epsilon_{\text{HOMO}}(\omega) + \text{IP}(\omega)]^2 + [\epsilon_{\text{LUMO}}(\omega) + \text{EA}(\omega)]^2, \quad (5)$$

$$\text{RMSD}(\omega) = \sqrt{\frac{J(\omega)}{2}} \quad (6)$$

ϵ_{HOMO} is the molecular orbital energy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) that should correspond to the negative

value of IP ($E_{\text{neutro}} - E_{\text{cation}}$) and ϵ_{LUMO} is the molecular orbital energy of the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) that is compared with the negative value of EA ($E_{\text{anion}} - E_{\text{neutro}}$).

In the second step, the optimum value of ω was fixed, the external condensed phase effect was introduced with PCM ($\epsilon_{\text{ext}} = 3$), while the parameter ϵ_{int} was optimized with the condition $0.2 + \beta = 1/\epsilon_{\text{int}}$ and minimizing RMSD($1/\epsilon_{\text{int}}$) this time. Finally, the optimized functional was called O-SRSH + PCM.

As mentioned above, this approximation will be used in the TDDFT calculations of kinetic parameters. However, the calculations using this functional are costly and thus we want to explore results from a faster methodology. Our first approach is to turn off the PCM environment but retain the ideal ω and ϵ_{int} parameters (see results called O-SRSH below). Additionally, calculations over B3LYP and B3LYP + PCM are carried out for studying the relevant improvements in the CT energy values and kinetic constant after the inclusion of an optimal dielectric environment found for B3LYP + PCM by optimizing RMSD($1/\epsilon_{\text{ext}}$) for $|\text{IP} + \text{HOMO}|$ and $|\text{EA} + \text{LUMO}|$ differences, similar to the ones described. Results will show that these approximations can be used for the faster screening of potential candidates for donor molecules.

2.3 Calculation of LE and CT excited states

For O-SRSH + PCM, O-SRSH, B3LYP, and B3LYP + PCM schemes, time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations were carried out over all the eD-eA pairs in the BHJ phase, selecting the first 15 excited state roots based on the Tamm-Dancoff approximation (TDA)⁵⁰ and only considering single excitations with singlet multiplicity.

The excited states were characterized as LE or CT according to the charges in the donor ($Q_{ij}^{\text{D}} = \int_{r \in \text{D}} \rho_{ij}(r) dr$) and acceptor ($Q_{ij}^{\text{A}} = \int_{r \in \text{A}} \rho_{ij}(r) dr$) fragments for i -state = j -state. The electronic coupling values $|H_{ij}|$ between the GS, LE and CT states were calculated using the fragment-charge difference (FCD) scheme⁵¹ based on a two-state approximation,

$$H_{ij} = \frac{(E_j - E_i) \Delta \overline{Q}_{ij}}{\sqrt{(\Delta Q_{ii} - \Delta Q_{jj})^2 + 4 \Delta \overline{Q}_{ij}^2}} \quad (7)$$

$$\Delta Q_{ij} = Q_{ij}^{\text{D}} - Q_{ij}^{\text{A}} \quad (8)$$

$$\Delta \overline{Q}_{ij} = \frac{\Delta Q_{ij} + \Delta Q_{ji}}{2} \quad (9)$$

The FCD scheme and the atom charges in both fragments are calculated by Mulliken population analysis implemented for excited densities in the Q-Chem 5.0 package. To obtain a good description of $|H_{ij}|$ in the two-state model, the sum of contributions (δ) of the diabatic states to the ET process must be greater than 0.85 and around 1,⁵²

$$\delta = \frac{1}{2} |\Delta Q_{ii} + \Delta Q_{jj}| \quad (10)$$

where $\Delta Q_{ii} = Q_{ii}^{\text{D}} - Q_{ii}^{\text{A}}$ is the charge difference between the charged fragments present in the state i or j . Table S1 (ESI[†])

collects δ values for all functionals and systems calculated in this work.

To ensure that the distribution of δ was close to 1, we found that the excited states within $|Q_{ii}^{\text{D}}| < 0.35$ should be considered as the LE state whereas states within $|Q_{ii}^{\text{D}}| > 0.85$ (or $|Q_{ii}^{\text{D}}| > 0.5$ in a few cases when the first condition was not found) should be taken as the CT states. Subsequently, the LE excitation with the maximal oscillator strength and located in the lower gap material was selected. At the same time, two CT excitations were chosen: CT₁ had the lowest energy value, while CT₂ had the highest electron coupling with the representative LE state.

2.4 Approaching the ET rates from energetic disorder and ideal phase

Neighboring molecules that surround an excited molecule prevent relaxation and the conformational changes in these organic aggregates where the experimental optoelectronic performance is obtained with nonequilibrium nanostructures.⁵³ A fast electron transfer process with reduced conformational space can lead to LRA failures⁵⁴ and impedes the description of these mechanisms by means of Marcus theory.

