



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**SIMULACIÓN MOLECULAR MULTIESCALA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS
CON APLICACIÓN FOTOVOLTAICA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA:
HUMBERTO TADEO FLORES TRUJILLO

Asesora
Dra. Laura Domínguez Dueñas



Ciudad Universitaria, CD. MX., 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez

VOCAL: María del Pilar Constanza Ortega Bernal

SECRETARIO: Laura Domínguez Dueñas

1er. SUPLENTE: Luis Emilio Orgaz Baqué

2do. SUPLENTE: Fernando Vega Calderón

Este trabajo se realizó en la Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, Edificio F-2, 2do. Piso, Cubículo 230

ASESOR DEL TEMA:

Laura Domínguez Dueñas

SUSTENTANTE (S):

Humberto Tadeo Flores Trujillo

Quiero dedicar este trabajo a mis padres, hermanos y amigos, quienes siempre me han brindado su apoyo incondicional.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química, en cuyas aulas obtuve el conocimiento y experiencias que me formaron y convirtieron en lo que soy.

Agradezco a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información y Comunicación (DGTIC) por el uso de la supercomputadora Miztli, HP Cluster Platform 3000SL (Proyecto: LANCAD-UNAM-DGTIC-306).

Índice general

Agradecimientos	II
Índice de figuras	V
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1. Celdas solares	3
2.2. Celdas solares orgánicas	4
2.2.1. Tipos de CSO	4
2.2.2. Funcionamiento	5
2.2.3. Eficiencia y limitaciones	6
2.2.4. Estudios y caracterización de las CSO	7
2.3. Simulación molecular	9
2.3.1. Simulación de evaporación	9
2.3.2. Modelos de grano grueso	11
3. METODOLOGÍA	13
3.1. Parametrización a Grano Grueso	13
3.1.1. Parámetros de enlace	14
3.1.2. Interacciones intermoleculares	20
3.2. Evaporación	25
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	29
4.1. Análisis de contactos	29

Índice general	IV
4.2. Relación de ángulos-distancia	34
4.2.1. C169	35
4.2.2. C183	35
4.2.3. C271	37
4.2.4. C342	39
4.2.5. C385	39
4.2.6. Observaciones generales	41
4.2.7. Comparación entre ambos tipos	42
5. CONCLUSIONES	44
6. REFERENCIAS	46

Índice de figuras

2.1. La versatilidad en la producción de las CSO junto con sus propiedades físicas las hacen buenos dispositivos fotovoltaicos.	4
2.2. Tipos de heterojunta. a) Plana, b) Bulk y c) Tandem	5
2.3. Arquitectura y funcionamiento de una celda solar orgánica. (Imagen tomada de Olivares-Amaya [6]). En rojo y azul se muestra la fase activa de la CSO compuestas por las fases donadora (rojo) y aceptora (azul). La fase activa se pone en contacto con dos electrodos para cerrar el circuito. Como ánodo se emplea ITO (del inglés Indium Tin Oxide), un semiconductor transparente compuesto de óxido de indio y estaño. Como cátodo (Al) se emplea aluminio.	6
2.4. Eficiencia de diversos tipos de celdas solares.	7
2.5. Moléculas heterocíclicas donadoras.	8
2.6. Interacciones de enlace y no enlace. (Imagen tomada y modificada de wikipedia.org)	10
2.7. Simulación de evaporación (Imagen tomada de Alessandri. 2017 [14])	10
2.8. Representaciones AA y CG para una tensoactivo(DPPC), colesterol, agua y benceno.	11
3.1. Molécula de N-DMBI con mapeo a grano grueso. El código de colores representa el tipo de pseudoátomo empleado para mapear cada grupo de átomos.	13
3.2. Mapeo de la molécula C271 de resolución All-Atom a resolución Grano Grueso.	15

3.3. Parámetros de enlace (Imagen tomada y modificada de Kouza, Maksim. (2013). Numerical Simulation of Folding and Unfolding of Proteins.) .	17
3.4. Distribuciones de enlace de algunos de los parámetros del modelo de grano grueso de la molécula C271 de acuerdo al mapeo de la figura 3.2.	18
3.5. Unidades heterocíclicas que componen a las moléculas donadoras con sus respectivo valor de logP entre hexadecao y agua calculado experimentalmente.	21
3.6. Ciclo termodinámico empleado para calcular la energía libre de partición para una molécula entre hexadecano y agua, obtenido a partir de las energías libres de solvatación para ambos solventes.	22
3.7. Modelo de grano grueso para la molécula de benzotiadiazol con asignación de pseudoátomos.	23
3.8. Modelos grano grueso de las unidades heterocíclicas que componen a las moléculas donadoras. Se muestra el tipo de pseudoátomo empleado en cada caso.	24
3.9. Modelos de grano grueso de PCBM y clorobenceno.	25
3.10. Sistema inicial de $20 \times 20 \times 70 \text{ nm}^3$	26
3.11. Algoritmo del proceso de evaporación.	28
4.1. Fase final evaporada del sistema C271.	29
4.2. Diferentes tipos de contactos que se consideran para el análisis de la heterojunta.	30
4.3. Heterojuntas creadas para normalizar el número de contactos.	31
4.4. Gráficas del porcentaje de cada tipo de contacto para los sistemas normalizados.	32
4.5. Relación de ángulos-distancia entre donador y aceptor.	34
4.6. Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C169.	36
4.7. Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C183.	37
4.8. Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C271.	38
4.9. Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C342.	40

4.10. Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C385	41
4.11. Gráficas de relación ángulos-distancia para las moléculas C385 y C183. Se puede observar que mientras la primera posee un alto ordenamiento entre donadores posee un bajo ordenamiento en la heterojunta. Para el C183 ocurre lo contrario.	43
5.1. Esta estrucutra heterocíclica es plana y posee un bajo carácter hidró- fóbico, lo que le permite mostrar un alto grado de acomodo y agregación en la fase final tras la evaporación.	45

1. INTRODUCCIÓN

Por cerca de dos siglos la sociedad ha dependido casi exclusivamente de las fuentes de energía fósiles para impulsar su constante desarrollo. La quema de combustibles fósiles ha permitido generar energía aprovechable por los diversos sectores de la sociedad a escalas que se ajustan a las demandas de la misma. Sin embargo, el uso de estas fuentes de energía produce efectos adversos al medio ambiente, por ejemplo, al ser quemados se liberan gases causantes del efecto invernadero, lo cual a su vez favorece el calentamiento global y por ende el cambio climático. Aunado al hecho de que son altamente contaminantes para los seres vivos, estas fuentes de energía son no renovables, por lo que su uso es limitado.

Como alternativa a estas fuentes energéticas se ha propuesto aprovechar otras fuentes de energía como las renovables. Entre estas se encuentran las energías eólica, solar, geotérmica, etc., que tienen la ventaja de ser menos contaminantes, por lo que su uso exhaustivo debería permitir mitigar los efectos del cambio climático y la contaminación.

Una de las formas de aprovechar la energía solar es por medio de celdas solares, las cuales son dispositivos que permiten captar la luz solar y convertirla en energía eléctrica. Estas celdas se desarrollaron hace 60 años, y desde entonces se fabricaban con materias primas inorgánicas. Estas materias primas son en su mayoría costosas, tóxicas y limitadas, además de que los dispositivos que se construyen a partir de éstas son rígidos, voluminosos y pesados. Como alternativa se ha propuesto construir estas

celdas a partir de materias primas orgánicas, lo cual permite combinar la versatilidad de los plásticos con los electrónicos.

Para generar un dispositivo fotovoltaico orgánico se necesita de una fase compuesta por dos tipos de moléculas, una donadora y otra aceptora de electrones, las cuales llevarán a cabo intercambios electrónicos promovidos por la luz captada para generar corriente eléctrica. Recientemente por medio de métodos computacionales, quiminformática y modelado de materiales se ha generado una librería de moléculas donadoras que, junto con la ya estudiada molécula aceptora de fulereno, permite formar un sistema fotovoltaico.

Las características electrónicas de las moléculas que son necesarias para formar este tipo de sistemas no son suficientes para garantizar la eficiencia final de los dispositivos que se obtienen a partir de éstas, debido a que la morfología final de la heterojunta (interfase) resulta de suma importancia. Se ha tratado entonces de caracterizar por diversos métodos la morfología de tal heterojunta, pero debido a la amorfología de la misma esto ha resultado difícil. Recientemente se ha propuesto realizar simulaciones de dinámica molecular para estudiar el proceso de preparación de la fase activa de estos dispositivos, esto es, realizar la simulación de la evaporación del solvente de la mezcla donador/aceptor-solvente, mediante una serie de etapas en las que se van retirando moléculas de solvente hasta obtener la fase final compuesta únicamente por las moléculas de donador y aceptor.

2. ANTECEDENTES

2.1. Celdas solares

Las celdas solares (CS), son dispositivos que permiten capturar luz solar y convertirla en energía eléctrica aprovechable a través del efecto fotovoltaico. La industria de estos dispositivos comenzó en 1953 cuando científicos de los laboratoriso Bell desarrollaron una celda fotovoltaica en estado sólido capaz de convertir el 5% de la energía del sol produciendo sólo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20%. [1]

Estas celdas solares se han construido tradicionalmente con materias primas inorgánicas, como el silicio, principalmente, aunque actualmente existe una variedad de combinaciones que han permitido elevar su eficiencia. Sin embargo, a pesar de las eficiencias alcanzadas con este tipo de dispositivos, surgen algunas limitaciones, como lo son costosos procesos de manufactura, resultado de la poca disponibilidad de las materias primas inorgánicas y complejidad para su extracción. Además, estos dispositivos pueden también contener elementos tóxicos y tienden a ser pesados, rígidos y frágiles. [2]

2.2. Celdas solares orgánicas

Las celdas solares orgánicas (CSO) se encuentran entre la nueva generación de tecnologías fotovoltaicas que pueden ser empleadas para convertir energía solar a electricidad. Estos dispositivos para captación de luz solar presentan una serie de ventajas frente a aquellos contruídos a base de materias primas inorgánicas. [3] Estas ventajas van desde una mayor versatilidad en el proceso de producción y costos, hasta mejoras relacionadas con la estructura y propiedades de los dispositivos finales, pues combinar las características de los materiales orgánicos con los electrónicos permite tener dispositivos flexibles y ligeros.[4]

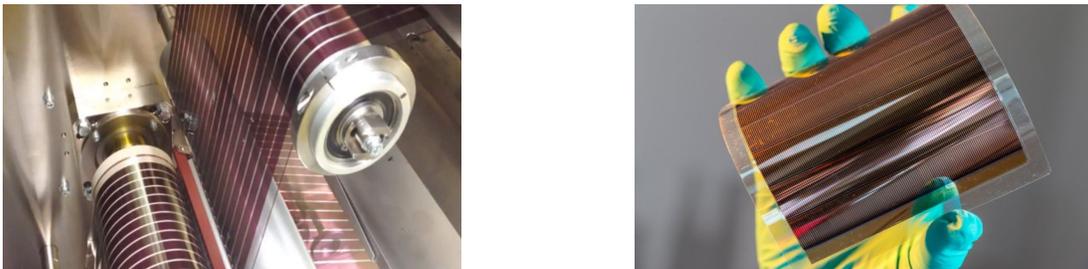


Figura 2.1: La versatilidad en la producción de las CSO junto con sus propiedades físicas las hacen buenos dispositivos fotovoltaicos.

2.2.1. Tipos de CSO

Las CSO pueden clasificarse de acuerdo al tipo de morfología que presenta la heterojunta de su "fase activa", la cual es la fase que se encuentra compuesta por una mezcla de moléculas donadoras yceptoras. La transferencia de carga interfacial (TCI) puede ocurrir en una heterojunta de arquitectura plana (PHJ por sus siglas en inglés) con dos películas de materiales donador y aceptor, o bien, en una arquitectura de tipo bulk-heterojunction (BHJ), donde se tiene una mezcla de los materiales donador y aceptor, como se muestra en la figura 2.1. El primer tipo de arquitectura se emplea para moléculas pequeñas, y las películas por lo usual son depositadas mediante técnicas de evaporación a alto vacío. El segundo tipo es preferido cuando se emplean

polímeros. Otro tipo de arquitectura llamado tandem consiste en una combinación de dos o más celdas. [5]

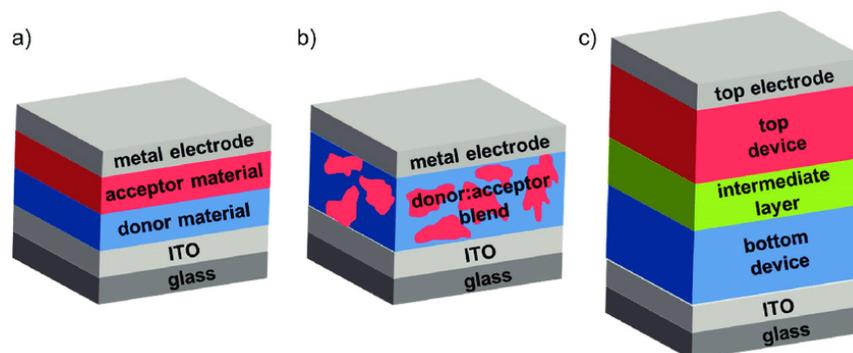


Figura 2.2: Tipos de heterojunta. a) Plana, b) Bulk y c) Tandem

2.2.2. Funcionamiento

El funcionamiento de estas celdas solares orgánicas se basa también en la captación de luz solar, sólo que el proceso de conversión a energía eléctrica es distinto a como se lleva a cabo en una celda solar inorgánica. En la CSO, un fotón de luz es captado en la fase activa, y su energía promueve un electrón del donador en el orbital HOMO al orbital LUMO, con lo cual se crea una especie a la que se denomina excitón. Una vez en ese estado, el excitón viaja hasta la interfase donador/aceptor y decae al LUMO del aceptor, con lo cual tenemos ahora un hueco positivo, y una carga negativa. Ambas cargas viajan por sus respectivas fases hasta los electrodos produciendo corriente eléctrica. [6]

Se tiene entonces que en las CSO se lleva a cabo una transferencia de carga que ocurre en la interfase entre las dos fases, donadora y aceptora. Para permitir la separación de los excitones que difunden hacia la interfase la energía entre los orbitales LUMO de las dos moléculas que componen las respectivas fases debe ser mayor a la energía de enlace/unión del excitón. Se ha demostrado experimentalmente que una diferencia en energía de 0.3 V entre el LUMO del donador y el LUMO del aceptor es

suficiente para una eficiente separación de carga. [7]

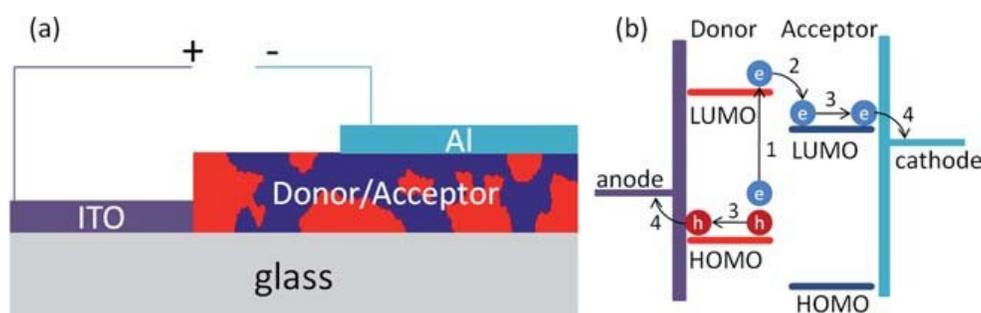


Figura 2.3: Arquitectura y funcionamiento de una celda solar orgánica. (Imagen tomada de Olivares-Amaya [6]). En rojo y azul se muestra la fase activa de la CSO compuestas por las fases donadora (rojo) y aceptora (azul). La fase activa se pone en contacto con dos electrodos para cerrar el circuito. Como ánodo se emplea ITO (del inglés Indium Tin Oxide), un semiconductor transparente compuesto de óxido de indio y estaño. Como cátodo (Al) se emplea aluminio.

