

Títol del treball: Simulació de cel·les fotovoltaïques orgàniques

Estudiant: Joel Lorenzo Beza

Grau en Química

Correu electrònic: joel.lorenzob@gmail.com

Tutor: Lluís Blancafort San José

Cotutor*: Empresa / institució:

Vistiplau tutor (i cotutor*):

Nom del tutor: Lluís Blancafort

Nom del cotutor*:

Empresa / institució: UdG

Correu(s) electrònic(s): lluis.blancafort@udg.edu

*si hi ha un cotutor assignat

Data de dipòsit de la memòria a secretaria de coordinació:

Resum (en català)

En aquest treball hem simulat la una cel·la solar orgànica formada per una molècula acceptora (PC₇₁BM) i una molècula dadora (p-DTS(FBTTh₂)₂), un dels sistemes solars orgànics amb millor rendiment, mitjançant un camp de forces basat en el paràmetres del GAFF (*generalized Amber force field*) per comprovar la viabilitat dels paràmetres per defecte i de les aproximacions utilitzades. Aquestes aproximacions s'han fet respecte a l'àtom de silici present en la molècula donadora, que no té cap paràmetre en el GAFF i s'han utilitzat els corresponents a un àtom de carboni sp³ en els termes enllaçants i els propis del silici en els termes no enllaçants. Ambdues molècules mantenen la connectivitat i es comporten de manera normal durant la dinàmica molecular, per tant les aproximacions utilitzades són aplicables en aquest cas i serveixen com aproximació als paràmetres reals del silici.

Un cop comprovada aquesta aproximació, l'objectiu és millorar els paràmetres existents en el GAFF, en concret els paràmetres que descriuen la torsió dels enllaços al voltant dels anells de la molècula dadora, utilitzant un algoritme genètic. Aquest mètode consisteix en una generació aleatòria de nous resultats que simula el funcionament d'una població d'individus a partir de mecanismes propis dels cromosomes, com l'entrecreuament i les mutacions aleatòries. Més concretament s'ha utilitzat un mètode anomenat *roulette Wheel selection*, que dona prioritat als resultats que més s'aproximen al objectiu i permet que aquests participin més en la reproducció d'aquestes generacions de resultats.

Com a energies de referència per millorar els paràmetres del GAFF s'ha utilitzat un perfil calculat per mitjà de la mecànica quàntica i la resolució de l'equació de Schrödinger utilitzant la teoria del funcional de la densitat.

La implementació dels paràmetres obtinguts mitjançant aquest mètode dins del camp de forces ha millorat els resultats respecte als calculats sense la contribució de l'energia de torsió entre els anells.

Resumen (en Castellano)

En este trabajo hemos simulado una celda solar orgánica formada por una molécula aceptora (PC₇₁BM) y una molécula donadora (p-DTS(FBTTh₂)₂), uno de los sistemas solares orgánicos con mayor rendimiento, mediante un campo de fuerzas basado en los parámetros del GAFF (*generalized Amber force field*) para comprobar la viabilidad de los parámetros por defecto y de las aproximaciones utilizadas. Estas aproximaciones se han hecho respecto al átomo de silicio presente en la molécula donadora, que no tiene ningún parámetro en el GAFF y se han utilizado los correspondientes a un átomo de carbono sp³ en los términos enlazantes y los propios del silicio en los términos no enlazantes. Ambas moléculas mantienen la conectividad y se comportan de manera normal durante la dinámica molecular, por lo tanto, las aproximaciones utilizadas son aplicables a este caso y sirven como aproximación a los parámetros reales del silicio.

Una vez comprobada esta aproximación, el objetivo es mejorar los parámetros existentes en el GAFF, en concreto los parámetros que describen la torsión de los enlaces alrededor de los anillos de la molécula donadora, utilizando un algoritmo genético. Este método consiste en una generación aleatoria de nuevos resultados que simula el funcionamiento de una población de individuos a partir de mecanismos propios de los cromosomas, como el entrecruzamiento y las mutaciones aleatorias. Concretamente se ha utilizado un método llamado *roulette Wheel selection*, que da prioridad a los resultados que más se aproximan al objetivo y permiten que éstos participen más en la reproducción de las generaciones de resultados.

Como energías de referencia para mejorar los parámetros del GAFF se ha utilizado un perfil calculado mediante mecánica cuántica y la resolución de la ecuación de Schrödinger utilizando la teoría del funcional de la densidad.

La implementación de los parámetros obtenidos mediante el método del algoritmo genético dentro del campo de fuerzas ha mejorado los resultados respecto a los calculados sin la contribución de la energía de torsión entre los anillos.

Summary (in English)

In this work we have simulated an organic solar cell formed by an acceptor molecule (PC₇₁BM) and a donor molecule (p-DTS (FBTTh₂)₂), one of the organic systems with the best performance, through a force field based on the parameters of the GAFF (*generalized Amber force field*) to verify the viability of the parameters by default and the approximations used. These approaches have been made regarding the silicon atom present in the donor molecule, which has no parameter in the GAFF and the corresponding ones have been used for a carbon atom sp³ in the binding terms and the silicon ones in non-binding terms. Both molecules maintain the connectivity and behave normally during molecular dynamics, so the approximations used are applicable in this case and serve as an approximation to the real silicon parameters.