The energy at the maximum of CT absorption is related to $E_{\text{CT}}^{\text{abs,max}} = h\nu_{\text{max}} = E_{\text{CT}}^0 + \lambda_{\text{CT}}$ and, correspondingly, for the case of LE, $E_{\text{LE}}^{\text{abs,max}} = E_{\text{LE}}^0 + \lambda_{\text{LE}}$ (Fig. 1).¹⁹ The difference between $E_{\text{CT}}^{\text{abs,max}} - E_{\text{LE}}^{\text{abs,max}}$ can be expressed as $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ and a simpler characterization is proposed in this work where there is a probability $P_{ij}(E)$ to find the energy difference between the initial state i (LE) and the final state j (CT) having the same coordinates. $P_{ij}(E)$ is distributed around $\langle \Delta E_{ij} \rangle$ and has dispersion σ_{ij} where λ_{CT} and λ_{LE} should be implicit because these can be defined from the fluctuations of the energy gap following the relation $\sigma^2 = 2\lambda K_{\text{B}} T$.^{19,55,56}

$$P_{ij}(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{ij}^2}} \exp\left(-\frac{(E - \langle \Delta E_{ij} \rangle)^2}{2\sigma_{ij}^2}\right) \quad (11)$$

Due to structural impediments, the only relation that connects these two states is their surface crossing, $\langle \Delta E_0 \rangle = E_j - E_i \approx 0$, through tunneling as described by Matyushov.^{41,42} An ideal morphology should exist where $\langle \Delta E_{ij} \rangle$ difference is distributed on the interstate crossing $\langle \Delta E_0 \rangle$, with probability $P_0(E)$, allowing stronger LE-CT hybridization and maximal ET rates. Supposing the ideal phase has the same dispersion capability $\sigma_0 = \sigma_{ij}$, we can evaluate the convoluted function $F(E) = \{P_0 P_{ij}\}(E)$ for $E = 0$ to know the overlap between the calculated and ideal phases:

$$P_0(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_0^2}} \exp\left(-\frac{(E - \langle \Delta E_0 \rangle)^2}{2\sigma_0^2}\right) \quad (12)$$

$$F_{ij}(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\sigma_{ij}^2 + \sigma_0^2)}} \exp\left(-\frac{|\langle \Delta E_0 \rangle + \langle \Delta E_{ij} \rangle|^2}{2(\sigma_{ij}^2 + \sigma_0^2)}\right) \quad (13)$$

$$F_{ij}(0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\sigma_{ij}^2}} \exp\left(-\frac{|\langle \Delta E_{ij} \rangle|^2}{4\sigma_{ij}^2}\right) \quad (14)$$

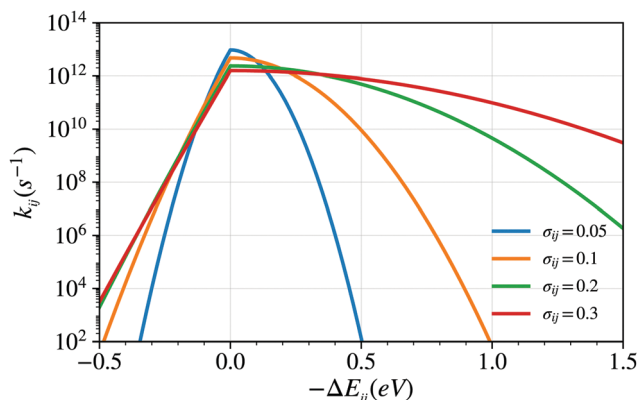


Fig. 2 The behavior of the electron-transfer rate predicted by eqn (15) and (16). Notice that the disorder affects the behavior for $-\Delta E_{ij} > 1$ eV.

$F_{ij}(0)$ (eqn (13) and (14)) represents the i -state portion in the organic phase that can easily reach the state j with respect to their crossing point. As a consequence, the kinetic constant can be described in an analogous form to the Marcus formula,³⁷

$$k_{ij} = \frac{2\pi |H_{ij}|^2}{\hbar} F_{ij}(0) \quad (15)$$

The kinetic constant for backward direction can be expressed similarly to the Hopfield formalism³⁹ for a thermally activated tunneling,

$$k_{ji} = k_{ij} \exp\left(\frac{-((\Delta E_0) - \langle \Delta E_{ij} \rangle)}{k_B T}\right) = k_{ij} \exp\left(\frac{\langle \Delta E_{ij} \rangle}{k_B T}\right) \quad (16)$$

The electron-transfer directions represented by the eqn (15) and (16) are restricted to the condition $E_i > E_j$.

Finally, in eqn (15) and (16) we are giving more relevance to the distribution of states than the structural changes to accomplish both reactions, which means the excitations prefer to reach a better surrounding molecule located in an ideal region to accomplish the reaction instead of generating energy losses. Also, giving less importance to structural changes we are sampling regions where the LE and CT states are degenerate, opening the possibility for the LE-CT hybridization to be described. Additionally, the activation energy in this procedure can be analyzed because the separation between $E_{LE}^{abs,max}$ and $E_{CT}^{abs,max}$ increases the energetic barrier while a large disorder makes it decrease. Fig. 2 shows this behavior, where the ET rates are still fast for separations of more than 1 eV and large disorders.

