



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

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

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. HUMBERTO TADEO FLORES TRUJILLO

DRA. LAURA DOMÍNGUEZ DUEÑAS
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, 30 DE NOVIEMBRE DE 2022



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

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

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

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. HUMBERTO TADEO FLORES TRUJILLO



Ciudad de México, 30 de noviembre de 2022

Dedico este trabajo a mis padres, hermanos y amigos.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, por haberme permitido continuar creciendo en mis estudios.

Agradezco a la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de la Información y Comunicación (DGTIC) por los recursos de supercómputo (Proyecto: LANCAD-UNAM-DGTIC-306).

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría (CVU 1077982).

Agradezco a mi tutora, la Dra. Laura Domínguez Dueñas, quien me brindó los conocimientos y el apoyo necesarios para realizar mis estudios de maestría y en la realización de esta tesis.

Finalmente, agradezco al Dr. Ramón Garduño Juárez, al Dr. Luis Emilio Orgaz Baqué, al Dr. Humberto Saint-Martín Posada, al Dr. Jesús Rodríguez Romero y al Dr. José Enrique Barquera Lozada, quienes como sinodales me brindaron su apoyo para revisar este trabajo.

Lista de abreviaturas

- CSO Celda solar orgánica
- NREL National Renewable Energy Laboratory (Laboratorio Nacional de Energía Renovable)
- PCA Principal components analysis (Análisis de componentes principales)
- SASA Solvent-Accessible Surface Area (Área superficial accesible al disolvente)

Índice general

Agradecimientos	II
Lista de abreviaturas	III
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1. Componentes principales de una celda solar orgánica	4
2.2. Generación de corriente en una CSO	5
2.3. Avances recientes en celdas solares orgánicas	6
2.4. Propiedades moleculares de los sistemas fotovoltaicos	8
2.5. Relación entre morfología y eficiencia de la CSO	11
2.6. Simulación molecular	12
2.7. Grano grueso y campo de fuerza Martini 3	14
2.7.1. Simulaciones de grano grueso aplicadas al estudio de CSO . . .	16
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	17
3.1. Hipótesis	17
3.2. Objetivos	17
3.2.1. Objetivo general	17
3.2.2. Objetivos particulares	17
4. METODOLOGÍA	19
4.1. Parametrización de las moléculas en el modelo Martini 3 de grano grueso	21
4.1.1. Generación de trayectorias atomísticas de las moléculas de interés	21

Índice general	v
4.1.2. Mapeo	22
4.1.3. Determinación de parámetros de enlace	23
4.1.4. Determinación de las interacciones intermoleculares	28
4.1.5. Cálculo de SASA	32
4.1.6. Análisis de componentes principales	33
4.2. Simulaciones de evaporación	33
4.2.1. Construcción de celda	34
4.2.2. Protocolo de evaporación	34
4.2.3. Protocolo de recocido	35
4.3. Caracterización de la morfología de la fase activa	36
4.3.1. Estudios experimentales	36
4.3.2. Tamaño de dominio	36
4.3.3. Distancia de apilamiento $\pi - \pi$	38
5. RESULTADOS	40
5.1. Validez de los modelos de grano grueso generados para las moléculas de estudio	40
5.1.1. Parámetros de enlace	40
5.1.2. Análisis de componentes principales	42
5.1.3. Interacciones intermoleculares	44
5.1.4. Cálculo de las superficies accesibles al disolvente	46
5.2. Morfologías de los sistemas obtenidos tras la evaporación	46
5.2.1. Tamaño de dominio	47
5.2.2. Distancia de apilamiento $\pi - \pi$	49
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	52
6.1. Parametrización de los modelos de grano grueso	52
6.1.1. Parámetros de enlace	52
6.1.2. Parámetros de no enlace	54
6.2. Simulaciones de evaporación	55
6.3. Caracterización de la morfología	55

Índice general	VI
6.3.1. Tamaño de dominio	55
6.3.2. Distancia de apilamiento $\pi - \pi$	56
7. CONCLUSIONES	58
8. PERSPECTIVAS	60
9. APÉNDICE	61
10. Bibliografía	64
11. Permisos de imágenes	69

1. INTRODUCCIÓN

La investigación en celdas solares orgánicas (CSO) ha resultado en el descubrimiento de moléculas que permiten alcanzar eficiencias de conversión de energía solar a eléctrica cada vez mayores. Solamente en el último año se han logrado identificar varias moléculas cuya eficiencia experimental llega ya al 18 %. [1] Considerando que hace diez años la eficiencia experimental era de 8 % aproximadamente, en una década ésta se ha logrado incrementar a más del doble. De seguir esta tendencia es de esperarse que en los próximos años las CSO logren superar las eficiencias alcanzadas por las celdas solares tradicionales (basadas en silicio), con la ventaja de que los materiales orgánicos les dan gran versatilidad, costos de fabricación más accesibles y mayor disponibilidad de materia prima, además de que el proceso de fabricación y deshecho es menos contaminante. [2]

El desarrollo de nuevas moléculas orgánicas para formar CSO ha sido una tarea conjunta que se ha llevado a cabo de manera experimental y teórica. El diseño teórico permitió, primeramente, generar toda una librería de moléculas con las capacidades electrónicas necesarias para conformar un sistema fotovoltaico, ya sea como donadora o aceptora de electrones. [3] La consecutiva síntesis de algunas de estas moléculas permitió probarlas de manera experimental. Posteriormente, la simulación molecular posibilitó la descripción morfológica de los sistemas obtenidos, ante la dificultad de poder hacerlo mediante técnicas espectroscópicas. El sistema conformado por el donador polímero P3HT y el aceptor basado en fullereno PCBM fue estudiado y caracterizado de esta manera con relativo éxito, permitiendo explicar aspectos morfológicos

que influyen en la eficiencia final de un dispositivo CSO. [4]

Recientemente, se ha dado un cambio de paradigma en el estudio de este tipo de dispositivos, al verse sustituido el PCBM por toda una gama de nuevas moléculas orgánicas con capacidad aceptora. Entre estas nuevas moléculas destacan el Y6 y N3, que se construyen a partir de anillos heterocíclicos fusionados, en sustitución del fullereno, lo cual les permite poseer una estructura plana bidimensional sobre la que se conserva la conjugación. Este nuevo tipo de moléculas muestra las mayores eficiencias alcanzadas a la fecha en dispositivos orgánicos fotovoltaicos. [5][6]

Debido a lo anterior, resulta de suma importancia aplicar nuevamente la simulación molecular para comprender y estudiar estos sistemas, sobre todo aprovechando la mejora de los modelos de grano grueso basados en el campo de fuerza Martini [7], que permitieron en su momento hacer descubrimientos importantes en esta área. Es importante también, generar y validar un protocolo que permita estudiar estos sistemas desde cero, partiendo de las estructuras atomísticas, generando los modelos de grano grueso, llevando a cabo las simulaciones y caracterizando las fases finales. Esto anterior permitirá no sólo probar las capacidades del nuevo campo de fuerza Martini 3 para el estudio de los más novedosos y eficientes sistemas fotovoltaicos, sino validar una metodología integral que permita estudiar sistemas orgánicos fotovoltaicos de alta eficiencia, como el sistema conformado por el aceptor N3 y el donador BT-2F, [6] y además aplicar esta misma metodología al estudio de otros sistemas, aprovechando la similitud estructural de esta nueva generación de moléculas con aplicación fotovoltaica.

En este trabajo se plantea un estudio computacional del sistema BT-2F/N3 mediante simulación molecular en modelo de grano grueso, que tiene como fin validar un protocolo que permita estudiar este tipo de sistemas, partiendo de la generación de los modelos de grano grueso, siguiendo con la simulación y culminando con el análisis de los sistemas obtenidos. Primeramente, se presentan los antecedentes con

los conceptos necesarios referentes a las celdas solares orgánicas, avances recientes y técnicas computacionales empleadas para su estudio. A continuación, se detalla la metodología desarrollada para este trabajo, la cual incorpora técnicas ya empleadas para estudiar este tipo de sistemas, con algunas novedosas que proponemos. Tras esto, se describirán los resultados obtenidos y se analizarán para, finalmente, concluir respecto al protocolo desarrollado y a las capacidades del campo de fuerza Martini 3 para capturar los detalles estructurales que se observan experimentalmente en este tipo de sistemas.

2. ANTECEDENTES

2.1. Componentes principales de una celda solar orgánica

Las celdas solares orgánicas (CSO) se componen de dos tipos de moléculas orgánicas: una donadora y otra aceptora de electrones. Estas moléculas se encuentran mezcladas en una fase que al exponerse a la luz solar genera corriente eléctrica. A esta fase se le denomina “fase activa”. [8]. En un dispositivo CSO la fase activa se coloca en forma de una película delgada entre dos electrodos para generar corriente eléctrica.

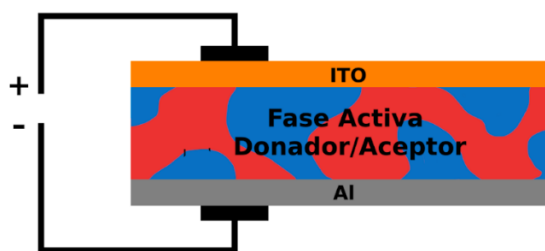


Figura 2.1: Arquitectura de un dispositivo CSO con ánodo de ITO (del inglés Indium Tin Oxide) y cátodo de aluminio.

Una de las técnicas más simples, fáciles y económicas para fabricar la película conformada por la fase activa es la centrifugación. Esta técnica consiste en depositar pequeñas cantidades de una disolución líquida, compuesta por la mezcla ternaria donador/aceptor-disolvente, sobre un sustrato como vidrio o cuarzo. Esta solución se hace girar a altas velocidades, por ejemplo 2000 rpm, permitiendo que el disolvente se

evapore rápidamente y obteniéndose una película homogénea de gran transparencia y calidad óptica. [2]

2.2. Generación de corriente en una CSO

En una CSO la capacidad para generar energía eléctrica a partir de energía luminosa se basa en el efecto fotoeléctrico. Este proceso involucra la generación y transporte de carga a través de los orbitales moleculares del donador y aceptor. En la figura 2.2 se pueden apreciar estos fenómenos. [2]

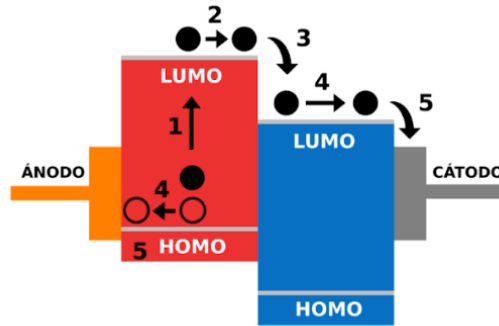


Figura 2.2: Esquema de la generación, transporte y transferencia de carga en la fase activa de una CSO.

En la fase activa, el proceso por medio del cual la energía solar es convertida en eléctrica es el siguiente: un fotón llega a la fase activa y alcanza una molécula donadora, esta molécula lo absorbe y se produce la excitación de uno de sus electrones del orbital HOMO al LUMO (1) generándose un par electrón-hueco unido fuertemente por atracción coulombiana, a esta especie se le denomina “excitón”. A partir de la formación del excitón pueden suceder uno de los siguientes procesos: [9]

- El electrón desciende nuevamente al orbital HOMO, con lo que tenemos un encuentro directo entre un electrón y un hueco, emitiéndose un fotón, a lo cual se le denomina como recombinación radiativa. Tras éste proceso no se genera corriente eléctrica.
- El excitón migra por la fase donadora pasando entre orbitales LUMO de los

donadores (2). En alguna parte de este recorrido el electrón puede decaer y liberar de nuevo un fotón para terminar el proceso.

- El excitón alcanza la fase aceptora, y la diferencia en energía entre los orbitales LUMO de donador y aceptor (del orden de 300 meV) permite la disociación del excitón (3). El electrón con carga negativa pasa al aceptor y el hueco con carga positiva permanece en el donador. Ambos portadores de carga se difunden por sus respectivas fases (4) y pueden sufrir uno de los siguientes procesos:
 - Las cargas pueden encontrarse nuevamente con la carga opuesta con lo que puede ocurrir un proceso de recombinación, en donde un electrón se encuentra con un hueco positivo y termina el proceso sin la generación de corriente.
 - Las cargas logran llegar a sus respectivos electrodos donde serán colectadas, generando corriente eléctrica (5).

2.3. Avances recientes en celdas solares orgánicas

En años recientes las CSO han logrado incrementar su eficiencia de conversión de energía solar a eléctrica, acercándose cada vez más a la eficiencia alcanzada por las celdas solares construidas a partir de silicio. [1] Si bien existen algunas tecnologías emergentes, como las basadas en perovskitas, que también han reportado incrementos, las CSO tienen la ventaja frente a éstas de poseer propiedades como ligereza, flexibilidad y transparencia, gracias a las interacciones intermoleculares presentes en los materiales orgánicos. Además, su fabricación requiere del uso de materias primas menos contaminantes y tóxicas. [10]

Hasta hace un par de años los sistemas fotovoltaicos empleaban moléculas aceptoras basadas en fulereno, siendo el más ampliamente usado el [6,6]fenil- C_{61} -ácido butírico metil ester, denominado PCBM (figura 2.4). Los dispositivos CSO basados en este aceptor y el donador polimérico poli(3-hexiltiofeno-2,5-diil) denominado P3HT (figura

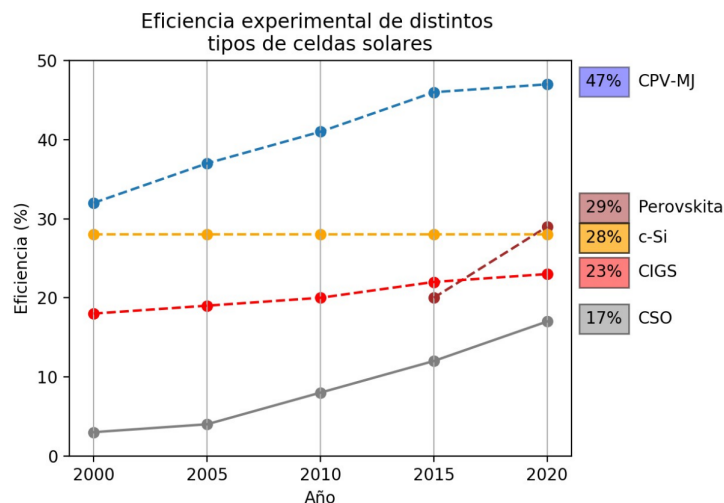


Figura 2.3: Eficiencias experimentales alcanzadas por celdas solares de distintos materiales. En líneas discontinuas se muestran las celdas solares inorgánicas. Concentrador fotovoltaico de multi-junta (CPV-MJ, del inglés concentrator-photovoltaics multi-junction); seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS, del inglés copper indium gallium selenide); silicio cristalino (c-Si). Consultado en NREL el 20/08/2022.

2.4) lograron alcanzar valores cercanos al 12 % de conversión. [11] En la actualidad, se ha desarrollado un nuevo tipo de aceptor que no está basado en fullereno, por lo que se le denomina tipo NFA (del inglés Non-Fullerene Acceptor). Esta nueva generación de aceptores ha resultado en dispositivos que han logrado alcanzar mayores valores de eficiencia cercanos al 18 % [1][12], como en los trabajos de Yuan y Jiang, que emplean como aceptor a la molécula de 2,2'-((2Z,2'Z)-((12,13-bis(2-etilhexil)-3,9-diundecil-12,13-dihidro-[1,2,5]tiadiazolo[3,4-e]tieno[2,3':4',5']tieno[2',3':4,5]pirrolo[3,2-g]tieno[2',3':4,5]tieno[3,2-b]indol-2,10-diil)bis(metanililideno))bis(5,6-difluoro-3-oxo-2,3-dihidro-1H-indeno-2,1-diilideno))dimalononitrilo, denominada como Y6 (figura 2.4). [5][13]

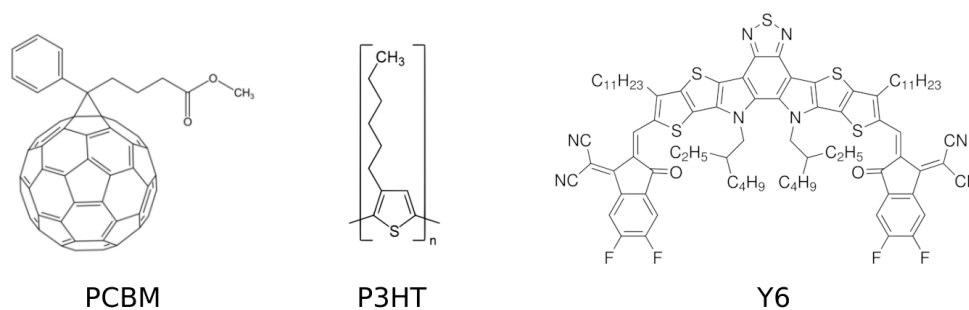


Figura 2.4: Estructuras del aceptor basado en fullereno denominado PCBM, del donador polimérico P3HT y del aceptor tipo NFA denominado Y6.

