

Resum en català

En l'actualitat hi ha un augment de l'energia generada per via d'energies renovables. Una de les principals fonts d'energia renovable es l'energia solar, la qual es produeix per mitja de plaques solars. Un dels tipus més recents de plaques solars son les cel·les fotovoltaïques orgàniques (OPVs), les quals presenten unes característiques mecàniques interessants, però tenen relativament baix rendiment.

El baix rendiment de les OPVs es el seu principal problema i per millorar aquest rendiment s'ha d'investigar i entendre profundament el mecanisme del funcionament d'aquestes plaques. Per aconseguir-ho hi ha un problema que s'ha d'adreçar primer, el material que conforma la placa es amorf i, per tant, es difícil investigar l'estructura experimentalment. Com que per conèixer amb exactitud el funcionament de les OPVs resoldre l'estructura es fonamental doncs es recorrerà a mètodes computacionals per a resoldre l'estructura.

El sistema a estudia en concret esta format per molècules p-DTS(FBTTh₂)₂ i PC₇₁BM. Com que les molècules son molt grans no es pot simular el sistema utilitzant un mètode quàntic molt precís perquè els càlculs tardarien massa, per tant recorrem a mètodes de camps de forces que son més ràpids però menys precisos. A fi de que els resultats dels mètodes dels camps de forces siguin el més semblants als resultats dels mètodes quàntics efectuarem una parametrització. per fer aquesta parametrització dividirem el sistema en diverses parts: la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ es dividirà en tres fragments i la molècula PC₇₁BM es simplificarà a ful·lerè C₇₀.

La parametrització en si es basarà en primer parametritzar la rotació dels angles díedres que hi ha entre els anells aromàtics dels tres fragments de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂, ja que aquesta es la part més flexible dels fragments. També es parametritzarà l'apilament en els tres fragments.

Un cop parametritzada la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ es parametritzarà la molècula de C₇₀. Concretament es parametritzarà només l'apilament entre dos molècules de ful·lerè C₇₀.

Resumen en castellano

En la actualidad hay un aumento de la energía generada por vía de energías renovables. Una de las principales fuentes de energía renovable es la energía solar, la cual es producida por celdas fotovoltaicas. Uno de los tipos más recientes de celdas fotovoltaicas es las celdas fotovoltaicas orgánicas (OPVs), las cuales presentan características mecánicas interesantes, pero tienen relativamente bajo rendimiento

El bajo rendimiento de les OPVs es su principal problema y para mejorar este rendimiento se ha de investigar y entender profundamente el mecanismo del funcionamiento de estas celdas solares. Para conseguir esta hay un problema que se ha de aderezar primero, el material que conforma la placa es amorfo y, por lo tanto, es difícil investigar la estructura experimentalmente. Ya que per conocer con exactitud el funcionamiento de las OPVs resolver la estructura es fundamental entonces se recurrirá a métodos computacionales per a resolver la estructura.

El sistema a estudiar en concreto está formado por moléculas p-DTS(FBTTh₂)₂ y PC₇₁BM. Como las moléculas son muy grandes no se puede simular el sistema utilizando un método cuántico muy preciso porque los cálculos tardarían demasiado, por lo tanto recorreremos a métodos de campos de fuerzas que son más rápidos pero menos precisos. A fin de que los resultados de los métodos de campos de fuerzas sean lo más parecidos a los resultados de los métodos cuánticos

Facultat de Ciències

efectuaremos una parametrización. Para hacer esta parametrización dividiremos el sistema en diferentes partes: la molécula p-DTS(FBTTh₂)₂ se dividirá en tres fragmentos y la molécula PC₇₁BM se simplificará a fulareno C₇₀.

La parametrización en sí se basará en primero parametrizar la rotación de los ángulos diedros que hay entre los anillos aromáticos de los tres fragmentos de la molécula p-DTS(FBTTh₂)₂, ya que esta es la parte mas flexible de los fragmentos. También se parametrizará el apilamiento en los tres fragmentos.

Una vez parametrizada la molécula p-DTS(FBTTh₂)₂ se parametrizará la molécula de C₇₀. Concretamente se parametrizará solo el apilamiento entre dos moléculas de fulareno C₇₀.

Summary in english

At present there is an increase of the energy generated by means of renewable energies. One of the main sources of renewable energy is solar energy, which is produced by photovoltaic cells. One of the most recent types of photovoltaic cells is the organic photovoltaic cells (OPVs), which have interesting mechanical characteristics but have a relatively low yield

The low performance of the OPVs is their main problem and to improve this performance one has to investigate and deeply understand the mechanism of the operation of these solar cells. In order to achieve this there is a problem that has to be prepared first, the material that compose the cell is amorphous and, therefore, it is difficult to investigate the structure experimentally. Since solving the structure is fundamental to learn how OPVs operate accurately then we will use computational methods per resolve the structure.

The system to be studied consists of molecules p-DTS (FBTTh₂)₂ and PC₇₁BM. Since the molecules are very large It's not possible simulate the system using a very precise quantum method because calculations would take too long, therefore we resort to force field methods that are faster but less accurate. In order for the results of the force field methods to be the closest to the results of the quantum methods, we will perform a parameterization. To do this parameterization we will divide the system into different parts: the molecule p-DTS(FBTTh₂)₂ will be divided into three fragments and the molecule PC₇₁BM will be simplified to C₇₀ fullerene.

The parameterization itself will be based on parameterizing the rotation of the dihedral angles between the aromatic rings of the three fragments of the molecule p-DTS (FBTTh₂)₂, since this is the most flexible part of the fragments. It will also parameterize the stacking in the three fragments.

Once the p-DTS(FBTTh₂)₂ molecule is parameterized, the C₇₀ molecule will be parameterized. Specifically, only the stacking between two molecules of C₇₀ fullerene will be parameterized.

Títol del treball: Modelització de materials per a cel·les fotovoltaïques

Estudiant: Lluç Esbert Pons
Correu electrònic: somdalo@hotmail.com

Grau en Química

Tutor acadèmic: Lluís Blancafort
Empresa / institució: Universitat de Girona

Vistiplau tutor:

Nom del tutor: Lluís Blancafort

Empresa / institució: Universitat de Girona

Correu electrònic: lluis.blancafort@udg.com

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació:

Índex

1. Introducció.....	2-6
2. objectius.....	6
3. Descripció de la metodologia.....	6-11
4. resultats i discussió.....	11-23
4.1 parametrització de l'enllaç díedre del fragment A de la molècula p-DTS(FBTTh ₂) ₂	12-14
4.2 parametrització de l'enllaç díedre del fragment B de la molècula p-DTS(FBTTh ₂) ₂	14-17
4.3 parametrització de l'enllaç díedre del fragment C de la molècula p-DTS(FBTTh ₂) ₂	17-19
4.4 parametrització de l'apilament dels fragments A,B i C de la molècula p-DTS(FBTTh ₂) ₂	20-22
4.5 parametrització de l'apilament del ful·lerè C ₇₀	22-23
5. conclusions.....	24
6. bibliografia.....	24

1. Introducció

Una de les fonts energètiques renovables més usades actualment és l'energia solar, la qual consisteix en captar la llum del sol i transformar-la en energia elèctrica per poder transportar-la i consumir-la. Les energies renovables són importants pel fet que no causen contaminació i la font d'aquestes no s'esgotarà fins d'aquí milers de milions d'anys, per això és important trobar formes més eficients i barates de explotar aquestes fonts d'energia, el que ens permetrà obtenir més energia utilitzant menys espai i recursos.

La forma més comú de captar l'energia solar és a través de plaques solars fotovoltaïques. Les plaques solars fotovoltaïques són dispositius que capten la llum del sol de les freqüències de la llum visible i ultraviolat i la converteixen en energia elèctrica. Per fer-ho es necessita que hi hagi una part dadora d'electrons que s'exciti amb la llum solar i una part acceptora d'electrons que rebí els electrons excitats de la part dadora. Hi ha dos tipus majoritaris de plaques solars, les plaques on el mateix compost realitza el treball de acceptor i donador i les que tenen una part de la cel·la rica en electrons que absorbeixi la llum solar i s'exciti (donador) i una altra part pobre en electrons que tingui la possibilitat de rebre l'electró provinent del donador (acceptor).

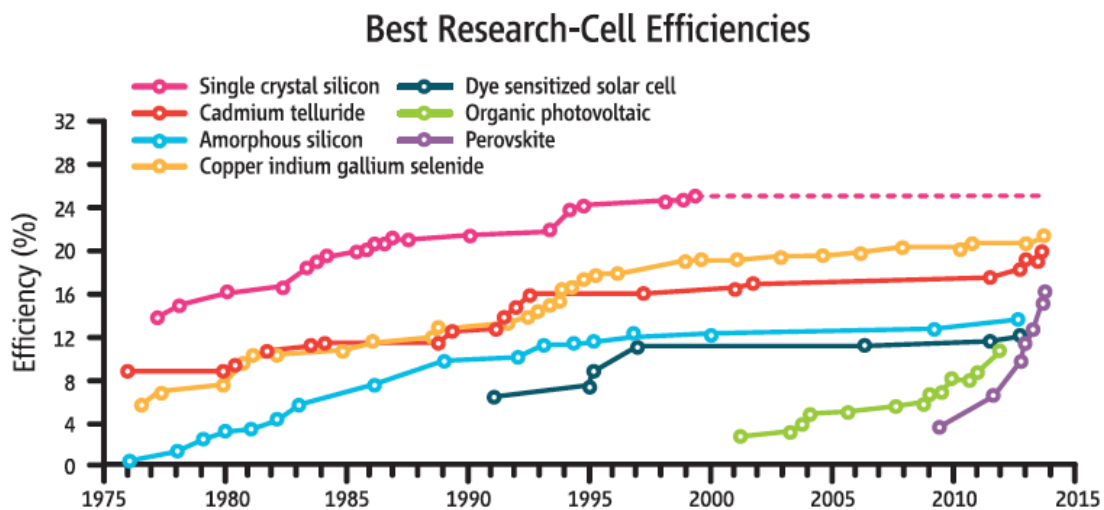


Figura 1: gràfic de les eficiències de les plaques solars basades en diferents compostos. Figura extreta de Fry, *Science* **2013**, 342, 793.