2.2.3. Eficiencia y limitaciones

Hoy en día las CSO no pueden competir en eficiencia, es decir, capacidad de conversión de energía solar a eléctrica, con las celdas solares inorgánicas. De acuerdo con datos del National Renewable Energy Laboratory las CSO alcanzan una eficiencia de conversión teórica de 14 %, por debajo de las CSI (celdas solares inorgánicas), cuyas eficiencias, dependiendo de los compuestos, van desde 20 hasta 63 % de conversión teórica. [8]

La eficiencia final de un dispositivo CSO está asociada a la morfología de la fase activa. Si bien estas moléculas deben poseer ciertas características electrónicas para formar sistemas fotovoltaicos, ésto no garantiza que el dispositivo que se construya a partir de éstas posea una alta eficiencia de conversión. Debido a la dependencia de la eficiencia con la morfología final de la fase tras el proceso de preparación de la fase activa, que es la fase con propiedades fotovoltaicas, se ha tratado de estudiar desde hace tiempo las características de tal morfología por diversos métodos espectroscópicos, con el fin de identificar las características estructurales que permiten a esta

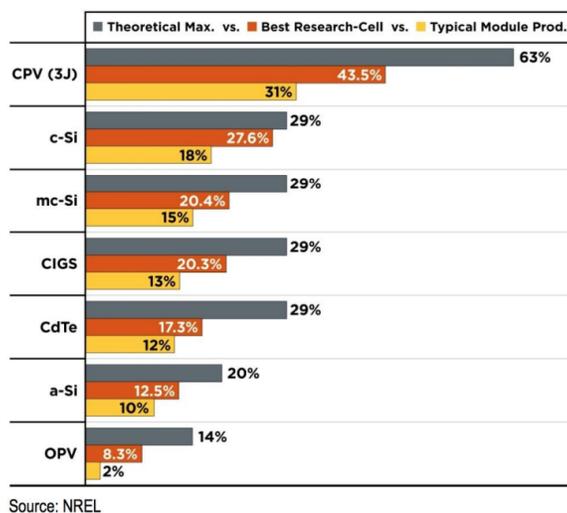


Figura 2.4: Eficiencia de diversos tipos de celdas solares.

fase poseer una alta eficiencia. Sin embargo, debido a las características amorfas de la misma esta tarea ha sido bastante compleja. [9]

2.2.4. Estudios y caracterización de las CSO

Se han identificado dos factores que influyen en las características de la morfología final de la fase activa de una CSO. El primero tiene que ver con las propiedades estructurales de la molécula donadora. Estas moléculas se caracterizan principalmente por estar formadas de anillos heterocíclicos de azufre y nitrógeno, los cuales forman unidades que pueden combinarse en distintas maneras para formar una gran variedad de moléculas. De esta gran variedad de moléculas se han podido escoger los mejores candidatos para formar un sistema fotovoltaico, y posteriormente han sido filtradas considerando su facilidad de síntesis, lo que permitió finalmente obtener una librería de cerca de dos mil moléculas candidatas para construir una CSO, sin ver mitigada su producción por el costo de su síntesis.[10]

De tal librería de moléculas se han escogido cinco para el estudio de este trabajo, las cuales se caracterizan por estar formadas de cuatro unidades heterocíclicas: pi-

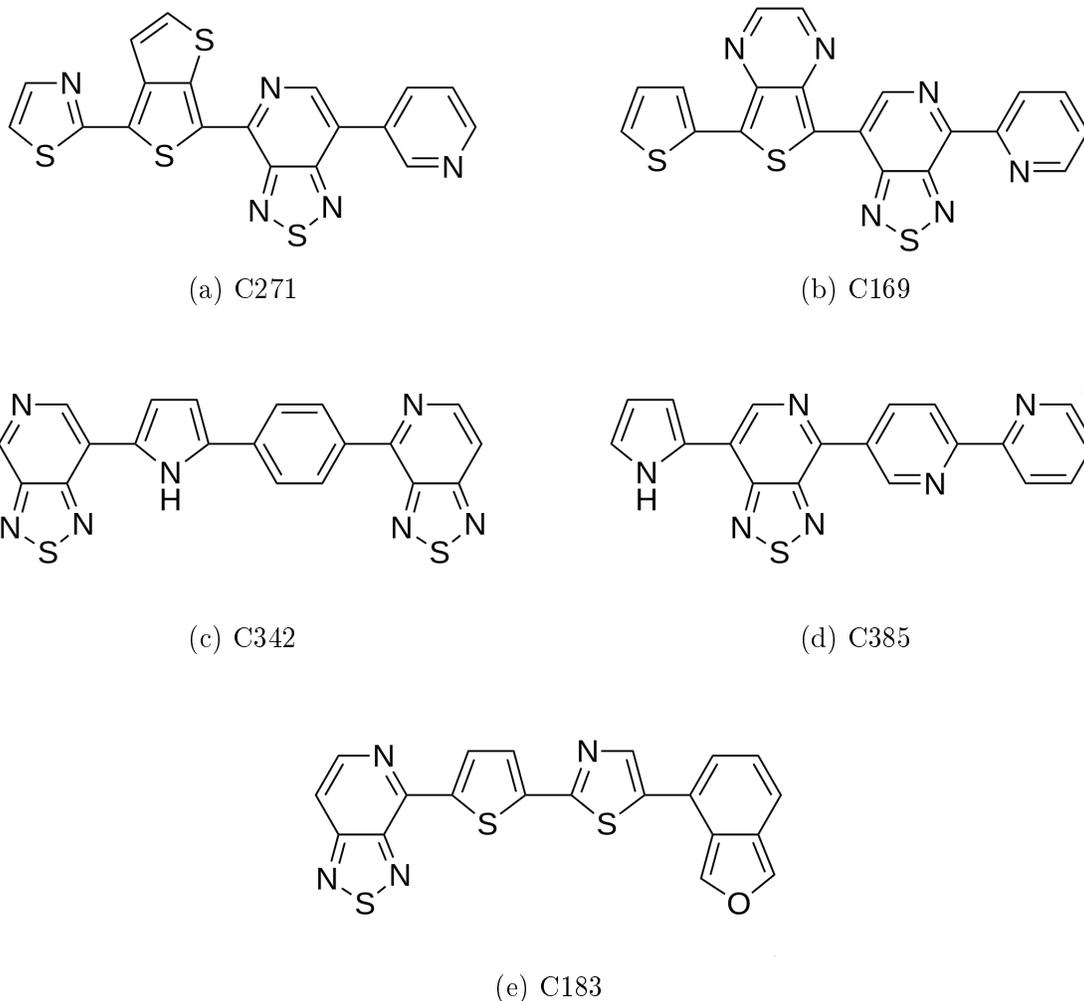


Figura 2.5: Moléculas heterocíclicas donadoras.

ridina, benceno, tiofeno, furano, pirrol y benzotiodiazol entre otros. Estas moléculas designadas únicamente como C271, C342, C183, C169 y C385 se muestran en la figura 2.5.

El segundo factor que influye directamente en la morfología de la fase final de una CSO se relaciona con el proceso de preparación de la misma. En condiciones de laboratorio tal preparación se lleva a cabo mediante la evaporación de solvente de una mezcla de donador/aceptor-solvente a temperatura ambiente mediante un proceso denominado "spin-coating".

2.3. Simulación molecular

La simulación molecular es una técnica que permite calcular las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema clásico de varias partículas. En este contexto, la palabra clásico significa que el movimiento nuclear de las partículas constituyentes del sistema obedecen las leyes de la mecánica clásica. En una simulación de dinámica molecular lo que hacemos es resolver las ecuaciones de movimiento de Newton para calcular las posiciones a cada paso de las partículas del sistema.[11]

Todos los métodos de simulación clásica se basan en conjuntos empíricos de parámetros llamados “campo de fuerza”, los cuales sirven para calcular interacciones y evaluar la energía potencial del sistema como una función de las coordenadas de los átomos puntuales. Un campo de fuerza se compone tanto del conjunto de ecuaciones usadas para calcular la energía potencial y fuerzas entre las partículas, así como de la colección de parámetros y constantes usados en dichas ecuaciones. Todos los campos de fuerza dividen la función de su potencial en dos clases: interacciones de enlace e interacciones de no enlace. Las interacciones de enlace se refieren al estiramiento de un enlace covalente, el doblamiento de un ángulo entre tres partículas, el potencial de torsión de un ángulo diedro, y todas las demás que rigen el movimiento interatómico de una molécula. Las interacciones de no enlace se refieren a las interacciones Coulómbicas y a las repulsiones de Lennard-Jones, las cuales nos permiten modelar las interacciones intermoleculares. [12]

2.3.1. Simulación de evaporación

Con el fin de sortear la imposibilidad de estudiar la morfología de un sistema fotovoltaico tras su fabricación, se ha propuesto estudiar esta fase activa por medio de simulaciones moleculares, esto es, llevar a cabo simulaciones por dinámica molecular que emulen el proceso de preparación de la fase activa. Para esto se sigue el método desarrollado por Lee y colaboradores [13], por medio del cual se construye el sistema

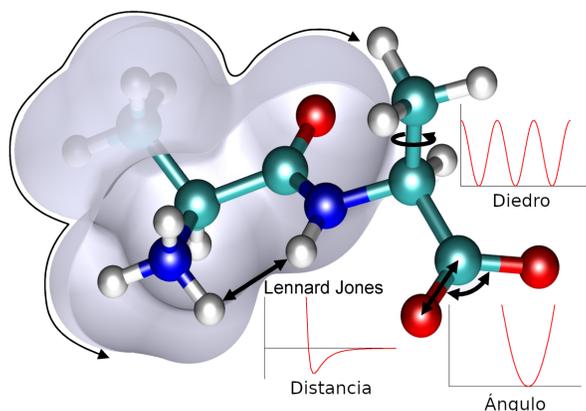


Figura 2.6: Interacciones de enlace y no enlace. (Imagen tomada y modificada de wikipedia.org)

inicial compuesto por moléculas de donador y aceptor disueltos en un solvente, en este caso clorobenceno. Una vez construido el sistema inicial se llevan a cabo una serie de equilibrios que preparan al sistema para realizar una dinámica molecular de 2 ns. Posterior a esta dinámica se retira un porcentaje de las moléculas de solvente de la configuración obtenida y se lleva a cabo una nueva dinámica, tras lo cual se vuelven a retirar moléculas de solvente. Este proceso se continúa hasta que todas las moléculas de solvente han sido removidas y se obtiene una fase final compuesta únicamente por moléculas de donador y aceptor. Tal metodología fue también empleada por Alessandri y colaboradores para estudiar el sistema PCBM-P3HT evaporando clorobenceno y variando otros parámetros, como rapidez de evaporación, con el objetivo de ver su impacto en la morfología final de la fase activa. [14]

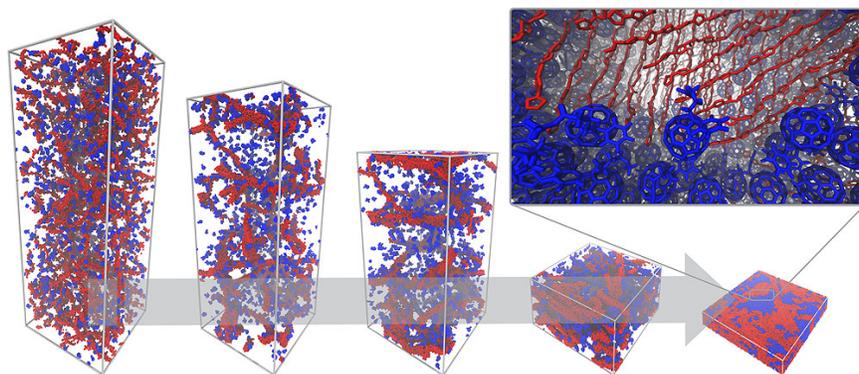


Figura 2.7: Simulación de evaporación (Imagen tomada de Alessandri. 2017 [14])

2.3.2. Modelos de grano grueso

Llevar a cabo una simulación a escala de tiempo y tamaño considerables puede ser un proceso costoso computacionalmente, por lo que se ha propuesto llevar a cabo las simulaciones empleando un modelo de grano grueso [13]. Este modelo de simulación se fundamenta en que las interacciones intermoleculares que producen un grupo de átomos cercanos pueden agruparse dentro de un tipo de interacción, con lo cual una molécula en representación de todos los átomos se puede representar con pseudoátomos, los cuales representan un grupo de 4 o 3 átomos. Con esto, una molécula compuesta por 12 átomos en representación de todos los átomos puede ser representada únicamente con 3 pseudoátomos en representación de grano grueso. Esta simplificación permite hacer simulaciones más eficientes, es decir, realizar simulaciones de mayor tamaño y por tiempos más largos sacrificando resolución.