2.4. Propiedades moleculares de los sistemas fotovoltaicos

Las moléculas empleadas para fabricar CSO se construyen a partir de bloques o unidades cuyas estructuras presentan las características electrónicas necesarias para participar en los fenómenos de transferencia electrónica y transporte de carga involucrados en la generación de corriente eléctrica en una CSO. [9]

Uno de los bloques de mayor importancia empleado para la construcción de moléculas aceptoras es el 1,3-benzotiadiazol (BT), que se caracteriza por tener un núcleo heterocíclico el cual posee características electrónicas relevantes para atraer electrones, tales como la presencia de átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 que permiten atraer densidad electrónica (figura 2.5). [5] Más aún, es conocido que los polímeros basados en BT pueden ofrecer una alta eficiencia en la fase activa de la CSO gracias a su alta movilidad, razón por la cual está presente en la mayoría de las moléculas con aplicación fotovoltaica. Además de todo lo anterior cuenta con una gran disponibilidad comercial. [14]

Otros dos bloques de suma importancia son el benzo[1,2-c:4,5-c']ditiófeno-4,8-diona (BDD) y benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno (BDT). A partir de estos bloques se han construido una gran gama de moléculas que preservan las propiedades electrónicas necesarias para formar un sistema fotovoltaico, ya sea como donador o aceptor (figura 2.5), además de que por su estructura, permiten controlar la morfología de la fase activa, lo cual, como veremos más adelante, influye en la eficiencia de la CSO. [15][16]

En las moléculas que se construyen con estos bloques se busca también que el donador y aceptor posean absorciones complementarias, además de que la diferencia en energía entre los orbitales moleculares LUMO sea suficiente para una eficiente separación de carga. [5]

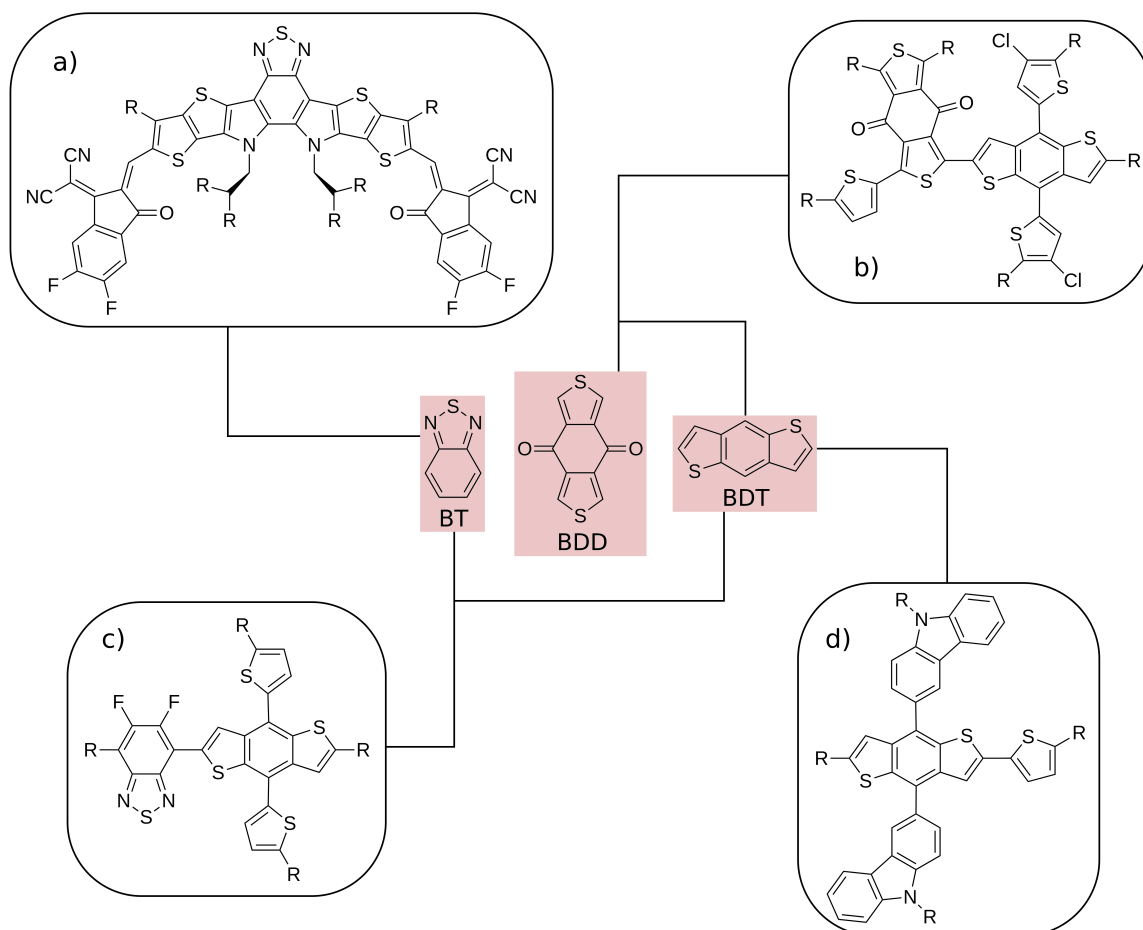


Figura 2.5: Principales bloques empleados para la construcción de moléculas con aplicación fotovoltaica como el aceptor Y6 (a) y donador PM6 (b) [5], así como los donadores o-BDT (c) [17] y D3RTBDTC (d) [18].

Núcleos como los mencionados se pueden fusionar para construir unidades de mayor tamaño, como el ditienotiofen[3,2-b]-pirrolobenzoditiazol (TPBT), el cual es un macrociclo heterocíclico bidimensional que permite preservar la conjugación a lo largo de toda su estructura plana. [5] Esta estructura se emplea como base para la construcción de aceptores tipo NFA como el denominado N3 (figura 2.6), el cual es un isómero del Y6 que presenta cadenas de 3-etilheptil en la posición N-alquílica, y que muestra buenos resultados de eficiencia experimental.[6] Para la construcción del aceptor N3 la unidad de TPBT es flanqueada por grupos que deslocalizan electrones del núcleo para facilitar el transporte de carga intramolecular, en este caso el 2-(5,6-difluoro-3-

oxo-2,3-dihidro-1H-inden-1-ylidene)malononitrilo (FIC). A nivel intermolecular este grupo le permite además aumentar la absorción y promover enlaces no covalentes de tipo F-H y F-S, promoviendo el transporte de carga a través de la fase aceptora en la fase activa. Finalmente, se agregan cadenas alquílicas para aumentar la solubilidad de la molécula. [19]

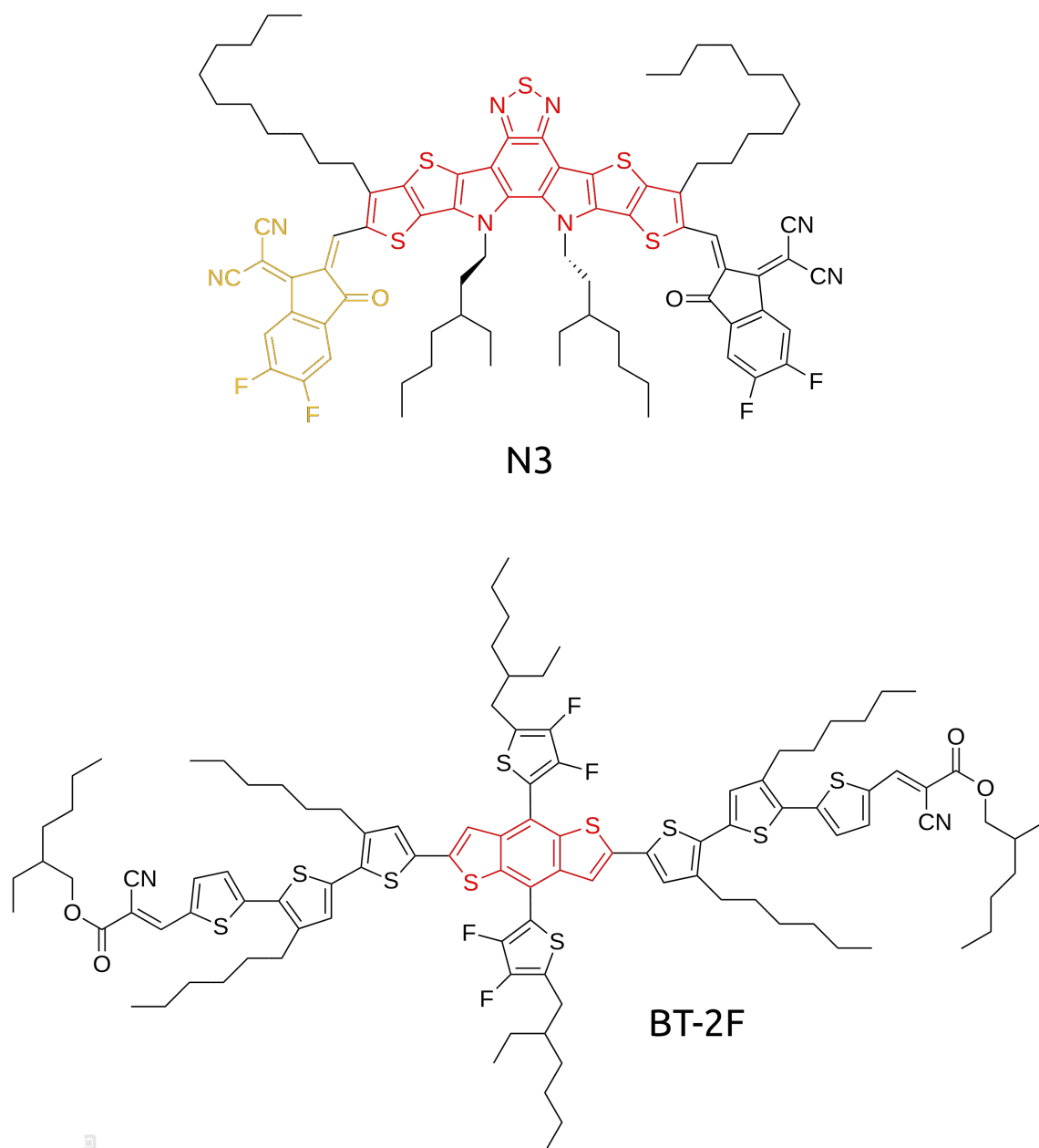


Figura 2.6: Moléculas de estudio. Para el aceptor N3 se destaca en rojo la estructura de TPBT y en amarillo la estructura de FIC. En el donador BT-2F se destaca en rojo la estructura de BDT.

De acuerdo con lo reportado por Yuan, el aceptor N3, al igual que el Y6, presenta dos conformaciones espaciales, debido a la presencia de las cadenas N-alquílicas, por lo que posee atropisomería, ya que la rotación del ángulo diedro N-C-C-N presente en la parte inferior del TPBT se encuentra obstaculizada por impedimento estérico. [5] La barrera de rotación es lo suficientemente alta por lo que estas cadenas se mantienen por encima y debajo del plano formado por el TPBT, sin posibilidad de intercambiarse. De acuerdo a las reglas de nomenclatura para este tipo de compuestos podemos diferenciarlos como M y P (mostrado en la figura 2.6). [20]

Unidades de BDT y 3-hexiltiofeno se emplean para la construcción de moléculas como el BT-2F (figura 2.6), el cual es un donador no polimérico. Un estudio reciente del sistema BT-2F/N3 ha demostrado la alta eficiencia experimental de éste, lo cual se atribuye tanto a las características electrónicas del donador y aceptor, como a la relación entre la estructura de las moléculas y la morfología del sistema final obtenido. [6]

2.5. Relación entre morfología y eficiencia de la CSO

Diferentes estudios han permitido demostrar que la morfología de la fase activa de una CSO influye en la eficiencia del dispositivo final. Debido a esto, se ha buscado estudiar y optimizar la morfología de la fase activa para incrementar dicha eficiencia. Los dos aspectos más importantes de la morfología de la fase activa que están relacionados con la transferencia y transporte de carga son: el tamaño de fase o dominio, y el empaquetamiento entre las moléculas donadoras y aceptoras. [21]

En la figura 2.7 podemos apreciar dos morfologías de una fase activa, antes y después de someterla a calentamiento (thermal annealing). En la de la izquierda podemos ver como el hueco positivo en la fase donadora (rojo) y el electrón en la fase aceptora (azul) decaen rápidamente en sus respectivas fases debido al poco tamaño de éstas. En la de la derecha, al haber un mayor tamaño de fase, ambas cargas pueden

difundirse más hasta ser recolectadas en los electrodos.

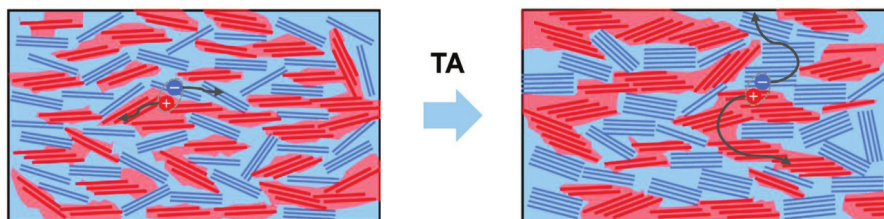


Figura 2.7: La morfología de la fase activa influye en los fenómenos de transferencia y transporte de carga necesarios para la generación de corriente en una CSO, repercutiendo por lo tanto en la eficiencia final. (Imagen tomada y modificada con permiso de Adv. Energy Mater. 2021, 2100800)

2.6. Simulación molecular

La simulación molecular es una técnica computacional que permite calcular las propiedades estructurales y dinámicas de un sistema clásico de muchas partículas. En este contexto, la palabra clásico significa que el movimiento nuclear de las partículas constituyentes del sistema obedece las leyes de la mecánica clásica. En una simulación de dinámica molecular se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton para predecir las posiciones de los siguientes pasos de las partículas del sistema. [22]

Todos los métodos de simulación clásica poseen un conjunto de parámetros llamados “campo de fuerza” que son indispensables para calcular el conjunto de interacciones entre partículas y determinar la energía potencial del sistema como una función de las coordenadas de las partículas. Las interacciones se dividen en dos tipos: interacciones intramoleculares e interacciones intermoleculares. Las primeras se refieren a los potenciales que van a describir enlaces, ángulos y ángulos diedros dentro de una molécula, también denominados parámetros de enlace. Las segundas se refieren a las interacciones Coulómbicas y de Lennard-Jones que modelan las interacciones entre moléculas. [23]

En un campo de fuerza la energía potencial total para una molécula se calcula con la siguiente ecuación [24]

$$E_{FF} = E_{intra} + E_{inter} \quad (2.1)$$

donde tenemos que E_{intra} se refiere a la energía de las interacciones intramoleculares descritas por la suma de las funciones potenciales armónicas empleadas para modelar enlaces, ángulos y ángulos diedros impropios, y el potencial basado en funciones coseno empleado para modelar el ángulo diedro.

$$\begin{aligned} E_{intra} = & \sum_{Enlaces} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{Angulos} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{Diedros} k_n[1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)] \\ & + \sum_{Impropios} k_\phi(\phi - \phi_0)^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

En esta última tenemos que k_b , k_θ , k_n y k_ϕ son las constantes de fuerza, mientras que b_0 , θ_0 , φ_0 y ϕ_0 son las respectivas fases de las funciones.

E_{inter} se refiere a las interacciones intermoleculares que involucran las interacciones entre partículas cargadas y no cargadas. Para el primer caso se emplea el potencial de Coulomb que modela interacciones electrostáticas. Para el segundo caso el potencial de Lennard-Jones permite modelar las características que exhiben dos átomos o moléculas neutras: repulsión a corta distancia, atracción a distancia media y no interacción a grandes distancias.

$$E_{inter} = \sum_{Coulomb} \frac{q_i q_j}{\epsilon_D r_{ij}} + \sum_{VdW} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

En ésta última tenemos que r_{ij} es la distancia entre las partículas interactuantes. Para el primer término q_i y q_j son las cargas de dos partículas cargadas y ϵ_D es la constante de permitividad del vacío. En el segundo término ϵ_{ij} es una constante que establece la profundidad del potencial y σ_{ij} es el tamaño de partícula.

2.7. Grano grueso y campo de fuerza Martini 3

El grano grueso es un tipo de modelo de simulación molecular basado en la agrupación de grupos de átomos en partículas denominadas pseudo átomos, las cuales poseen las características químicas del grupo de átomos que representan. Este tipo de modelos permiten representar a una molécula con un menor número de partículas, por lo que se pueden realizar simulaciones de sistemas de mayor tamaño y durante tiempos más largos. Sin embargo, la menor resolución en los modelos de grano grueso implica cierta pérdida de detalles, como lo son la ausencia de átomos de hidrógeno, por lo que interacciones tipo puente de hidrógeno no podrían estudiarse. De igual manera, resulta imposible capturar la quiralidad de ciertas estructuras. [25, 26]

Existen distintos modelos de grano grueso, siendo Martini el más ampliamente usado debido a su fácil aplicación. Este campo de fuerza, en su más reciente versión: Martini 3, implementa agrupamientos de 2, 3, 4 o 5 átomos pesados (excluyendo al hidrógeno). Para modelar las interacciones intermoleculares de cada pseudo átomo, de acuerdo con la naturaleza química del grupo de átomos que éste representa, Martini 3 cuenta con cinco clases principales que son: C (apolar), N (no polar), P (polar), Q (cargado) y X (halogenados). Así mismo, dentro de cada una de estas clases existe una subdivisión que indica el grado de polaridad que va del 1 al 5, siendo 1 el menos polar dentro de cada clase, y 5 el más polar. Para designar el tamaño de cada pseudo átomo de acuerdo con el número de átomos representados, se cuentan con tres tamaños que son: R (regular) para 4 o 5 átomos, S (small) para 2 o 3 átomos y T (tiny) para 1 o 2 átomos. [27]

Este tipo de modelos, en específico el basado en Martini, se ha usado principalmente para estudiar sistemas bioquímicos, como los son lípidos, proteínas, membranas y fármacos, debido a su capacidad para reproducir los fenómenos biomoleculares que se observan en este tipo de sistemas. En años recientes, el modelo Martini se ha aplicado con éxito al estudio de otro tipo de sistemas como lo son: polímeros, tensoactivos,

nanomateriales, líquidos iónicos y materiales orgánicos con propiedades electrónicas, como en el caso de celdas solares orgánicas. [28, 29]

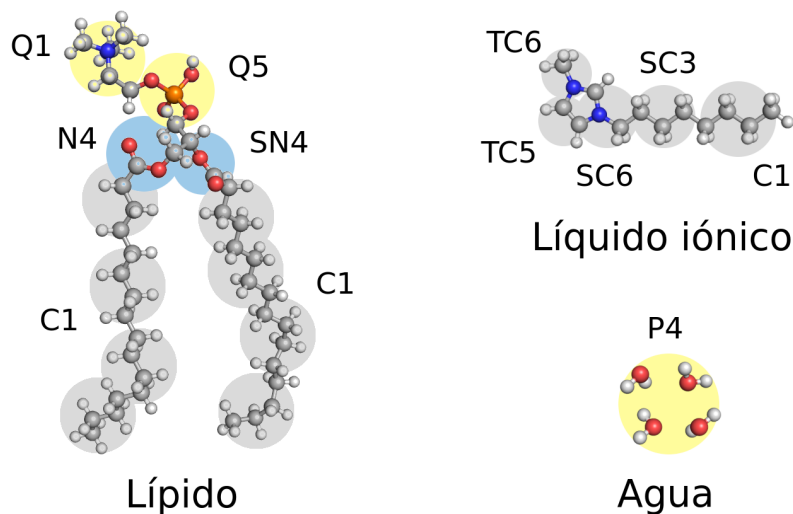


Figura 2.8: Representaciones atomística y de grano grueso del lípido membranar DPPC, el líquido iónico 3-metil-1-octilimidazolio y agua. Las representaciones de grano grueso se basan en el modelo Martini 3.