Existeixen diferents tipus de plaques solars amb una varietat de propietats i costos de producció diferents. Una de les propietats que s'ha anat millorant al llarg del temps és l'eficiència de les plaques solars, que va des de el 24% de les plaques de silici monocristalí fins al 8% d'eficiència de les plaques fotovoltaïques orgàniques, tot pesant per materials com la silicona amorfa que te actualment un màxim de al voltant del 10% o la perovskita que en els últims anys ha pujat bastant la seva eficiència fins al voltant del 12%. L'objectiu principal de la recerca en aquesta propietat es obtenir la màxima eficiència amb el menor cost i dificultat de producció, tot obtenint plaques amb característiques físiques que permetin el major nombre d'aplicacions possibles.

Les plaques solars tradicionals estan basades en compostos de silici d'alta puresa dopat i són rígides. Aquestes plaques tenen silici dopat, és a dir amb alguns àtoms intercanviats per altres amb més o menys electrons, com a base. El silici es dopat amb àtoms de un electró més (elements del grup V, com per exemple el fòsfor) per obtenir zones tipus n amb un excés d'electrons i amb àtoms que tenen un electró menys (elements del grup III, com per exemple el bor) que el silici per obtenir zones p amb una deficiència d'electrons. Quan tenim el silici dopat, els electrons del silici n tendiran a anar cap al silici p i per sobrepassar la barrera energètica absorbirà llum solar, tot i així la barrera de potencial interna del silici és massa alta així que els electrons es desplaçaran per l'exterior i al connectar un circuit podem recollir energia elèctrica.

Actualment s'està estudiant un nou tipus de placa solar més flexible anomenat 'orgànic photovoltaic cells' (OPVs) que consisteixen en una mescla de nanoestructures d'una molècula orgànica donadora i una acceptora. Una de les OPVs més eficients es la que presenten com a donador un polímer basat en unitats de tiofè i tiocarbazol, com per exemple la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ i com a acceptor una molècula basada en un ful·lerè, com per exemple la molècula PC₇₁BM

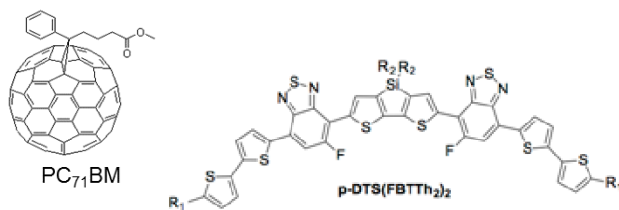


Figura 2: molècules orgàniques PC₇₁BM i p-DTS(FBTTh₂)₂

El funcionament de una placa OPVs es basa en la excitació de la molècula donadora, estimulada per la llum solar, per generar un transportador de càrrega lliure, aquest transportador de càrrega és el responsable de generar la corrent elèctrica quan la càrrega es transferida a l'acceptor i l'acceptor al seu temps transfereix la càrrega al càtode, el cicle es completa quan la càrrega retorna al donador a través de l'ànode.

En el cas de les plaques OPVs el transportador de càrrega es genera partint de una quasipartícula formada a partir de un electró i un forat enllaçats fortament. Aquesta quasipartícula és anomenada excitó. En el cas de les molècules orgàniques utilitzades en les plaques OPVs els electrons en el orbital ocupat de major energia (HOMO) estan aparellats amb spins contraris, resultant en un spin total de zero i un estat singlet, l'excitó es genera quan la llum solar és absorbida per la molècula orgànica i un electró situat al HOMO és excitat a l'orbital desocupat amb menor energia (LUMO) sense canvia de spin, conservant així l'estat singlet (veure figura 3). Aquest excitó és un excitó singlet.

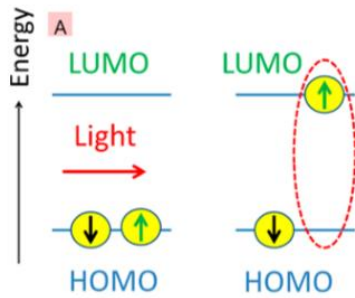


Figura.3 esquema de la excitació de un electró en una molècula donora orgànica en una placa solar OPVs. Figura adaptada de la referència 2

El transportador de càrrega es genera quan dividim l'excitò en l'heterojunció que existeix entre el donador i l'acceptor. En la majoria de casos de molècules orgàniques aquesta heterojunció serà anàloga a la de tipus II (staggered gap) dels semiconductors inorgànics, on tant el LUMO com el HOMO del donador són més alts en energia que el respectiu HOMO i LUMO de l'acceptor. A dintre del donador l'excitò es transporta fins a l'interfície per transferència d'energia ressonant de Förster (FRET), que és un tipus de transferència d'energia no radiativa que es dona a curtes distàncies entre molècules sensibles a la llum, fins a l'heterojunció on es produirà la transferència de càrrega entre el donador i l'acceptor (veure figura 4).

Una vegada la transferència de càrrega ha finalitzat la càrrega negativa va cap el càtode a través de l'acceptor i la molècula donadora carregada positivament rep electrons de les molècules del voltant fins que la càrrega positiva es troba localitzada al ànode, el qual cedeix un electró resultant en que el donador torna a ser neutre (fig.4).

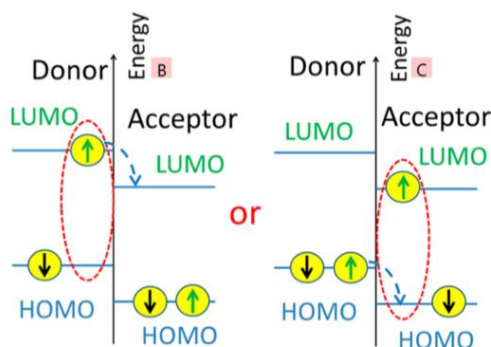


Figura 4 esquema de la transferència de càrrega en la heterojunció d'una placa solar OPVs. Figura adaptada de la referència 2

Un problema estructural de les OPVs és que si s'utilitza una estructura laminar els electrons excitats per la llum solar del donador tenen la possibilitat de no arribar a l'acceptor segons la ruta que aquest segueixi, ja que l'excitació es perd per un procés anomenat recombinació, sobretot si el donador original està allunyat de l'acceptor. Aquest fet provoca un desens de l'eficiència de les

plaques solars.

L'efecte anterior es pot disminuir considerablement fent un canvi en l'estructura en la qual estan disposats el donor i l'acceptor. Hi ha dos mètodes principals de canviar l'estructura, un mètode seria crear una estructura de varies capes fines alternant donor i acceptor i l'altre consisteix en abandonar l'estructura de capes per fer una estructura heterogènia tipus 'bulk' on es mesclen el donor i l'acceptor de manera que l'àrea de contacte entre donor i acceptor augmenta i l'acceptor es troba en la majoria de direccions al voltant del donor (veure figura 5), a fi de que la majoria de camins possibles per a un electró excitat acabi en l'acceptor.

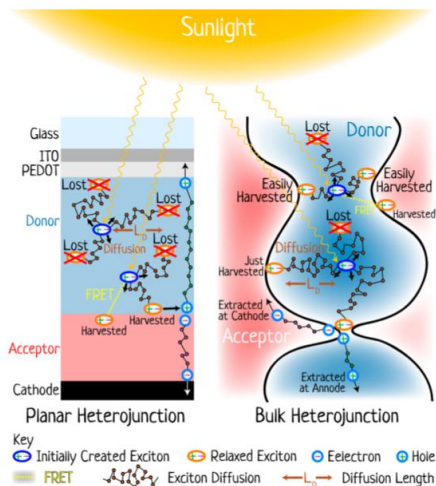


Figura.5 esquemes de l'excitació i transferència de càrrega de una heterojunció de lamines i una heterojunció tipus 'bulk'. Figura adaptada de la referència 2

Entre les OPVs hi ha mesclades d'acceptor i donador amb relativament alta eficiència, com la mescla posada com exemple anteriorment que té una eficiència del 8%. Tot i així aquesta eficiència, en general, és baixa i es necessita millorar. Per millorar l'eficiència necessitem conèixer els mecanismes exactes que afecten a aquesta eficiència i per conèixer els mecanismes necessitem l'estructura del sistema, però, ja que el material és amorf, es desconeix l'estructura exacte del sistema. Del fet anterior neix la necessitat de modelar i simular les interaccions entre el donador i l'acceptor durant l'absorció de llum i en la transferència de càrrega, ja que si coneixem bé el procés podem conèixer els requisits que necessiten les molècules utilitzades com a donador i acceptor i els factors que influeixen en l'eficiència de les plaques solars. Per fer dites simulacions es necessita resoldre l'estructura, però, com que en la heterojunció tipus 'bulk' el material és amorf, això dificulta l'obtenció de l'estructura per vies experimentals i per això és necessari l'estudi computacional de l'estructura dels components de la placa.

Des del punt de vista industrial l'avantatge principal de les plaques OPVs és que es pot fabricar-les en forma de rolo o bovina gràcies a la flexibilitat dels materials, cosa que facilita molt el transport i instal·lació de les plaques. Apart es pot utilitzar el 'ink-jet coating' on utilitzaríem com a 'tinta' les molècules orgàniques per fabricar les plaques amb una heterojunció de tipus 'bulk' de manera ràpida i senzilla.