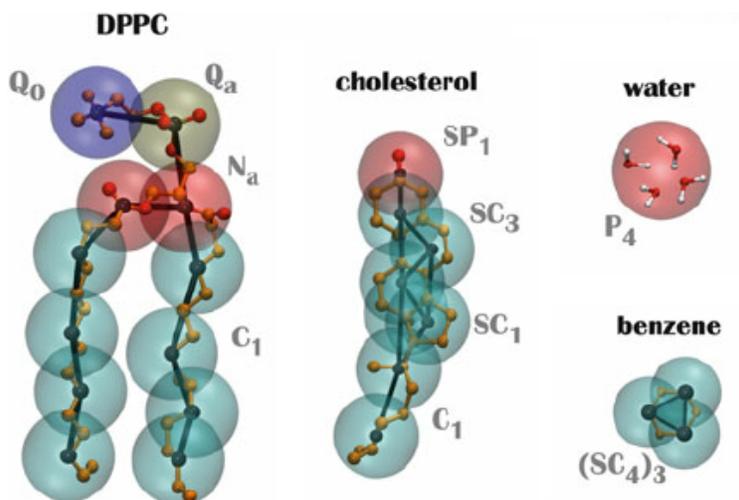


Figura 2.8: Representaciones AA y CG para un tensoactivo(DPPC), colesterol, agua y benceno.

Dependiendo del grupo de átomos que se mapee a un modelo grano grueso se deberá asignar un tipo de pseudoátomo de acuerdo a las definiciones del campo de fuerza para grano grueso MARTINI. [15] Estos pseudoátomos están centrados por convención en el centro de masa del grupo de átomos que representan, pero puede emplearse el centro geométrico u otro punto de referencia dependiendo de los requere-

rimientos del modelo. Para asignar el tipo correcto de pseudoátomo a un grupo de átomos se pueden estudiar los grupos de átomos que ya se han parametrizado y estudiado. Principalmente el campo de fuerza MARTINI se ha centrado en estudiar sistemas bioquímicos, por lo que la mayoría de sus definiciones se aplican a lípidos, aminoácidos y proteínas. Sin embargo, el campo de fuerza MARTINI ha resultado de gran utilidad para la simulación de otras moléculas de carácter no bioquímico como polímeros, tensoactivos y solventes. [16]

3. METODOLOGÍA

3.1. Parametrización a Grano Grueso

Con el fin de llevar a cabo las simulaciones de evaporación del solvente y obtener la fase activa en un modelo de grano grueso, se llevó a cabo la parametrización de las moléculas a estudiar de acuerdo con el campo de fuerza MARTINI. Para ésto, primero se propuso un modelo para cada unidad heterocíclica que compone a los donadores. Para el benceno y tiofeno se cuenta ya con una descripción en modelo de grano grueso, sin embargo, el resto de las unidades de piridina, pirrol, benzotiadiazol, etc., aún no cuentan con modelos establecidos. Para proponer un modelo para el resto de las unidades se estudiaron los modelos existentes para lípidos y moléculas que tuvieran similitud con los donadores. Además de los modelos desarrollados por Alessandri para el tiofeno y clorobenceno, se encontró un modelo de grano grueso para moléculas heterocíclicas con biciclo desarrollado para simulaciones de evaporación de sistemas termoeléctricos. [17]

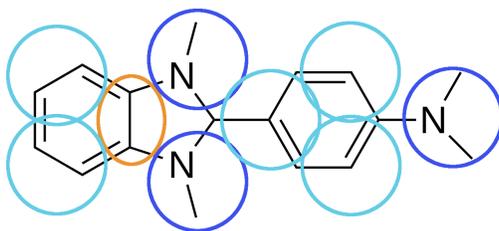


Figura 3.1: Molécula de N-DMBI con mapeo a grano grueso. El código de colores representa el tipo de pseudoátomo empleado para mapear cada grupo de átomos.

Una vez hecho el mapeo se asignaron los tipos de pseudoátomos de acuerdo a las

definiciones del campo de fuerza MARTINI, el cual cuenta con tipos de pseudoátomos para asignar de acuerdo a los átomos que se mapean, desde grupos apolares, no polares y polares hasta cargados. Para nuestras moléculas la asignación de pseudoátomos se llevó a cabo tomándo como base moléculas parametrizadas, cuyos grupos de átomos se asemejaban.

3.1.1. Parámetros de enlace

La topología de cada molécula, necesaria para poder llevar a cabo una simulación molecular, debe contener los parámetros que definen la estructura de cada molécula. En GROMACS estos parámetros son enlaces, restricciones, ángulos y ángulos dihedros principalmente. Para llevar a cabo simulaciones en grano grueso necesitamos una topología para cada molécula que defina la estructura molecular de los pseudoátomos durante la simulación. Considerando que cada pseudoátomo se centra en el centro de masa del grupo de átomos que representan, necesitamos determinar entonces los valores de los enlaces, ángulos, dihedros, etc., que existen entre éstos, tomando como base el modelo de todos los átomos.

Para determinar estas distancias y ángulos se llevaron a cabo dinámicas de 2 ns de cada sistema a estudiar, en resolución de todos los átomos, con el fin de extraer los datos necesarios para parametrizar cada una de las cinco moléculas donadoras. Estas dinámicas moleculares se realizaron además emulando las condiciones de evaporación y con las concentraciones de las moléculas de donador, aceptor y solvente que tendrán las posteriores simulaciones de evaporación. Estas dinámicas se llevaron a cabo con el programa para simulación molecular AMBER y empleando el campo de fuerza GAFF (General Amber Forcefield), que es el campo de fuerza de AMBER. Los sistemas poseían dimensiones de $10 \times 10 \times 10 \text{ nm}^3$.

Una vez que se cuenta con las coordenadas y la trayectoria de las moléculas de estos sistemas, se extrajo la información de las moléculas donadoras de cada uno. Empleando la librería de Python MDAnalysis se extrajeron las coordenadas de cada

molécula para cada instante de tiempo de la simulación [18][19]. A partir de estas coordenadas y empleando cálculo vectorial se determinaron las distancias, ángulos y diedros entre los centros de masa que deseamos asignar como pseudoátomos en grano grueso, como se muestra en la siguiente figura.

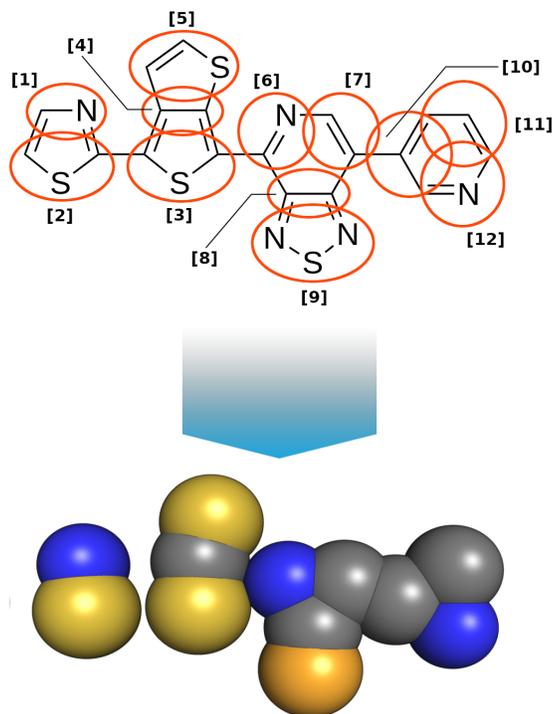


Figura 3.2: Mapeo de la molécula C271 de resolución All-Atom a resolución Grano Grueso.

Enlaces y ángulos

Para determinar la distancia r entre dos pseudoátomos i y j , se emplearon las coordenadas y la siguiente ecuación:

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (3.1)$$

Donde x_i, y_i y z_i son las coordenadas del primer centro de masa, y x_j, y_j y z_j son las coordenadas del segundo centro de masa (figura 3.2a).

Para determinar el ángulo entre un grupo de tres centros de masa i , j y k (figura 3.2b) se definieron los vectores $v_{ij} = (x_i - x_j, y_i - y_j, z_i - z_j)$ y $v_{kj} = (x_k - x_j, y_k - y_j, z_k - z_j)$, y se calculó el ángulo θ con la siguiente ecuación:

$$\theta_{ijk} = \arccos \left(\frac{\mathbf{v}_{ij} \cdot \mathbf{v}_{kj}}{v_{ij}v_{kj}} \right)$$

El ángulo diedro entre cuatro centros de masa i , j , k y l (figura 3.2c) se definirá mediante los siguientes tres vectores:

$$\mathbf{v}_{ji} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$$

$$\mathbf{v}_{kj} = \mathbf{v}_k - \mathbf{v}_j$$

$$\mathbf{v}_{lk} = \mathbf{v}_l - \mathbf{v}_k$$

Con estos se calculan los vectores normales a los planos formados por los centros i , j y k (\mathbf{n}_{ijk}), y los centros j , k y l (\mathbf{n}_{jkl}).

$$\mathbf{n}_{ijk} = \mathbf{v}_{ji} \times \mathbf{v}_{kj}$$

$$\mathbf{n}_{jkl} = \mathbf{v}_{kj} \times \mathbf{v}_{lk}$$

El ángulo diedro está definido como aquel entre estos dos vectores normales. Para calcularlo se consideró que

$$\cos \phi_{ijkl} = \frac{\mathbf{n}_{ijk} \cdot \mathbf{n}_{jkl}}{n_{ijk}n_{jkl}}$$

Y que

$$\begin{aligned} \sin \phi_{ijkl} &= \frac{(\mathbf{n}_{ijk} \times \mathbf{n}_{jkl}) \cdot \mathbf{v}_{kj}}{n_{ijk}n_{jkl}v_{kj}} \\ &= \frac{(\mathbf{n}_{jkl} \cdot \mathbf{v}_{ji})v_{kj}}{n_{ijk}n_{jkl}} \end{aligned}$$

Para obtener:

$$\phi_{ijkl} = -\arctan\left(\frac{\sin \phi_{ijkl}}{\cos \phi_{ijkl}}\right)$$

Finalmente, para calcular los ángulos impropios entre los centros de masa i , j , k y l , el cual nos sirve para mantener la planaridad de una estructura formada por cuatro átomos, realizamos el mismo procedimiento que para calcular el ángulo diedro, sólo que para éste definimos los planos como se muestran en la figura 3.2d.

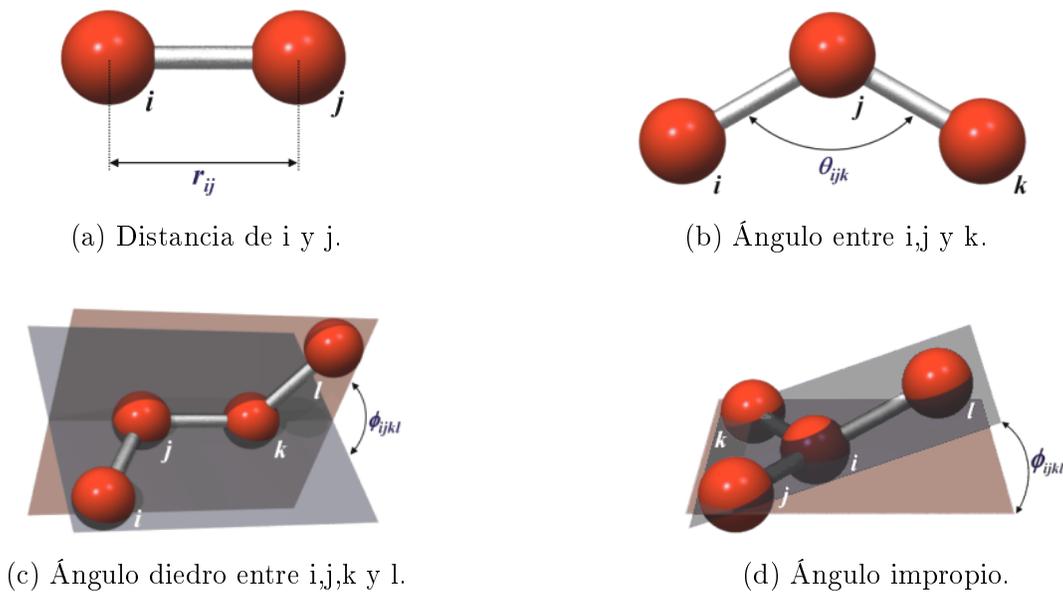
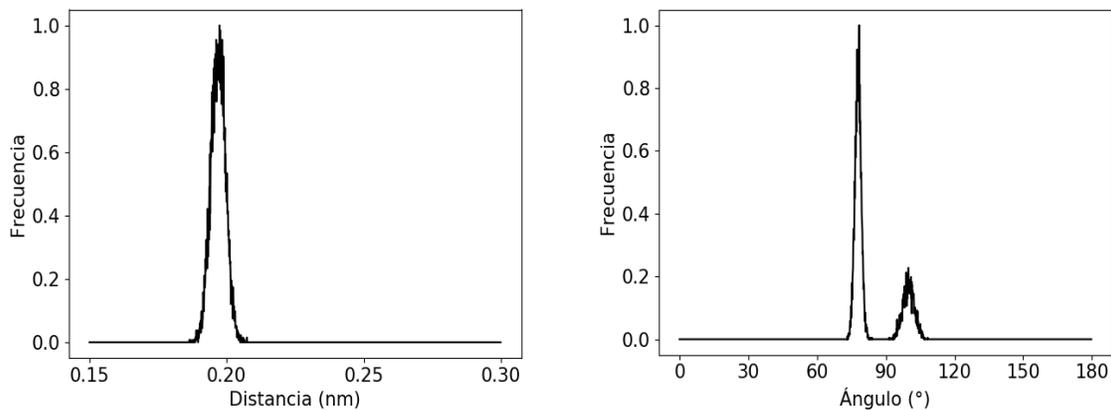
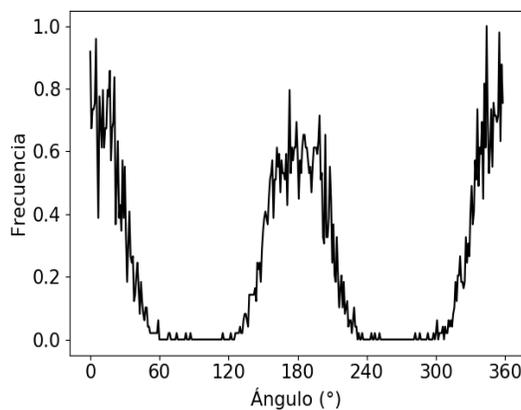


Figura 3.3: Parámetros de enlace (Imágen tomada y modificada de Kouza, Maksim. (2013). Numerical Simulation of Folding and Unfolding of Proteins.)