En la figura 2.8 podemos observar los modelos de grano grueso para el lípido membranar DPPC, una sal de imidazolio empleada como líquido iónico y agua. Para el DPPC se emplean pseudo átomos tipo Q para los grupos cargados, asignando una mayor polaridad al grupo fosfato (Q5) que al amonio (Q1). Los grupos éster se asignan como tipo N4 con la misma polaridad, pero uno de éstos se asigna de menor tamaño (SN4) considerando que posee un átomo de carbono menos. Las cadenas alifáticas se asignan de tipo C1 debido a su carácter no polar. Para el caso del líquido iónico podemos observar que la cadena alifática se representa con dos tipos de pseudo átomos: C1 para el fragmento de cuatro carbonos y SC3 para el fragmento de tres carbonos más cercanos al imidazolio. La mayor polaridad asignada a este último se debe a que está más cerca del anillo de imidazolio, por lo que presenta mayor polaridad que la cadena más lejana. El anillo de imidazolio se representa con tres pseudo átomos: dos pequeños con ligera diferencia en su polaridad (TC6 y TC5) y uno mediano (SC6). Finalmente, tenemos la representación de grano grueso del agua,

la cual considera cuatro moléculas en un sólo pseudo átomo polar de tamaño regular tipo P4. [27, 30]

2.7.1. Simulaciones de grano grueso aplicadas al estudio de CSO

Lee y Alessandri han llevado a cabo de manera exitosa simulaciones de evaporación que permiten emular el proceso de preparación de una celda solar orgánica en condiciones similares a las experimentales, específicamente del sistema P3HT/PCBM, con el fin de caracterizar la morfología de la fase activa. [4, 31]

Con el fin de emular el proceso de evaporación, que tiene lugar durante la preparación de la fase activa de una CSO mediante centrifugación, Lee y Alessandri diseñaron una metodología que consiste en generar primeramente una celda compuesta por la mezcla ternaria donador/aceptor-disolvente, para posteriormente ir retirando moléculas de disolvente mediante una serie de simulaciones cortas. Al final, se obtiene una fase compuesta únicamente por moléculas donadoras y aceptoras, con ciertas características morfológicas. Estas simulaciones las realizaron en modelo de grano grueso para incrementar el tamaño de los sistemas de estudio, así como el tiempo de simulación. [4, 31]

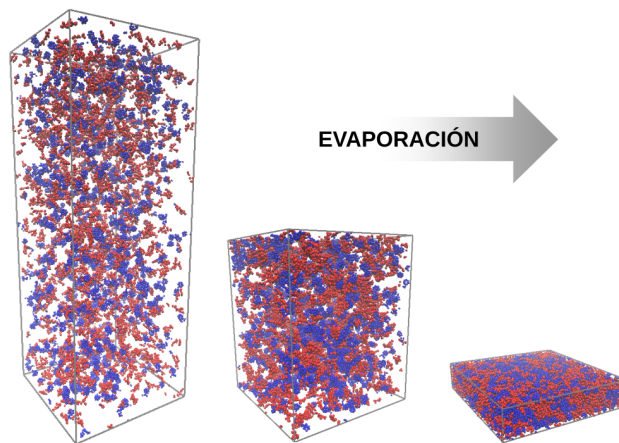


Figura 2.9: Etapas de la simulación de evaporación de un sistema fotovoltaico.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1. Hipótesis

El recién desarrollado campo de fuerza de grano grueso Martini 3 puede emplearse para realizar simulaciones de evaporación de dinámica molecular para estudiar sistemas de moléculas orgánicas con interés fotovoltaico. Si logramos adaptar este campo de fuerza para simular estas moléculas, se podrán simular en una escala mesoscópica las características morfológicas de la interfase donador/aceptor que se observan experimentalmente en este tipo de sistemas.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo general

Llevar a cabo simulaciones de evaporación de un sistema fotovoltaico (donador/aceptor) estudiado experimentalmente y validar un protocolo integral que permita estudiar este tipo de sistemas en un modelo de grano grueso. Tal protocolo debe permitir (1) generar modelos válidos de nuevas moléculas de estudio, (2) llevar a cabo simulaciones de evaporación y (3) analizar las morfologías resultantes para compararlas con los resultados experimentales disponibles.

3.2.2. Objetivos particulares

- Generar los modelos de grano grueso del donador BT-2F y del aceptor N3.

- Validar los modelos de grano grueso generados verificando que presentan las mismas propiedades que sus análogos atomísticos.
- Realizar simulaciones de evaporación del sistema BT-2F /N3-cloroformo mediante una metodología ya estudiada para sistemas fotovoltaicos.
- Implementar dos tipos de análisis que permitan obtener información de la morfología de los sistemas evaporados obtenidos: tamaño de dominio y distancia de apilamiento π - π .
- Comparar los resultados obtenidos de los sistemas evaporados con datos experimentales para comprobar si el campo de fuerza Martini 3 es capaz de capturar los detalles estructurales de observables experimentales.

4. METODOLOGÍA

Para este trabajo se escogió un sistema fotovoltaico que ha sido estudiado experimentalmente, y que está compuesto por el donador BT-2F y el aceptor de tipo NFA denominado N3 [6], a partir de los cuales se fabricaron dispositivos CSO usando cloroformo como disolvente, obteniendo eficiencias de conversión de hasta 15.39 %. Ninguna de las moléculas de este sistema cuenta aún con su representación en modelo de grano grueso (salvo el cloroformo). Uno de los objetivos de este trabajo es generar un protocolo que permita llevar a cabo simulaciones de evaporación de un sistema partiendo únicamente de las estructuras de las moléculas.

El primer paso del protocolo consistirá en generar los modelos de grano grueso del donador BT-2F y del aceptor N3. Una vez que se validen los modelos propuestos, con datos experimentales y resultados de simulaciones clásicas atomísticas, se llevarán a cabo las simulaciones de evaporación para calibrar las condiciones ideales de concentración y tiempo de evaporación, buscando que las fases finales posean características similares a las obtenidas experimentalmente. Para esto último, se emplearán dos tipos de análisis que permiten comparar tanto el tamaño de dominio como el empaquetamiento de las moléculas en la fase final.

Todas las simulaciones moleculares se llevarán a cabo empleando el software GRO-MACS en su versión 2021.2. [32]

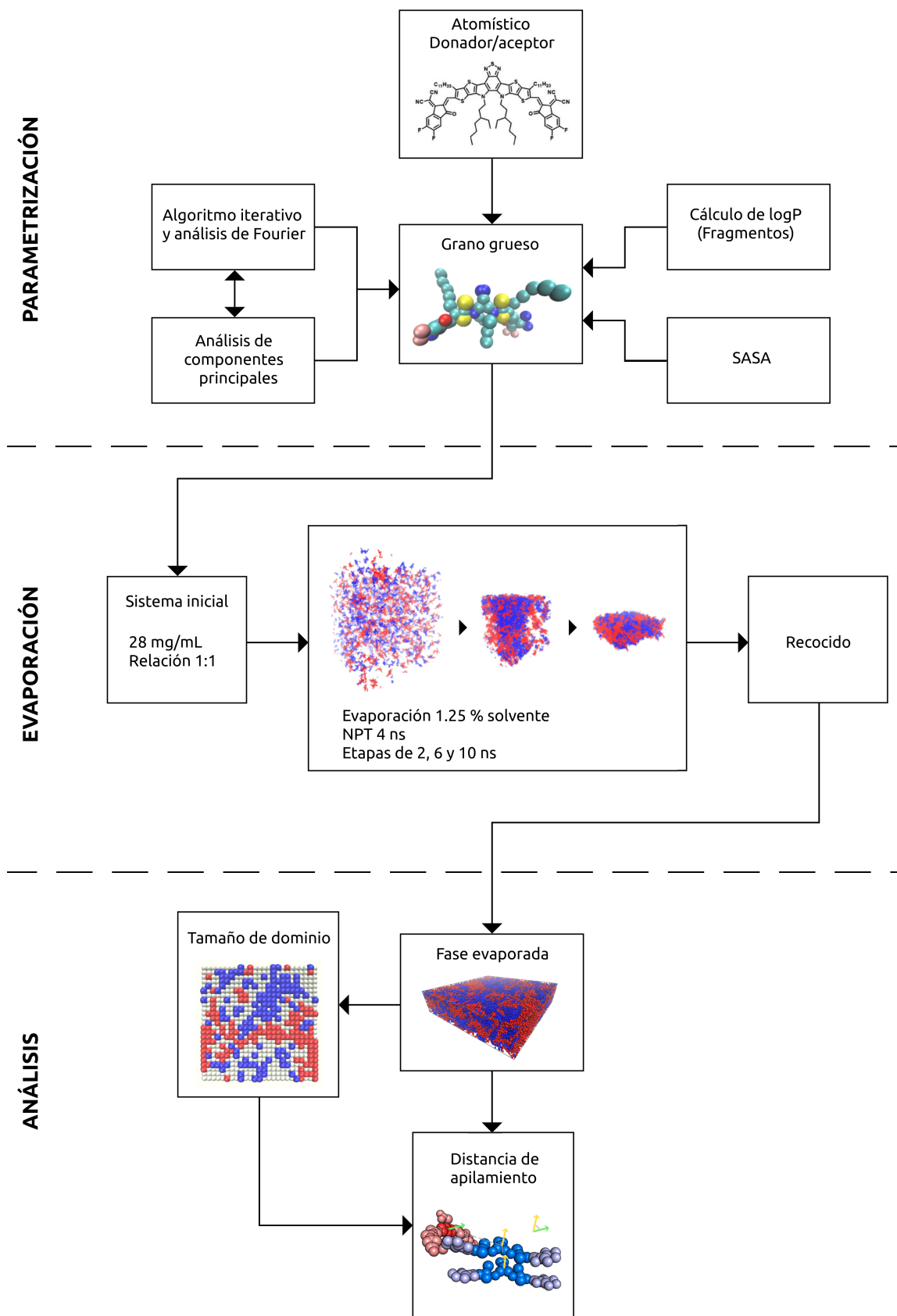


Figura 4.1: Diagrama de flujo del protocolo de este trabajo de investigación.

4.1. Parametrización de las moléculas en el modelo Martini 3 de grano grueso

Con el fin de poder realizar simulaciones moleculares en modelo de grano grueso de las moléculas de estudio es necesario generar primero el archivo con la topología de éstas, el cual es un archivo que contiene toda la información referente a los atributos de cada molécula, como la descripción de las interacciones intramoleculares e intermoleculares de acuerdo con la ecuación 2.1. Las interacciones intramoleculares se describen mediante los valores de los enlaces, ángulos, diedros e impropios, así como sus constantes de fuerza asociados, necesarios para dar estructura y movimiento a la molécula. Las interacciones intermoleculares se describen mediante los tipos de pseudo átomos y tamaños de éstos, lo cual regirá las interacciones con el resto de las moléculas. [33]

La primera parte del protocolo consistirá en generar la topología para los modelos de grano grueso propuestos para el donador BT-2F y aceptor N3, y validar los mismos mediante una serie de pruebas y análisis, con el fin de asegurar que reproducen a sus contrapartes atomísticas.

4.1.1. Generación de trayectorias atomísticas de las moléculas de interés

Para generar los modelos de grano grueso de las moléculas de estudio se tomarán como referencia los modelos atomísticos, por lo que primeramente se realizará la parametrización de las mismas en este modelo, para posteriormente realizar las simulaciones de las cuales se extraerán los datos necesarios.

Las moléculas estudiadas y el disolvente se parametrizaron de acuerdo con el campo de fuerza atomístico GAFF (General Amber Force Field) [34] y los ángulos diedros de interés se estudiaron por medio de un escaneo con mecánica cuántica para evaluar

las barreras de potencial, usando el funcional ω -B97XD y la base cc-pVTZ, empleando el programa Q-Chem (versión 5.0) [35]. Esta sección fue realizada por el Mtro. Andrés Felipe Marmolejo Valencia, perteneciente al grupo de investigación del Dr. Carlos Amador Bedolla.

Tras la parametrización se generaron trayectorias atomísticas de las moléculas, para lo cual se realizaron simulaciones de dinámica molecular de cada una en cloroformo mediante un proceso de recocido, el cual nos permite elevar y disminuir la temperatura del sistema en ciclos que van desde los 298 K hasta los 450 K, con el fin de que los ángulos diedros presentes de las estructuras puedan cruzar barreras energéticas y así muestrear todas las estructuras posibles. (Ver apéndice A para detalles del proceso de recocido empleado).

4.1.2. Mapeo

El primero paso para construir un modelo de grano grueso es generar un agrupamiento o “mapeo” que indique cómo se agruparán los átomos del modelo atomístico en los pseudo átomos del modelo de grano grueso. El mapeo de la mayoría de las estructuras y grupos funcionales presentes en las moléculas se basó en la parametrización de otras moléculas ya estudiadas con grupos funcionales similares. [36] Para las estructuras que no cuentan con un modelo de grano grueso estudiado se procedió a proponer y validar uno.

En la molécula de BT-2F, el anillo de BDT no cuenta con un modelo estudiado en grano grueso, por lo que se propuso uno. Como referencia se tomó el modelo de naftaleno, el cual hace una representación de sus 10 átomos pesados con 5 pseudo átomo de tipo T (Tiny). Siguiendo este principio, el BDT se representó con 6 pseudo átomos que mapean a sus 12 átomos pesados en representación atomística. Una vez definido el número de pseudo átomos, éstos se situaron en la estructura de manera que se conservara la forma y simetría de la representación atomística.

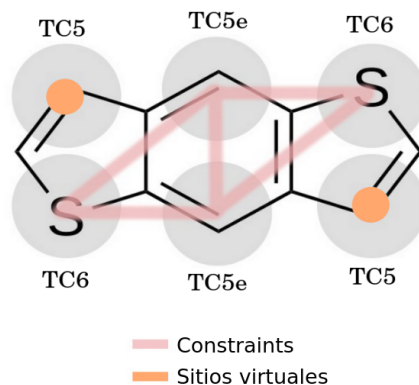


Figura 4.2: Esquema del mapeo y construcción del BDT en grano grueso. Se muestran los parámetros de enlace empleados para unir los pseudo átomos. Los tipos de interacciones se asignaron de acuerdo con los empleados en benceno y tiofeno, y se validaron con cálculos de energía libre y SASA como se describirá más adelante.

Para el caso del aceptor N3, la estructura de TPBT tampoco cuenta con un modelo en grano grueso, por lo que también se propondrá y validará uno. Los mapeos completos para BT-2F y N3 se muestran en la figura 4.3

4.1.3. Determinación de parámetros de enlace

Ya que contamos con la trayectoria atomística y los mapeos en representación de grano grueso de ambas moléculas de interés, lo siguiente es determinar el conjunto de valores y constantes de fuerza de enlaces, ángulos, diedros e impropios que permitan dar estructura a la molécula durante una simulación (ver apéndice B). Para determinar estos valores se realizarán mediciones sobre las trayectorias atomísticas de cada molécula y se obtendrán distribuciones para cada uno de los parámetros de enlace mencionados.

Como podemos notar en la ecuación 2.2, los términos referentes a enlaces, ángulos e impropios son funciones parabólicas que requieren únicamente de los valores de dos coeficientes: el coeficiente multiplicativo que da amplitud a la parábola, y que se relaciona con la constante de fuerza, y el coeficiente de la fase, que se relaciona con el valor promedio del parámetro. En este trabajo, se desarrolló y empleó un algoritmo que permite estimar tales coeficientes para cada parámetro a partir de su

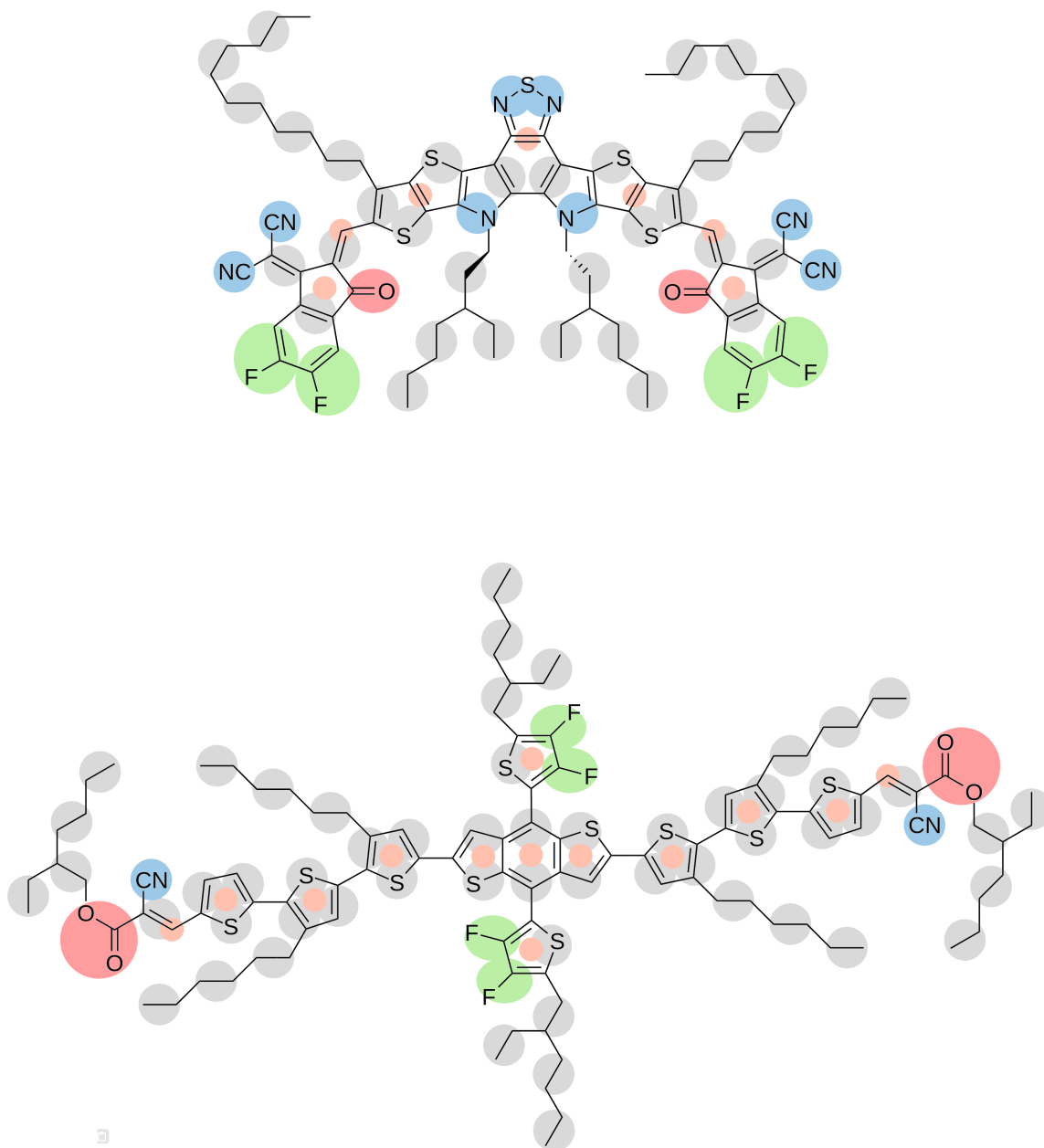


Figura 4.3: Representaciones en modelo de grano grueso del aceptor N3 (arriba) y donador BT-2F (abajo). En rojo se representan los pseudo átomos tipo P, en azul los tipo N, en gris los tipo C y en verde los tipo X. En naranja se representan los sitios virtuales.

distribución correspondiente y el uso de Inversión de Boltzmann. [37] A partir de un modelo inicial, nuestro algoritmo permite realizar simulaciones sucesivas y de manera iterativa ajusta los valores y constantes de fuerza para acoplar las distribuciones de

grano grueso con las obtenidas de la trayectoria atomística.