3 Discussion

3.1 O-SRSH + PCM functional

Table 1 reports the tuning results obtained for ω and ϵ_{int} using four eD-eA pairs obtained from the 4-3HT/PC₆₁BM aggregate. Remarkably, ω average of 0.128 bohr⁻¹ is comparable with the value of 0.135 bohr⁻¹ calculated in the work of Zheng, *et al.*³⁶ who introduced the optimization procedure. In the ϵ_{int} optimization, we decided to take the ω average for all four pairs, surprisingly leading to the same ϵ_{int} for all optimizations and close to $\epsilon_{ext} = 3$.

Table 1 Optimized ω and ϵ_{int} for the functional O-SRSH + PCM and final parameters to perform the solid-state calculations

eD-eA pair	4-3HT/PC ₆₁ BM	
	Optimization 1	Optimization 2
	ω/bohr^{-1}	ϵ_{int}^a
1	0.135(0.05)	2.5(0.03)
2	0.127(0.02)	2.5(0.02)
3	0.127(0.02)	2.5(0.02)
4	0.125(0.03)	2.5(0.01)
Average	0.128	2.5
Conditions	Gas phase	Solid-state
α	0.2	0.2
β	0.8	0.2
ω/bohr^{-1}	0.128	0.128
ϵ_{ext}		3.0

^a ϵ_{int} was calculated with the average of ω for each system. RMSD values in eV are included in parentheses.

Fig. 3(a and b) show the behavior of the first eD-eA pair with respect to HOMO, LUMO, EA and IP values when ω and ϵ_{int} are varied. Decrease of the |HOMO-LUMO| and |IP-EA| gaps is observed in the optimal solid-state condition with respect to the gas phase. In addition, HOMO and LUMO values show linear dependence to $1/\epsilon_{int}$, as predicted by Zheng *et al.*

After varying ϵ_{ext} in the B3LYP + PCM scheme (Fig. 3(c)), the results show that EA and IP have linear dependence to $1/\epsilon_{ext}$ and HOMO and LUMO are constant for any $1/\epsilon_{ext}$ value, contrary to ϵ_{int} optimization for O-SRSH + PCM. This effect was probably observed because the ϵ_{ext} is sampled in B3LYP + PCM, while in O-SRSH + PCM is fixed. Finally, |HOMO - LUMO| and |IP - EA| gaps for B3LYP + PCM are lower in the ideal environment condition ($\epsilon_{ext} = 9$) than the O-SRSH + PCM method, but it is expected for higher dielectric values.

3.2 Measuring hybridization between the LE and CT states in OPV aggregates from classical MDS

Having established the O-SRSH + PCM tuning process and the effective B3LYP + PCM condition, we analyze the excited states for all eD-eA pairs with contacts ≤ 4.0 Å. The transition energies and oscillator strengths are collated in Table 2 for each excited state CT₁, CT₂, and LE. Both the CT states in 4-3HT/PC₆₁BM were in accordance with the experimental energy range of 1.4–1.7 eV where B3LYP had the lowest CT energy values and O-SRSH + PCM the highest. As the material with the lowest LE state is the fullerene acceptor in 4-3HT/PC₆₁BM (Fig. S2 and S3, ESI[†]), we obtained very weak oscillator strengths for the most probably LE as shown in the experimental absorption spectrum of PC₆₁BM.²¹ The LE oscillator strengths are comparable with results of both the charge-transfer states. Although these oscillator strengths are weak, the total absorption intensity in a given range is also governed by the density of states of the excited states making LE transitions still possible.^{63–66} Also, the Dexter electron transfer mechanism $D^* + A \rightarrow D + A^*$, in which an exciton is transferred from a donor molecule to an acceptor molecule can occur, allowing the formation of the LE states in the acceptor

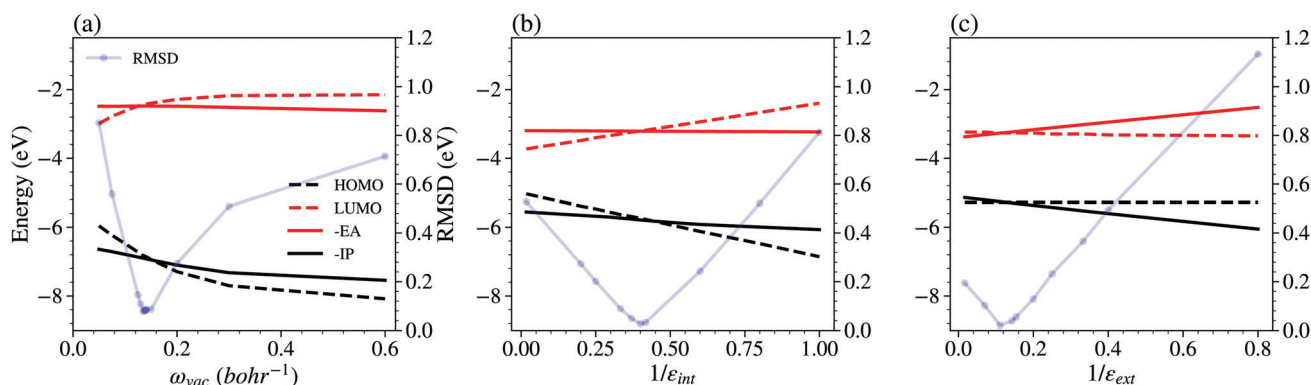


Fig. 3 (a) The optimization process of ω value in the screened functional SRSH + PCM applied to the first 4-3HT/PC₆₁BM pair in Table 1 showing dependence of HOMO, LUMO, -IP and -EA energies. (b) Optimization of ϵ_{int} and linear dependence of canonical and frontier orbitals with respect to $1/\epsilon_{\text{int}}$ variation for the SRSH + PCM functional. (c) Ideal environment ϵ_{ext} optimization for the B3LYP + PCM scheme.