Al calcular los enlaces, ángulos, diedros e impropios para cada molécula y para cada paso de la simulaciones de todos los átomos, podemos obtener distribuciones para cada parámetro de enlace, como las que se muestran en la figura 3.3 para el caso de la molécula C271, de acuerdo al mapeo de la figura 3.1.



(a) Distancia de enlace r_{ij} entre los centros de masa 1 y 2. (b) Ángulo θ_{ijk} entre los centros de masa 4,3 y 6.



(c) Ángulo diedro ϕ_{ijkl} entre los centros de masa 1, 1, 3 y 4.

Figura 3.4: Distribuciones de enlace de algunos de los parámetros del modelo de grano grueso de la molécula C271 de acuerdo al mapeo de la figura 3.2.

Constantes de fuerza

Otro parámetro importante y necesario para definir la topología de las moléculas durante la simulación son las constantes de fuerza asociadas a cada parámetro de enlace. Estas constantes dan flexibilidad a los enlaces, o libertad de apertura a los ángulos, y son exclusivos de cada grupo de átomos para los que se defina, o bien, para cada grupo de pseudoátomos en grano grueso. Estos valores pueden asociarse de manera directa a las dispersiones de cada distribución. Una alta dispersión indica un valor bajo de la constante de fuerza para ese valor, mientras que una dispersión

cerrada indica un valor alto. Ya que la desviación estándar de una distribución normal está asociada a su dispersión, usamos la siguiente ecuación para definir el enlace:

$$k_{n+1} = (\sigma_n - \sigma_{n-1})k_n$$

De igual manera tras cada simulación se reajusta el valor para el parámetro de enlace tomando el promedio de la distribución y de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$x_{n+1} = (\bar{x}_n - \bar{x}_{n-1})x_n$$

Ángulos diedros

Debido a las características estructurales de las moléculas donadoras, estas presentan tres ángulos diedros, pues como puede observarse, cuentan con tres enlaces rotables que unen cuatro unidades heterocíclicas distintas. Dependiendo de las unidades heterocíclicas que se encuentren contiguas estos ángulos diedros pueden adquirir diversas distribuciones que pueden ser normales o incluso multimodales.

En GROMACS, una de las formas que se pueden implementar para modelar un ángulo diedro consta en describir la función potencial por medio de una suma de funciones coseno como se muestra en la siguiente ecuación:

$$V_d(\phi_{ijkl}) = \sum_{h=1}^N k_\phi [1 + \cos(n\phi - \phi_s)]$$

donde k_ϕ es la constante de amplitud de la función, n es la multiplicidad o frecuencia y ϕ_s la fase.

Con el fin de calcular los parámetros que modelan los potenciales que describen las distribuciones de los ángulos diedros se empleó una transformada discreta de Fourier, la cual permite representar una función periódica con sumas de funciones coseno, y que si es aplicada al conjunto de datos de las distribuciones, nos regresa los valores

de los parámetros de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$X_K = \sum_{n=0}^{N-1} x_n \left[\cos\left(\frac{2\pi Kn}{N}\right) + i \sin\left(\frac{2\pi Kn}{N}\right) \right]$$

donde X_k representa la frecuencia.

Al emplear este método sobre las distribuciones de los ángulos diedros obtenidas de las simulaciones en modelos de todos los átomos, además de obtener los tres coeficientes necesarios para representar cada función cosenoide de la suma, se obtuvieron varias funciones para cada caso. Se escogió el número de funciones que mejor representa el potencial, tratando de que fuera el mínimo de éstas.

3.1.2. Interacciones intermoleculares

Se asignaron diferentes tipos de pseudoátomos de acuerdo al modelo definido por el campo de fuerza MARTINI, empleando como referencia algunas moléculas ya parametrizadas y estudiadas, cuyos grupos de átomos se asemejaban a los que poseen las moléculas donadoras. Posteriormente se realizaron cálculos termodinámicos para validar los modelos propuestos. En esta validación se emplea el valor del $\log P$ entre dos solventes [20], para este caso hexadecano y agua, como parámetro de comparación entre las unidades que conforman las moléculas donadoras. Las unidades que conforman las diferentes moléculas donadoras son: tiofeno, pirrol, furano, benceno, piridina, tiazol, benzotiadiazol, benzofurano y pirazina. Las moléculas donadoras no han sido sintetizadas y no se cuenta con resultados experimentales que nos permitan validar nuestro modelo, sin embargo, para el tiofeno, pirrol y piridina si se tienen resultados experimentales de $\log P$ de partición entre hexadecano y agua.[21]

Para el resto de las unidades heterocíclicas no se cuenta con el valor experimental de $\log P$ de partición entre hexadecano y agua, por lo que estos valores se calcularon computacionalmente mediante calculos de energía libre [22]. Para esto se empleó un método alquímico llamado integración termodinámica el cual nos permite calcularlo

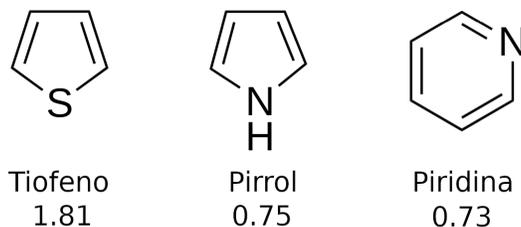


Figura 3.5: Unidades heterocíclicas que componen a las moléculas donadoras con sus respectivo valor de $\log P$ entre hexadecao y agua calculado experimentalmente.

a partir de una serie de simulaciones, en éste caso, de todos los átomos, y mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{HW}^{part} = 5.74 \log P \quad (3.2)$$

En esta ecuación anterior tenemos que ΔG_{HW}^{part} es la energía libre de partición para una molécula entre hexadecano y agua. [23] Tenemos pues que la integración termodinámica permite estimar la diferencia en energía libre entre dos estados A y B de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{BA} = G_B - G_A$$

Tenemos que se puede expresar el valor de G para cada estado en función de un parámetro λ . Bajo esta aproximación el Hamiltoniano que describe la energía del sistema H se expresa como una función de este parámetro. Con ésto obtenemos que la diferencia en energía libre entre dos dos estados puede ser determinada por:

$$\begin{aligned} \Delta G_{BA} &= G_B(\lambda_B) - G_A(\lambda_A) \\ &= \int_{\lambda_A}^{\lambda_B} \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_{\lambda} d\lambda \end{aligned}$$

Una aproximación para resolver esta ecuación consiste en evaluar el ensamble promedio para un número discreto de puntos λ llevando a cabo simulaciones separadas de cada uno. El valor de la integral es entonces calculado numéricamente.[24][25]

Este método puede emplearse para calcular la energía libre de solvatación entre dos solventes por medio de un ciclo termodinámico. Un ciclo termodinámico consiste en una serie de transformaciones reversibles que conectan un estado de referencia y un estado de interés. Ya que la energía libre es una función de estado, los valores de ΔG asociados con cada transformación en el ciclo suman cero. Tenemos entonces que para calcular la energía libre de partición para una especie entre dos solventes, hexadecano y agua, debemos calcular la energía libre de solvatación para la especie en un solvente a dilución infinita. A ésta a menudo se denomina energía libre absoluta, y corresponde a la diferencia entre la energía libre del soluto en un solvente y en fase gas. [26]

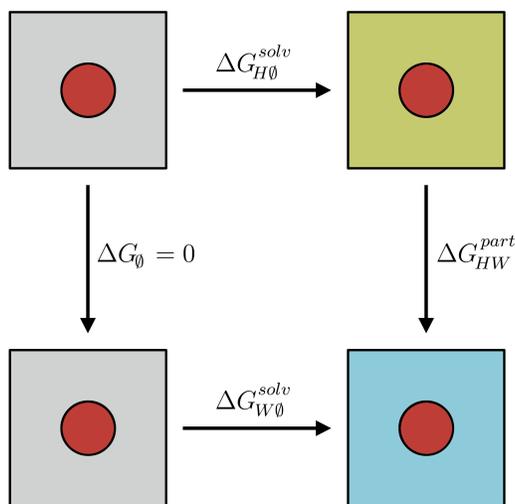


Figura 3.6: Ciclo termodinámico empleado para calcular la energía libre de partición para una molécula entre hexadecano y agua, obtenido a partir de las energías libres de solvatación para ambos solventes.

Este método alquímico permite calcular el ΔG de partición entre hexadecano y agua mediante la diferencia de los valores de ΔG obtenido para cada ciclo termodinámico, con lo cual este valor se obtiene mediante la siguiente ecuación.

$$\Delta G_{HW}^{part} = \Delta G_{H0}^{solv} - \Delta G_{W0}^{solv} \quad (3.3)$$

Empleando las ecuaciones 3.2 y 3.3 podemos validar el modelo de grano grueso para una molécula al comparar los valores de ΔG_{HW}^{part} obtenido computacionalmente con el valor de $\log P$ obtenido experimentalmente, o bien, comparar directamente los valores de energía libre de partición entre modelos de todos los átomos y modelo de grano grueso cuando no se cuenta con datos experimentales.

Siguiendo esta metodología, para parametrizar la molécula de benzotiadiazol, que tiene un ΔG_{HW}^{part} de 11.37 kJ/mol, empleamos cuatro pseudoátomos como se muestra en la figura 3.6, dos de los cuales representan el anillo aromático, uno al grupo tiadiazol y el cuarto lo empleamos como sitio virtual (el cual no posee interacciones) para dar rigidez a la estructura. En la parametrización del benceno asignamos pseudoátomos de tipo SC5 para los dos pseudoátomos que representan éste anillo. Para el tiadiazol se probaron varios pseudoátomos y se realizaron los cálculos para obtener el valor de ΔG_{HW}^{part} para cada caso. Los resultados se muestran en la tabla 3.1.

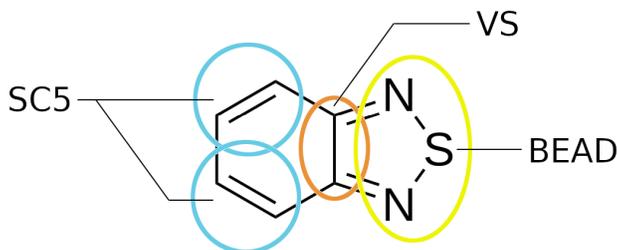


Figura 3.7: Modelo de grano grueso para la molécula de benzotiadiazol con asignación de pseudoátomos.

Pseudoátomo	ΔG_{HW}^{part} (kJ/mol)
C5	12.0
N0	4.8
P1	-5.0

Tabla 3.1: Valores de ΔG_{HW}^{part} obtenidos al variar el tipo de pseudoátomo para el modelo de grano grueso de la molécula de benzotiadiazol. El valor obtenido en modelo de todos los átomos es de 11.4 kJ/mol.

Este procedimiento se realizó para el resto de las unidades estructurales que conforman a las moléculas donadoras para obtener el mejor modelo que represente a cada unidad, el cual trata de conservar en la medida de lo posible el mapeo 4 a 1, o 3 a 1, además de que la selección de pseudoátomos presenta el ΔG_{HW}^{part} más cercano al calculado computacional para su análogo de todos los átomos entre agua y hexadecano. Los modelos finales para todas las unidades heterocíclicas se muestran en la figura 3.8.

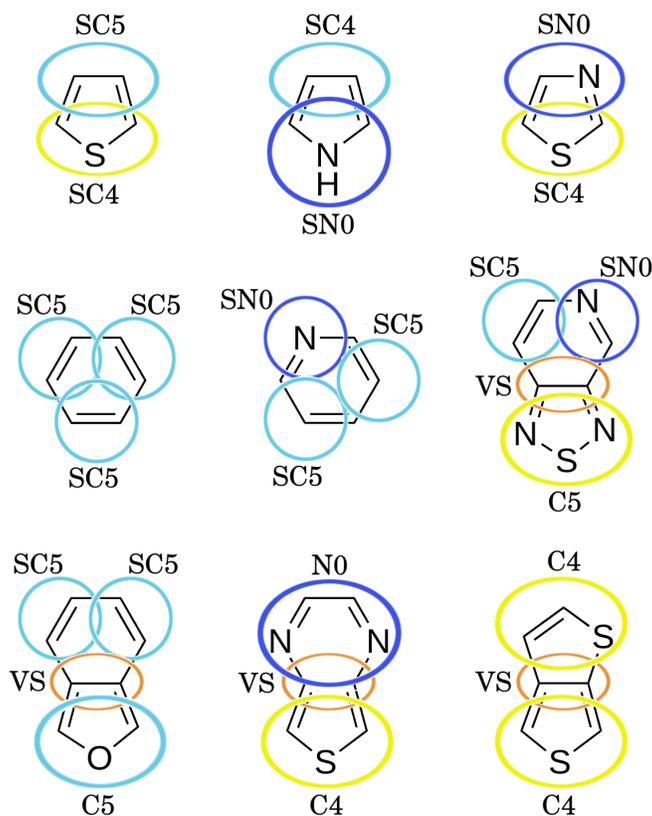


Figura 3.8: Modelos grano grueso de las unidades heterocíclicas que componen a las moléculas donadoras. Se muestra el tipo de pseudoátomo empleado en cada caso.

Una vez construídas las moléculas a partir de las unidades que se muestran, se realizó el cálculo de ΔG_{HW}^{part} para cada una, con el fin de corroborar que se empleó el mejor modelo. Los datos de partición entre hexadecano y agua en modelo de todos los átomos y de grano grueso para cada donador se muestran en la tabla 3.2.

Donador	$\Delta G_{HW}^{part} AA (kJ/mol)$	$\Delta G_{HW}^{part} CG (kJ/mol)$
C271	25.26	22.30
C342	18.94	18.20
C169	19.20	17.55
C183	27.61	27.52
C385	13.72	11.33

Tabla 3.2: Comparación de los valores de ΔG_{HW}^{part} calculados para las moléculas donadoras en modelo de todos los átomos (AA), y en modelo de grano grueso (CG).

Para las molécula donadora de PCBM se empleó el modelo desarrollado por Monticelli basado en el campo de fuerza MARTINI, el cual modela la estructura de fullereno C_{60} por medio de 16 esferas equidistantes colocadas sobre una superficie esférica cuyo radio iguala al del fullereno. [27] La cadena alifática se modela con 5 pseudoátomos. Para el solvente clorobenceno se emplea el modelo desarrollado por Marrinck y colaboradores.