Para el caso de los ángulos diedros, Gromacs permite emplear funciones basadas en sumas de cosenos para modelar el potencial de éstos, de acuerdo con la ecuación 4.1. Debido a lo anterior, se propuso utilizar una subtécnica del análisis de Fourier denominada DCT (del inglés Discrete Cosine Transform), sobre las distribuciones obtenidas de los modelos atomísticos, con el fin de obtener los coeficientes de las funciones necesarias para obtener funciones potenciales que modelen tales distribuciones. [38]

$$V_{ijkl}(n, \varphi) = \sum_{n=1}^N k_n [1 + \cos(n\varphi - \varphi_0)] \quad (4.1)$$

En esta ecuación anterior tenemos que N es el número de funciones coseno a sumar, k_n es la amplitud, n es la frecuencia y φ_0 es la fase.

Finalmente, nuestro algoritmo produce una topología para la molécula con todos los valores, constantes y coeficientes necesarios para que el modelo de grano grueso obtenido pueda reproducir las interacciones intramoleculares de su homólogo atomístico.

Una de las restricciones que se presentan al momento de parametrizar una estructura rígida en un modelo de grano grueso, como es el caso de anillos aromáticos, es que para unir las partículas que describen a ésta deben emplearse enlaces de tipo “constraint”, los cuales a diferencia de los enlaces tipo “bond” no se rigen por un potencial armónico que representa un enlace flexible, sino que son enlaces rígidos. Sin embargo, sólo es posible unir cuatro partículas por medio de enlaces tipo “constraint”. [39]

La molécula de naftaleno fue mapeada con 5 pseudo átomos como se muestra en la figura 4.4a, de los cuales, sólo cuatro se enlazan por medio de “constraints”. El quinto pseudo átomo, situado en el centro de la molécula, se representa como un “sitio virtual”, el cual es una partícula sin masa cuya posición se calcula en función de otras,

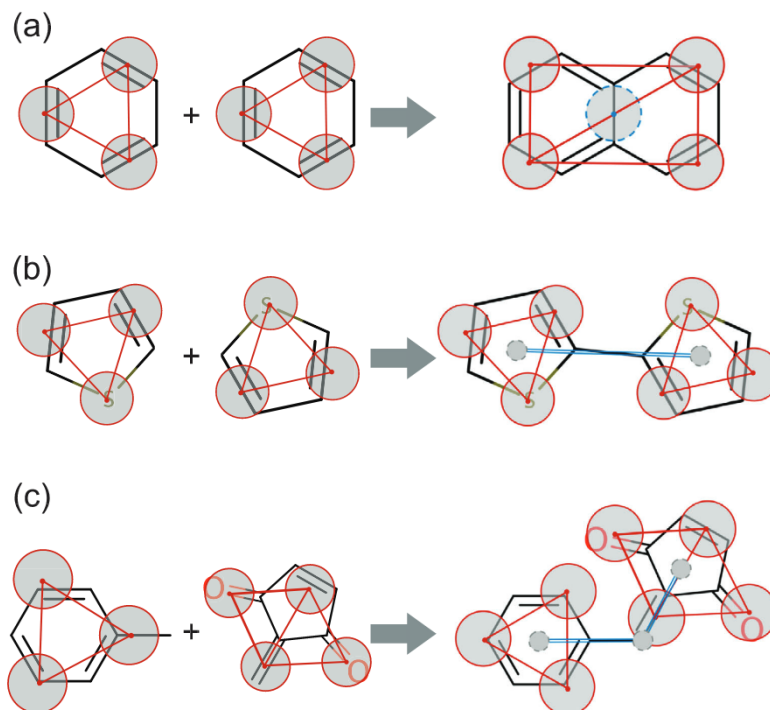


Figura 4.4: Modelos grano grueso de distintos tipos de estructuras. En rojo se muestran las uniones tipo “constraint” y en azul las uniones tipo “bond”. Los círculos con contorno discontinuo representan los sitios virtuales. a) Construcción de naftaleno. b) 2,2'-bitiofeno muestra como dos fragmentos rígidos se unen mediante “bonds” y sitios virtuales. c) Dos anillos unidos mediante un carbono con hibridación sp^2 . (Imagen tomada con permiso de Alessandri [39])

y la masa total de la estructura es distribuida entre los pseudo átomos que rodean el sitio virtual. Siguiendo el principio anterior, para el modelo de BDT que se propuso, 4 de los 6 pseudo átomos se unieron mediante “constraints”, y los dos restantes se colocaron como sitios virtuales, los cuales pueden mantenerse en una posición fija con respecto a otros 3 pseudo átomos, como se observa en la figura 4.2.

Como puede notarse, la estructura de TPBT presenta la misma complicación que el anillo de BDT, pues su descripción involucra más de 4 pseudo átomos que deben unirse por enlaces rígidos. Ante esta situación se plantearon dos modelos que se muestran en la figura 4.5:

- En el primer modelo se siguió por la misma ruta que en el caso de la estructura de BDT, uniendo cuatro pseudo átomos por medio de enlaces tipo “constraint”,

y colocando el resto de los pseudo átomos por medio de sitios virtuales. Este primer modelo presenta, sin embargo, la dificultad de distribuir la masa de manera apropiada sobre la estructura, debido a la falta de masa de los sitios virtuales.

- En un segundo modelo se propone dividir a la molécula en tres secciones, de acuerdo con su forma y simetría, y describir cada sección con 4 pseudo átomos enlazados por “constraints”, colocando un sitio virtual adicional en el centro de cada una de éstas. A su vez, todas las secciones se unirán entre sí por medio de enlaces de tipo “bond” entre los sitios virtuales que se colocaron en el centro de cada sección, con lo que toda la estructura quedará unida. Una ventaja que presenta esta descripción es que podemos distribuir la masa de manera más apropiada sobre la estructura.

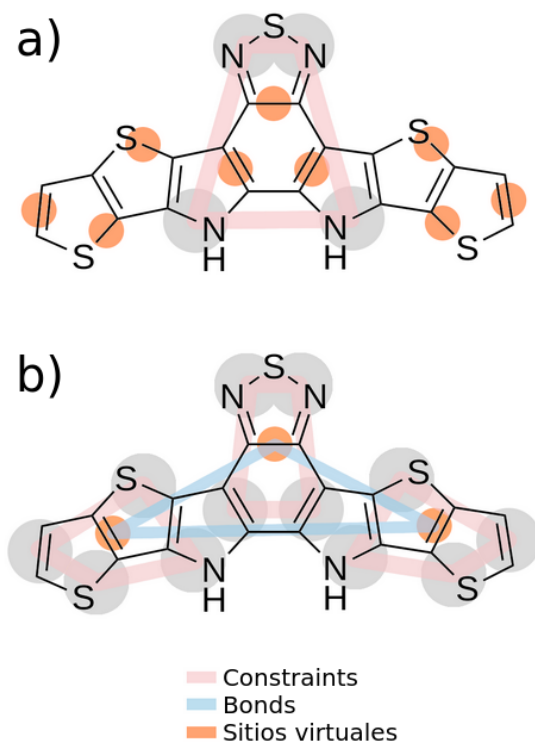


Figura 4.5: Representación de los dos modelos generados para la estructura de TPBT. a) Modelo a base de sitios virtuales. b) Modelo a base de “bonds” y “constraints.”

Con el fin de validar los dos modelos propuestos para las estructuras de BDT y TPBT, se realizarán una serie de análisis. De forma adicional, en el caso del TPBT, se

realizará análisis de componentes principales del movimiento para discriminar entre los dos modelos propuestos, como se describe más adelante.

Para la construcción completa de la molécula de N3, además de los parámetros descritos, se emplearon diferentes tipos de sitios virtuales que sirvieron para unir estructuras, situar grupos (como nitrilo y la cadena N-alquílica) y describir el ángulo diedro. En la figura 4.6 se muestran las posiciones y tipos de sitios virtuales empleados en la molécula de N3.

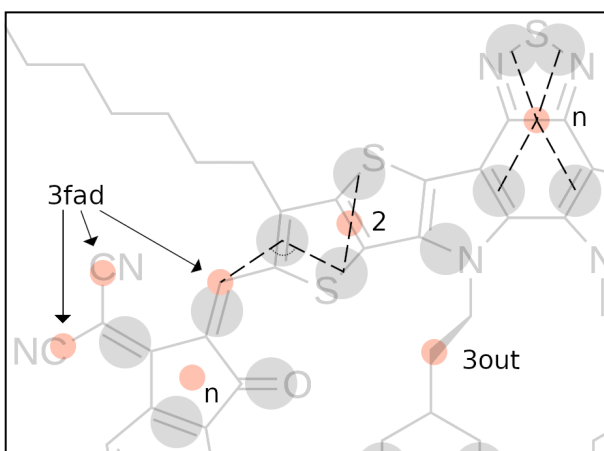


Figura 4.6: Sitios virtuales empleados en la construcción del aceptor N3. (Ver Apéndice C)

4.1.4. Determinación de las interacciones intermoleculares

El siguiente aspecto en la parametrización de las moléculas se refiere a la descripción de las interacciones intermoleculares que se asignan a los pseudo átomos. Como se ha mencionado previamente, en el campo de fuerza Martini 3 podemos asignar cinco tipos de interacciones intermoleculares a los pseudo átomos: no polares, poco polares, polares, cargadas y halogenados, representados por las letras C, N, P, Q y X respectivamente. Estos tipos se asignan de acuerdo con las interacciones intermoleculares que presente el grupo de átomos que buscamos representar. Por ejemplo, los hidrocarburos que presentan principalmente fuerzas de dispersión, se representan en Martini 3 con pseudo átomos de tipo C. Grupos como algunas aminas, alcoholes,

epóxidos, entre otros, se representan como de tipo N. Los pseudo átomos de tipo P representan principalmente a grupos como ácidos carboxílicos, nitrilo, etc. Para representar grupos cargados como fosfatos, lisina, etc., se emplea el tipo Q. Finalmente, en moléculas como cloroformo, flurobenceno, etc. se emplean pseudo átomos tipo X. [27]

En el caso de una molécula nueva, para determinar qué tipo de interacción intermolecular se le debe asignar a cada uno de sus pseudo átomos, se comienza por aquellos que representen algún grupo funcional que ya ha sido estudiado en Martini 3, por ejemplo, hidrocarburos, aminas, alcoholes, fosfatos, etc. [27] Igualmente, debe buscarse si la molécula de interés posee estructuras similares a moléculas que también ya han sido estudiadas como benceno, tiofeno, piridina, etc. [39] Estos grupos funcionales y estructuras ya estudiadas pueden también servir como referencia para asignar el tipo de interacciones a grupos que sean similares.

Para el caso de grupos no estudiados, lo que se hace es asignar un tipo de pseudo átomo de los cinco disponibles, y posteriormente se verifica que sus propiedades físicoquímicas sean similares a las de la molécula que queremos representar, por medio de simulaciones moleculares que nos permitan determinar propiedades como la densidad o miscibilidad, o bien, por medio de cálculos computacionales que nos permitan obtener las energías de solvatación. Lo más sencillo es comparar los valores de energía libre de partición entre dos disolventes, como octanol y agua. [40] Esta energía libre de partición puede relacionarse con los valores de $\log P$ experimentales de acuerdo con la ecuación 4.2.

$$\log P = 5.74\Delta G_{OW} \quad (4.2)$$

donde tenemos que $\log P$ es el logaritmo del coeficiente de reparto entre octanol y agua de un soluto, y ΔG_{OW} es la energía libre de partición del soluto entre octanol y agua. [41] En el caso de que una molécula no cuente con un valor reportado de $\log P$, éste se estima computacionalmente mediante el programa XlogP3 en su ver-

sión 3.2.2. [42] Para las moléculas en grano grueso, sin embargo, se debe calcular la energía libre de partición entre dos disolventes por medio de un método alquímico de integración termodinámica. [43] Esta metodología, nos permite obtener el valor de ΔG_{OW} mediante una serie de simulaciones entre ambos disolventes a través de un ciclo termodinámico, como el que se esquematiza en la figura 4.7. [44]

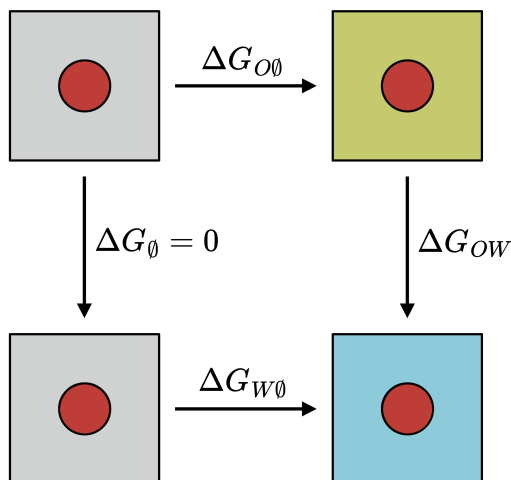


Figura 4.7: Ciclo termodinámico empleado para calcular energía libre de partición de un soluto entre dos disolventes. El valor de ΔG_{OW} se determina mediante la diferencia entre la energía de solvatación del soluto en octanol ($\Delta G_{O\theta}$) y la energía de solvatación en agua ($\Delta G_{W\theta}$).

Si el valor obtenido para la molécula de grano grueso se asemeja lo suficiente al obtenido para la molécula en modelo atomístico, entonces podemos decir que la selección de los tipos de pseudo átomos es adecuada. En caso contrario, se proponen distintos tipos de pseudo átomos para nuestra molécula hasta obtener el mejor modelo.

Dado el tamaño de las moléculas de estudio se ha tomado en consideración que los valores de ΔG_{OW} obtenidos para éstas pueden asemejarse a los valores de ΔG_{OW} de sus contrapartes atomísticas aún si el modelo propuesto no posee las interacciones adecuadas. Esto ocurre si el valor de ΔG_{OW} se sobreestima para una región de la molécula y se subestima para otra. Para reducir este error, el valor de ΔG_{OW} obtenido para cada molécula se obtuvo mediante una construcción por fragmentos. Al final se

asignan los tipos de pseudo átomos obtenidos de los fragmentos a toda la molécula con lo cual obtenemos el valor de ΔG_{OW} final.

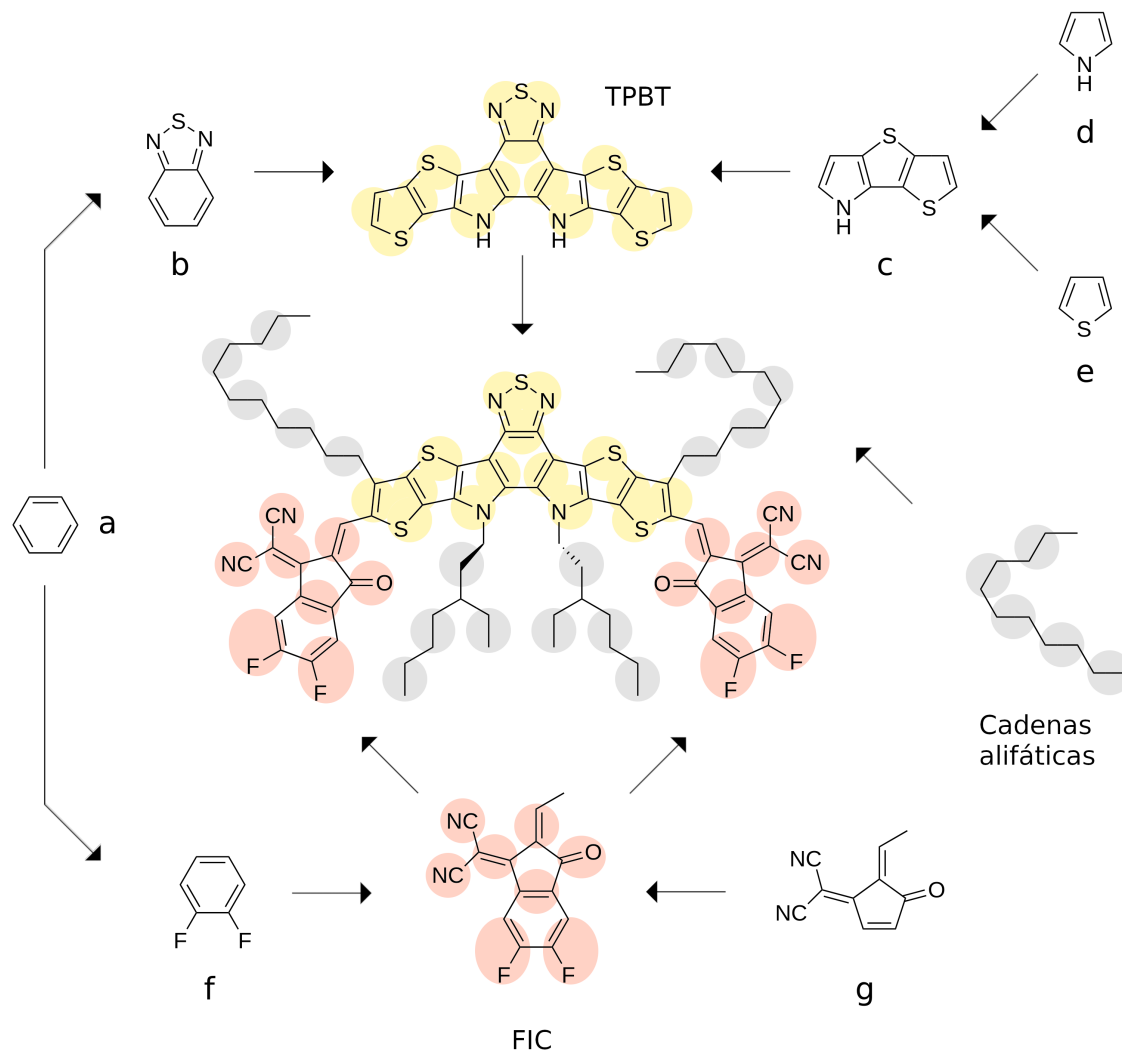


Figura 4.8: División en fragmentos del aceptor N3 para la determinación de sus tipos de pseudo átomos: benceno (a), 1,3-benzotiadiazol (b), tieno[2',3':4,5]tieno[3,2-b]pirrol (c), pirrol (d), tiofeno (e), 1,2-difluorobenceno (f), 2-[(5Z)-5-etiliden-4-oxociclopent-2-en-1-iliden]propanodinitrilo (g).