Table 2 Oscillator strength f and excitation energies calculated for the excited state absorptions involved in the ET processes

Functional	f_{CT_1}	f_{CT_2}	f_{LE}	E_{LE}/eV	$E_{\text{CT}_1}/\text{eV}$	$E_{\text{CT}_2}/\text{eV}$
4-3HT/PC ₆₁ BM						
O-SRSH + PCM	0.003	0.003	0.005	1.87 ± 0.33	1.67 ± 0.27	1.77 ± 0.25
O-SRSH	0.002	0.002	0.003	1.92 ± 0.31	1.51 ± 0.26	1.70 ± 0.29
B3LYP + PCM	0.002	0.002	0.005	1.83 ± 0.29	1.52 ± 0.26	1.67 ± 0.26
B3LYP	0.002	0.002	0.003	1.82 ± 0.27	1.30 ± 0.24	1.47 ± 0.26
Exp. ^{3,21,57}		1.8 (PC ₆₁ BM)	1.4–1.7			
<i>o</i> -BDTdfBT/PC ₆₁ BM						
B3LYP	0.003	0.003	0.330	1.77 ± 0.10	1.44 ± 0.17	1.54 ± 0.19
Exp. ⁴⁶		1.83 (<i>o</i> -BDTdfBT)				

As $E_{\text{CT}} = E_{\text{CT}}^0 + \lambda_{\text{CT}}$ is considered, experimental CT energy values reported include the reorganization energy to the adiabatic CT energy.

material before the charge separation processes. This is the most probable event happening when the orbital overlap between two molecules is enough or the distances between them are less than 10 Å.¹³ Please note, we did not observe the local excitation for the oligomer 4-3HT in these first 15 excitations.

By contrast, while the *o*-BDTdfBT/PC₆₁BM system shows a larger oscillator strength for the selected LE transition, the material with the lowest LE transition is located in *o*-BDTdfBT (optical gap at 1.83 eV)⁴⁶ eclipsing the acceptor excitation in agreement with the experimental data. The electron-hole pair localization is shown in Fig. S4 (ESI[†]) using natural transition orbital (NTO)⁶⁸ calculations. Although the calculations on the *o*-BDTdfBT/PC₆₁BM system were performed with the B3LYP functional, it can be distinguished from the 4-3HT/PC₆₁BM system with the same functional not only for their oscillator strength but excitation energies and ET rates, which are discussed later.

Distribution of the LE states did not present remarkable energy shifts among the implemented schemes in 4-3HT/PC₆₁BM; furthermore, the distribution shape is well correlated with each other (Table 2 and Fig. S5, ESI[†]), while the distribution of the CT states (Fig. S6 and S7, ESI[†]) clearly shows energy shifts that can be associated with ϵ_{ext} exclusion in O-SRSH and B3LYP or due to different dielectric values between B3LYP + PCM and O-SRSH + PCM.

The energy difference $\Delta E_{\text{LE-CT}_1}$ is larger than $\Delta E_{\text{LE-CT}_2}$ (Table 3) in all cases as a consequence of the selected CT₂ states which are energetically closer to the LE states and higher than the CT₁ states. Due to the non-significant difference between electron coupling $|H_{\text{LE-CT}_1}|$ and $|H_{\text{LE-CT}_2}|$, the LE-CT hybridization can have a greater dependence on these energetic values where small differences might contribute to the LE-CT hybridization thus extending the lifetimes of the CT states. In

Table 3 Electron coupling in the ET events and energy difference of the LE and CT states

Functional	$ H_{\text{LE-CT}_1} /\text{meV}$	$ H_{\text{LE-CT}_2} /\text{meV}$	$\Delta E_{\text{LE-CT}_1}/\text{eV}$	$\Delta E_{\text{LE-CT}_2}/\text{eV}$	$ H_{\text{CT}_1\text{-GS}} /\text{meV}$	$ H_{\text{CT}_2\text{-GS}} /\text{meV}$
4-3HT/PC ₆₁ BM						
O-SRSH + PCM	8.0	10.0	-0.20 ± 0.35	-0.11 ± 0.35	28.4	29.6
O-SRSH	8.2	12.2	-0.41 ± 0.38	-0.23 ± 0.36	22.8	20.2
B3LYP + PCM	6.5	13.1	-0.31 ± 0.35	-0.13 ± 0.36	20.2	23.1
B3LYP	8.9	12.3	-0.52 ± 0.30	-0.35 ± 0.29	22.0	21.0
<i>o</i> -BDTdfBT/PC ₆₁ BM						
B3LYP	6.8	9.9	-0.33 ± 0.18	-0.24 ± 0.20	19.0	20.7