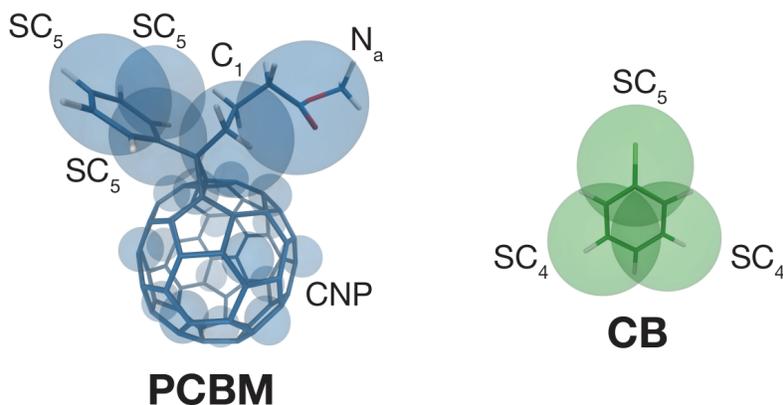


Figura 3.9: Modelos de grano grueso de PCBM y clorobenceno.

3.2. Evaporación

Para llevar a cabo la simulación de evaporación se siguió el procedimiento desarrollado por Lee y colaboradores, en el cual se retira el 1.25% de las moléculas de solvente tras una etapa de evaporación de 2 ns.

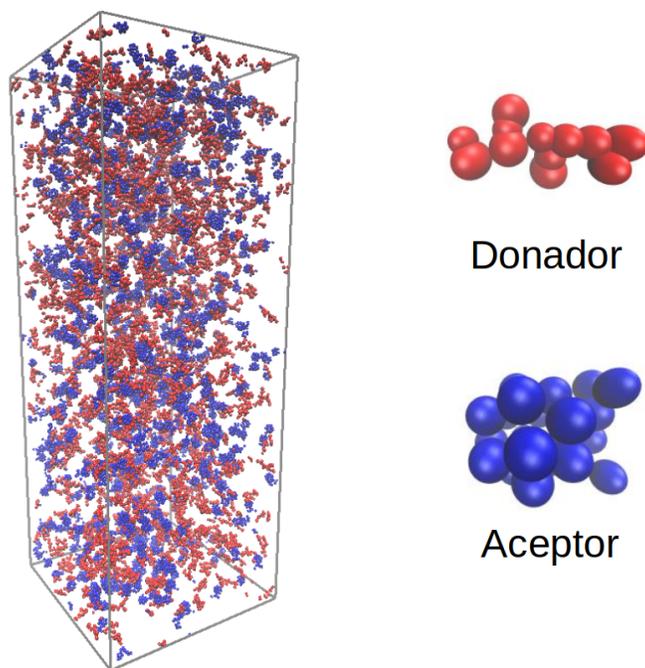


Figura 3.10: Sistema inicial de $20 \times 20 \times 70 \text{ nm}^3$.

El tamaño inicial del sistema es de $20 \times 20 \times 70 \text{ nm}^3$. Las simulaciones se realizaron empleando el software GROMACS en su versión 5.0.4. Las concentraciones de las moléculas de donador y aceptor en todos los sistemas son de 39 mg/mL , con lo que se tiene una relación 1 : 1 en peso entre las especies. Una vez construido el sistema primero se realizó una minimización empleando el algoritmo steepest-decent. Posteriormente se realiza un equilibrio NVT por 1 ns y un equilibrio NPT a condiciones semiisotrópicas, es decir, la presión se mantiene constante para el eje x y y . Posteriormente, realizamos la producción de dinámica molecular de 2 ns. Al terminar la simulación de producción del sistema inicial eliminamos el número de moléculas de solvente correspondiente al 1.25 % del número actual. A este nuevo sistema se le realiza un equilibrio NPT por 4 ns y posteriormente una producción por 2 ns, ambos a condiciones semiisotrópicas.

Una vez que se termina la producción de éste sistema se repite el proceso de eliminar el 1.25 % de las moléculas de solvente, posterior a lo cual se realiza nuevamente

un equilibrio NPT de 4 ns y una producción de 2 ns, manteniendo las condiciones semiisotrópicas. Este proceso se continua hasta que sólo quedan 10 moléculas de solvente. Al sistema final se le eliminan las moléculas de solvente restante y se le realiza un equilibrio y producción a las mismas condiciones con lo que se obtiene la fase final compuesta únicamente por moléculas de donador y aceptor.

En el siguiente diagrama de flujo se esquematiza el procedimiento descrito para simular el proceso de evaporación que se llevó a cabo para todos los sistemas.

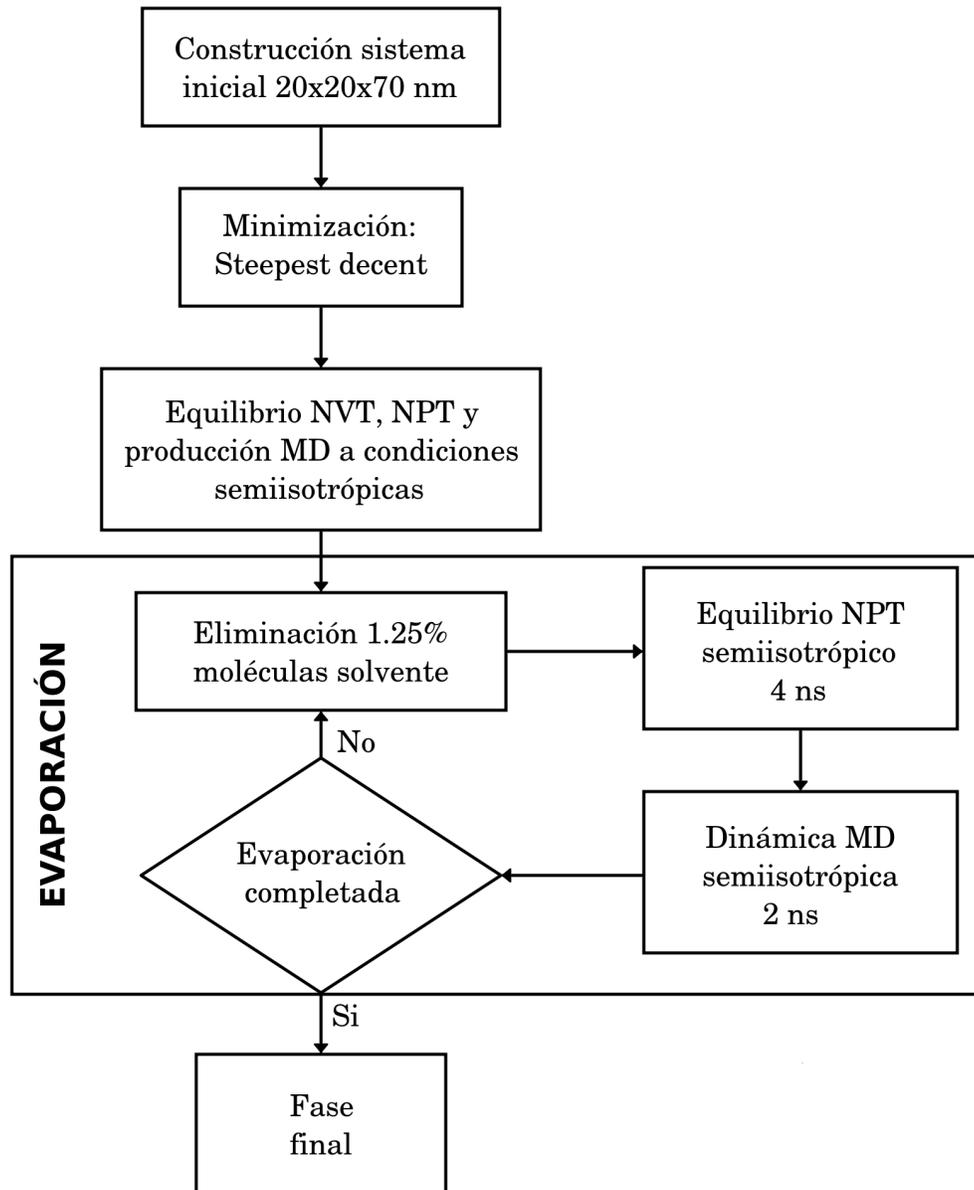


Figura 3.11: Algoritmo del proceso de evaporación.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Con el fin de analizar y caracterizar la morfología de la heterojunta de los sistemas obtenidos se realizaron dos tipos de análisis, los cuales se describen a continuación: análisis de contactos y relación ángulo-distancia. Estos análisis se realizaron sobre las fases finales obtenidas tras la evaporación completa de cada sistema. Para todos los casos las fases finales presentan las dimensiones de $20 \times 20 \times 4.5 \text{ nm}^3$ aproximadamente.

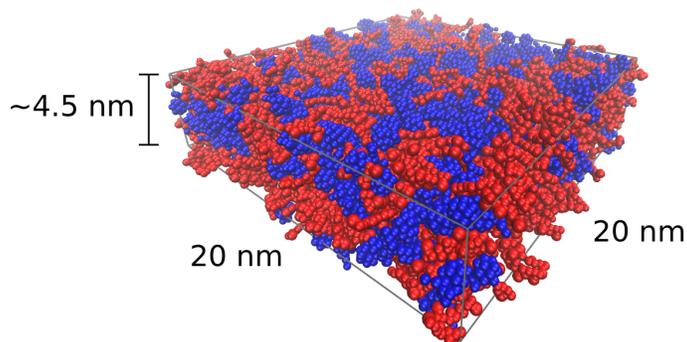


Figura 4.1: Fase final evaporada del sistema C271.

4.1. Análisis de contactos

El análisis de contactos consiste en cuantificar el número de contactos que existen entre los dos tipos de moléculas en la heterojunta, donde definimos a un contacto cuando dos pseudoátomos de dos moléculas distintas presentan una cercanía que es menor a un radio de corte establecido.

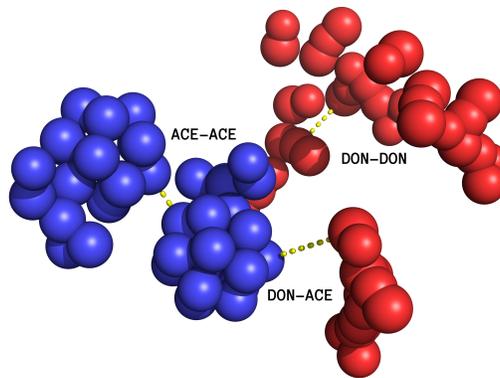


Figura 4.2: Diferentes tipos de contactos que se consideran para el análisis de la heterojunta.

En el caso de simulaciones de grano grueso este radio de corte se considera de 0.6 nm (6 angstroms). Tenemos entonces tres tipos de contactos: donador-donador, aceptor-aceptor y donador-aceptor. Este análisis nos proporciona información acerca de qué tanto se mezclan las fases donadora y aceptora entre sí en la fase final.

El resultado del número de contactos para cada sistema es relativo al número de pseudoátomos de cada fase, y es por eso que primero se realiza una normalización. Con el fin de normalizar el número de contactos, se construyen para cada sistema dos fases artificiales con el mismo número de moléculas de donador y aceptor, y con el mismo tamaño de la fase final.

Para el primer sistema artificial las fases de donador y aceptor se colocan separadas, con lo cual comparten una heterojunta plana. En tal sistema el número de contactos donador-aceptor será el mínimo, mientras que el número de contactos donador-donador y aceptor-aceptor será el máximo. En el otro sistema las moléculas se colocan totalmente mezcladas, con lo cual se tiene una heterojunta mixta. Para éste último sistema el número de contactos donador-aceptor será el máximo, mientras que el número de contactos donador-donador y aceptor-aceptor será el mínimo posible.

Una vez que se cuenta con los sistemas artificiales, se cuenta el número de contactos

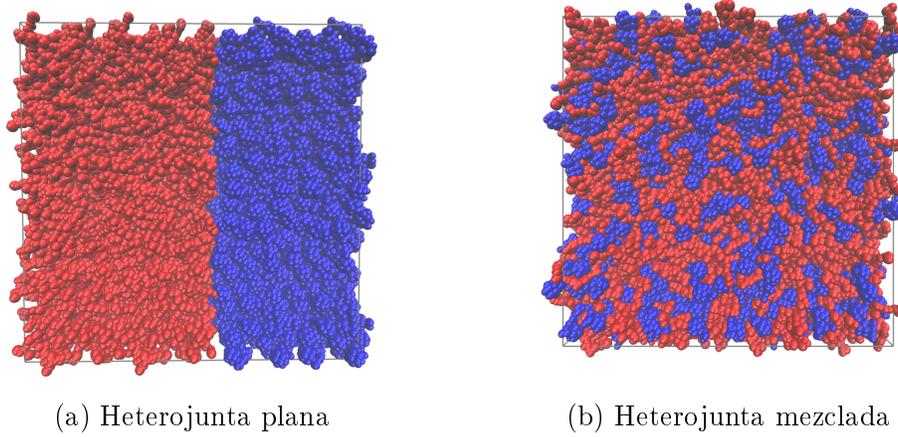


Figura 4.3: Heterojuntas creadas para normalizar el número de contactos.

de cada tipo para estos sistemas. Con los valores obtenidos de contactos de la celda evaporada, la heterojunta plana y la heterojunta mezclada se normalizan los contactos empleando las siguientes ecuaciones.

$$Contactos_{DD} = \frac{CDD_{OSC} - CDD_{Mez}}{CDD_{Pla} - CDD_{Mez}}$$

$$Contactos_{AA} = \frac{CAA_{OSC} - CAA_{Mez}}{CAA_{Pla} - CAA_{Mez}}$$

$$Contactos_{DA} = \frac{CDA_{OSC} - CDA_{Pla}}{CDA_{Mez} - CDD_{Pla}}$$

Donde tenemos que CDD , CAA y CDA representa los valores de los contactos de tipo donador-donador, aceptor-aceptor y donador-aceptor respectivamente. Los subíndices OSC , Pla y Mez indican el sistema del que se obtuvieron: heterojunta evaporada, heterojunta plana y heterojunta mezclada respectivamente. Finalmente, para obtener el porcentaje de cada tipo de contacto se divide el número total entre la suma de los tres. Los resultados que se obtuvieron para los sistemas se muestran en la figura 4.4.