En la figura 4.8 podemos observar el diagrama de construcción por fragmentos que se seguirá para calcular el valor de ΔG_{OW} del aceptor N3, el cual se divide en tres fragmentos principales: TPBT, FIC y cadenas alifáticas. A su vez, estas estructuras se dividen en fragmentos más simples, a los cuales se les determinarán sus tipos

de pseudo átomos tomando como base al benceno, pirrol y tiofeno, los cuales ya cuentan con un modelo de grano grueso definido y estudiado en Martini 3. [39]. El TPBT se divide en 1,3-benzoditiofeno y tieno[2',3':4,5]tieno[3,2-b]pirrol. Para el primero se toma como referencia el benceno, mientras que para el segundo se toma como referencia al pirrol y tiofeno. El FIC se dividirá también en dos fragmentos, 1,2-difluorobenceno (para el cual se tomó como referencia nuevamente el benceno), y 2-[(5Z)-5-etiliden-4-oxociclopent-2-en-1-iliden]propanodinitrilo. Finalmente, para las cadenas alifáticas se tomará la definición ya estudiada en Martini 3.

4.1.5. Cálculo de SASA

Los cálculos de energía libre de partición entre dos disolventes nos ayudan a determinar si la molécula en grano grueso representa el mismo tipo de interacciones intermoleculares que su contraparte atomística, reflejadas en su miscibilidad y agregación durante la simulación. Otro aspecto que debemos tratar para asegurar que el modelo de la molécula que queremos representar es adecuado, es su estructura, forma y tamaño. Este aspecto se verá reflejado en otras propiedades como la densidad, pues si bien un modelo de grano grueso puede poseer el mismo valor de energía de partición entre dos disolventes, si su tamaño no es adecuado la densidad será mayor o menor que la experimental.

Para medir el volumen molecular y la forma de nuestros diferentes modelos de grano grueso realizamos cálculos de SASA (por sus siglas en inglés Solvent Accessible Solvent Area) y de las superficies de Conolly.[45] Como su nombre lo indica, este cálculo nos da un estimado del volumen molecular de nuestra molécula en grano grueso a través de la superficie de área accesible por el disolvente. Este valor depende del radio de Van der Waals empleado para cada pseudo átomo. Como ya se mencionó, Martini 3 cuenta con tres tipos de pseudo átomos de acuerdo con el tamaño: Tiny, Small y Regular.

Al igual que se realizó para afinar los parámetros de las interacciones intermole-

culares, de forma inicial se asignan los tamaños de los pseudo átomos de acuerdo con el número de átomos que se agrupan y se calcula el volumen molecular mediante SASA. Si el valor discrepa del resultado atomístico, se reasigna el tamaño de los pseudo átomos que sea necesario, o bien, se reajustan las distancias de enlace con el fin de aumentar o disminuir el volumen total.

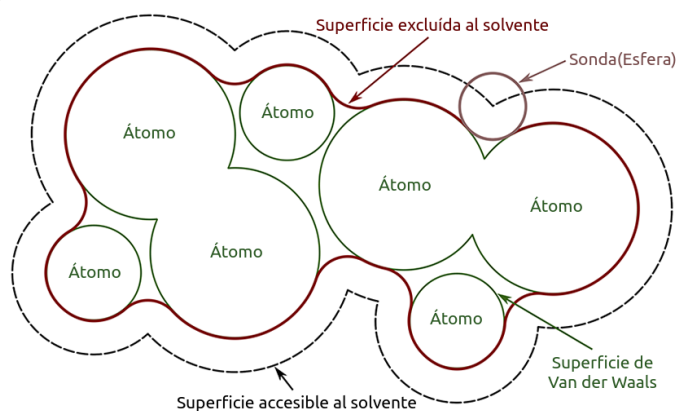


Figura 4.9: Esquema que muestra el funcionamiento de SASA. (Imagen tomada y modificada de www.rbvi.ucsf.edu/chimerax)

4.1.6. Análisis de componentes principales

El análisis de componentes principales (PCA por sus siglas en inglés), es una herramienta que nos permite validar si el conjunto de parámetros de enlaces escogidos es el apropiado para reproducir lo más fielmente posible los modos normales de las estructuras o moléculas que parametrizamos. Esto resulta particularmente importante en estructuras como el macrociclo TPBT, que, si bien se compone de una serie de anillos rígidos unidos entre sí, podemos comprobar por PCA que posee varios modos normales que reflejan la flexibilidad que posee.

4.2. Simulaciones de evaporación

Una vez que se cuente con los modelos y topologías de las moléculas a estudiar, realizaremos las simulaciones de evaporación que emulan el proceso de preparación de

la fase activa en condiciones experimentales de acuerdo a la metodología desarrollada por Lee y Alessandri.

4.2.1. Construcción de celda

Debido a que se busca simular condiciones experimentales, para las dimensiones del sistema a simular se considerarán las concentraciones y proporciones donador:aceptor reportadas. Experimentalmente se emplean relaciones donador:aceptor de 1:1, con una concentración total de 22 mg/mL. Para el aceptador N3 la proporción entre los dos atropisómeros que se empleará es de 1:1.

Para determinar el tamaño de celda inicial óptimo para realizar las simulaciones se considera que, de acuerdo con la metodología de Alessandri, requerimos que las dimensiones de la celda final tras la evaporación sea de 30x30 nm² en X y Y, con un espesor de al menos 4 nm sobre el eje Z. Esto último para poder realizar sobre las mismas los análisis posteriores. Con el fin de obtener tales dimensiones se probarán distintos tamaños de celda inicial y concentraciones de las moléculas, nuevamente de acuerdo a lo implementado por Alessandri.

4.2.2. Protocolo de evaporación

Al sistema inicial se le realiza una minimización seguida de un equilibrio NVT (ensamble a volumen y temperatura constantes), el cual permite equilibrar la presión del sistema. Posteriormente, se realiza un equilibrio NPT (ensamble a presión y temperatura constantes), lo cual permite equilibrar el volumen del sistema. Tras haber equilibrado el sistema se realiza una dinámica molecular por un tiempo t . Al terminar esta primera etapa se retira el 1.25 % de moléculas de disolvente, las cuales se escogen de manera aleatoria, y se genera un nuevo sistema. A este nuevo sistema se le realiza nuevamente un equilibrio NPT para equilibrar el volumen del nuevo sistema con menos moléculas de disolvente, seguido de la dinámica de tiempo t . Este proceso se repite hasta que todas las moléculas de disolvente se han eliminado, quedando única-

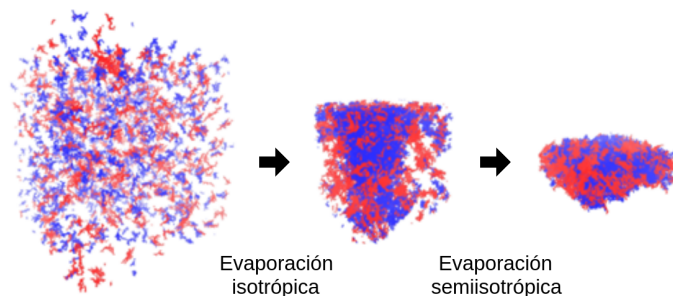


Figura 4.10: Método de evaporación de disolvente para el sistema de estudio.

mente una fase compuesta por las moléculas donador y aceptor. Para los equilibrios y la dinámica se empleó el termostato V-rescale manteniendo la temperatura a 298 K, ya que se buscan emular condiciones de evaporación a temperatura ambiente. Para el equilibrio NPT se empleó el barostato Berendsen, mientras que para la dinámica se empleó el barostato Parrinello-Rahman, manteniendo la presión a 1 bar en ambos casos.

Con el fin de obtener dimensiones de celda finales de $30 \times 30 \times 4 \text{ nm}^3$ aproximadamente, se partirá de una celda inicial cúbica, cuyos lados serán mayores a 30 nm. Esta celda se evaporará a condiciones isotrópicas hasta obtener una celda de $30 \times 30 \times 30 \text{ nm}^3$. A partir de este punto la evaporación se continuará a condiciones semi isotrópicas, lo cual permite equilibrar el volumen de la celda únicamente sobre el eje Z, hasta obtener una celda final evaporada de $30 \times 30 \times Z_f \text{ nm}^3$, donde Z_f es el espesor final de la celda .

4.2.3. Protocolo de recocido

Al finalizar la evaporación de un sistema se obtiene una fase compuesta únicamente por moléculas del donador y aceptor. Experimentalmente, estas fases son sometidas a un calentamiento que permite un reacomodo estructural, el cual se ve reflejado en un incremento de la eficiencia final. Para emular este proceso de calentamiento posterior a la evaporación se realizaron simulaciones de recocido siguiendo la metodología desarrollada por Alessandri, mediante la cual la temperatura de la fase obtenida se

eleva por intervalos a 498, 598 y 698 K. (Ver Apéndice A2)

4.3. Caracterización de la morfología de la fase activa

Tras llevar a cabo las simulaciones de evaporación y recocido, es necesario realizar análisis y estudios morfológicos de la fase obtenida con el fin de comparar sus características estructurales con lo reportado experimentalmente para estos sistemas.

4.3.1. Estudios experimentales

Experimentalmente, tras la preparación de la fase activa se realizan estudios basados en técnicas de dispersión de rayos X para determinar características de la morfología interna de la misma. Las dos principales técnicas empleadas con este fin son GISAXS (del inglés Grazing-incidence Small-angle X-ray Scattering) y GIWAXS (del inglés Grazing-incidence Wide-angle X-ray Scattering). El primer caso nos proporciona información sobre la separación de la nanofase, con lo que es posible determinar el tamaño de dominio de las fases donadora y aceptora. El segundo caso nos da información acerca de las escalas de tamaño relevantes para el empaquetamiento molecular, tales como la distancia de apilamiento entre los anillos conjugados de moléculas contiguas, donde tenemos un traslape de orbitales π . [19]

4.3.2. Tamaño de dominio

El tamaño de dominio es la mayor distancia que puede trazarse dentro de un cúmulo de moléculas que son predominantemente de cierto tipo. Para celdas solares orgánicas el tamaño de dominio ideal es de aproximadamente 20 nm, por lo que se busca que la fase final obtenida tras el recocido tenga un tamaño de dominio lo más cercano a este valor. De acuerdo con estudios previos realizados sobre el sistema P3HT/PCBM se sabe que el tamaño de dominio puede ser controlado por la rapidéz de evaporación. Conforme el tiempo de evaporación (t) se aumenta, mayor es el tiempo que tienen las

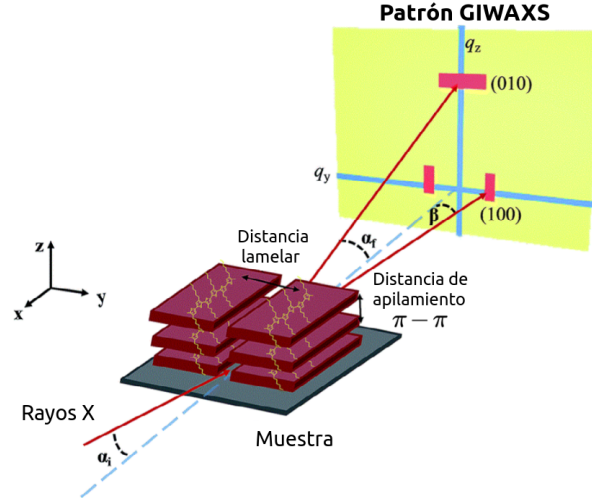


Figura 4.11: Esquema del análisis GIWAXS que muestra el empaquetamiento de las moléculas. (Imagen tomada y modificada con permiso de J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 24051-24075.)

moléculas para acomodarse, por lo que se obtienen tamaños de dominio más grandes.

Para determinar el tamaño de dominio de nuestras simulaciones se utilizará la metodología propuesta por Alessandri, en la cual, la fase final es discretizada en una malla uniforme con celdas de $1 \times 1 \times 2 \text{ nm}^3$. Un sistema de $30 \times 30 \times 4 \text{ nm}^3$ resultará en dos mallas de $30 \times 30 \times 1$ celdas. A cada celda se le asignará un color dependiendo del número de partículas que haya de cada especie, para lo cual se consideran las coordenadas de todas las partículas que caen dentro de una celda. Si en una celda hay mayoritariamente partículas donadoras, se asigna un color rojo, si hay mayoritariamente aceptoras se asigna como azul, y si hay mezcla se asigna un color blanco. Para determinar la predominancia de cualquiera de estos tres colores se emplea la siguiente ecuación.

$$x_{i,j} = \frac{N_{i,j}^{DON} - N_{i,j}^{ACE}}{N_{i,j}^{DON} + N_{i,j}^{ACE}} \quad (4.3)$$

donde tenemos que $N_{i,j}^{DON}$ es el número de partículas de donador y $N_{i,j}^{ACE}$ es el número de partículas de aceptor. Una fracción $x_{i,j}$ mayor a 0.6 se asigna como rojo (donador), menor a -0.6 se asigna como azul (aceptor), y un valor en medio de estos se asigna como blanco (mezcla).

Tras obtener las dos mallas de un sistema evaporado se podrá apreciar qué tan grande es el dominio de cada fase, y podremos medir sus tamaños aproximados. Para determinar el tiempo de evaporación t más adecuado se realizarán evaporaciones a 2, 6 y 10 ns, a las cuales se les determinará su tamaño de dominio.

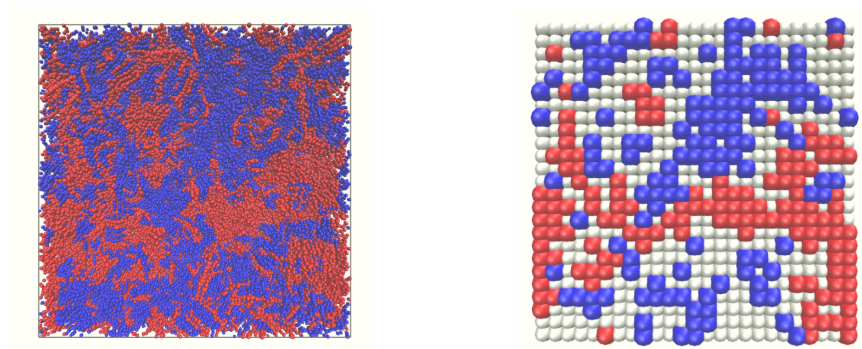


Figura 4.12: Discretización en celdas de un sistema de $26 \times 26 \times 4 \text{ nm}^3$. Se puede observar en la celda cierto predominio de las fases donadora y aceptora, lo que resulta en áreas rojas y azules en la malla respectivamente. Los puntos en blanco representan zonas en donde se obtiene una mezcla de ambas moléculas.

4.3.3. Distancia de apilamiento $\pi - \pi$

Con el fin de determinar las distancias de apilamiento $\pi - \pi$ entre las moléculas, se diseñó un análisis que permite medir estas propiedades en la fase final. Este análisis relaciona la distancia y el ángulo que se forma entre los vectores normales a cada anillo aromático cercano. Se toma el centro de los anillos aromáticos debido a su planaridad y a la importancia de la conjugación presente en estos para los fenómenos involucrados en la generación y transporte de corriente eléctrica en la celda. Se consideran tres tipos de interacciones: donador-donador, aceptor-aceptor y donador-aceptor.

En cada caso se toma una i -ésima molécula de cierto tipo, y se determinan las coordenadas de su centro de masa y su vector normal. Tomando su centro de masa como origen se buscan otros anillos de otras moléculas dentro de un radio determinado.

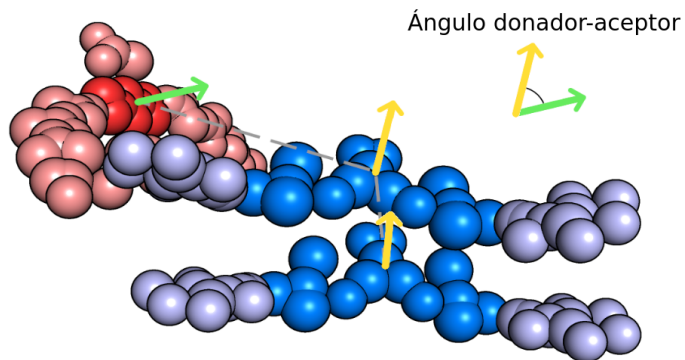


Figura 4.13: Análisis de ángulo-distancia. Se muestran dos moléculas de N3 (azul) y una de BT-2F (rojo). Las moléculas de N3 se encuentran apiladas, por lo que el ángulo entre sus vectores normales será muy bajo. En el caso de la interacción donador-aceptor podemos observar una distancia mayor y un ángulo más amplio.

A los anillos que se encuentren dentro de ese radio se les determina también su centro de masa y vector normal. Finalmente, se toma la distancia entre los centros de masa de los anillos y el ángulo entre los vectores normales (ver figura 4.13). Esto se repite para el resto de las moléculas del sistema.

5. RESULTADOS

5.1. Validez de los modelos de grano grueso generados para las moléculas de estudio

Con el fin de validar los modelos de grano grueso propuestos para el aceptor N3 y el donador BT-2F, se realizaron estudios para determinar si las interacciones intramoleculares e intermoleculares de éstas se corresponden con sus contrapartes atomísticas.

5.1.1. Parámetros de enlace

Para determinar si la estructura de las moléculas en modelo de grano grueso es adecuada se compararon las distribuciones asociadas a los parámetros de enlace: enlaces, ángulos, diedros e impropios. En la figura 5.1 se muestran las distribuciones de algunos de los parámetros necesarios para dar estructura al TPBT, y los cuales se modelan mediante funciones parabólicas (ecuación 2.2). Como puede observarse, las distribuciones obtenidas del modelo de grano grueso se acoplan a las obtenidas del modelo atomístico. En cada caso observamos que los valores de la media de cada distribución son cercanos. De igual manera, la dispersión de cada distribución, medida a través de la desviación estándar, nos indica que los valores de las constantes de fuerza empleados son adecuados.