Conèixer els requisits que necessita una molècula per fer d'acceptor o donador en una OPV i els factors que influeixen en la seva eficiència ens presenta la possibilitat de fer plaques solars amb

altres materials mes barats i eficients el que portaria a una facilitat més gran de producció d'aquestes plaques solars. En el cas de que fossin prou barates i eficients això portaria una major producció de plaques solars i a una major producció d'energia renovable. A més, com que aquest tipus de placa solar és flexible i relativament fàcil de produir, existeix un major nombre d'espais possibles on utilitzar les plaques solars OPVs, cosa que podria arribar a suposar un millor aprofitament de l'espai disponible i, amb l'augment del espai utilitzat, una major obtenció d'energia d'origen renovable.

2.objectius

The primary objective is the parameterization of the donor-acceptor system formed by the molecule $p\text{-(FBTTh}_2)_2$, that acts as the electron donor, and the fullerene derivate PC_{71}BM , that acts as the electron acceptor. To achieve this primary objective, the fulfilment of some secondary objectives is needed.

The first secondary objective is the determination of the optimal parameters of the torsion angles of the molecule $p\text{-(FBTTh}_2)_2$ to use in the calculations made with UFF and the optimization of the parameters for the intermolecular interactions between two molecules of $p\text{-(FBTTh}_2)_2$.

The other secondary objective is the optimization of the parameters for the intermolecular interactions between two molecules of fullerene C_{70} , which will substitute PC_{71}BM for ease of calculation.

3.Descripció de la metodologia

En aquest treball s'ha utilitzat el programa gaussian per fer els càlculs amb diferents nivells de teoria. Les aproximacions que utilitzarem es poden separar en dos tipus, les de camps de força en les quals utilitzarem per fer la parametrització i els mètodes abinitio, que són més precisos i més cars computacionalment, que utilitzarem com a referència.

Els mètodes que utilitzarem com a referència són mètodes abinitio, els quals segueixen càlculs quàntics que es basen en resoldre l'equació d' Schrödinger electrònica i calcular la funció d'ona. Aquests càlculs tenen una alta precisió però són llargs i per això no són aptes per a molècules de gran pes molecular. En el nostre cas utilitzarem sobretot el mètode de Hartree-Fock (HF) i MP2 per a comparar els resultats i ajustar els paràmetres dels mètodes de camps de força.

En el nostre cas, tenim un sistema molt gran i molècules de relativament alt pes molecular, en molècules tan grans és casi impossible utilitzar mètodes abinitio per fer els càlculs ja que els mètodes abinitio són cars i requeriria molt de temps. Pel fet anterior utilitzarem mètodes que siguin més ràpids encara que no siguin tant precisos, aquests mètodes són els mètodes de camps de força, els càlculs dels quals estan basats en operacions i formules més simples i utilitzen diferents paràmetres per resoldre-les. Com hem comentat abans, els mètodes de camps de forces són més ràpids però tenen menor precisió, per solucionar aquest problema es necessària la parametrització. La parametrització es centre en canviar els paràmetres per defecte dels mètodes de camps de forces perquè s'acosti el més possible a un mètode molt precís, però això suposa que la parametrització només es pot fer amb molècules petites lo que ens porta a trencar la molècula gran a estudiar i a la necessitat de fer diferents canvis en els paràmetres originals del programa per cada un d'aquests fragments abans de ajuntar els paràmetres en la molècula original.

Els mètodes de camps de força que utilitzarem són el universal force field (UFF). Aquest mètode en general és un mètode aproximat basat en paràmetres que consideren que l'energia total és la suma de diferents contribucions energètiques seguint la funció anomenada 'MM potentialfuncion'.

$$E^{total} = \sum_{bonds} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \frac{\sum_{dihedral} \frac{V_n}{2} [1 - \cos(periodicity * PO) * \cos(V * \phi)]}{N_{paths}} + \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \right] \quad (1)$$

La raó per la qual els mètodes de camps de forces són tant ràpids és que no tenen en compte els moviments dels electrons i basen l'energia en les coordenades nuclears dels àtoms. Per fer-ho es fan diverses suposicions. Primer s'utilitza l'aproximació Born-Oppenheimer, sense la qual no podríem calcular l'energia a partir de les coordenades nuclears. A més, les mecàniques moleculars estan basades en funcions simples de les interaccions de dins el sistema i es basen en diferents contribucions dels processos com els estiraments dels enllaços, els canvis d'angles i les rotacions d'enllaços simples. Les característiques descrites anteriorment són la causa de la necessitat de parametrització, ja que com que no es té en compte els moviments dels electrons no es poden calcular els seus efectes.

Fent els càlculs hem canviat una sèrie de paràmetres els quals explicarem a continuació.

Els primers paràmetres que poden ser canviats són els que afecten als estiraments dels enllaços, els doblament dels angles i les torsions.

Els estiraments dels enllaços normalment es basen normalment en expressions simplificades com per exemple la llei de Hooke:

$$v(l) = \frac{k(l-l_0)^2}{2} \quad (2)$$

on k és una constant de força, $v(l)$ és el potencial i la longitud de l'enllaç i l_0 és la longitud de referència de l'enllaç, que en el cas del càlcul dels camps de força és el valor de l'enllaç quan la resta de paràmetres del camp de força són zero.

El motiu per el qual s'utilitzen expressions simples com la llei de Hooke és que expressions més precises, com la corba proposada per Morse, és que les expressions senzilles depenen de menys paràmetres (un en el cas de la llei de Hooke enfront de tres de l'expressió proposada per Morse), cosa que les fa més fàcils de parametritzar, i el fet de que, en les mecàniques moleculars, els àtoms no solen desplaçar-se massa lluny de la posició d'equilibri i per tant les expressions senzilles que només comencen a fallar quan ens allunyem del punt d'equilibri són suficients.

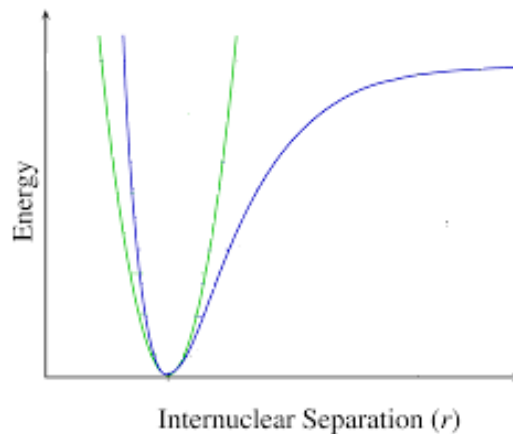


Figura.6 corbes dels potencials de Morse(blau) i de Hooke (verd).
Figura adaptada de referència 8

Els doblegaments dels angles també es basen normalment en la llei de Hooke en els camps de força simplement canviant la longitud de l'enllaç per els angles. En el cas dels angles es necessita una quantitat més petita d'energia per deformar-los que no pas la que es necessita per comprimir o estirar un enllaç, lo que significa constants de força visiblement més baixes.

Els canvis en els angles i longituds dels enllaços normalment no són grans respecte els valors de referència per lo que la majoria de canvis en les estructures i els paràmetres que més es canvien durant una parametrització en molts casos provenen de les torsions i les interaccions no enllaçades.

En la majoria dels camps de força les torsions es calculen a partir de la suma de contribucions de grups de quatre àtoms i la formula es basa, en la majoria de casos, en la sèrie d'expansions cosine. Hi ha diferents equacions en UFF per calcular-les però la següent equació ens permet influència l'alçada de la barrera energètica directament.

$$v(\phi) = \frac{\sum_{\text{dihedral}} \frac{V_n}{2} [1 - \cos(\text{periodicity} * PO) * \cos(V * \phi)]}{N_{\text{paths}}} \quad (3)$$

En aquesta expressió ϕ és la l'angle de torsió, N_{paths} és el nombre de grups de 4 àtoms que podem fer amb l'enllaç on es produeix la torsió com a centre, periodicity és la periodicitat PO determina en quin angle comença la torsió. V_n es important pel fet de que dona una indicació qualitativa de les energies relatives de les barreres energètiques de les rotacions dels enllaços. Tot i que dir que aquest paràmetre dona la alçada de la barrera energètica es un error, es pot considerar un dels principals paràmetres que determinen aquesta alçada.

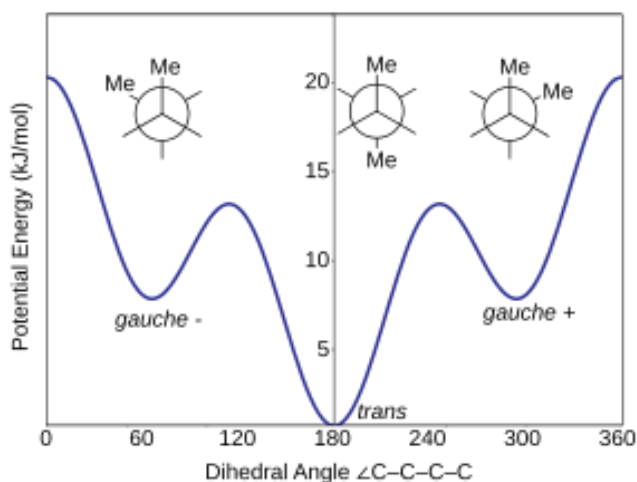


Figura.7 exemple de potencial de torsió Figura extreta de la referència 9

Un altre tipus de paràmetres que es poden modificar són els paràmetres que afecten a les interaccions no enllaçants de la molècula, com les interaccions electrostàtiques i les forces de van der Waals. Aquestes interaccions no enllaçants no depenen dels enllaços i són a través de l'espai però afecten a l'estructura de molècules i a la disposició de àtoms independents. Matemàticament les funcions utilitzades per aquest tipus de forces tenen en comú que solen dependre de l'inversa d'una potència de la distància.