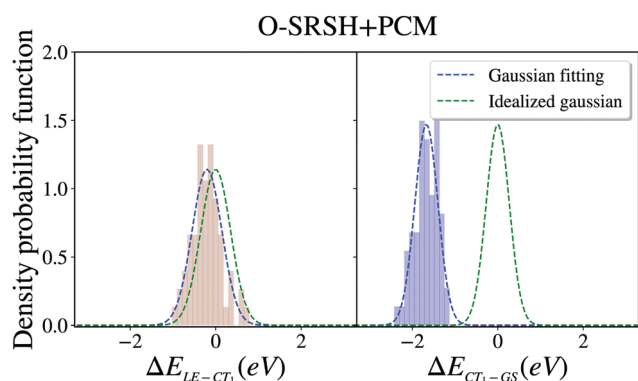


Fig. 4 The ideal ΔE_0 distribution (dashed green lines) where the ET rate is maximal, the real ΔE_j distribution (red and blue bars) in the 4-3HT/PC₆₁BM system with the functional O-SRSH + PCM. The Anderson-Darling test⁶⁷ shows that ΔE_{LE-CT_1} and ΔE_{CT_1-GS} have normal distribution.

Fig. 4 it can be observed that ΔE_{LE-CT_1} distributions can be treated as a normal distribution although LE presented bimodal distribution (Fig. S5, ESI†) in the 4-3HT/PC₆₁BM system; this behavior of ΔE_{LE-CT_1} can be explained by the CT state distribution shapes. Similar consequences were observed in the ΔE_{LE-CT_2} differences.

To discuss and explain the hybridization in the CT-LE states, the ET rates were calculated (Table 4) using eqn (15) for direct ET and eqn (16) for the backward ET reaction. In the 4-3HT/PC₆₁BM system, the ET rates calculated in the four schemes of LE-CT₁ were in agreement with the experimental data for the lowest charge separation rate measured in the P3HT/PC₆₁BM blends, while CT₂ the most coupled state with LE leads to higher charge separation rates that can be associated with ultrafast electron transfer due to hot CT states experimentally.⁶²

Moreover, the CT₁-GS rates in all schemes were more similar to experimental geminate recombination (before the diffusion of charge carriers) than the rates coming from CT₂-GS. This information suggests that the CT₂ and hot CT states might enhance the charge separation process as is mentioned in other theoretical works, while the CT₁ states are more responsible for recombination and energy losses. The analysis of the backward ET rates helps to understand the hybridization process between the LE and CT states because the magnitude of the CT₂-LE rates was greater than that of CT₂-GS promoting a resonant condition

that can enlarge lifetimes, while the CT₁-LE rate was lower than that of CT₁-GS leading to charge recombination. Even though a hybridization process in P3HT/PC₆₁BM may be possible, the low LE oscillator strength makes it difficult to occur. On the contrary, the *o*-BDTdfBT/PC₆₁BM system with the B3LYP scheme shows lower recombination rates for both the CT states, greater CT-LE backward rates, and better LE oscillator strength than the 4-3HT/PC₆₁BM system. This can reflect better energy conversion efficiencies in the *o*-BDTdfBT/PC₇₁BM system experimentally.⁴⁶

Concerning B3LYP + PCM, results suggest that this scheme can achieve good description in systems obtained from classical MDS without spending too much computational time in the optimization of ω and ε_{int} parameters for the O-SRSH + PCM functional and can be implemented if the experimental dielectric constant is not well known. While the use of the B3LYP functional, due to remarkable accuracy losses, may only be useful along with our ET rate proposal for the fast selection of relevant systems in the study of a large number of candidates.

The success of eqn (15) and (16) in the description of the ET rates in this work will be verified with more systems that come from classical MDS evaporation and can have experimental evidence. Also, excitation states with triplet multiplicity can be included to investigate the non-geminate recombination (after the diffusion of charge carriers), and due to the implementation of non-fullerene acceptors in new generations of OPV, hybridization between LE_{ed}-CT and LE_{ea}-CT can be treated to explain the performance of non-fullerene acceptor, even though LUMO_{ed}-LUMO_{ea} differences are larger than 0.3 eV in some cases.

4 Conclusions

First, we have investigated the performance of O-SRSH + PCM and O-SRSH functionals to describe the energy levels and interactions between the LE state located in the material with the lowest excitation and CT states involved in hybridization processes. This was applied to multiple donor-acceptor pairs extracted from the classical molecular simulation of 4-3HT/PC₆₁BM. The methodology can find the lowest LE state located in the fullerene material even though only small oscillator strengths are present in the first 15 excitations as calculated using TDDFT. The average energy value of the lowest CT state is