Como puede observarse en la figura 5.2a, en la unión entre el TPBT y el grupo

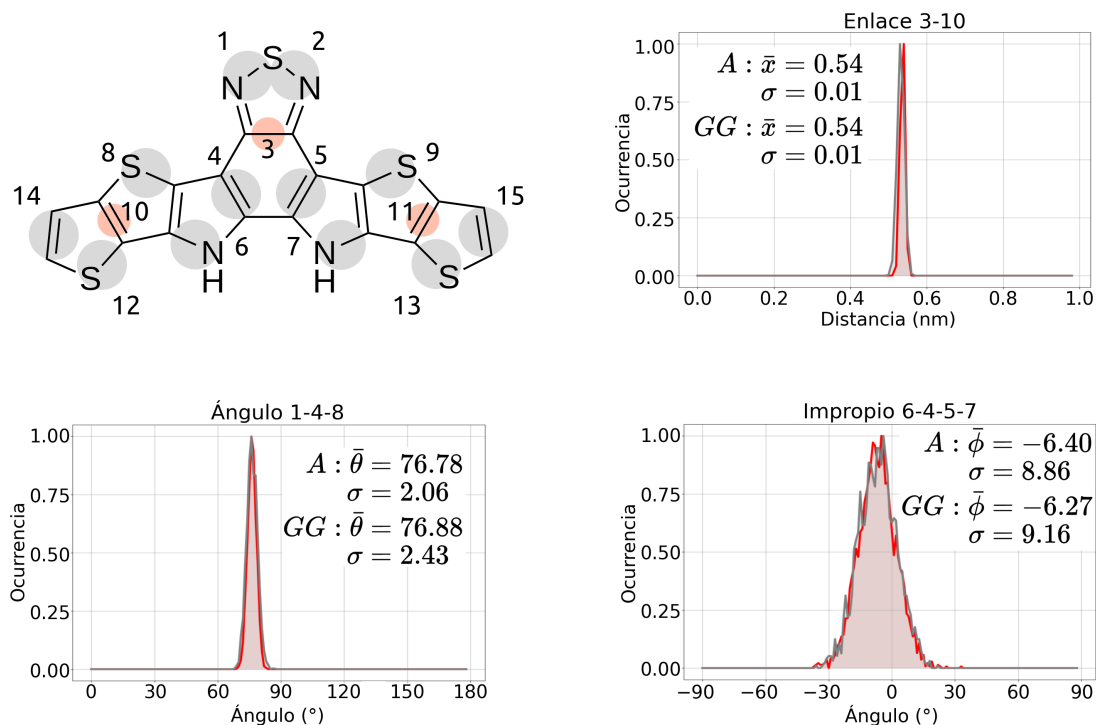


Figura 5.1: Distribuciones de algunos parámetros de enlace de la estructura de TPBT presente en el aceptor (M)-N3. En rojo se muestran las distribuciones atomísticas y en gris las distribuciones del modelo de grano grueso.

FIC se presenta un enlace vinílico con un ángulo diedro rotatable. Por medio de las simulaciones atomísticas realizadas con recocido pudimos determinar la distribución de tal ángulo, obteniendo una distribución asimétrica, la cual se muestra en rojo en la gráfica de la figura 5.2b. Esta asimetría se debe a las interacciones intermoleculares entre la cadena N-alquílica del TPBT y el grupo FIC. Tras implementar análisis de Fourier sobre ésta distribución se obtuvieron los coeficientes de la función potencial que se grafica en la figura 5.2b (línea negra). Los coeficientes de esta función potencial, que consta de seis términos, se describen en la tabla 5.1.

En la gráfica 5.2b se puede observar la distribución obtenida para el ángulo diedro en cuestión del modelo de grano grueso (gris), donde podemos notar que ésta se acopla a la del modelo atomístico, conservando la altura relativa de los dos picos de mayor importancia a -60 y 60 grados, y preservando por lo tanto la asimetría observada.

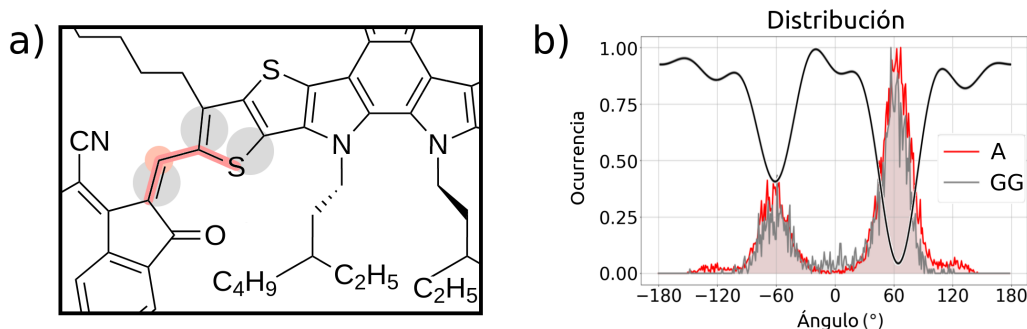


Figura 5.2: Ángulo diedro presente en el aceptor (M)-N3. a) En rojo se muestra el ángulo diedro entre TPBT y FIC en representación atomística (A). Se muestran los pseudo átomos (gris) y el sitio virtual (naranja) empleados para representar este ángulo en grano grueso (GG). b) Distribuciones atomística y de grano grueso para este ángulo diedro. En negro se muestra la gráfica del potencial empleado para el modelo de grano grueso y obtenido mediante análisis de Fourier.

n	k_n (kJ/mol)	φ_0 (rad)
1	0.765	$\frac{6}{5}\pi$
2	0.941	$\frac{19}{10}\pi$
3	1.000	2π
4	0.353	$\frac{1}{5}\pi$
5	0.470	π
6	0.412	$\frac{11}{10}\pi$

Tabla 5.1: Coeficientes de la función potencial empleada para modelar el ángulo diedro asimétrico del aceptor N3, la cual se basa en la ecuación 4.1 con $N=6$.

5.1.2. Análisis de componentes principales

Al implementar el análisis de componentes principales sobre la estructura de TPBT presente en el aceptor N3, en modelo atomístico, se pudieron identificar los tres primeros modos normales, representados en la figura 5.3. El modo de mayor importancia representa 74 % del movimiento total de la estructura, y es un movimiento tipo “bending”. El segundo componente representa 15 % del movimiento total y el tercero 8 %.

Con el fin de discriminar entre los dos modelos propuestos para el TPBT en grano grueso, se realizó un análisis de componentes principales sobre la dinámica de ambos

modelos. El segundo modelo (figura 4.6b), construido en tres secciones unidas por “bonds”, fue capaz de representar los modos normales principales del modelo atómico, por lo que se seleccionó este segundo modelo como modelo de grano grueso para representar el TPBT.

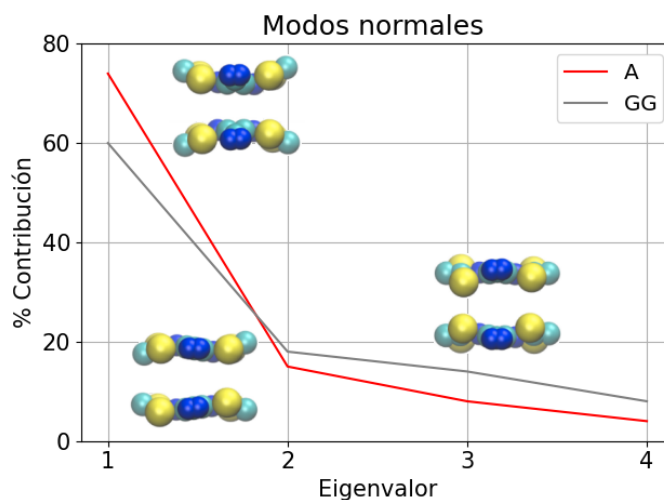


Figura 5.3: Principales modos normales de la estructura de TPBT presente en el aceptor N3 para los modelos atómico (A) y de grano grueso (GG). Como se observa en la gráfica se logró que los tres principales modos normales del modelo de grano grueso presentaran valores similares al modelo atómico, además de la misma jerarquía.

Para mantener la estructura apropiada del TPBT además de constraints, enlaces entre dos pseudo átomos y ángulos entre tres pseudo átomos, se utilizaron ángulos diedros e impropios (ver figura A3d del Apéndice B), los cuales nos permiten mantener la planaridad entre cuatro partículas. Ajustando las constantes de fuerza asociadas a los parámetros de enlace del TPBT se logró que éste presentara los tres modos normales del modelo atómico en la misma jerarquía. En la figura 5.3 se observan los tres principales modos normales con su respectiva contribución al movimiento total, con contribuciones de 60, 18 y 14 %.

En la figura 5.4 se muestra la contribución que ejerce cada pseudo átomo al movimiento total de cada uno de estos modos normales. Las gráficas en negro muestran el modelo atómico (en este caso se tomó la contribución del centro geométrico del

grupo de átomos), y en rojo se muestra el modelo de grano grueso. Como puede observarse, se logró que los pseudo átomos representaran adecuadamente el movimiento de los centros geométricos que representan en el modelo atomístico. Los modos normales del modelo de grano grueso no sólo presentan la misma jerarquía, sino que fueron capaces de reproducir exactamente los movimientos del modelo atomístico para cada modo.

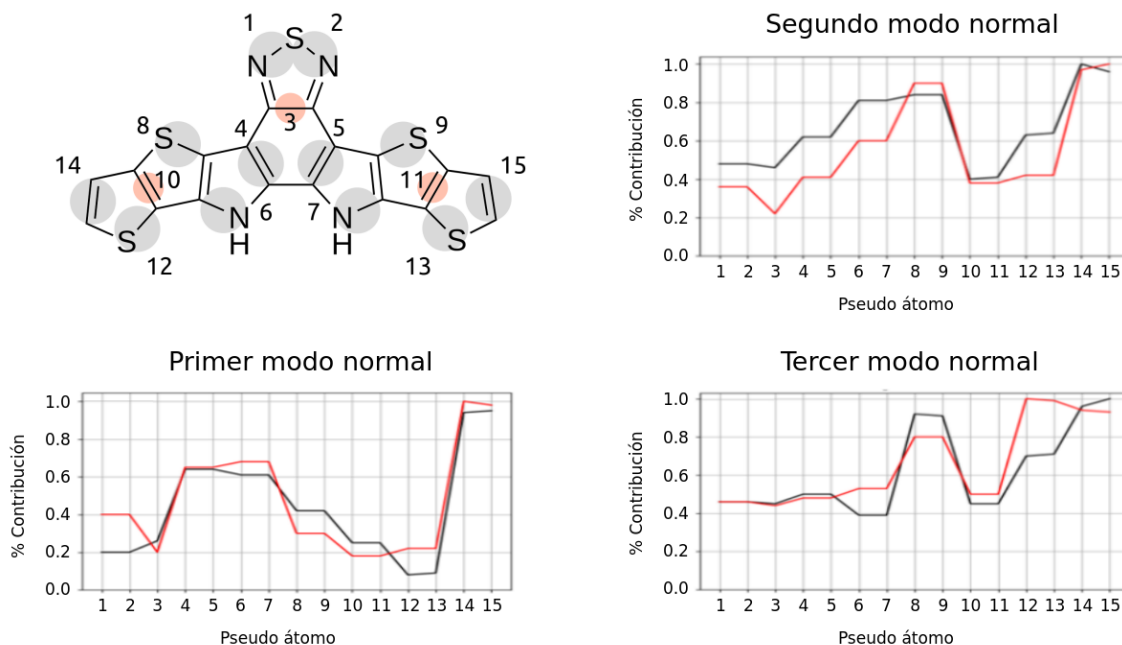


Figura 5.4: Gráficos del ajuste de los modos normales presentes en la estructura de TPBT por pseudo átomo.

5.1.3. Interacciones intermoleculares

Como se describió en la metodología, para asignar los tipos de pseudo átomos a los modelos de grano grueso del BT-2F y N3 se empleó un método que divide a la estructura de éstos en fragmentos. Para cada fragmento se escogieron los tipos de pseudo átomos que permitieran al modelo de grano grueso obtener un valor de ΔG_{OW} lo más cercano posible al obtenido para el modelo atomístico.

En el caso del BT, el cual aún no cuenta con un modelo de grano grueso valida-

do, se tomó como referencia el modelo de grano grueso del benceno, para el cual se emplean tres partículas de tipo TC5, como se observa en la figura 5.5. Para el BT se escogió ese mismo tipo de pseudo átomo para la estructura similar al benceno, mientras que para los dos pseudo átomos que mapean al azufre y nitrógenos del tiadiazol se probaron varios tipos dentro de la familia N, que van desde TN1 hasta TN5.

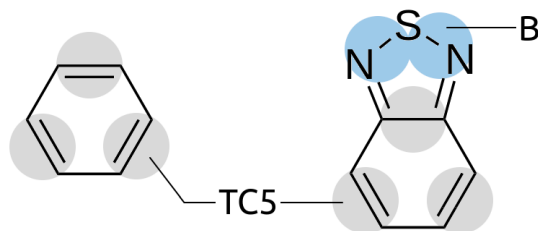


Figura 5.5: Tipos de pseudo átomos para benceno y BT. Los pseudo átomos B se variaron entre TN1 y TN5 para probar cuál resultaba en un mejor valor de ΔG_{OW} .

En la tabla 5.2 se muestran los resultados obtenidos del valor de ΔG_{OW} para cada variación del pseudo átomo B en la estructura de BT de acuerdo a la figura 5.5. El valor experimental de ΔG_{OW} para el BT es de 11.4 kJ/mol, por lo que el mejor modelo es el que emplea el tipo de pseudo átomo TN2 para el tiadiazol, pues con éste se obtiene un valor de 11.1 kJ/mol, que fue el valor más cercano obtenido.

Tipo de pseudo átomo (B)	ΔG_{OW} (kJ/mol)
TN1	14.1
TN2	11.1
TN3	8.6
TN4	6.0
TN5	3.5

Tabla 5.2: Resultados de los cálculos de ΔG_{OW} para el modelo de BT en grano grueso.

El aceptor N3 se dividió en tres tipos de fragmentos: TPBT, FIC y cadena alquílica. Para cada uno de estos fragmentos se determinaron los mejores tipos de pseudo átomos siguiendo la misma metodología que con el BT.

Finalmente, tras realizar el cálculo de ΔG_{OW} para la molécula completa de N3, empleando los tipos de pseudo átomos que se obtuvieron con la metodología descrita, se obtuvo un valor muy cercano al valor del modelo atomístico calculado con XlogP3, como se observa en la tabla 5.3. Esta misma metodología de fragmentos se empleó para parametrizar el donador BT-2F.

Molécula	ΔG_{OW} (kJ/mol)	
	Atomístico	Grano grueso
BT-2F	238.2	241.5
N3	152.6	156.2

Tabla 5.3: Resultados de los cálculos de integración termodinámica sobre las moléculas completas en los modelos atomísticos y de grano grueso.

5.1.4. Cálculo de las superficies accesibles al disolvente

En la figura 5.6(a) se presentan las superficies de Connolly del BDT para el modelo atomístico (rosa), y para el modelo de grano grueso propuesto (gris). En la figura 5.6(b) se muestran las distribuciones obtenidas de la superficie para estas mismas representaciones.

Como puede observarse, la distribución para el modelo atomístico es mayor a la obtenida para el modelo de grano grueso.

5.2. Morfologías de los sistemas obtenidos tras la evaporación

Después de realizar varias pruebas en las que se variaron la concentración de las moléculas y las dimensiones de la celda inicial, se pudo determinar que con un sistema inicial de $64 \times 64 \times 64 \text{ nm}^3$ y de concentración total de 28 mg/mL se obtuvo una celda

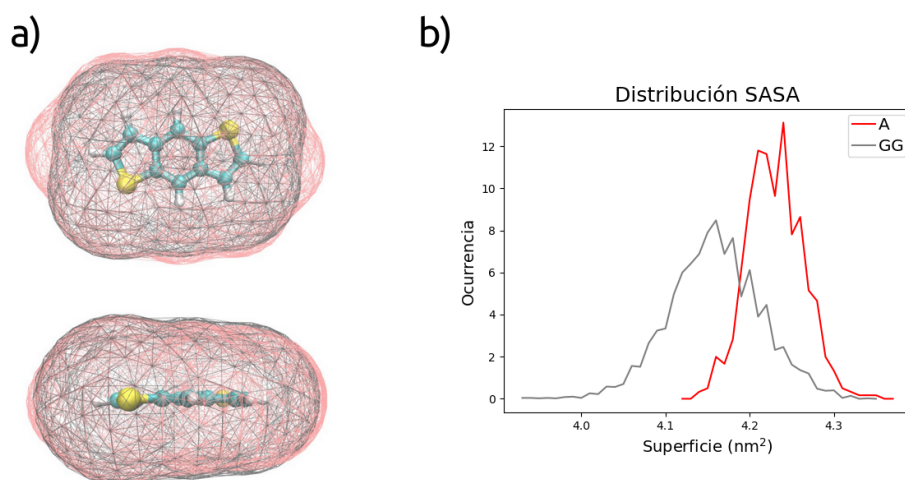


Figura 5.6: Superficies de Connolly del BDT en representaciones atomística (rosa) y de grano grueso (gris). b) Gráfica de las distribuciones SASA para el modelo atomístico (A) y el modelo de grano grueso (GG).

final de $30 \times 30 \times 4 \text{ nm}^3$ aproximadamente, con lo cual el tamaño de la celda resulta ideal para los posteriores análisis de la morfología.

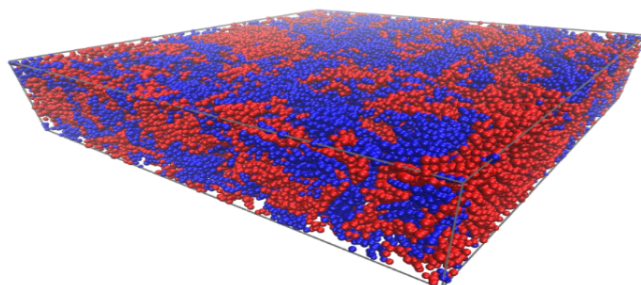


Figura 5.7: Representación de la fase final de $30 \times 30 \times 4 \text{ nm}^3$ obtenida tras la evaporación.

5.2.1. Tamaño de dominio

Tras realizar simulaciones con tiempos de evaporación de 2, 6 y 10 ns se obtuvieron dos mallas de $30 \times 30 \times 1$ celdas para cada sistema, las cuales se muestran en la figura 5.8.

Como puede notarse el tamaño de las fases donadoras y aceptoras se incrementa

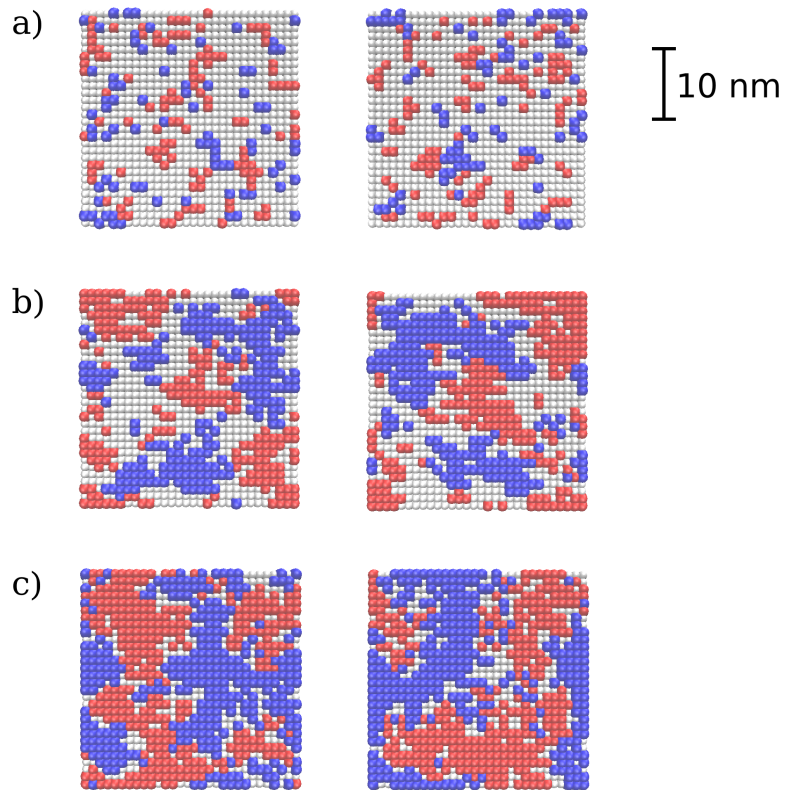


Figura 5.8: Mallas de $30 \times 30 \text{ nm}^2$ obtenidas de los sistemas con tiempos de evaporación de 2 (a), 6 (b) y 10 ns (c). Del lado izquierdo se muestra la malla superior y del lado derecho la malla inferior obtenida de cada fase evaporada.

conforme aumenta el tiempo de evaporación. Para un tiempo de 2 ns podemos observar en la figura 5.8a que en la mayor parte de la fase obtenida predomina una mezcla de donador y aceptor, y son poco notables los cúmulos de 4 a 6 nm. Para las simulaciones con tiempos de 6 ns por etapa de evaporación (figura 5.8b) el tamaño de los dominios de ambas moléculas aumenta. La mayoría de los dominios poseen tamaños de entre 15 y 25 nm, aunque existen regiones con dominios más pequeños de entre 4 y 10 nm. Finalmente, para un tiempo de evaporación de 10 ns podemos observar en la figura 5.8c que el tamaño de los dominios de ambas moléculas se extiende por toda la celda, con lo que podemos considerar que es mayor a 30 nm.