Les interaccions electrostàtiques es basen en el fet de que elements més electronegatius atrauen més els electrons que no pas els elements menys electronegatius lo que provoca que hi hagi una distribució desigual de densitat electrònica i, per tant, una distribució desigual de càrrega.

Un model comú per els càlculs de les interaccions electrostàtiques es la utilització de càrregues parcials al llarg de la molècula. En el cas de que aquestes càrregues parcials estiguin localitzades en els nuclis atòmics es poden anomenar càrregues parcials atòmiques o càrregues atòmiques de xarxa. Tot i així ocasionalment serà necessari la utilització de càrregues parcials fora dels nuclis atòmics. Un cop obtingudes les càrregues parcials és possible calcular les interaccions a partir dels sumatoris de les contribucions de cada càrrega parcial quan interactua amb un altre, és a dir, calculem totes les contribucions de les interaccions de totes les parelles de càrregues possibles i després les sumem. Per fer lo anterior s'utilitza la següent formula basada en la llei de Coulomb:

$$v = \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (4)$$

En la formula anterior N_a i N_b són el nombre de càrregues puntuals de cada molècula, q_i i q_j són la parella de càrregues puntuals, r_{ij} és la distància entre les càrregues i ϵ_0 és la permeabilitat de la llum en el buit. Tot i això, en el cas de el camp d força UFF en concret que nosaltres utilitzem, no hi ha càrregues, ja que aquestes estan incloses dins altres paràmetres.

Un altre tipus d'interacció no enllaçant són les forces de van der waals, les quals expliquen les interaccions on no hi ha interaccions dipol-dipol o dipol-dipol induït que són explicades mitjançant les interaccions electrostàtiques. En altres paraules, les interaccions electrostàtiques només poden explicar les interaccions en les quals esta present un dipol però no explica totes les interaccions no enllaçants. Les interaccions que no es poden explicar mitjançant les interaccions electrostàtiques són explicades per les forces de van der Waals.

En les forces de van der Waals existeixen dos tipus d'interacció, les repulsives i les atractives.

Les forces atractives s'anomenen forces de London i es basen en el fenomen en el qual el moviment del núvol d'electrons forma temporalment un dipol en el moment on els electrons s'han desplaçat majoritàriament cap un costat de la molècula o àtom. Aquest dipol temporal es capaç de induir un dipol en una molècula o àtom proper, ja que la part on la densitat de càrrega es positiva aquesta atraurà els electrons de les molècules properes i la zona amb densitat electrònica més alta crearà repulsió en els electrons de les altres molècules. Els dipols que han sigut induïts i el generat espontàniament per el moviment erràtic del núvol d'electrons interactuen atractivament.

Les forces repulsives es basen en el principi d'exclusió de Pauli que prohibeix que dos electrons tinguin exactament els mateixos nombres quàntics. A molt curta distancia (de uns pocs angstroms) la força de repulsió augmenta exponencialment donat que dos electrons no poden ocupar el mateix espai per el principi d'exclusió de Pauli. Per les repulsions entre electrons aquestes forces de repulsió són referides com forces d'intercanvi o forces de superposició.

Les equacions per al càlcul de les forces de van der Waals es poden en el potencial de Lennard-Jones entre dos àtoms, l'equació es la següent:

$$v(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] \quad (5)$$

On ε és la profunditat de pou, que es refereix a la diferència d'energia entre el zero d'energia i el mínim energètic en la distancia d'equilibri i σ és el radi de col·lisió o radi de van der waals, que és la distancia on l'energia torna a ser zero quan la distancia és menor a la distancia d'equilibri. El potencial de Lennard-Jones es relativament simple i existeixen potencials més propers a la realitat.

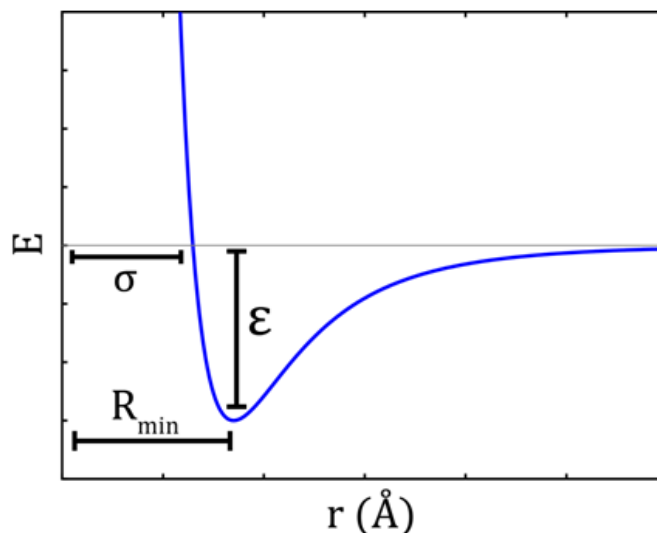


Figura.8 corba del potencial de Lennard-Jones amb els paràmetres profunditat de pou(ε), distancia d'equilibri(R_{\min}) i radi de col·lisió (σ) Figura extreta de la referència 10

La formula anterior suposa que només hi ha un tipus d'àtom però a l'hora de fer càlculs hi haurà diferents tipus d'àtoms que interaccionaran, per aquest motiu, necessitem adaptar la formula i

una de les transformacions que es fan es basa en calcular els paràmetres mixtes de l'equació anterior:

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_{AA} + \sigma_{BB}) \quad (7)$$

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_{AA}\varepsilon_{BB}} \quad (8)$$

Amb els paràmetres anteriors és possible el càlcul amb diferents elements de la taula periòdica.

Anteriorment hem descrit alguns dels paràmetres que es poden optimitzar perquè els càlculs dels camps de força donin resultats més propers possibles als càlculs realitzats per càlculs quàntics, però aquests canvis afecten a tota la molècula o molècules i és possible que ens interressi que els canvis afectin només a un àtom o un grup d'àtoms concret sense afectar a la resta d'àtoms del mateix tipus, per fer això existeix la possibilitat de definir un nou tipus d'àtom.

Per definir un nou tipus d'àtom tenim que assignar-li a l'input un nom que no estigui en les dades per defecte, per exemple al carboni l'anomenem C a l'hora de definir les coordenades i tindriem que canviar C per un altre nom com per exemple C_X. D'aquesta manera ja hem indicat que en certes coordenades hi ha un àtom tipus C_X però en les dades per defecte aquest àtom no existeix així que no seria possible fer cap càlcul, per solucionar això cal aconseguir els paràmetres per defecte de l'àtom original i escriure-les en l'input, un cop fet aquest pas tenim el nou tipus d'àtom definit i preparat per fer càlculs, l'únic que falta és alterar els paràmetres necessaris.

4.-Resultats i discussió:

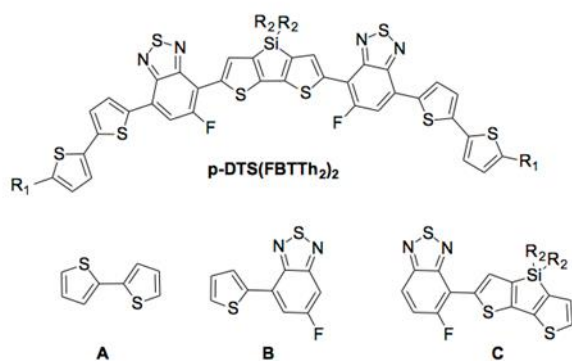


Figura 9: molècula de treball p-DTS(FBTTh₂)₂ i les particions fetes per l'estudi

Per fer la parametrització amb l'UFF primer ens hem fixat sobretot en l'angle díedre entre els anells aromàtics pel fet que els càlculs realitzats amb UFF normalment presenten bons resultats a l'hora de representar les distàncies d'enllaç però es més difícil reproduir els angles díedres . Per investigar la parametrització dels enllaços entre els anells hem separat la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ en tres fragments(fig.9). Això ens permetrà la parametrització de l'energia de torsió per separat.

Com a criteri de parametrització de la torsió s'ha calculat el perfil d'energia al llarg de la coordenada de torsió, utilitzant la tècnica de relaxedscan en la que es congela una coordenada a diferents valors i s'optimitzen les coordenades restants. La coordenada congelada és la torsió, i s'ha calculat una rotació de 180° en passos de 10°. Com perfil de referència s'utilitza la coordenada calculada a nivell HF/6-31g*, ja que aquest és el nivell teòric utilitzat per a la

parametrització original de l'UFF.