Table 4 Forward and backward rates between states that promote the ET processes

Functional	(s ⁻¹)					
	k_{LE-CT_1}	k_{LE-CT_2}	k_{CT_1-LE}	k_{CT_2-LE}	$k_{CT_1-GS}^b$	$k_{CT_2-GS}^b$
4-3HT/PC ₆₁ BM						
O-SRSH + PCM	4.5×10^{11}	7.6×10^{11}	1.7×10^8	1.2×10^{10}	6.5×10^8	3.0×10^7
O-SRSH	3.5×10^{11}	1.0×10^{12}	4.0×10^4	1.6×10^8	8.6×10^8	8.7×10^8
B3LYP + PCM	2.7×10^{11}	1.2×10^{12}	1.9×10^6	7.4×10^9	6.7×10^8	8.8×10^7
B3LYP	3.4×10^{11}	9.8×10^{11}	7.2×10^2	1.1×10^6	3.4×10^9	1.7×10^9
Exp. ⁵⁸⁻⁶²	4.0×10^{11} , $> 5.0 \times 10^{12}^a$		$2.5-4.9 \times 10^8$			
<i>o</i> -BDTdfBT/PC ₆₁ BM						
B3LYP	3.0×10^{11}	9.3×10^{11}	8.6×10^5	1.0×10^8	1.3×10^5	2.3×10^5

^a Ultrafast electron transfer due to hot CT states. ^b Backward rates GS-CT₁ and GS-CT₂ were not collected because the values were less than 10⁻¹⁰ s⁻¹.

consistent with the experimental data. Second, we compared the behavior of the B3LYP + PCM functional with that of the O-SRSH + PCM functional and observed that B3LYP can correct the energetic values of the CT states when an external dielectric (PCM) parameter is applied. The exclusion of an external dielectric parameter in the O-SRSH functional also suggests the relevance of this parameter due to energetic shifts in the CT states.

Furthermore, we proposed a fast description of the electron transfer rate in organic solar cell phases that have nonequilibrium structures and geometrically restrained motions due to molecular vicinity. We took the statistical description of LE-CT energy differences and hypothesized that the organic phases might find an ideal morphology where the LE-CT energy difference is minimal but preserve their morphological disorder. The overlap between the real and ideal LE-CT energy differences defines the morphologies capable of promoting electron transfer between the two states. This description was successfully applied to the recombination processes involving the CT and GS states. Backward direction of the ET rates completes the LE-CT hybridization characterization. On the other hand, the ET rate in the B3LYP functional showed important inaccuracies that, however, may still allow its use to distinguish between the 4-3HT and *o*-BDTDFBT donors, suggesting that this functional can work as a filter of relevant combinations in rational design models. Eqn (15) and (16) need only single point TDDFT calculations, reducing the computational time compared to geometrical optimizations which requires different charges to be assigned in the same set of donor-acceptor pairs.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank DGTIC-UNAM for the computational resources provided under projects SC16-1-IG-37 and LANCAD-UNAM-DGTIC-022. A. F. M.-V. thanks CONACyT for the graduate fellowship. This research was funded by CONACyT-SENER-Fondo de Sustentabilidad Energética under project 245754.

Notes and references

- M. List, T. Sarkar, P. Perkhun, J. Ackermann, C. Luo and U. Würfel, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 3631.
- J.-L. Brédas, J. E. Norton, J. Cornil and V. Coropceanu, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1691–1699.
- K. Vandewal, K. Tvingstedt, A. Gadisa, O. Inganäs and J. V. Manca, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2010, **81**, 125204.
- C. Deibel, T. Strobel and V. Dyakonov, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 4097–4111.
- M. H. Lee, J. Aragón and A. Troisi, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 14989–14998.
- L. J. A. Koster, S. E. Shaheen and J. C. Hummelen, *Adv. Energy Mater.*, 2012, **2**, 1246–1253.
- M. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A. Heeger and C. Brabec, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 789–794.
- B. Minnaert, M. Burgelman, A. De Vos and P. Veelaert, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2010, **94**, 1125–1131.
- Q. Liu, Y. Jiang, K. Jin, J. Qin, J. Xu, W. Li, J. Xiong, J. Liu, Z. Xiao, K. Sun, S. Yang, X. Zhang and L. Ding, *Sci. Bull.*, 2020, **65**(272), 275.
- Y. Cui, H. Yao, J. Zhang, T. Zhang, Y. Wang, L. Hong, K. Xian, B. Xu, S. Zhang, J. Peng, Z. Wei, F. Gao and J. Hou, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 2515.
- K. Jiang, Q. Wei, J. Y. L. Lai, Z. Peng, H. K. Kim, J. Yuan, L. Ye, H. Ade, Y. Zou and H. Yan, *Joule*, 2019, **3**, 3020–3033.
- P. Cheng, G. Li, X. Zhan and Y. Yang, *Nat. Photonics*, 2018, **12**, 131–142.
- A. R. S. Kandada, G. Grancini, A. Petrozza, S. Perissinotto, D. Fazzi, S. S. K. Raavi and G. Lanzani, *Sci. Rep.*, 2013, **3**, 2073.
- X.-K. Chen, V. Coropceanu and J.-L. Brédas, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 5295.
- F. D. Eisner, M. Azzouzi, Z. Fei, X. Hou, T. D. Anthopoulos, T. J. S. Dennis, M. Heeney and J. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 6362–6374.
- D. Qian, Z. Zheng, H. Yao, W. Tress, T. R. Hopper, S. Chen, S. Li, J. Liu, S. Chen, J. Zhang, X.-K. Liu, B. Gao, L. Ouyang, Y. Jin, G. Pozina, I. A. Buyanova, W. M. Chen, O. Inganäs, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, H. Yan, J. Hou, F. Zhang, A. A. Bakulin and F. Gao, *Nat. Mater.*, 2018, **17**, 703–709.
- Y. Xu, H. Yao, L. Ma, L. Hong, J. Li, Q. Liao, Y. Zu, J. Wang, M. Gao, L. Ye and J. Hou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 9004–9010.
- W. Li, Y. Pan, L. Yao, H. Liu, S. Zhang, C. Wang, F. Shen, P. Lu, B. Yang and Y. Ma, *Adv. Opt. Mater.*, 2014, **2**, 892–901.
- V. Coropceanu, X.-K. Chen, T. Wang, Z. Zheng and J.-L. Brédas, *Nat. Rev. Mater.*, 2019, **4**, 689–707.
- D. Chi, S. Qu, Z. Wang and J. Wang, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 4383–4387.
- W. C. Tsoi, S. J. Spencer, L. Yang, A. M. Ballantyne, P. G. Nicholson, A. Turnbull, A. G. Shard, C. E. Murphy, D. D. C. Bradley, J. Nelson and J.-S. Kim, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2944–2952.
- J. Hou and X. Guo, *Organic Solar Cells*, Springer, London, 2012, pp. 17–42.
- F. Zhang, Z. Zhuo, J. Zhang, X. Wang, X. Xu, Z. Wang, Y. Xin, J. Wang, J. Wang, W. Tang, Z. Xu and Y. Wang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, **97**, 71–77.
- R. Alessandri, J. J. Uusitalo, A. H. de Vries, R. W. A. Havenith and S. J. Marrink, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 3697–3705.
- K. Do, M. K. Ravva, T. Wang and J.-L. Brédas, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 346–354.
- P. Gemünden, C. Poelking, K. Kremer, K. Daoulas and D. Andrienko, *Macromol. Rapid Commun.*, 2015, **36**, 1047–1053.