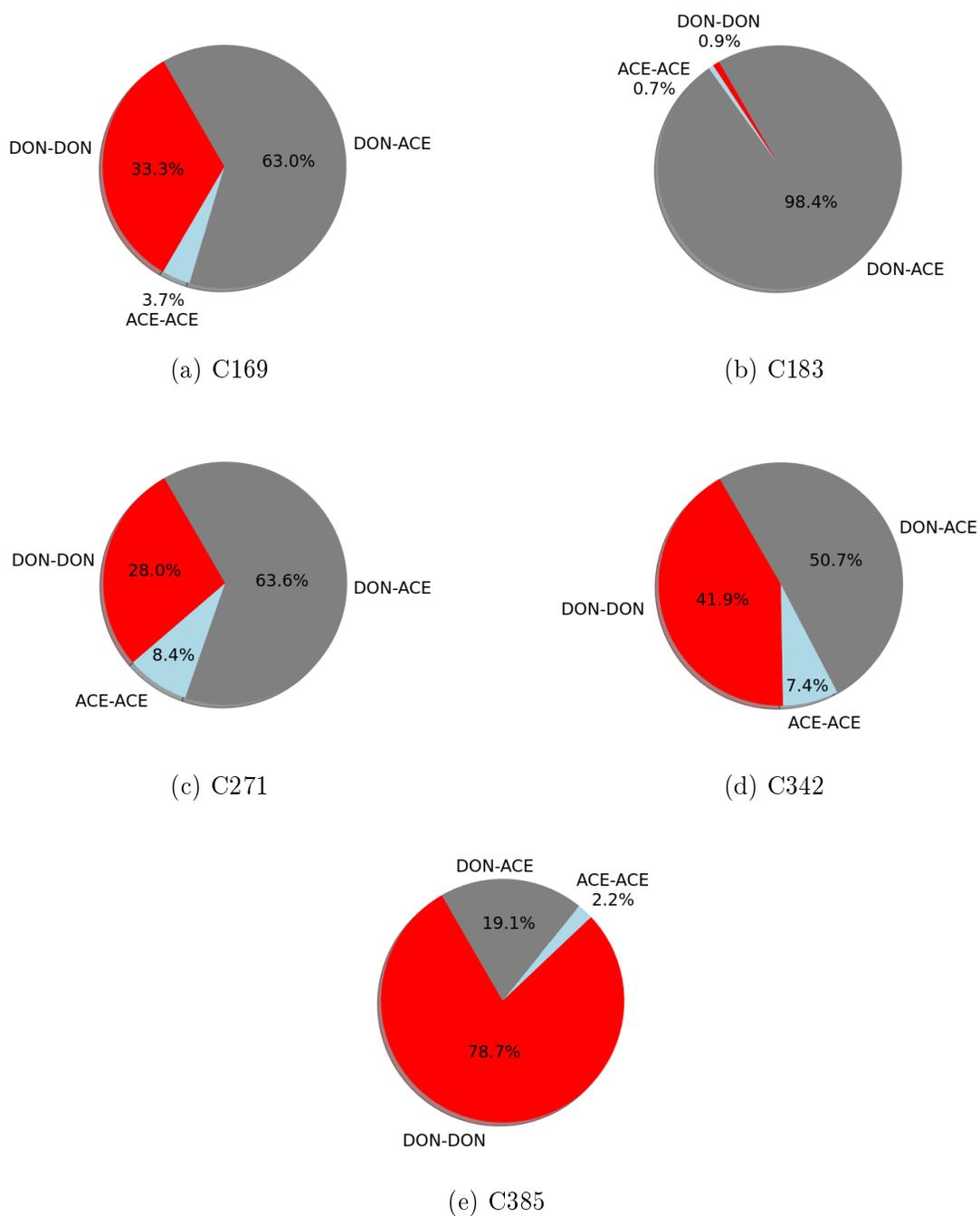


Figura 4.4: Gráficas del porcentaje de cada tipo de contacto para los sistemas normalizados.

Con respecto al número de contactos podemos observar tres tipos de comportamiento. En un primer caso se puede identificar que el número de contactos entre moléculas donadoras es mayor, lo cual se observa para la molécula de C385. En un

segundo caso el número de contactos de tipo donador-aceptor es mayor, seguido de los contactos de tipo donador-donador y finalmente los del tipo aceptor-aceptor. Este es el caso de las moléculas C271, C342 y C169. En un tercer caso tenemos que el número de contactos de tipo donador-aceptor es bastante mayor en comparación con los otros dos tipos, siendo este el caso de la molécula de C183.

Para el caso del sistema formado por las moléculas de C385 el número elevado de contactos de tipo donador-donador nos indica que durante la simulación se formó una aglomeración de moléculas donadoras. Se podría pensar en una segregación de las dos fases, sin embargo, el número tan bajo de contactos de tipo aceptor-aceptor, que es del 2.1 %, nos indica que no se formaron grandes aglomeraciones de moléculas de aceptor. En pocas palabras, podemos decir que si bien las moléculas de C385 tienden a agruparse en una sola fase, el PCBM se mantiene disuelto. Esto puede deberse al valor de ΔG_{HW}^{part} para el C385, el cual, además de ser el más bajo de las moléculas donadoras (10.33 kJ/mol), es mas bajo que el del PCBM (70 kJ/mol) y el del cloro-benceno (18 kJ/mol), lo que podría explicar su segregación.

El hecho de que ΔG_{HW}^{part} esté relacionado con el número de contactos de la fase final puede observarse también para el caso de la molécula de C183, la cual posee el ΔG_{HW}^{part} más alto (27 kJ/mol), y presenta un número muy elevado de contactos de tipo donador-aceptor, y que indica un alto grado de mezclado entre donador y aceptor para la fase final tras la evaporación.

Para el caso de las moléculas de C169, C271 y C342 tenemos que sus valores de ΔG_{HW}^{part} quedan entre los dos extremos anteriores, y puede observarse que el número de contactos de tipo donador-aceptor no es tan elevado como el caso del C183, ni tan bajo como en el caso del C385. Ésto nos indica un mezclado intermedio entre los dos casos anteriormente descritos, y, por lo tanto, una relación entre el valor de ΔG_{HW}^{part} de la molécula donadora y el mezclado de la fase final tras la evaporación.

4.2. Relación de ángulos-distancia

Este análisis consiste en determinar la relación que existe entre el ángulo que forma el vector normal a los anillos aromáticos de los donadores con los anillos de otros donadores, y la distancia que guardan. Así mismo, también el ángulo que se forma entre dicho vector normal y el vector que se forma entre los centros de masa de los anillos y el aceptor PCBM.

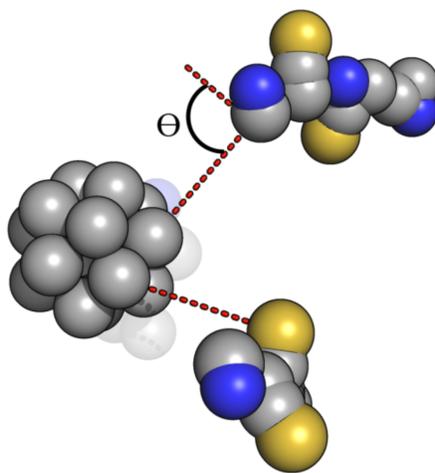


Figura 4.5: Relación de ángulos-distancia entre donador y aceptor.

Para el caso de la relación entre moléculas donadoras tenemos que se determina el vector normal a cada anillo aromático, y se establece como origen de este vector el centro geométrico del anillo. Se determina entonces el ángulo que forma el vector normal a un anillo con el vector normal a otro anillo de una molécula donadora distinta. Se registra el ángulo y se le asocia la distancia entre los orígenes de cada vector. Este análisis nos da un indicio del empaquetamiento final que adquieren las moléculas donadoras entre sí, el cual puede ser un arreglo paralelo, un arreglo perpendicular u otra conformación.

Para el tipo donador-aceptor se calcula el ángulo que se forma entre el vector normal al anillo, y el vector que se forma entre los centros de masa del anillo y la

estructura de fulereno del PCBM. Éste nos da un indicio de cómo las moléculas donadoras "*miran*" al centro de los fulerenos en la heterojunta entre ambas fases.

A continuación se muestran y analizan las gráficas obtenidas al implementar este análisis sobre los sistemas estudiados.

4.2.1. C169

La relación ángulo-distancia de tipo donador-donador para el sistema formado por la molécula C169 (figura 4.6 superior), indica la formación de un apilamiento entre los donadores cercanos con ángulos entre 0 y 30 grados principalmente, aunque estas moléculas son muy pocas. A medida que se incrementa la distancia entre los donadores se observa que los ángulos de apilamiento comienzan a dispersarse a mayores valores.

Para la relación de ángulo-distancia entre moléculas donadoras yceptoras podemos observar que su gráfica muestra una alta densidad a cortas distancias y ángulos alrededor de 10 grados como se observa en la gráfica (figura 4.6 inferior). Ésto indica que se observa cierto acomodo en la heterojunta. Este acomodo parece favorecer las conformaciones de las moléculas donadoras en las que el vector normal a los anillos aromáticos apunta hacia el centro del fulereno del PCBM. A medida que se incrementa la distancia, los ángulos se incrementan a valores mayores a 30 grados.

4.2.2. C183

El sistema formado por la molécula C183 no muestra ningún acomodo en particular, pues si bien la gráfica de la relación ángulo-distancia (figura 4.7 superior) muestra una concentración mayor de ángulos entre 0 y 30 grados a distancias menores a 0.52 nm, al observar la gráficas a distancia fija para valores entre 0.47 y 0.49 nm notamos otros picos alrededor de 60 grados. Conforme aumenta la distancia entre los dona-

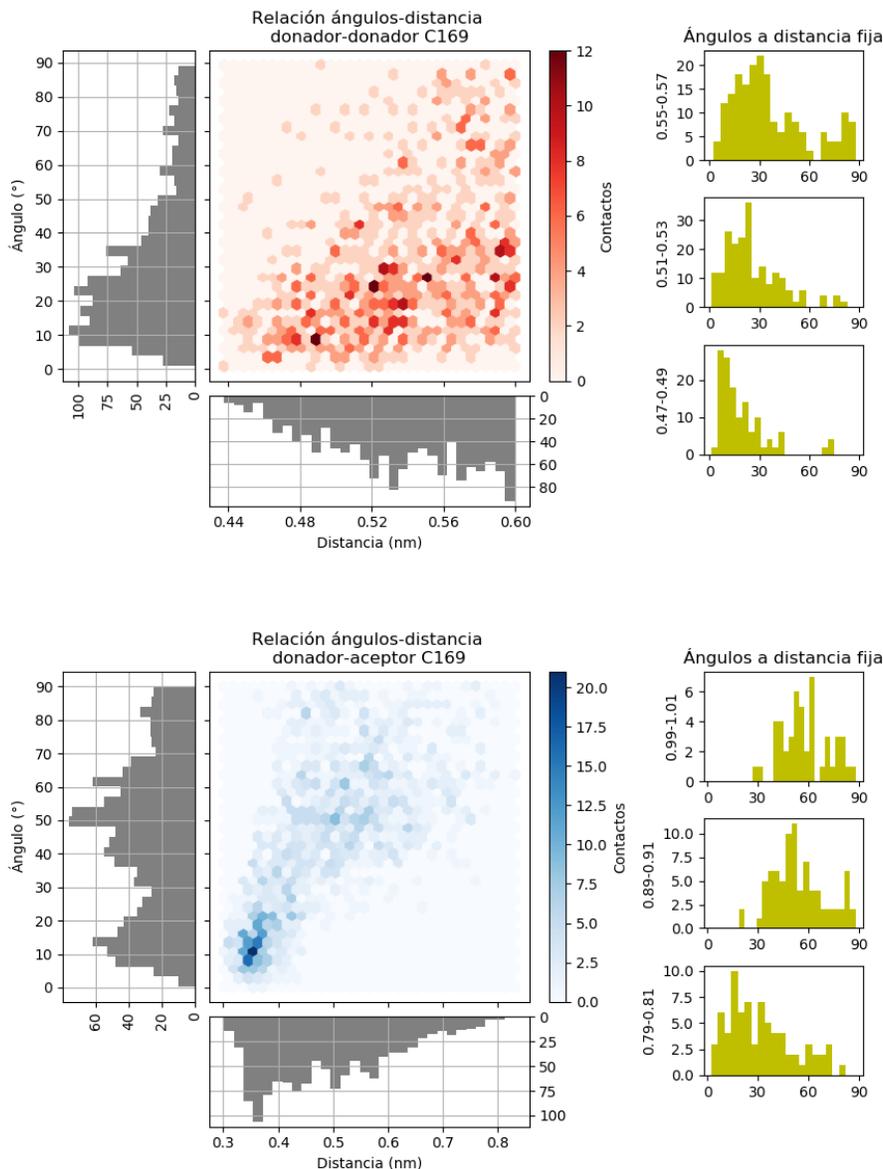


Figura 4.6: Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C169.

dores podemos observar que los valores de los ángulos se dispersan entre 0 y 90 grados.