4.1-Parametrització de l'enllaç díedre del fragment A de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂

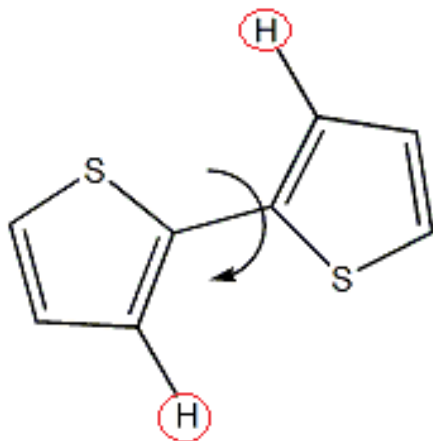
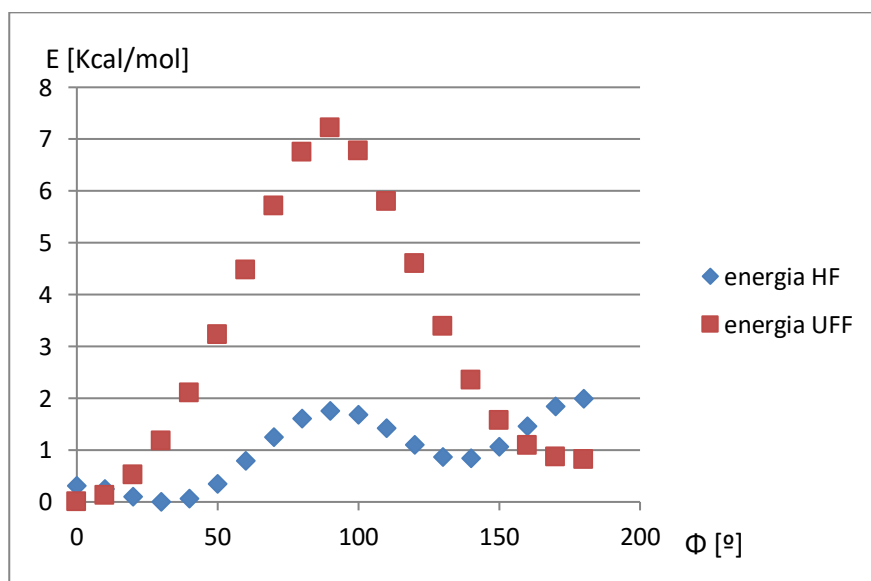


Figura10: fragment A de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ amb la torsió i àtoms d'interès marcats

determinar la qualitat de la parametrització original s'ha comparat la coordenada de reacció obtinguda a nivell HF amb la parametrització UFF estàndard.



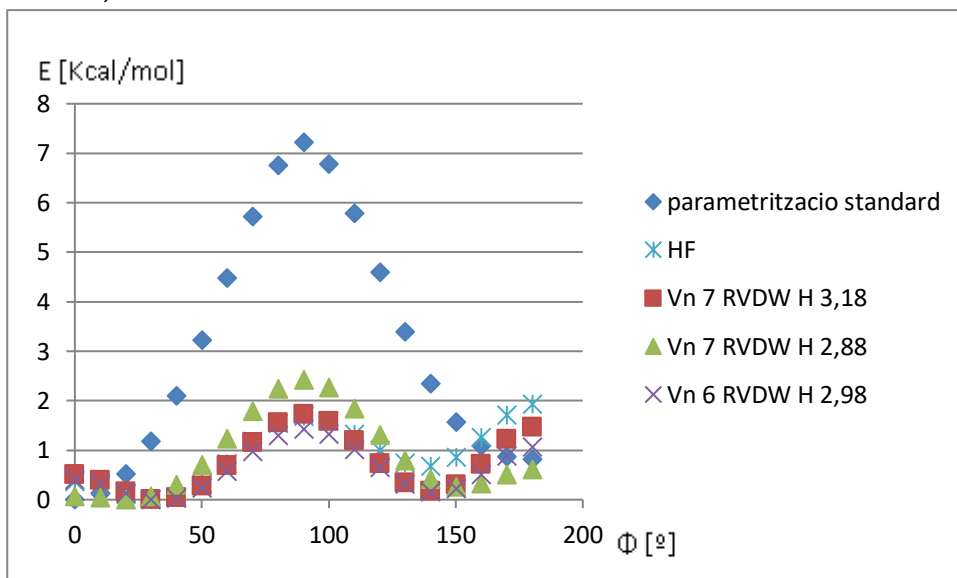
Gràfic 1: comparació dels perfils d'energia relativa al mínim de cada mètode de la rotació de l'enllaç simple entre els anells aromàtics del fragment A calculats amb HF i la parametrització estàndard del UFF

Mirant el gràfic 1 podem veure que hi ha una gran diferència entre els perfils d'energia calculats

amb el mètode HF i els resultats de la parametrització standard del UFF. Concretament hi ha dos diferències principals, la barrera energètica del UFF es molt més gran (8Kcal/mol del UFF enfront de 2Kcal/mol del HF) i els mínims no coincideixen. Els mínims energètics del UFF son propers a les configuracions planes de 0° i 180° i els mínims calculats per HF estan situats a una rotació de 30° i 140° . Després d'haver comprovat la diferència entre el càlcul HF i l'UFF optimitzarem els paràmetres de l'UFF per intentar acostar-nos el més possible als càlculs de HF de referència. S'han canviat dos paràmetres, el paràmetre Vn i el radi de van der waals de l'hidrogen.

El primer paràmetre canviat és el paràmetre Vn de la torsió en l'angle díedre de l'enllaç entre els dos anells aromàtics. Com ja hem comentat en la metodologia (veure equació 3), aquest paràmetre afecta la barrera energètica que es necessita superar al canviar l'angle díedre, per tant quan més alt sigui aquest valor més energia es necessitarà per fer girar l'enllaç estudiat. La raó per la qual canviem aquest paràmetre es perquè es veu clar que la barrera energètica a 90° es massa gran al UFF, per tant, s'hauria de disminuir el valor de Vn respecte el seu valor per defecte de 10.

L'altre paràmetre modificat es el radi de van der waals de l'hidrogen, l'importància del qual sorgeix de les interaccions dels àtoms d'hidrogen marcats amb cercles vermells en la figura 10 durant la torsió. Aquestes interaccions son importants sobretot en la configuració cis i l'efecte esperat del canvi és el desplaçament dels mínims del perfil d'energia UFF. El valor per defecte del radi és 2,88.



Gràfic 2: comparació dels perfils d'energia relativa de la rotació de l'enllaç simple entre els anells aromàtics del fragment A calculats amb HF i diverses parametritzacions diferents del UFF canviant Vn i el radi de van der waals del hidrogen (RVDW H).

Per poder donar una dada numèrica de l'estudi i que l'únic criteri no sigui la comparació gràfica s'han agafat les dades d'alguns del resultats i s'ha calculat el RMSD de les diferències entre els càlculs UFF i HF.

Taula 1: RMSD de les energies dels càlculs UFF parametritzats (parametres modificats: Vn i radi de van der waals del hidrogen (RVDW H)) en comparació a les energies dels càlculs HF de la part A de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂

Vn	RVDW H	RMSD
10	2,88	2,2087659
7	3,18	0,29099695
7	3,08	0,3800164
6	3,08	0,40109229
6	2,98	0,41790439
6	2,88	0,45991442
7	2,98	0,50322117
7	2,88	0,62140191

Nota: la primera línia son els valors de la parametrització estàndard.

Després de provar algunes combinacions i reunir les dades amb, el resultat que s'ha elegit ha estat el de la combinació dels paràmetres Vn 6 i radi de van der waals de 2.98. El criteri d'aquesta elecció es intentar tenir un RMSD baix però canviant el menys possible els paràmetres per defecte.

4.2 Parametrització de l'enllaç díedre del fragment B de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂

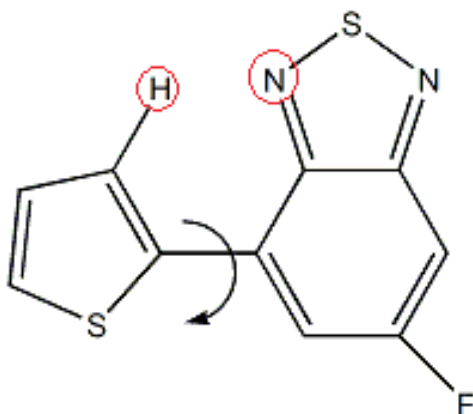
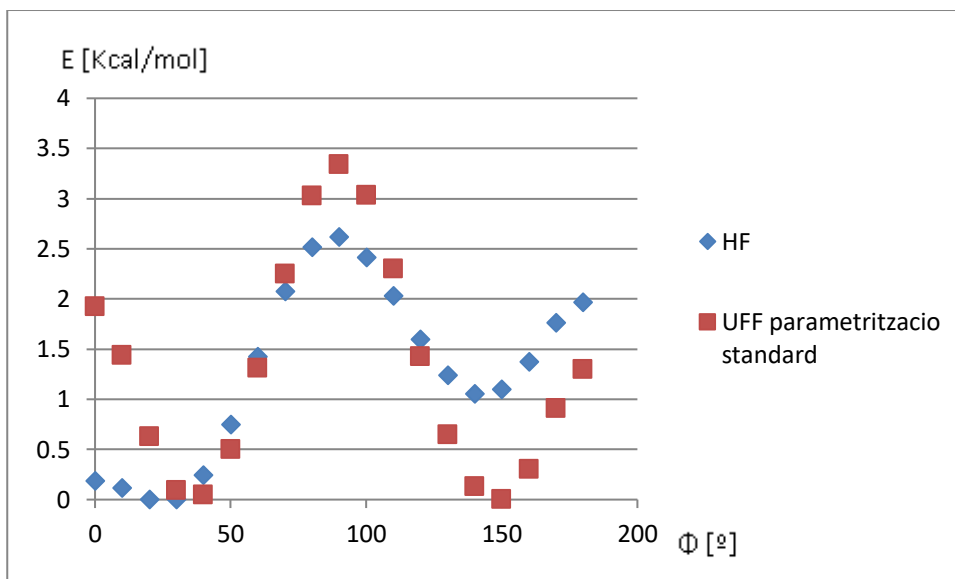


Figura 11: fragment B de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ amb la torsió i àtoms d'interès marcats

Un cop feta la parametrització del fragment A de la molècula passem a la parametrització del fragment B.

Seguint un esquema semblant a l'utilitzat per l'estudi del fragment A de la molècula primer de tot fem i comparem els càlculs per defecte.