- 27 G. Han, X. Shen, R. Duan, H. Geng and Y. Yi, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 4654–4661.
- 28 G. Han, Y. Yi and Z. Shuai, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1702743.
- 29 C.-K. Lee and C.-W. Pao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 20691–20700.
- 30 G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, 1995, **270**, 1789–1791.
- 31 M. Scharber and N. Sariciftci, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**(1929), 1940.
- 32 T. Kastinen, D. A. da Silva Filho, L. Paunonen, M. Linares, L. A. Ribeiro Junior, O. Cramariuc and T. I. Hukka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 25606–25625.
- 33 T. Sachse, T. J. Martínez and M. Presselt, *J. Chem. Phys.*, 2019, **150**, 174117.
- 34 S. Bhandari and B. D. Dunietz, *J. Chem. Theory Comput.*, 2019, **15**, 4305–4311.
- 35 L. Kronik and S. Kümmel, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1706560.
- 36 Z. Zheng, D. A. Egger, J.-L. Brédas, L. Kronik and V. Coropceanu, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 3277–3283.
- 37 R. A. Marcus, *Electron Transfer Past and Future*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 1–6.
- 38 A. F. Marmolejo-Valencia, Z. Mata-Pinzón, L. Dominguez and C. Amador-Bedolla, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 20315–20326.
- 39 J. J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 1974, **71**, 3640–3644.
- 40 A. Warshel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 2218–2224.
- 41 D. V. Matyushov, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, **27**, 473001.
- 42 R. Palmer, *Adv. Phys.*, 1982, **31**, 669–735.
- 43 D. Case, I. Ben-Shalom, S. Brozell, D. Cerutti, T. Cheatham, V. Cruzeiro, III, T. Darden, R. Duke, D. Ghoreishi, M. Gilson, H. Gohlke, A. Goetz, D. Greene, R. Harris, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D. Mermelstein, K. Merz, Y. Miao, G. Monard, C. Nguyen, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C. Simmerling, J. Smith, R. Salomon-Ferrer, J. Swails, R. Walker, J. Wang, H. Wei, R. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D. York and P. Kollman, *AMBER 2016*, University of California, San Francisco, 2016.
- 44 J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman and D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1157–1174.
- 45 P. Bultinck, C. Van Alsenoy, P. W. Ayers and R. Carbó-Dorca, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 144111.
- 46 L. Yuan, Y. Zhao, J. Zhang, Y. Zhang, L. Zhu, K. Lu, W. Yan and Z. Wei, *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 4229–4233.
- 47 S. Refaely-Abramson, S. Sharifzadeh, M. Jain, R. Baer, J. B. Neaton and L. Kronik, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 081204.
- 48 M. P. Hughes, K. D. Rosenthal, N. A. Ran, M. Seifrid, G. C. Bazan and T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1801542.
- 49 Y. Shao, Z. Gan, E. Epifanovsky, A. T. Gilbert, M. Wormit, J. Kussmann, A. W. Lange, A. Behn, J. Deng, X. Feng, D. Ghosh, M. Goldey, P. R. Horn, L. D. Jacobson, I. Kaliman, R. Z. Khaliullin, T. Kuš, A. Landau, J. Liu, E. I. Proynov, Y. M. Rhee, R. M. Richard, M. A. Rohrdanz, R. P. Steele, E. J. Sundstrom, H. L. W. III, P. M. Zimmerman, D. Zuev, B. Albrecht, E. Alguire, B. Austin, G. J. O. Beran, Y. A. Bernard, E. Berquist, K. Brandhorst, K. B. Bravaya, S. T. Brown, D. Casanova, C.-M. Chang, Y. Chen, S. H. Chien, K. D. Closser, D. L. Crittenden, M. Diedenhofen, R. A. D. Jr., H. Do, A. D. Dutoi, R. G. Edgar, S. Fatehi, L. Fusti-Molnar, A. Ghysels, A. Golubeva-Zadorozhnaya, J. Gomes, M. W. Hanson-Heine, P. H. Harbach, A. W. Hauser, E. G. Hohenstein, Z. C. Holden, T.