5.2.2. Distancia de apilamiento $\pi - \pi$

Tras determinar que con un tiempo de evaporación de 6 ns se obtiene un tamaño de dominio de 20 nm aproximadamente, se realizó el análisis de ángulo-distancia sobre este sistema y se determinaron las interacciones donador-donador, aceptor-aceptor y donador-aceptor. En las figuras 5.9, 5.10 y 5.11 se muestran los gráficos con los resultados obtenidos. En estos, se muestra un histograma bidimensional cuyos ejes son la distancia y el ángulo entre anillos adyacentes. Así mismo, para cada eje se muestra el histograma que grafica el número de ocurrencias en función de los valores de distancia y ángulo. Del lado derecho se muestran tres histogramas que grafican la distribución de ángulos a tres distancias fijas: 0.4, 0.8 y 1.2 nm.

En la gráfica de la figura 5.9 se muestra la relación ángulo-distancia entre donadores. Para realizar este análisis, se calcularon los ángulos y las distancias entre el BDT y los anillos de tiofeno presentes en el BT-2F. Como puede apreciarse, en el histograma de distancia se observa un ligero pico cerca de 0.8 nm, que en el histograma bidimensional aparece como una franja remarcada a esta distancia y desde 0 hasta 40 grados aproximadamente. Esto anterior indica cierta preferencia por mantener esta distancia entre los anillos. Para el caso de los ángulos, si bien estos muestran un predominio alrededor de 30 grados, esto se observa más a distancias cortas. En las gráficas de ángulos a distancia fija podemos observar que a 0.4 nm los ángulos se concentran entre 0 y 30 grados, mientras que a 0.8 nm estos valores se dispersan más, aunque aún se observa un predominio alrededor de 30 grados. Finalmente, a 1.2 nm los valores de los ángulos se dispersan entre 0 y 90 grados.

Para las interacciones entre aceptores, podemos observar en la figura 5.10 picos muy marcados alrededor de 0.39, 0.79 y 1.18 nm. En cuanto a los ángulos, podemos notar que estos se agrupan a valores bajos incluso hasta 1.2 nm, lo cual indica un alto grado de ordenamiento entre los anillos del aceptor N3.

Finalmente se encontró, en la relación ángulo-distancia entre donadores y aceptores (figura 5.11), cierto grado de apilamiento, pues se observa un máximo en los ángulos entre 10 y 30 grados. Si bien esta distribución es menos cerrada que para el modelo N3, no es tan dispersa como para el BT-2F, por lo que se presenta de manera intermedia entre ambos. Nuevamente se observan picos en las distancias alrededor de 0.4, 0.8 y 1.2 nm.

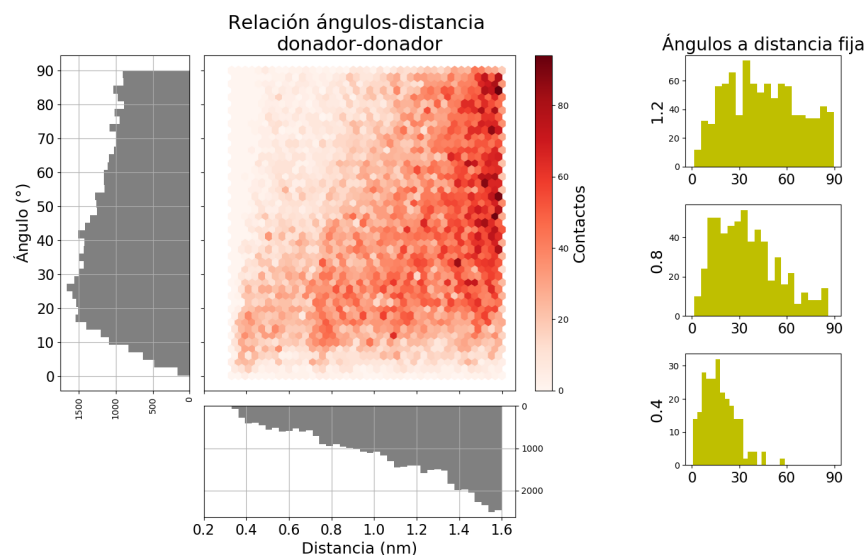


Figura 5.9: Gráfico de la relación ángulo-distancia entre donadores.

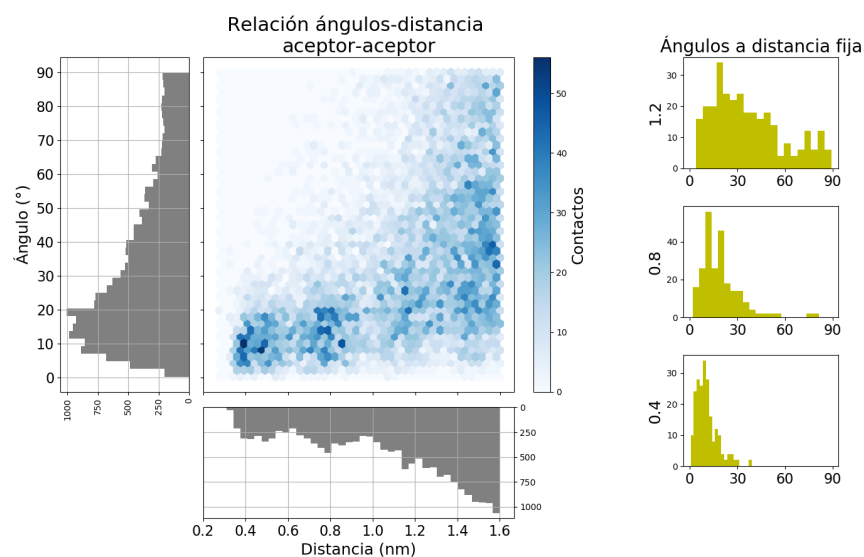


Figura 5.10: Gráfico de la relación ángulo-distancia entre aceptores.

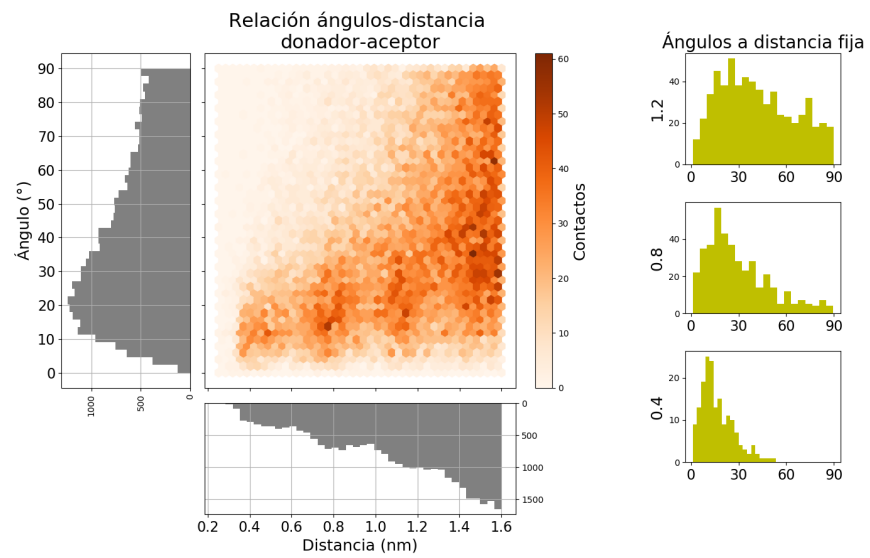


Figura 5.11: Gráfico de la relación ángulo-distancia entre donador y aceptor.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1. Parametrización de los modelos de grano grueso

6.1.1. Parámetros de enlace

El ajuste de los tres tipos de parámetros de enlace que pueden modelarse mediante funciones potenciales parabólicas se logró de manera exitosa, pues como podemos notar en las gráficas de la figura 5.1, las distribuciones del modelo de grano grueso se acoplan a las obtenidas del modelo atomístico. Con esto, podemos concluir que el valor empleado para cada caso es el adecuado, así como las constantes de fuerza, lo cual notamos en las desviaciones estándar de las distribuciones. Para el ángulo impropio presente en el TPBT podemos notar que la media del ángulo impropio es de -15 grados, lo cual se debe a la deformación estérica debida a la atropisomería presente en el diasterómero (M)-N3. Para el isómero P esta media posee un valor de 15 grados.

En el caso del ángulo diedro presente en el N3, podemos observar en la gráfica 5.2b que se logró que la distribución del modelo de grano grueso se acoplara a la obtenida del modelo atomístico, con lo cual comprobamos que implementar análisis de Fourier sobre la distribución de un ángulo diedro nos permite obtener una buena función potencial para el mismo, incluso en el caso de distribuciones asimétricas como la que se presenta para el N3. Sobre todo, podemos notar en la gráfica del potencial que ésta captura los dos máximos principales de la distribución, que se encuentran a 60 y -60 grados, conservando su tamaño relativo, pues para el mayor pico a 60 grados

el potencial presenta el mínimo más profundo, mientras que para el segundo máximo a -60 grados el potencial presenta otro mínimo relativo pero de menor profundidad que el anterior. Sin embargo, también se pueden observar en la función potencial otros mínimos relativos que no se encuentran en la distribución atomística, como el que se encuentra a 0 grados, donde se puede observar un ligero poblamiento de la distribución del modelo de grano grueso que llega al 0.125 de ocurrencia. Esto anterior se puede explicar en términos del número de funciones empleadas para modelar el potencial del diedro. Entre más funciones se emplean para ajustar una función con análisis de Fourier, mayor es el grado de ajuste, y si bien esta técnica permite obtener un mayor número de funciones, para este trabajo se empleó un potencial que emplea únicamente seis funciones, debido a que al emplear un mayor número se presentaban inestabilidades numéricas que impedían continuar con las simulaciones. A pesar de cierta pérdida de resolución debido al número empleado de funciones, se logró que los dos picos de mayor tamaño, que alcanzan probabilidades de 100 % y 40 %, se acoplaran al modelo atomístico, y que las discrepancias presentes en -120, 0 y 120 grados, no fueran mayores al 12.5 % de probabilidad.

En la figura 5.3 podemos notar que el primer y segundo modo normal del TPBT implica el movimiento de los extremos de éste, lo cual puede deberse a que esta es la región donde el TPBT se enlaza con los grupos FIC y con las cadenas de undecil. Esto se confirma al notar que el tercer modo normal, que aporta sólo el 15 % del movimiento, involucra el movimiento hacia arriba y abajo de la parte superior del BT presente en el centro del TPBT. Esta información puede resultar de utilidad para el control de la morfología final de la fase por medio de la estructura de la moléculas, pues ya que se busca que estas estructuras formen empaquetamientos y apilamientos, los principales modos normales deberían ser compatibles. Es por lo anterior que se buscó que el modelo de grano grueso representara lo más fielmente posible los principales modos normales del modelo atomístico, por lo que se tomaron los tres primeros modos normales con los que se obtiene más del 92 % del movimiento total de la molécula.

6.1.2. Parámetros de no enlace

En el caso de las interacciones intermoleculares, determinadas por los tipos de pseudo átomos escogidos de acuerdo con el campo de fuerza Martini 3, por medio del método de asignación por fragmentos se logró que los valores de ΔG_{OW} de los modelos de grano grueso fueran muy similares a los valores de sus contrapartes atomísticas como podemos notar la tabla 5.3, aunque en ambos casos los valores para los modelos de grano grueso son ligeramente mayores. Esto se debe al limitado número de tipos de interacciones intermoleculares que presentan los modelos de grano grueso. Como podemos notar en la tabla 5.2, el mejor valor obtenido para el modelo de grano grueso para el BT se obtuvo empleando un tipo de pseudo átomo TN2, que resulta en un valor de ΔG_{OW} de 11.1 kJ/mol, frente al valor experimental de 11.4 kJ/mol. Este tipo de discrepancias, que se presentan con el resto de los fragmentos que componen a las moléculas, se pueden ir acumulando, resultando en que los valores finales para la molécula completa discrepen del modelo atomístico. Si bien en nuestro caso ambos valores de ΔG_{OW} de los modelos de grano grueso son superiores a los atomísticos, no siempre es el caso.

Para el caso de las superficies accesibles al solvente, podemos observar en la figura 5.6a las superficies de Connolly de los modelos atomístico y de grano grueso del BDT, donde notamos que ambas se traslapan en la mayor parte de la molécula, lo cual indica que el modelo de grano grueso presenta la estructura y tamaño adecuado. La única discrepancia que se observa es justo en las posiciones de los hidrógenos terminales del BDT. Esto se debe a que, en efecto, el modelo de grano grueso por definición no cuenta con partículas que describan a los átomos de hidrógeno. Lo anterior repercute en los valores de las superficies calculadas mediante SASA como se observa en la gráfica 5.6b, donde notamos que la media de la distribución del modelo atomístico es mayor que la del modelo de grano grueso. Sin embargo, estos hidrógenos no se encuentran presentes en la molécula completa, pues en éstas posiciones el BDT se enlaza a anillos de tiofeno, por lo que esta discrepancia no estará presente en el modelo final.

6.2. Simulaciones de evaporación

Para la mezcla ternaria BT-2F/N3-cloroformo se obtuvo que la concentración óptima para llevar a cabo las simulaciones de evaporación es de 28 mg/mL. Se logró obtener una fase final del mayor tamaño optimizando los recursos computacionales. En condiciones de relación peso:peso distintas, quizás sea posible incrementar aún más la concentración inicial del sistema, tomando en cuenta no exceder el valor de la solubilidad de las especies al preparar los sistemas.

6.3. Caracterización de la morfología

6.3.1. Tamaño de dominio

De los resultados obtenidos, y que se muestran en la figura 5.8, para los distintos tiempos de evaporación simulados podemos decir primeramente que se observó que al aumentar el tiempo de evaporación se incrementa el tamaño de dominio en las fases finales, lo cual corresponde con lo observado por Alessandri al estudiar el sistema P3HT/PCBM. [4] Considerando que experimentalmente se busca que el tamaño de dominio presente un ancho máximo de 20 nm, el sistema con tiempo de evaporación por etapa de 6 ns es el más adecuado, pues es el que presenta tamaños de dominio de entre 15 y 20 nm (figura 5.8b). Si bien en la capa superior (izquierda) se observan algunos dominios de aceptor de alrededor de 6 nm, podemos comprobar en la capa inferior (derecha), que estos pertenecen a dominios que se extienden sobre ambas capas, por lo que son de mayor tamaño. Sin embargo, debemos notar que en este sistema los dominios con mezcla de fases (blanco) presentan también un tamaño considerable que alcanza hasta los 15 nm aproximadamente, lo cual podría interferir en la eficiencia de la fase final, debido a los fenómenos de transferencia y transporte de carga que tienen lugar en la fase activa. Como vemos en la figura 5.8c, para un tiempo de evaporación de 10 ns el tamaño de la fase mezclada se disminuye considerablemente, aunque se incrementan los dominios de las fases donadora y aceptora. Considerando

todo lo anterior, podemos decir que el tiempo de evaporación óptimo debe ser superior a 6 ns e inferior a 10 ns.

6.3.2. Distancia de apilamiento $\pi - \pi$

Al analizar las gráficas de ángulo-distancia con los tres tipos de interacciones, podemos afirmar primeramente que las moléculas muestran un empaquetamiento en forma de apilamiento, pues podemos notar un mismo patrón en las figuras 5.9 a 5.11, el cual es que, a cortas distancias los ángulos entre los vectores normales a los anillos poseen valores bajos, es decir, entre 0 y 30 grados. Esto anterior sólo es posible si, en efecto, el acomodo predominante entre moléculas contiguas es en forma de un apilamiento $\pi - \pi$.

De estos gráficos fue posible determinar también el valor promedio de estas distancias de apilamiento $\pi - \pi$, el cual es cercano a 0.4 nm para los tres tipos de interacciones: donador-donador, aceptor-aceptor y donador-aceptor. Experimentalmente se ha obtenido que para el sistema BT-2F/N3 estas distancias son de 0.36 nm. Con este resultado comprobamos la mejoría del campo de fuerza Martini 3 con respecto a su versión anterior, Martini 2, el cual reportaba distancias de apilamiento para el sistema P3HT/PCBM de 0.45 nm frente a un valor experimental de 0.38 nm.

Si comparamos las gráficas de ángulo distancia entre el donador BT-2F (figura 5.9) y el aceptor N3 (figura 5.10) podemos notar un mayor grado de ordenamiento para este último, pues el histograma con los ángulos de la figura 5.10 muestra que estos se agrupan entre 0 y 20, con una menor dispersión que el de la figura 5.9. Además, en los gráficos de ángulos a distancia fija, podemos observar cómo los ángulos aceptor-aceptor muestran una dispersión más cerrada que los ángulos donador-donador a las tres distancias de corte de 0.4, 0.8 y 1.2 nm. Esto anterior puede deberse a que el N3 es una molécula más pequeña que el BT-2F, y que cuenta con una sección plana más grande, que es la estructura de TPBT. Hay que recordar que el aceptor N3 se encuentra presente en sus dos formas isoméricas respecto a las cadenas N-alquílicas,

por lo que el alto grado de ordenamiento que muestra sólo puede explicarse si los apilamientos entre estos aceptores se da entre moléculas con la misma conformación, lo cual les permite encajar apropiadamente una sobre la otra.

7. CONCLUSIONES

La implementación de análisis de Fourier para generar funciones potenciales que permitan modelar ángulos diedros en modelo de grano grueso resultó exitosa, pues se lograron capturar los dos mayores picos de la distribución atomística del ángulo diedro del aceptor N3, que se ubican a 60 y -60 grados, preservando sus tamaños relativos. Con esto, se logró conservar la forma y asimetría de tal ángulo diedro.