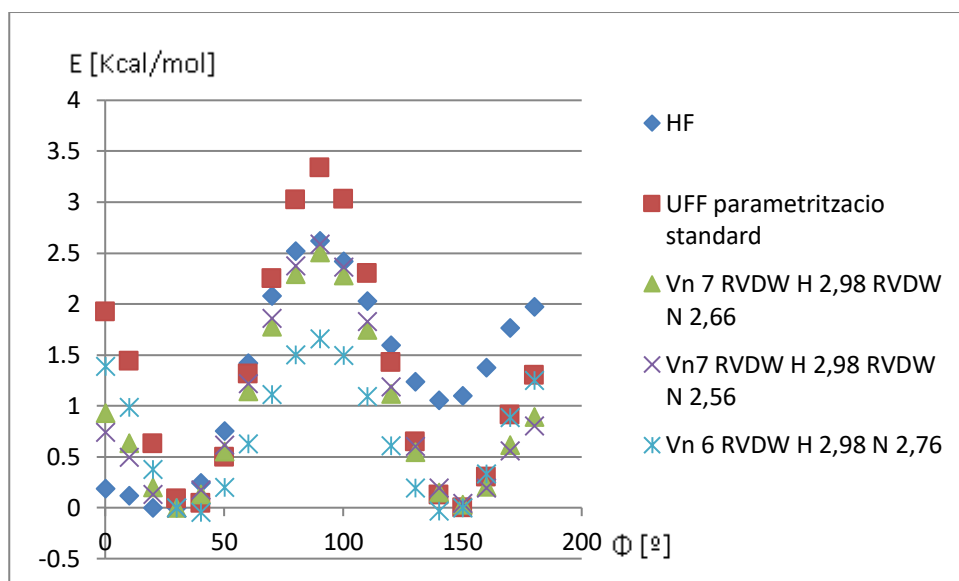


Gràfic 3: comparació dels perfils d'energia relativa de la rotació de l'enllaç simple entre els anells aromàtics de la part B calculats amb HF i la parametrització standard del UFF

Al observar el gràfic es poden notar certes diferències. Primer, la barrera calculada per la parametrització standard del UFF és més alta que la calculada per HF (casi 3,5 Kcal/mol del UFF enfront de un poc més de 2,5 Kcal/mol del HF), després el perfil energètic calculat per UFF és més simètric que el perfil calculat per HF, concretament el segon mínim a 140° a nivell HF presenta una diferència de 1 Kcal/mol respecte al mínim que hi ha als 30°, per el contrari els mínims del perfil energètic calculat per UFF no presenten gran diferència entre ells. A part de tot lo anterior també cal comentar que en les posicions de 0° i 180° hi ha diferències. Als 0° l'energia relativa calculada per UFF es de 2 Kcal/mol i per HF poc més de 0 Kcal/mol, mentre que en el punt de 180° l'energia calculada per HF es mes gran acostant-se a les 2 Kcal/mol mentre que l'energia calculada per UFF no arriba a les 1,5 Kcal/mol. Per adreçar les diferències comentades es modificaran tres paràmetres: el paràmetre V_n , el radi de van der Waals del hidrogen i el radi de van der waals del nitrogen.

El primer que es fa es canviar el paràmetre del radi de van der Waals del hidrogen perquè sigui consistent amb el que hem fet a la part A. No hi ha que oblidar que aquests paràmetres s'utilitzen per a poder lligar les parts de la molècula i simular la molècula gran. Després s'han provocat canvis a la barrera energètica de la torsió amb el paràmetre V_n a fi de disminuir la barrera energètica dels càlculs realitzats per UFF.

Per adreçar les diferències en les posicions de 0° i 180° s'ha modificat el radi de van der waals del nitrogen. La justificació d'aquesta modificació recau en la interacció del nitrogen i el hidrogen marcats en vermell en la figura 11. La desestabilització de d'aquestes posicions és deguda en part a aquesta interacció i a fi de disminuir la repulsió entre el hidrogen i el nitrogen s'ha reduït el radi de van der Waals del nitrogen. El valor per defecte del radi del Nitrogen és 3,66.



Gràfic 4: comparació dels perfils d'energia relativa de la rotació de l'enllaç simple entre els anells aromàtics de la part B calculats amb HF i diverses parametritzacions diferents d'UFF canviant Vn, el radi de van deer Waals del hidrogen (RVDW H) i el radi de van deer waals del nitrogen (RVDW N).

Amb tota la informació anterior s'ha realitzat una sèrie de càlculs buscant la combinació dels paràmetres Vn, radi de van der Waals del nitrogen i ordre d'enllaç que s'adeqüés millor al càlcul de referència. El radi de van der Waals de l'hidrogen també s'ha modificat per obtenir més dades i assegurar-nos que en conjunt els paràmetres són els més adequats. Els RMSD de diferència entre els càlculs UFF parametritzats i el de referència es presenten a la taula 2.

Taula 2: RMSD de les energies dels càlculs UFF parametritzats (paràmetres modificats: Vn, radi de van der Waals del hidrogen (RVDW H) i radi de van der Waals del nitrogen (RVDW N)) respecte a a les energies dels càlculs HF de la part B de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂

Vn	rvdw H	rvdw N	RMSD
10	2,88	3,66	0,979642185
9	3,18	1,66	0,397341502
9	3,18	1	0,400147105
10	3,18	1,66	0,50704557
7	3,08	1,96	0,52331045
7	3,08	2,06	0,524949034
7	3,08	2,16	0,527952209
7	3,08	2,26	0,540779522
7	3,08	2,36	0,558446845
7	3,08	2,46	0,585525518
7	2,98	2,66	0,588390113
8	3,08	2,56	0,58901554
8	3,08	2,46	0,590489998
8	3,08	2,66	0,596999644
8	3,18	1,66	0,606348655

7	2,98	2,56	0,618273255
7	3,08	2,56	0,623406722
7	2,98	2,76	0,673475312
7	3,08	2,66	0,675142669
8	2,98	2,56	0,688323854
8	2,98	2,46	0,710273994
6	2,98	2,46	0,731201001
8	2,98	2,66	0,746169719
6	2,98	2,56	0,772394916
6	2,98	2,66	0,821953146
6	2,98	2,76	0,882266998

Nota: la primera línia son els valors de la parametrització estàndard.

Amb aquests RMSD sota un criteri semblant al utilitzat per la part A s'ha proposat que la millor combinació de paràmetres es Vn 7, radi de van der Walls del nitrogen 2.66 i radi de van der waals del hidrogen de 2.98.

4.3 Parametrització de l'enllaç díedre del fragment C de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂

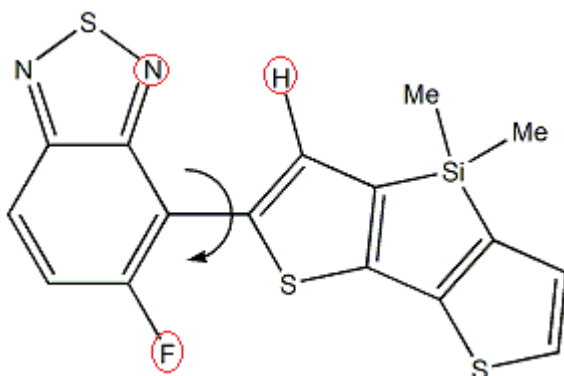
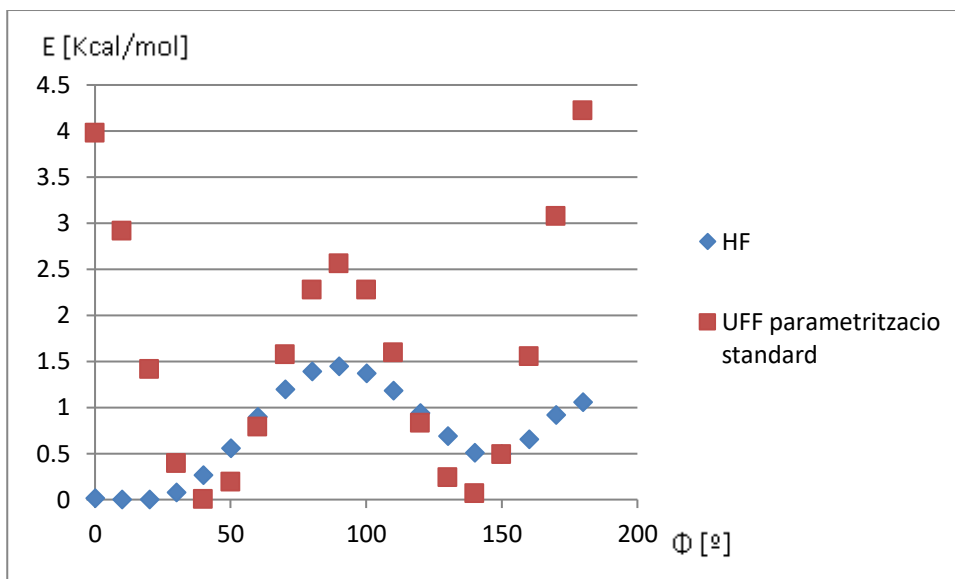


Figura 12: fragment C de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂ amb la torsió i àtoms d'interès marcats