-C. Jagau, H. Ji, B. Kaduk, K. Khistyayev, J. Kim, J. Kim, R. A. King, P. Klunzinger, D. Kosenkov, T. Kowalczyk, C. M. Krauter, K. U. Lao, A. D. Laurent, K. V. Lawler, S. V. Levchenko, C. Y. Lin, F. Liu, E. Livshits, R. C. Lochan, A. Luenser, P. Manohar, S. F. Manzer, S.-P. Mao, N. Mardirossian, A. V. Marenich, S. A. Maurer, N. J. Mayhall, E. Neuscamman, C. M. Oana, R. Olivares-Amaya, D. P. O'Neill, J. A. Parkhill, T. M. Perrine, R. Peverati, A. Prociuk, D. R. Rehn, E. Rosta, N. J. Russ, S. M. Sharada, S. Sharma, D. W. Small, A. Sodt, T. Stein, D. Stück, Y.-C. Su, A. J. Thom, T. Tsuchimochi, V. Vanovschi, L. Vogt, O. Vydrov, T. Wang, M. A. Watson, J. Wenzel, A. White, C. F. Williams, J. Yang, S. Yeganeh, S. R. Yost, Z.-Q. You, I. Y. Zhang, X. Zhang, Y. Zhao, B. R. Brooks, G. K. Chan, D. M. Chipman, C. J. Cramer, W. A. G. III, M. S. Gordon, W. J. Hehre, A. Klamt, H. F. S. III, M. W. Schmidt, C. D. Sherrill, D. G. Truhlar, A. Warshel, X. Xu, A. Aspuru-Guzik, R. Baer, A. T. Bell, N. A. Besley, J.-D. Chai, A. Dreuw, B. D. Dunietz, T. R. Furlani, S. R. Gwaltney, C.-P. Hsu, Y. Jung, J. Kong, D. S. Lambrecht, W. Liang, C. Ochsenfeld, V. A. Rassolov, L. V. Slipchenko, J. E. Subotnik, T. V. Voorhis, J. M. Herbert, A. I. Krylov, P. M. Gill and M. Head-Gordon, *Mol. Phys.*, 2015, **113**, 184–215.
- 50 S. Hirata and M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **302**(375), 382.
- 51 A. A. Voityuk and N. Rösch, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 5607–5616.
- 52 A. A. Voityuk, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 2670–2675.
- 53 C. Müller, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 2740–2754.
- 54 A. de la Lande, F. Cailliez and D. R. Salahub, *Simulating Enzyme Reactivity: Computational Methods in Enzyme Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, 2017, pp. 89–149.
- 55 Z. Zheng, N. R. Tummala, T. Wang, V. Coropceanu and J.-L. Brédas, *Adv. Energy Mater.*, 2019, **9**, 1803926.
- 56 N. R. Tummala, Z. Zheng, S. G. Aziz, V. Coropceanu and J.-L. Brédas, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 3657–3662.
- 57 F. E. Osterloh, M. A. Holmes, J. Zhao, L. Chang, S. Kawula, J. D. Roehling and A. J. Moulé, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 14723–14731.
- 58 J. H. Choi, K.-I. Son, T. Kim, K. Kim, K. Ohkubo and S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 475–482.
- 59 I. A. Howard, R. Mauer, M. Meister and F. Laquai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14866–14876.

- 60 X. Ai, M. C. Beard, K. P. Knutsen, S. E. Shaheen, G. Rumbles and R. J. Ellingson, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 25462–25471.
- 61 J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6154–6164.
- 62 J. Piris, T. E. Dykstra, A. A. Bakulin, P. H. V. Loosdrecht, W. Knulst, M. T. Trinh, J. M. Schins and L. D. Siebbeles, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 14500–14506.
- 63 H. Ma and A. Troisi, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6163–6167.
- 64 K. Vandewal, S. Albrecht, E. T. Hoke, K. R. Graham, J. Widmer, J. D. Douglas, M. Schubert, W. R. Mateker, J. T. Bloking, G. F. Burkhard, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, A. Amassian, M. K. Riede, M. D. McGehee, D. Neher and A. Salleo, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 63–68.
- 65 H. Bässler and A. Köhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 28451–28462.
- 66 D. Fazzi, M. Barbatti and W. Thiel, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**, 4727–4734.
- 67 T. W. Anderson, in *Anderson–Darling Tests of Goodness-of-Fit*, ed. M. Lovric, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2011, pp. 52–54.
- 68 R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4775–4777.