Para la determinación del tipo de interacciones intermoleculares por el método de fragmentos podemos concluir que se obtienen buenos resultados, pues como podemos observar en la tabla 5.3, la diferencia entre los valores de ΔG_{OW} de los modelos atomísticos y de grano grueso fueron sólo de 3.6 kJ/mol para el N3 y 3.3 kJ/mol para el BT-2F, lo cual representa sólo un error de 2.6 % y 1.4 % respectivamente.

En cuanto a la parametrización de los modelos propuestos de grano grueso para el donador BT-2F y aceptor N3, se puede concluir que éstos son válidos, pues en ambos casos se logró que reprodujeran las interacciones intramoleculares e intermoleculares de sus análogos atomísticos.

Se pudieron determinar los parámetros óptimos para realizar simulaciones de evaporación del sistema BT-2F/N3-cloroformo, con una relación en peso de 1:1, encontrando que para maximizar el tamaño de la fase final se debe emplear una concentración de 28 mg/mL.

Al emplear un tiempo de evaporación por etapa de 6 ns se pudieron obtener tamaños de dominio para las fases donadora y aceptora de entre 15 y 25 nm, aunque se obtuvieron igualmente tamaños de dominio de hasta 15 nm para la fase mezclada, por lo que para disminuir el tamaño de esta fase se puede incrementar el tiempo de evaporación por etapa sin superar los 10 ns.

Finalmente, se pudieron determinar que las distancias de apilamiento obtenidas en la fase final presentan una discrepancia de sólo 0.03 nm con respecto a los resultados experimentales. Esto anterior representa una mejoría en la resolución alcanzada por el campo de fuerza Martini 3 con respecto su versión anterior, Martini 2, que presentaba una discrepancia de 0.07 nm en el estudio de sistemas fotovoltaicos.

8. PERSPECTIVAS

Una vez obtenidos los modelos y parámetros ideales para el estudio del sistema BT-2F/N3 se podrán variar las condiciones de evaporación para observar su efecto en la morfología final de este sistema.

Al haber comprobado la validez tanto de los modelos de grano grueso generados, así como de la metodología empleada. Estas herramientas podrán implementarse para estudiar otros sistemas de alta eficiencia, aprovechando las similitudes estructurales que guardan las moléculas empleadas actualmente para el desarrollo de nuevas CSO. Un sistema que muestra resultados experimentales prometedores es el formador por el donador polimérico PM6 (similar al BT-2F) y el aceptor Y6 (isómero del N3).

Nuestros modelos y morfologías de la fase activa obtenida pueden emplearse para generar mallas útiles para realizar estudios de Monte Carlo Cinético. Estos otros modelos permiten realizar cálculos de eficiencia teórica de las fases activas simuladas.

9. APÉNDICE

A. Protocolos de recocido

A1. Recocido para la generación de las trayectorias atomísticas

En la figura A1 se muestran los primeros tres ciclos del proceso de recocido empleado durante la simulación atomística de las moléculas de estudio. En cada ciclo se mantiene la temperatura a 298 K por 1 ns, posteriormente durante 2 ns la temperatura se eleva a 450 K, y se mantiene ahí por 1 ns. Finalmente, la temperatura se vuelve a descender a 298 K durante 2 ns, para completar un tiempo total de ciclo de 6 ns. De cada ciclo se toma únicamente la trayectoria de la temperatura a 298 K. En total se simulan 600 ns para extraer una trayectoria de 100 ns a 298 K.

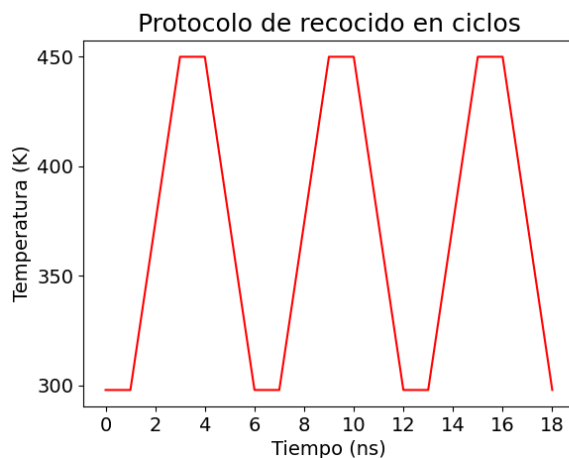


Figura A1. Gráfica de la temperatura en función del tiempo para los tres primeros ciclos del proceso de recocido empleado para generar las trayectorias atomísticas.

A2. Recocido tras evaporación

Tras completar la evaporación de un sistema y obtener la fase compuesta por donador y aceptor, se implementó un proceso de recocido que emula el calentamiento al que son sometidas estas fases tras la evaporación. Experimentalmente estas son calentadas a 420 K aproximadamente por entre 5 y 10 minutos. [47] Ante la imposibilidad de simular estas condiciones de tiempo, Alessandri desarrolló una metodología mediante la cual se eleva progresivamente la temperatura del sistema para obtener un reajuste estructural similar al observado experimentalmente. [4]

El protocolo de recocido consiste en elevar la temperatura gradualmente. Primero se eleva hasta 498 K y se mantiene ahí por 20 ns, posteriormente se eleva hasta 598 K y se mantienen por 140 ns. Finalmente se eleva hasta 698 K y se mantiene ahí hasta completar un tiempo total de simulación de 2000 ns.

Como puede observarse en la figura A2 las rampas para elevar la temperatura se hicieron cada vez menos pronunciadas a medida que se alcanzan mayores temperaturas con el fin de evitar inestabilidades en el sistema.

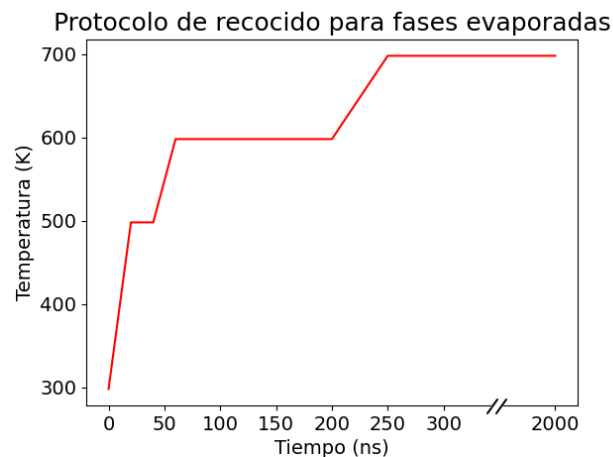


Figura A2. Gráfica de temperatura en función del tiempo del proceso de recocido para las fases evaporadas.

B. Parámetros de enlace

En la siguiente figura se muestran los cuatro tipos de interacciones intramoleculares que se definen para dar estructura a una molécula durante una simulación.

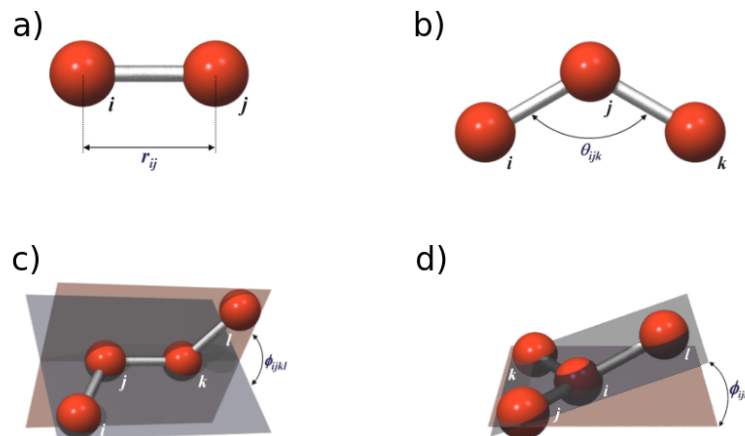


Figura A3. Parámetros de enlace entre partículas: a) Enlace o constraint entre dos partículas i,j . b) Ángulo entre tres partículas i,j,k . c) Ángulo diedro entre cuatro partículas i,j,k,l . d) Ángulo diedro impropio entre cuatro partículas i,j,k,l . (Imagen tomada y modificada de Kouza, Maskin. (2013). Numerical Simulation of Folding and Unfolding of Proteins.)

C. Tipos de sitios virtuales en Gromacs

En la siguiente figura se muestran los diferentes tipos de sitios virtuales que se emplearon para la construcción de los modelos de grano grueso del donador BT-2F y acceptor N3.

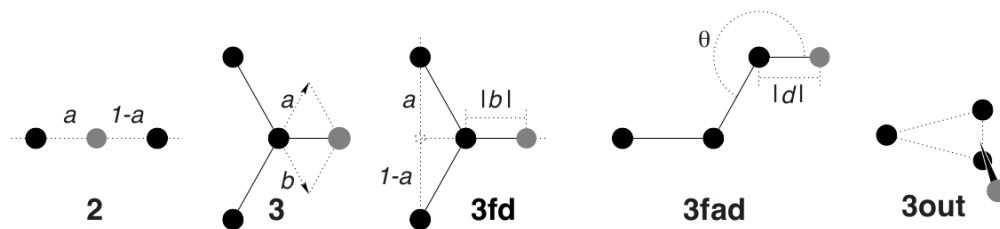


Figura A4. Tipos de sitios virtuales definidos en Gromacs. (Imagen tomada y modificada de GROMACS User Manual 5.0.7.)

Bibliografía

- [1] Zhang, M., Zhu, L., Zhou, G. et al. *Single-layered Organic Photovoltaics with Double Cascading Charge Transport Pathways: 18% Efficiencies*. Nat Commun 12, 309 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20580-8>
- [2] Barbosa-García, O. et al. *Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable*. Acta Universitaria. Universidad de Guanajuato.
- [3] Hachmann, J., Olivares-Amaya, R., Atahan-Evrenk, S., et al. *The Harvard Clean Energy Project. Large-Scale Computational Screening and Design of Organic Photovoltaics on the World Community Grid* J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 17.
- [4] Alessandri, R. et al. *Bulk Heterojunction Morphologies with Atomistic Resolution from Coarse Grain Solvent Evaporation Simulations*. J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 10, 36973705.3.
- [5] Yuan, J. et al. *Single Junction Organic Solar Cell with over 15% Efficiency Using Fused Ring Acceptor with Electron Deficient Core*. Joule 3, 11401151. Elsevier (2019)
- [6] Ge, J. et al. *Solvent Annealing Enables 15.39% Efficiency All-Small-Molecule Solar Cells Through Improved Molecule Interconnection and Reduced Non-Radiative Loss*. Adv. Energy Mater. 2021, 2100800.
- [7] Marrink, S. J., et al. *The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations*. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 27, 7812-7824.

- [8] Benanti, Travis & Venkataraman, Dhandapani. (2006). *Organic Solar Cells: An Overview Focusing on Active Layer Morphology*. Photosynthesis research. 87. 73-81. 10.1007/s11120-005-6397-9.
- [9] Olivares-Amaya, R. et al. *Accelerated Computational Discovery of High-Performance Materials for Organic Photovoltaics by Means of Cheminformatics*. Energy Environ. Sci., 2011, 4, 4849-4861.
- [10] Gnida, P.; Amin, M.F; Pajak, A.K.; Jarzabek, B. *Polymers in High-Efficiency Solar Cells: The Latest Report*. Polymers 2022, 14, 1946.
- [11] Berger, P.R.; Kim, M. *Polymer Solar Cells: P3HT:PCBM and Beyond*. J. Renewable Sustainable Energy 10, 013508, (2018).
- [12] Yan, C. et al. *Non-Fullerene Acceptors for Organic Solar Cells*. Nature Reviews 3, 18003 (2018)
- [13] Jiang, K. et al. *Alkyl Chain Tuning of Small Molecule Acceptors for Efficient Organic Solar Cells*. Joule 3, 3020-3033. Elsevier (2019)
- [14] Chen, Z., Cai, P., Chen, J., Liu, X., Zhang, L., Lan, L., Peng, J., Ma, Y. and Cao, Y. (2014) *Low Band-Gap Conjugated Polymers with Strong Interchain Aggregation and Very High Hole Mobility Towards Highly Efficient Thick-Film Polymer Solar Cells*. Adv. Mater., 26: 2586-2591.
- [15] Sun, W. et al. *Artificial Intelligence Designer for Highly-Efficient Organic Photovoltaic Materials*. J. Phys. Chem. Lett. 2021, 12, 8847-8854.
- [16] Kan, B, Kan, Y, Zuo, L, Shi, X, Gao, K. *Recent progress on all-small molecule organic solar cells using small-molecule nonfullerene acceptors*. InfoMat. 2021; 3: 175– 200. <https://doi.org/10.1002/inf2.12163>
- [17] Marmolejo-Valencia, AF., et al. *Atomistic simulations of bulk heterojunctions to evaluate the structural and packing properties of new predicted donors in OPVs*. Phys Chem Chem Phys. 2019 Sep 18;21(36):20315-20326.

- [18] Zhang, Z., Miao, J., Ding, Z. et al. *Efficient and thermally stable organic solar cells based on small molecule donor and polymer acceptor*. Nat. Commun. 10, 3271 (2019).
- [19] Mahmood, A. Wang, J-L. *A Review of Grazing Incidence Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering Techniques for Exploring the Film Morphology of Organic Solar Cells*. Sol. RRL 2020, 4, 2000337.
- [20] Bringmann, G. et al. *Atroposelective Synthesis of Axially Chiral Biaryl Compounds* Angewandte Chemie International Edition, 44(34), 5384-5427.
- [21] Zhao, F., Wang, C., Zhan, X. *Morphology Control in Organic Solar Cells*. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1703147
- [22] Frenkel, D. *Understanding Molecular Simulations. From algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
- [23] Kukol, A. *Molecular Modeling of Proteins*. University of Hertfordshire, Hatfield, UK. Pp. 5-7. 2015.
- [24] Kania, A., Sarapata, K., Gucwa, M., Wójcik-Augustyn, A. *Optimal Solution to the Torsion Coefficient Fitting Problem in Force Field Parametrization* J. Phys. Chem. A 2021, 125, 2673-2681
- [25] Ingólfsson, H. I. et al. *The power of coarse graining in biomolecular simulations*. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 4, 225–248 (2014)
- [26] Soumil Y. Joshi & Sanket A. Deshmukh (2021) *A review of advancements in coarse-grained molecular dynamics simulations* Molecular Simulation, 47:10-11, 786-803, DOI: 10.1080/08927022.2020.1828583
- [27] Souza, P.C.T., Alessandri, R., Barnoud, J. et al. *Martini 3: a general purpose force field for coarse-grained molecular dynamics*. Nat Methods 18, 382–388 (2021).

- [28] Alessandri, R., Grünewald, F., Marrink, S. J., et al. *The Martini Model in Materials Science*. Adv. Mater. 2021, 33, 2008635.
- [29] Kmiecik, S., Gront, D., Kolinski, M. et al. *Coarse-Grained Protein Models and Their Applications* Chem. Rev. 2016, 116, 14, 7898-7936.
- [30] Vázquez-Salazar, L. I. et al. *Martini coarse-grained models of imidazolium-based ionic liquids: from nanostructural organization to liquid-liquid extraction*. Green Chem., 2020, 22, 7376-7386.
- [31] Lee, Cheng-Kuang & Pao, Chun-Wei & Chu, Chih Wei. (2011). *Multiscale molecular simulations of the nanoscale morphologies of P3HT:PCBM blends for bulk heterojunction organic photovoltaic cells*. Energy Environ. Sci.. 4. 4124-4132. 10.1039/C1EE01508G.
- [32] Abraham, M. J., Murtola, T., Schulz, R., Páll, S., Smith, J. C., Hess, B., Lindahl, E. *GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptop to supercomputers*. SoftwareX 1-2:19-25,2015. www.gromacs.com.
- [33] Abraham, D. van der Spoel, E. Lindahl, B. Hess, an the GROMACS development team. *GROMACS User Manual version 5.0.7* www.gromacs.org (2015).
- [34] Wang J, Wolf RM, Caldwell JW, Kollman PA, Case DA. *Development and testing of a general amber force field*. J Comput Chem. 2004 Jul 15;25(9):1157-74.
- [35] Epifanovsky, E. et al. *Software for the frontiers of quantum chemistry: An overview of developments in the Q-Chem 5 package*. J. Chem. Phys. 155, 084801 (2021).
- [36] Souza, P.C.T., Thallmair, S., Conflitti, P. et al. *Protein–ligand binding with the coarse-grained Martini model*. Nat Commun 11, 3714 (2020)
- [37] Reith, D.; Pütz, M.; Müller-Plathe, F. *Deriving Effective Mesoscale Potentials from Atomistic Simulations*. J. Comput. Chem. 24, 2003, 1624-1636.

- [38] Ahmed, Nasir; Natarajan, T.; Rao, K. R. (January 1974) *Discrete Cosine Transform* IEEE Transactions on Computers, C-23 (1): 90–93
- [39] Alessandri, R., Barnoud, J., Gertsen, A.S., Patmanidis, I., de Vries, A.H., Souza, P.C.T. and Marrink, S.J. (2022) *Martini 3 Coarse-Grained Force Field: Small Molecules*. Adv. Theory Simul., 5: 2100391
- [40] Christ, C. et al. *Basic Ingredients of Free Energy Calculations: A Review*.
- [41] Bannan, C. et al. *Calculating Partition Coefficients of Small Molecules in Octanol/Water and Cyclohexane/Water*. J Chem Theory Comput. 2016 Aug 9;12(8):4015-24.
- [42] Cheng, T.; Zhao, Y.; Li, X.; Lin, F.; Xu, Y.; Zhang, X.; Li, Y.; Wang, R.*; Lai, L. *Computation of Octanol-Water Partition Coefficients by Guiding an Additive Model with Knowledge* J. Chem. Inf. Model. 2007, 47, 2140-2148.
- [43] Villa, A. et al. *Calculation of Free Energy of Solvation for Neutral Analogs of Amino Acid Side Chains*.
- [44] Pohorille, A. et al. *Good Practices in Free Energy Calculations*. J. Phys. Chem. B. 2010, 114, 10235-10253.
- [45] Connolly, M. L. (1983). *Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic-acids*. Science. 221 (4612): 709–713.
- [46] Yu-Wei Su, Yu-Chen Lin, Kung-Hwa Wei. *Evolving molecular architectures of donor-acceptor conjugated polymers for photovoltaic applications: from one-dimensional to branched to two-dimensional structures*. J. Mater. Chem. A, 2017, 5, 24051-24075.
- [47] Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G. *P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research* Adv. Mater. 2011, 23, 3597-3602.

Permisos de imágenes

Permisos solicitados a través de CCC (Copyright Clearance Center).

Figura 2.7 Licencia 5419511196773

Figura 4.4 Licencia libre

Figura 4.11 Licencia 1285181-1