Para la relación ángulo-distancia entre moléculas donadoras y aceptoras podemos observar que a cortas distancias los valores de ángulos que se favorecen son bajos, aunque un poco más dispersos, entre 10 y 30 grados. De nuevo, al igual que en el caso de la molécula C169, a medida que se incrementa la distancia entre los donadores y

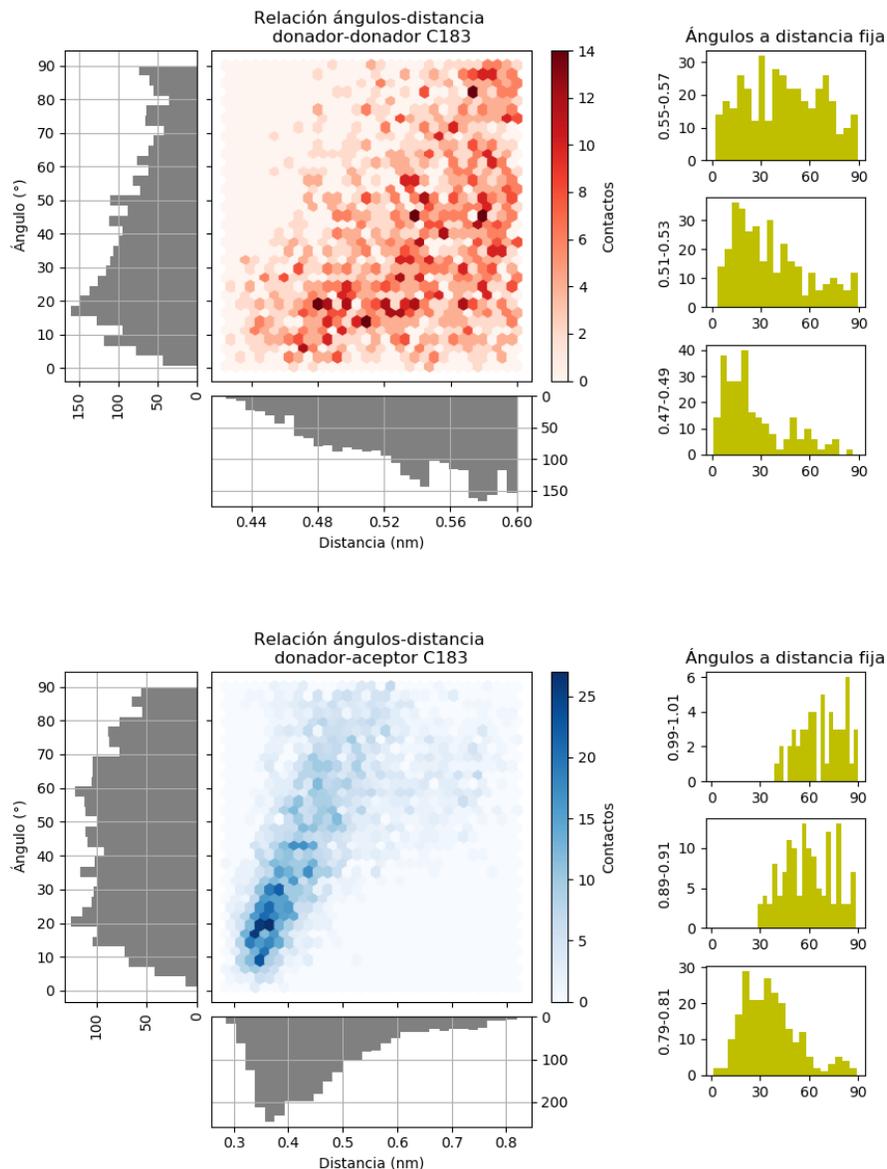


Figura 4.7: Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C183.

el fulereno, los ángulos adoptan conformaciones superiores a los 30 grados.

4.2.3. C271

En el caso de la molécula de C271 para la relación ángulos-distancia de tipos donador-donador (figura 4.8 superior), observamos un comportamiento similar al del sistema formado por la molécula C183. Se muestra cierta densidad a ángulos entre

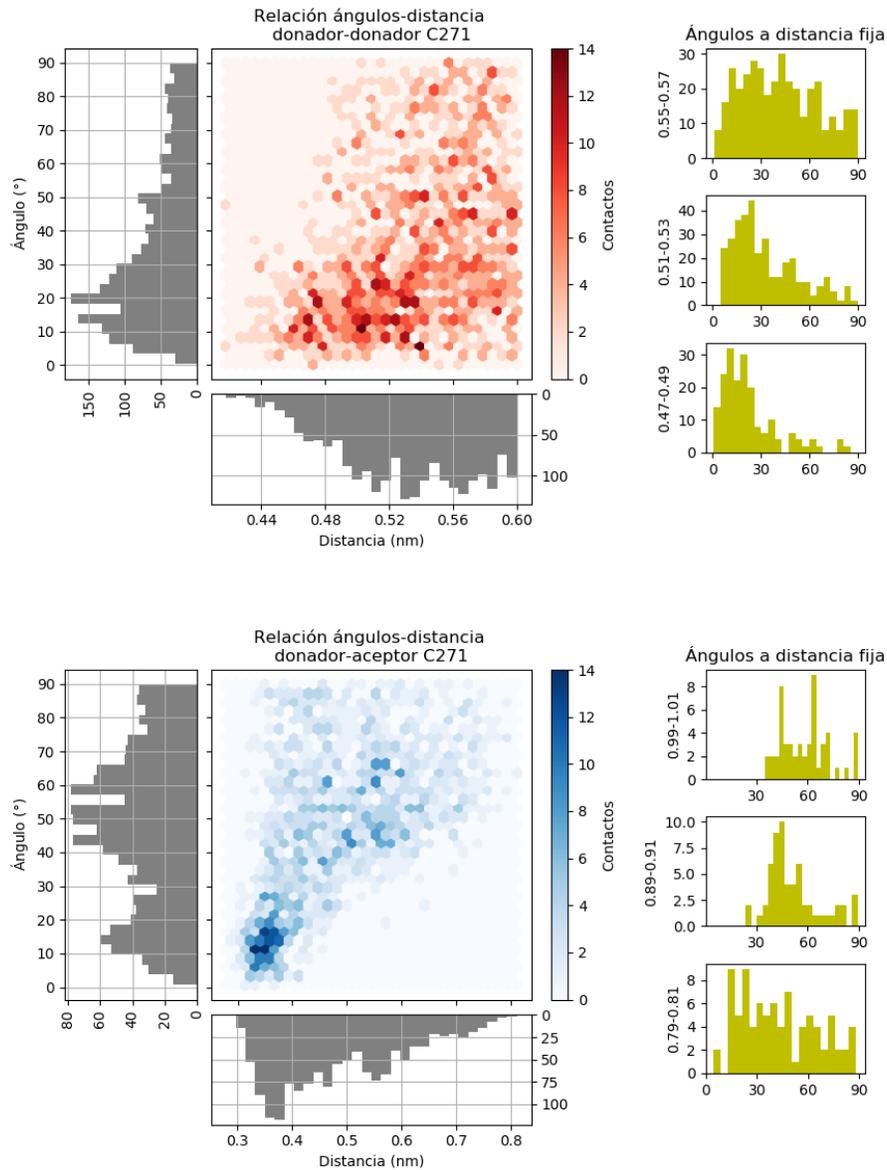


Figura 4.8: Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C271.

0 y 30 grados a distancias menores a 0.52 nm. Para distancias mayores los ángulos comienzan a dispersarse entre valores de 0 y 90 grados.

Para la relación ángulo-distancia de tipo donador-aceptor podemos observar en la gráfica cierto acomodo en la heterojunta (figura 4.8 inferior), pues a cortas distancias (menores a 0.8 nm), tenemos valores para los ángulos que van desde 0 a 90, pero ma-

yormente con valores menores a 30 grados. Se puede notar también un pico alrededor de 45 grados en la gráfica de ángulos a distancia fija entre 0.89 y 0.91 nm. Por encima de 0.9 nm en general se observa un alta dispersión de los valores de los ángulos entre 30 y 90 grados.

4.2.4. C342

Para el sistema C342 (figura 4.9 superior), se observa una distribución más concentrada que las anteriores para la relación ángulo-distancia de tipo donador-donador a ángulos menores a 30 grados, incluso a distancias mayores a 0.55 nm. Ésto indica que esta molécula presenta cierto apilamiento de las moléculas donadoras al final de la evaporación.

En el caso de la relación ángulo-distancia de tipo donador-aceptor (figura 4.9 inferior) se puede observar que en la gráfica de ángulos a distancia fija, a cortas distancias (entre 0.79 y 0.81 nm) hay en general una dispersión de los valores de los ángulos, aunque presenta un pico entre 30 y 60 grados. A distancias mayores los valores de los ángulos se dispersan entre 0 y 90 grados. Esto anterior nos indica que en general no se observa un acomodo en la heterojunta.

4.2.5. C385

Para el sistema C385 (figura 4.10 superior), se encontró una gran densidad de ángulos pequeños a cortas y largas distancias, lo cual indica un importante apilamiento entre moléculas donadoras de varias unidades. Este apilamiento también puede apreciarse en la fase final después de la evaporación, pues se observa un patrón de acomodo en las moléculas donadoras.

En el caso de la gráfica de tipo donador-aceptor podemos observar para el sistema

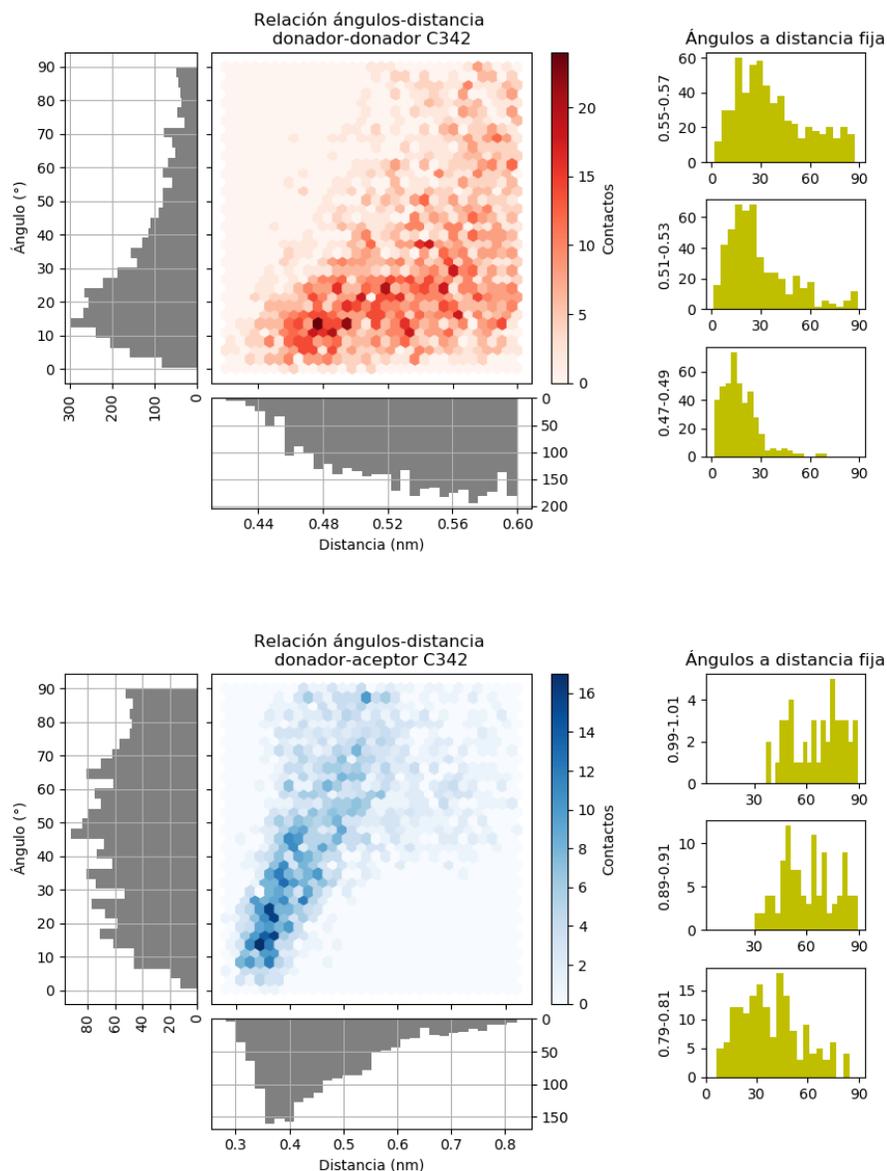


Figura 4.9: Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C342.

C385 (figura 4.10 inferior) que no muestra ningún tipo de acomodo en la heterojunta, pues a cortas y grandes distancias se observa una dispersión de los valores de los ángulos entre 0 y 90 grados. Incluso, por encima de 0.8 nm los ángulos toman valores por encima de 30 grados. Ésta molécula donadora es la que presenta el menor grado de acomodo en la heterojunta que el resto de las anteriores.

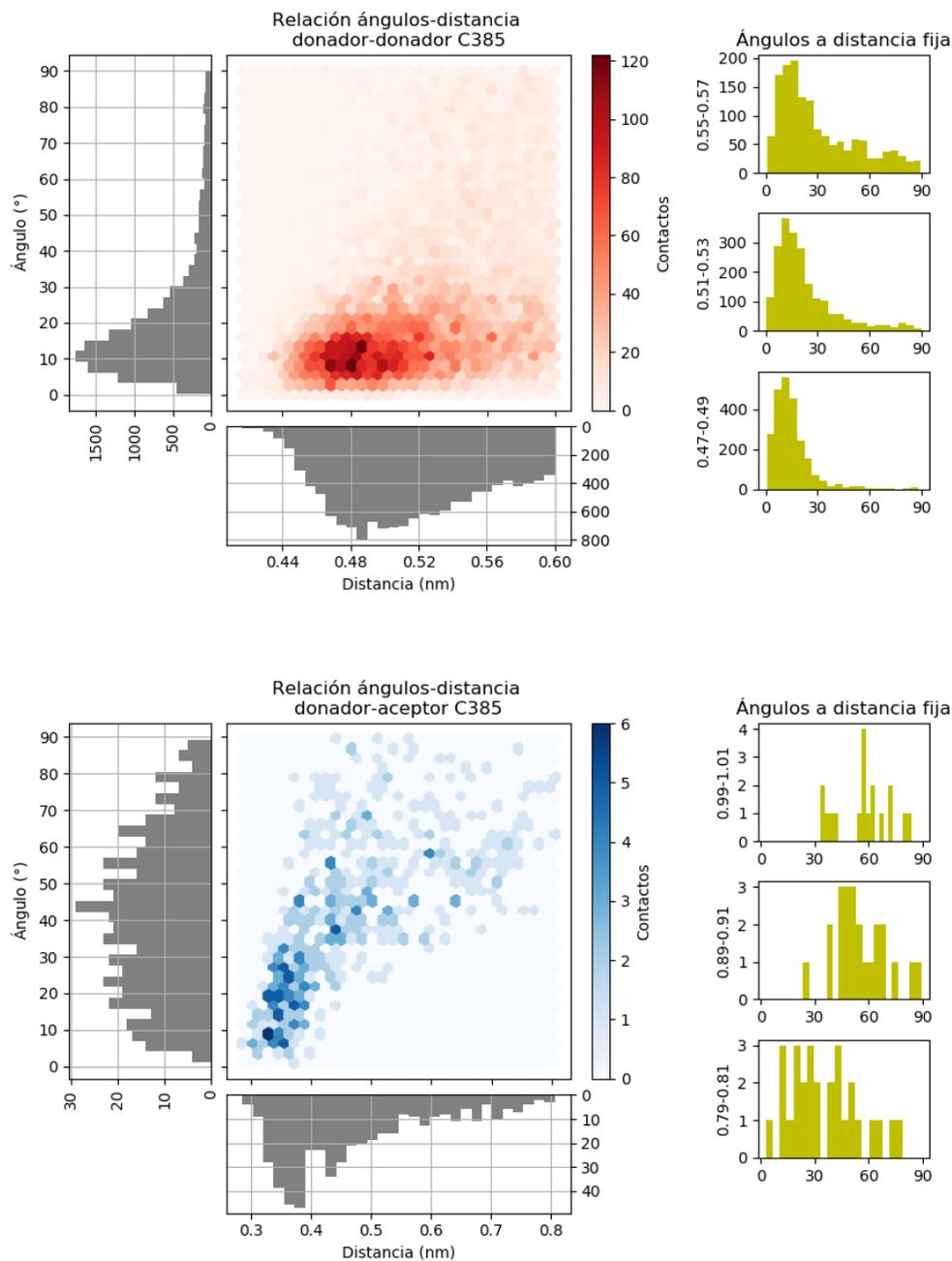


Figura 4.10: Gráficas de la relación ángulo-distancia para el sistema C385

4.2.6. Observaciones generales

Los resultados observados para este análisis nuevamente pueden relacionarse con el valor de ΔG_{HW}^{part} , pues los casos extremos, como el C385 con el valor más bajo

muestra el mayor grado de apilamiento entre moléculas donadoras, mientras que el C183, cuyo valor es el más alto presenta el menor grado de ordenamiento entre las moléculas donadoras. Sin embargo, el alto grado de ordenamiento para la molécula de C385, y relativamente alto para el C342, puede deberse a otro parámetro, como lo es la planaridad de la molécula.