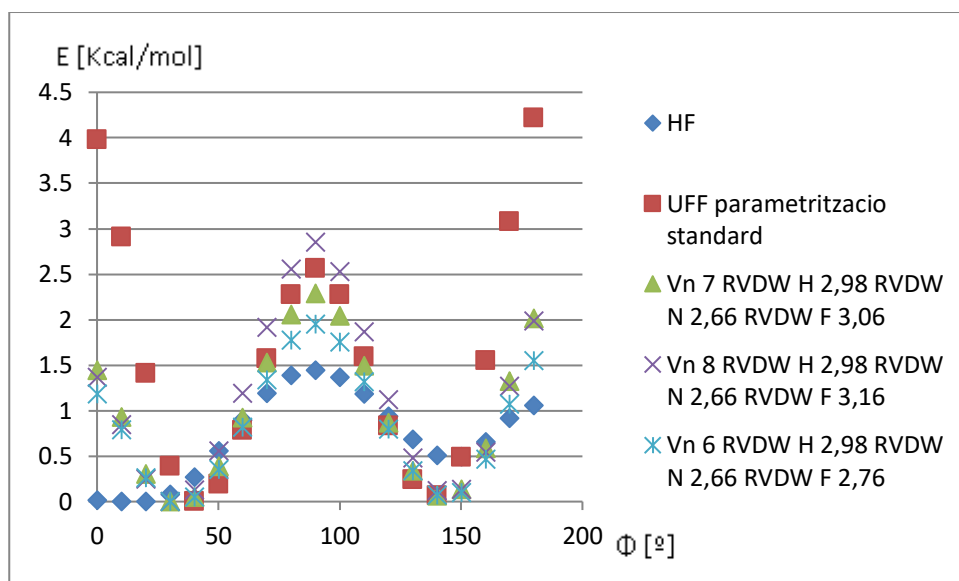
De la parametrització dels enllaços nomes queda la part C de la molècula en la qual tornarem a començar analitzant les diferències entre el UFF amb paràmetres per defecte i els càlculs amb HF de referència



Gràfic 5: comparació dels perfils d'energia relativa de la rotació de l'enllaç simple entre els anells aromàtics de la part C calculats amb HF i la parametrització standard del UFF

Com en els altres casos podem veure una clara diferència, un cop més la barrera energètica calculada per UFF és més gran (2,5 Kcal/mol enfront de 1,5 Kcal/mol) i, en aquest cas, les posicions de 0° i 180° estan massa desestabilitzades en el perfil d'energia calculat per UFF. En la posició de 0° l'UFF presenta una energia de 4 Kcal/mol mentre que l'energia calculada per HF es casi de 0 Kcal/mol i en la posició de 180° l'UFF presenta una energia de més de 4 Kcal/mol mentre que l'energia calculada per HF es un poc més de 1 Kcal/mol. Per adequar el màxim possible el perfil energètic calculat per UFF modificarem el paràmetre V_n i els radis de van der Waals del hidrogen, del nitrogen i del fluor.

En aquest cas modificarem el paràmetre V_n pel fet que la barrera energètica calculada per la parametrització standard del UFF es massa alta, també modificarem els radis de van der Waals com hem fet per les altres molècules. Per aquesta molècula el radi de van der Waals que afecta més a les configuracions de 0° i 180° que estan desestabilitzades és el del fluor, pel fet que està relativament propè a l'altre anell i crea repulsions en les configuracions planes (figura 12). Per el motiu anterior a part de modificar els radis que ja s'havien modificat, també s'optimitzarà el radi de van der waals del fluor. El valor per defecte del radi de van der Waals del fluor és 3,36.



Gràfic 6: comparació dels perfils d'energia relativa de la rotació de l'enllaç simple entre els anells aromàtics de la part C calculats amb HF i diverses parametritzacions diferents d'UFF canviant Vn, el radi de van deer Waals del hidrogen (RVDW H), el radi de van deer Waals del nitrogen (RVDW N) i el radi de van deer Waals del fluor (RVDW F).

Els càlculs es presenten de nou en una taula amb els RMSD corresponents.

Taula 3: RMSD de les energies dels càlculs UFF parametrizats (paràmetres modificats: Vn, radi de van der Waals del hidrogen (RVDW H), radi de van der Waals del nitrogen (RVDW N) i radi de van der Waals del fluor (RVDW F)) en comparació a les energies dels càlculs HF de la part B de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂

Vn	RVDW H	RVDW N	RVDW F	RMSD
10	2,88	3,66	3,36	1,63088782
5	2,98	2,66	2,36	0,35997252
5	2,98	2,66	2,46	0,38610366
6	2,98	2,66	2,56	0,40380133
6	2,98	2,66	2,66	0,40559224
5	2,98	2,66	2,56	0,43084638
6	2,98	2,66	2,76	0,43202197
6	2,98	2,66	2,86	0,48152327
7	2,98	2,66	2,96	0,55950455
7	2,98	2,66	2,86	0,56297649
7	2,98	2,66	3,06	0,58141519
7	2,98	2,66	3,16	0,62824402
8	2,98	2,66	3,26	0,71521081
8	2,98	2,66	3,16	0,71611999
8	2,98	2,66	3,36	0,72062599

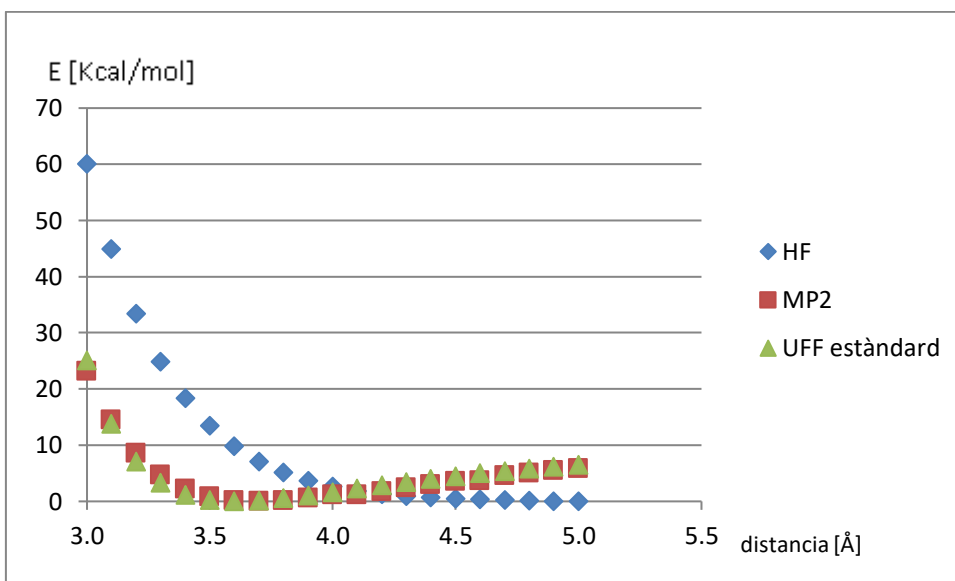
Nota: la primera línia son els valors de la parametrizació estàndard.

Els paràmetres elegits per a la part C de la molècula son Vn 7, radi de van der waals de l'hidrogen, nitrogen i fluor de 2.98,2.66 i 3.06 respectivament.

4.4 Parametrització de l'apilament dels fragments A, B i C de la molècula de p-DTS(FBTTh₂)₂

Un cop realitzada la parametrització dels enllaços que hi ha entre els anells passem a parametritzar l'energia d'apilament o stacking. Per apilament ens referim al perfil d'energia de quan dos molècules del mateix tipus s'acosten verticalment. En el cas de molècules aromàtiques com les que ens ocupen, aquest perfil hauria de tenir un mínim al voltant de entre 3 i 4 Å, així que mesurarem de 3 Å fins a 5 Å.

S'ha començat per el fragment A de la molècula. En el cas de l'energia d'apilament s'ha utilitzat com a mètode de referència el mètode MP2, ja que amb HF no s'obtenia cap mínim (veure gràfic 7)



Gràfic 7: comparació dels perfils d'energia d'apilament calculats amb HF, MP2 i UFF estàndard del fragment A de la molècula.

En les parametritzacions dels apilaments es busca reproduir les interaccions entre dues molècules del mateix tipus que depenen fonamentalment del radi de van der Waals.

A l'hora de parametritzar hem de tenir en compte que qualsevol modificació de paràmetres afectarà tant als paràmetres optimitzats anteriorment com a tota la molècula en conjunt. Per intentar tenir el màxim efecte modificant els paràmetres el mínim possible, es modificarà els radis de van der Waals de tots els elements de la molècula un cert percentatge i a partir dels RMSD respecte al perfil de referència es determinarà la nova parametrització.

Per els casos dels fragments A i B de la molècula s'ha parametritzat l'energia la configuració d'apilament perfecte (molècules paral·leles alineades en la mateixa direcció). Per contra, en el cas del fragment C s'ha estudiat una configuració antiparal·lela amb les molècules desplaçades horitzontalment per evitar interaccions repulsives entre els substituents metil (veure Figura 13).

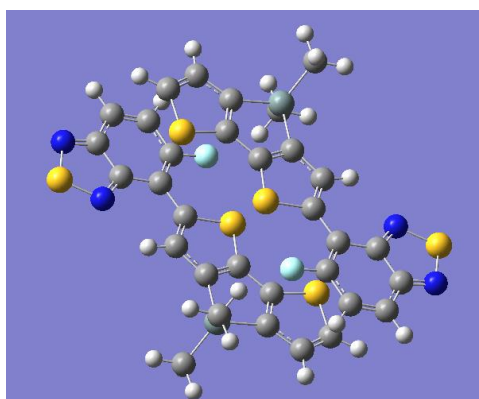


Figura 13: orientació del parell de molècules C per al càlcul d'energia d'apilament.

Les dades obtingudes s'han es comparen a la Taula 4 per elegir el percentatge òptim de canvi

Taula 4: càlculs dels RMSD comparant els càlculs UFF i els MP2 de les parts A, B i C de la molècula modificant tots els radis de van der waals (RVDW) de la molècula un cert percentatge.

RMSD	Part A	Part B	Part C	suma	mitjana
RVDW -5%	4,56981691	3,98382549	4,04412122	12,5977636	4,19925454
RVDW -4%	3,91434807	3,26488317	4,08555656	11,2647878	3,75492927
RVDW -3%	3,15885596	2,39754564	4,37070623	9,92710784	3,30903595
RVDW -2%	2,30085648	1,38362084	4,95576741	8,64024474	2,88008158
RVDW -1%	1,37412067	0,47947398	5,86159806	7,7151927	2,5717309
RVDW original	0,78105495	1,39300673	7,08647235	9,26053403	3,08684468
RVDW +1%	1,61329513	3,00501879	8,6250797	13,2433936	4,41446454
RVDW +2%	3,06341420	4,88444907	10,4790511	18,4269143	6,14230478
RVDW +3%	4,79040277	7,08799893	12,659245	24,5376467	8,17921557
RVDW +4%	6,77370361	9,6102915	15,1849144	31,5689095	10,5229698
RVDW +5%	9,02930375	12,4719402	18,0823416	39,5835855	13,1945285

Observant les dades reunides podem veure que en general la disminució de un 1% del radi de van der Waals global és la que presenta un RMSD més baix. Tot i així, tenint en compte només els fragments A i B de la molècula la diferencia no es tant gran. La part C de la molècula es la part amb un major RMSD a causa de la repulsió entre els grups metil. Per això s'ha optat per modificar específicament els paràmetres d'aquests àtoms d'hidrogen assignant-los un nou tipus d'àtom i reduint el seu radi de van der Waals.

Taula 5: càlculs del RMSD dels càlculs UFF comparats amb els càlculs MP2 de l'apilament de la part C de la molècula reduint el radi de van der waals dels hidrògens dels metils del silici (RVDW MH). Hi ha dos series, una amb els radis de van der Waals extrets de la parametrizacio dels angles diedres i l'altre reduint aquests radis de van der Waals un 1%. Els RMSD d'aquesta taula s'han calculat en el rang entre 3.1 Å i .4.1 Å.

RMSD		Rang (3,1Å-4,1Å)
	RVDW original	RVDW Disminuit 1%
RVDW MH original	5,29487674	4,46041217
RVDW MH -1%	5,19773371	4,36723051
RVDW MH -2%	5,10620517	4,27923604
RVDW MH -3%	5,02005101	4,19619100
RVDW MH -4%	4,93902350	4,11789124
RVDW MH -5%	4,86134713	4,04415092
RVDW MH -6%	4,78562029	3,97472734
RVDW MH -7%	4,71430200	3,90945400
RVDW MH -8%	4,64719647	3,84811737
RVDW MH -9%	4,58413835	3,79057122
RVDW MH -10%	4,52494160	3,73657201
RVDW MH -15%	4,28050856	3,51477018
RVDW MH -20%	4,10788654	3,35945007
RVDW MH -25%	3,99031267	3,25475272
RVDW MH -30%	3,91405480	3,18779880

Les dades anteriors demostren l'influència dels hidrògens dels metils en el RMSD. En reduir els radis de van der Waals podem veure com els càlculs UFF s'apropen cada cop més als de referència

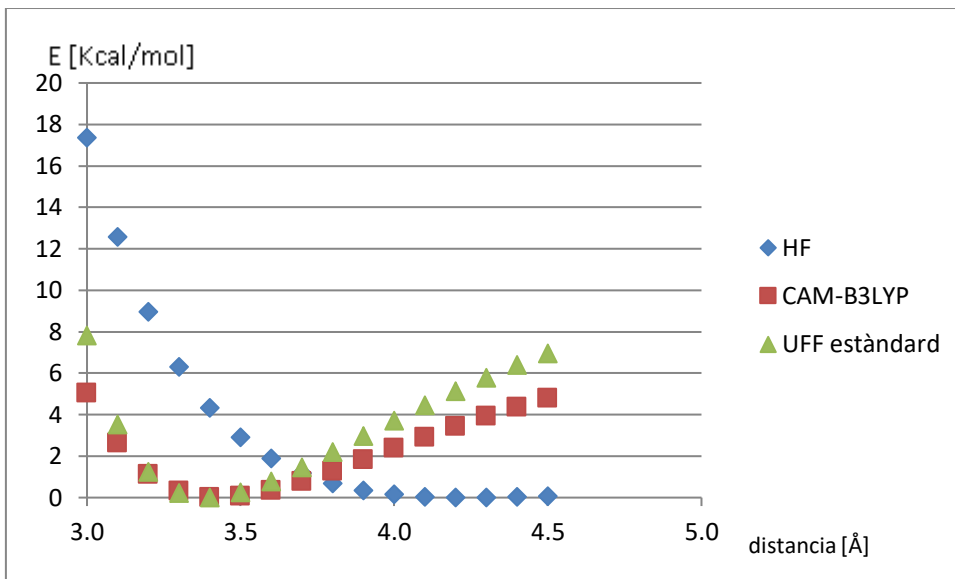
El sistema no només està compost per la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂, sinó que està compost per aquesta molècula i la molècula PC₇₁BM que es basa en un full·lerè. Per aquest motiu també parametrizarem l'apilament entre dos molècules de full·lerè C₇₀.

4.5 Parametrizació de l'apilament del full·lerè C₇₀

Per al C₇₀ només parametrizarem l'apilament perquè es considera que les distàncies d'enllaç ja són correctes.

Per fer la parametrizació s'han seguit els mateixos passos que s'han seguit per als fragments de la molècula p-DTS(FBTTh₂)₂, però ha sorgit el problema que el nivell de teoria MP2 era massa car computacionalment per una molècula tan gran com el C₇₀, mentre que el HF tampoc és apte pel fet de que no mostra el mínim esperat, per tant s'ha optat per un nivell de teoria intermedi entre aquests dos.

El mètode en qüestió és un mètode del funcional de la densitat, concretament s'ha utilitzat el funcional CAM-B3LYP amb correcció de dispersió empírica per tractar correctament les forces de van der Waals empírica



Gràfic 8: comparació dels perfils d'energia d'apilament calculats amb HF, CAM-B3LYP i UFF estàndard del ful·lerè C_{70} .

Taula 6: càlculs dels RMSD comparant els càlculs UFF i CAM-B3LYP del ful·lerè C_{70} modificant tots els radis de van der waals (RVDW) de la molècula un cert percentatge.

RMSD	
	C70
RVDW -5%	1,67108487
RVDW -4%	1,54325185
RVDW -3%	1,39429742
RVDW -2%	1,23797013
RVDW -1%	1,14655857
RVDW original	1,23718566
RVDW +1%	1,49090264
RVDW +2%	1,91964735
RVDW +3%	2,56546178
RVDW +4%	3,34122381
RVDW +5%	4,24973177

En la taula anterior es aparent que la reducció de un 1% del radis de van der waals global és la mes optima, de forma semblant al que s'ha observat en els casos anteriors..

Per acabar l'apartat de resultats i conclusions comentarem breument la sostenibilitat del treball. Els càlculs computacionals no generen residus directament i l'únic cost que suposen es d'inversió inicial dels ordinadors i l'energia elèctrica que consumeix l'equip al operar. Per altre banda, els càlculs computacionals poden reduir els experiments i proves necessàries al laboratori i, per tant, es redueixen els recursos consumits i els residus generats per els experiments. Un altre aspecte del treball relacionat amb la sostenibilitat es que el treball esta enfocat sobre l'estudi de plaques fotovoltaïques que son un tipus de font energètica renovable.

5. Conclusions

We did the parameterization of the contributions of the bound torsions between the aromatic rings of the molecule p-DTS(FBTTh₂)₂. This has been accomplished by changing the values of the potential barrier V_n, between the rings and the van der Waals radius of hydrogen, nitrogen and fluorine.

We have also parametrized the stacking between molecules of p-DTS(FBTTh₂)₂ and fullerene C₇₀ by modifying the van der Waals parameters.

Reviewing the data, the parameters that need a greater alteration are the ones for the contributions of the torsion, while the parameters by defect for the stacking only needed small changes.

To complete the parameterization of the system it is necessary to check the stacking between p-DTS(FBTTh₂)₂ and C₇₀. After this it will be possible to simulate the dynamics of the system of interest.

6. Bibliografia

1. Simon Gélinas, Akshay Rao, Abhishek Kumar, Samuel L. Smith, Alex W. Chin, Jenny Clark, Tom S. van der Poll, Guillermo C. Bazan, Richard H. Friend. "Ultrafast Long-Range Charge Separation in Organic Semiconductor Photovoltaic Diodes" *science*, **343** (2013) 512-516. DOI: 10.1126/science.1246249
2. Gordon J. Hedley, Arvydas Ruseckas, and Ifor D. W. Samuel. "Light Harvesting for Organic Photovoltaics" *Chemical reviews*, **117** (2017) 796 – 837. DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00215](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00215)
3. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. G. III, and W. M. Skiff, "UFF, a full periodic-table force-field for molecular mechanics and molecular-dynamics simulations," *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 10024-35. DOI: [10.1021/ja00051a040](https://doi.org/10.1021/ja00051a040)
4. C. C. J. Roothaan, "New Developments in Molecular Orbital Theory," *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69. DOI: [10.1103/RevModPhys.23.69](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69)
5. M. J. Frisch, M. Head-Gordon, and J. A. Pople, "Direct MP2 gradient method," *Chem. Phys. Lett.*, **166** (1990) 275-80. DOI: [10.1016/0009-2614\(90\)80029-D](https://doi.org/10.1016/0009-2614(90)80029-D)
6. Andrew R. Leach (second edition). (2001). *molecular modeling principles and applications*. Harlow, England: Pearson Education Limited
7. Celdas solares (04/07/2005) textos científicos <https://www.textoscientificos.com/energia/celulas>.
8. Morse potential (09/05/2017) Wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/Morse_potential7
9. Molecular Simulation/Intramolecular Forces (26/11/2016) Wikipedia https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular_Simulation/Intramolecular_Forces
10. Molecular Simulation/The Lennard-Jones Potential (21/03/2017) Wikipedia https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular_Simulation/The_Lennard-Jones_Potential