Las moléculas de C385 y C342 son las que presentan una mayor planaridad debido a su estructura, pues los ángulos diedros entre los anillos son cero y 180. Esto podría tener influencia en la morfología final de las moléculas al permitir el apilamiento entre los donadores cuando se encuentran cercanos, es decir, en las etapas finales de la evaporación. Este apilamiento aumenta con el valor de ΔG_{HW}^{part} de la molécula donadora. A un menor valor de éste, la molécula tiene la posibilidad de agregarse mayormente en una fase separada de la fase de PCBM, y una vez segregada puede formar apilamientos u otro tipo de acomodos. Por el contrario, cuando la molécula donadora presenta un valor de ΔG_{HW}^{part} mayor puede mezclarse más con el PCBM, formando menos agregados de fase donadora, y, por lo tanto, cualquier acomodo o apilamiento que pudiera tener gracias a su planaridad se ve disminuído.

4.2.7. Comparación entre ambos tipos

Al comparar cómo varían las gráficas de relación ángulo-distancia entre donador-donador y donador-aceptor puede notarse un comportamiento particular, el cual se observa al comparar las gráficas de la molécula de C385 y las de la molécula C183. La primera obtuvo el mayor ordenamiento entre moléculas donadoras, mientras que su gráfica donador-aceptor muestra que a la vez presenta el menor ordenamiento en la heterojunta. Caso contrario es el de la molécula C183, que pese a no presentar un ordenamiento significativo de tipo donador-donador presenta un alto ordenamiento en la heterojunta. Ésto puede ser un indicio de que sólo puede verse favorecido un tipo de ordenamiento en la fase final, entre las moléculas donadoras, o bien, en la heterojunta entre donador y acepto.

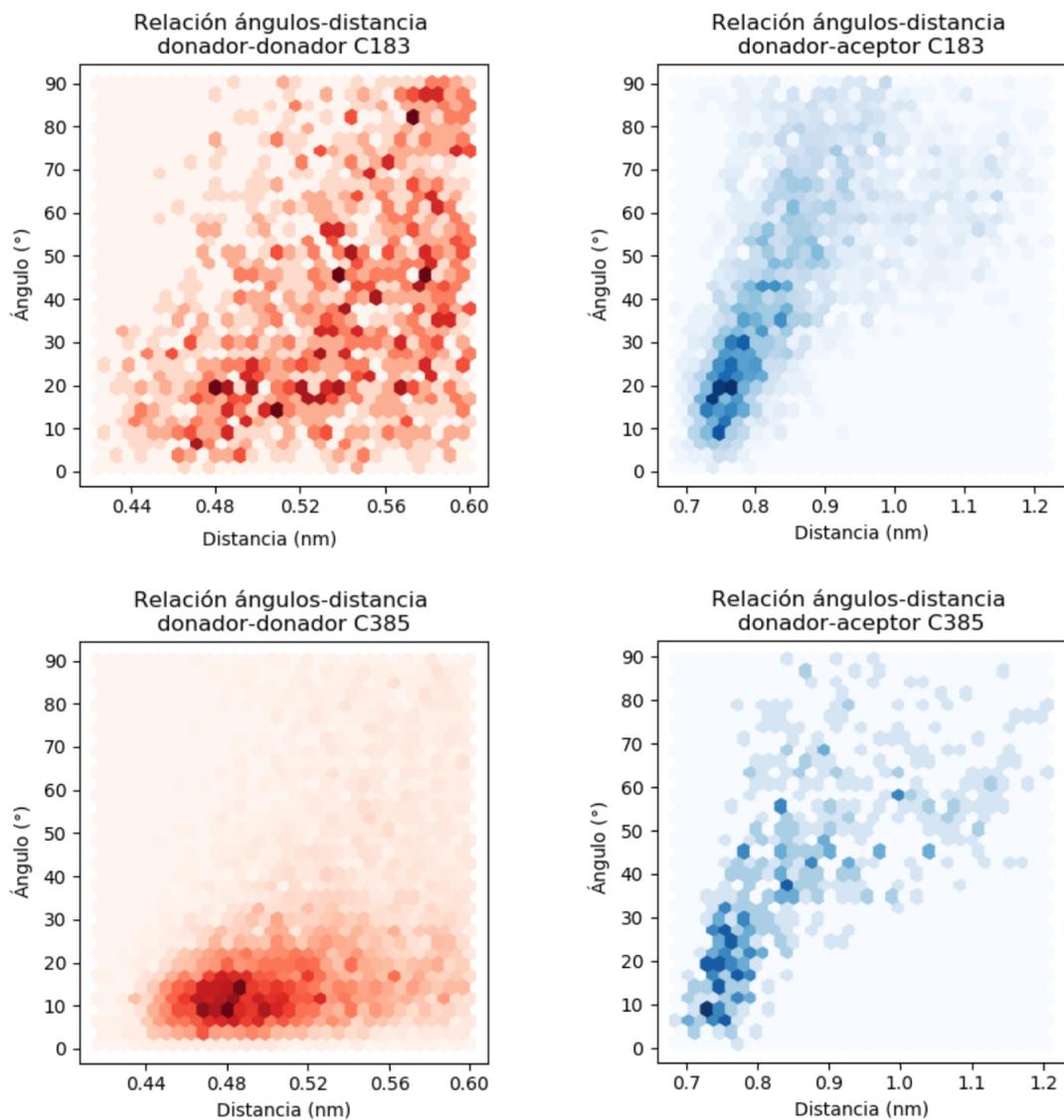


Figura 4.11: Gráficas de relación ángulos-distancia para las moléculas C385 y C183. Se puede observar que mientras la primera posee un alto ordenamiento entre donadores posee un bajo ordenamiento en la heterojunta. Para el C183 ocurre lo contrario.

5. CONCLUSIONES

Tras analizar los resultados obtenidos podemos concluir que el modelo de grano grueso propuesto fue capaz de representar las moléculas donadoras durante las simulaciones de evaporación de acuerdo al comportamiento esperado comparando con el modelo atomístico. Ésto finalmente ha permitido identificar diferentes características de las moléculas donadoras que influyen en la morfología final tras la evaporación de solvente para obtener la fase activa. En estas características tenemos primero el carácter hidrofóbico, medido a través del ΔG de partición entre hexadecano y agua. Otra característica tiene que ver con la planaridad que puede adquirir la molécula donadora, y que se debe a los ángulos diedros que pueden adquirir los enlaces que unen a las unidades heterocíclicas que conforman a la misma.

Estos dos aspectos: hidrofobicidad y planaridad, tienen que ver finalmente con las características de las unidades heterocíclicas. Por ejemplo, los grupos tiofeno, furano y benceno, principalmente, dotan a la molécula de un mayor carácter hidrofóbico, como podemos ver en el caso del C183 y C271, que presentan el mayor valor de ΔG_{HW}^{part} . Por otro lado, la presencia de piridina permite disminuir la hidrofobicidad de la molécula donadora. En el caso de la planaridad tenemos nuevamente que ésta puede atribuirse a los grupos heterocíclicos, pero esta vez, además del tipo de átomo tiene que ver también el orden en que estos se acomodan, pues la cercanía o lejanía de determinados átomos permitirá tener a unidades vecinas ángulos diedros planos o con otros valores.

Finalmente se puede concluir que estos dos aspectos, la hidrofobicidad y planaridad de las moléculas donadoras, nos permiten controlar la morfología de la heterojunta de la fase final tras la evaporación. Además, es posible identificar una unidad heterocíclica en particular que posee las características estructurales para obtener una heterojunta en la que los donadores muestran un alto grado de apilamiento y agregación. Esta estructura derivada del C385 (figura 5.1), presenta dos grupos piridina unidos de manera consecutiva, los cuales se unen a su vez a una unidad de benzotio-diazol. Además del valor bajo de ΔG_{HW}^{part} que confieren estos grupos a la molécula, y que permite su alta segregación, también le confiere una alta planaridad. Esta planaridad le permite a la molécula apilarse de manera importante en su fase tras el proceso de evaporación, y formar incluso una nanoestructura en forma de fibras.

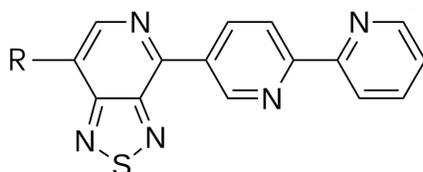


Figura 5.1: Esta estructura heterocíclica es plana y posee un bajo carácter hidrofóbico, lo que le permite mostrar un alto grado de acomodación y agregación en la fase final tras la evaporación.

Es importante notar que la selección de las unidades heterocíclicas con las que se construya la molécula donadora, y el orden en que estas se coloquen en la misma, puede modificar la morfología final de la heterojunta tras el proceso de evaporación.

6. REFERENCIAS

- [1] Barbosa-García. *Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable*. Acta Universitaria, Universidad de Guanajuato.
- [2] Hachmann, J. et al. *The Harvard Clean Energy Project*. Harvard University, Cambridge Masachussets.
- [3] Brabec, C. J. *Organic Photovoltaics: technology and market* Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2004, 83, 273
- [4] Brabec, C. J., Sariciftci, N. S., Hummelen, J. C. *Plastic solar cells* Adv. Funct. Mater., 2001, 11, 15
- [5] De la Torre, G.; Bottari, G.; Torres, T. *Phtalocyanines and Subphtalocyanines: Perfect Partners for Fullerenes and Carbon Nanotubes in Molecula Photovoltaics* Advanced Science News.
- [6] Olivares-Amaya R., Amador Bedolla C. *Accelerated computational discovery of high-performance materials for organic photovoltaics by means of cheminformatics* Energy & Enviromental Science.
- [7] Scharber, M. C., Mühlbacher, D., Koppe, M., et al. *Design rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency* Adv. Mater. 2006, 18, 789-794.
- [8] Página oficial National Renewable Energy Laboratory. www.nrel.gov.

- [9] Lee, C. -K., Pao, G. -W., Chu C. -W. *Multiscale molecular simulations of the nanoscale morphologies of P3HT:PCBM blends for bulk heterojunction organic photovoltaic cells*. Energy Environ. Sci., 2011, 4, 4124
- [10] Hachmann, J. Olivares-Amaya, R. *Lead candidates for high-performance organic photovoltaics from high-throughput quantum chemistry - the Harvard Clean Energy Project*. Energy Environ. Sci., 2014, 7, 698.
- [11] Frenkel, D. *Understanding Molecular Simulations. From algorithms to applications* Academic Press, 2002.
- [12] Kukol, A. *Molecular Modeling of Proteins* University of Hertfordshire, Hatfield, UK. pp. 5-7. 2015
- [13] Lee, C. -K., Pao, G. -W. *Nanomorphology Evolution of P3HT/PCBM Blends during Solution-Processing from Coarse-Grained Molecular Simulations* J.Phys. Chem. C 2014,118,11224-11233
- [14] Alessandri,R. *Bulk Heterojunction Morphologies* Universidad de Groningen, Netherlands.
- [15] Marrinck, S. J. *MARTINI Force Field for Biomolecules* Universidad de Groningen, Netherlands.
- [16] Marrinck, S. J., Tielman, D. Peter. *Perspective on the Martini Model* Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 6801
- [17] Qiu, L. Liu, Alessandri, R. *Enhancing doping efficiency by improving host-dopant miscibility for fullerene-based n-type thermoelectrics* J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 21234
- [18] Michaud-Agrawal, N., Denning, E. J., et al. *MDAnalysis: A Toolkit for the Analysis of Molecular Dynamics Simulations*. J. Comput. Chem. 32 (2011), 2319-2327
- [19] Gowers, R. J., Linke, M., et al. *MDAnalysis: A Python package for rapid analysis fo molecular dynamics simulations*

- [20] Hansch, C., Leo, A., Hoekman, D. *Exploring QSAR-Hydrophobic, Electronic and Steric Constants*. Washington, DC: ACS, 1995 Washington, DC.
- [21] Duffy, E. M., Jorgensen, W. L. *Prediction of Properties from Simulations: Free Energies of Solvation in Hexadecane, Octanol and Water* J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 2878-2888
- [22] Kirkwood, J. G. *Statistical Mechanics of Fluid Mixtures* J. Chem. Phys. 1935, 3, 300-313.
- [23] Bannan, C., Calabró, G., Kyu, D. Y., Mobley, D. L. *Calculating Partition Coefficients of Small Molecules in Octanol/Water and Cyclohexane/Water*. University of California, USA.
- [24] Christ, C. D., Mark, A. E., van Gunsteren, W. F. *Basic Ingredients of Free Energy Calculations: A Review*
- [25] Villa, A., Mark, A. E. *Calculation of the Free Energy of Solvation for Neutral Analogs of Amino Acid Side Chains* University of Groningen, The Netherlands. 2001
- [26] Pohorille, A., Jarrzynski, C., Chipot, C. *Good practices in Free-Energy Calculations* J. Phys. Chem. B 2010, 114, 10235-10253
- [27] Monticelli, L. *On Atomistic and Coarse-Grained Models for C₆₀ Fullerene* Université Paris.