Once this approach has been checked, the objective is to improve the parameters existing in the GAFF, in particular the parameters that describe the torsion of the links around the rings of the donor molecule, using a genetic algorithm. This method consists in a random generation of new results that simulates the functioning of a population of individuals based on chromosome-like mechanisms, such as cross-linking and random mutations. More specifically, a method called the *roulette wheel* selection has been used, which gives priority to the results that are closer to the objective and allows them to participate more in the reproduction of these generations of results.

As a reference energies to improve the parameters of the GAFF it has been used a profile calculated using quantum mechanics and the resolution of the Schrödinger equation using the density functional theory.

The implementation of the parameters obtained through this method within the force field has improved the results regarding to the ones calculated without the contribution of the torsion energy between the rings.

Continguts

1- Introducció	3
2a- Objectius (en català)	4
2b- Objectives (in English)	4
3- Metodologia	5
3.1- Preparació de les molècules	5
3.2- Dinàmica molecular	5
3.3- Equació de Schrödinger	5
3.4- Force fields	6
3.5- Algoritme genètic	9
4- Resultats i discussió	10
4.1- optimització de les molècules	10
4.2- Dinàmica molecular amb paràmetres per defecte	11
4.3- Algoritme genètic i parametrització de la torsió dels anells	14
5a- Conclusions (en català)	20
5b- Conclusions (in English)	20
6- Bibliografia	21

1- Introducció

Les cel·les fotovoltaïques orgàniques (abreujades OPV de l'anglès *organic photovoltaic*) consisteixen en una sèrie de molècules donadores i acceptores d'electrons que formen una nanoestructura semiconductor. L'energia absorbida de la llum solar permet accedir a les molècules a un estat excitat i transferir un electró del donador a l'acceptor, generant un corrent elèctric aprofitable⁽¹⁾.

A diferència de les cel·les fotovoltaïques convencionals, les OPV són molt primes i flexibles, permetent que s'adaptin a qualsevol superfície. Es poden fabricar sobre suports plàstics en comptes de les estructures metàl·liques (principalment de silici) utilitzades en plaques convencionals, abaratint costos i alleugerant molt el pes. Les matèries primeres de les OPV són més econòmiques que les plaques convencionals i els seus residus tenen menys impacte ambiental que les basades en silici i altres metalls.

Per contra, aquestes cel·les orgàniques tenen un rendiment molt baix en comparació a les cel·les convencionals, amb un màxim d'un 25% de rendiment per les cel·les de silici. A més de la seva limitació més gran, i es que perden eficiència en un període de temps molt curt. Mentre que les cel·les convencionals poden funcionar durant 20 o 30 anys amb un manteniment adequat les cel·les orgàniques arriben als pocs mesos de funcionament i en cap cas a l'any sencer.

Entre els diferents tipus de cel·les es pot destacar el sistema format per derivats de tiofè i de ful·lerè per la seva alta eficiència, que es troba actualment entre el 10 i el 12% de rendiment, i es preveu que poden arribar a superar el 20% de rendiment teòric⁽²⁾⁽³⁾. Això es deu a que les molècules dadora i acceptora tenen un potencial d'oxidació baix i una afinitat electrònica alta, respectivament, la qual cosa facilita la transferència dels electrons.

Estudiar i coneixes aquests compostos i el seu comportament és la clau per aconseguir el màxim rendiment i trobar estructures i derivats alternatius que puguin millorar les limitacions dels actuals. Un primer pas per realitzar aquest estudi és simular l'estructura de la barreja de molècules dadores i acceptores que componen la OPV, ja que es tracta d'una barreja amorfa i no es coneix la seva estructura experimentalment. Concretament la barreja escollida està formada per una molècula dadora basada en anells de tiofè anomenada p-DTS(FBTTh₂)₂, i un derivat del ful·lerè C70, el PC₇₁BM⁽⁴⁾ (figura 1), que actua com a molècula acceptora. El mètode de simulació serà la dinàmica molecular amb camp de forces.

Dintre de les simulacions, els paràmetres que descriuen la torsió al voltant d'enllaços entre anells tenen una gran importància perquè d'ells depèn la flexibilitat de la molècula. Per això aquests paràmetres seran el centre d'atenció d'aquest treball.

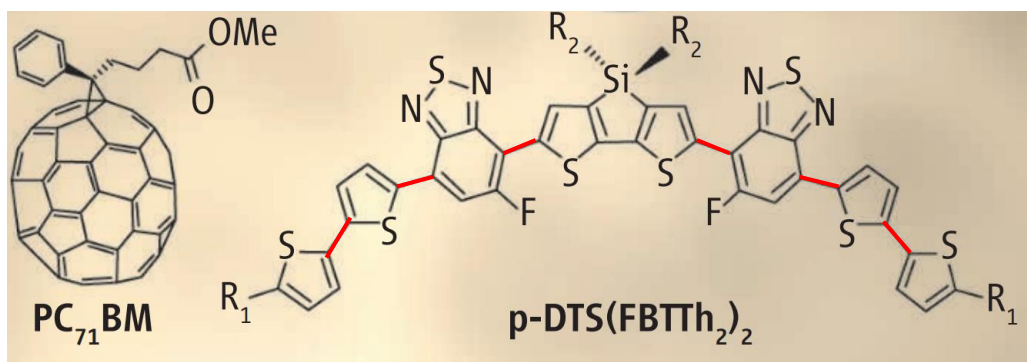


Figura 1: Estructura de la molècula acceptora (a l'esquerra) i la molècula donadora (a la dreta).

2a- Objectius (en català)

Dins de l'objectiu principal de simular l'estructura de la cel·la OPV formada per p-DTS(FBTTh₂)₂ i PC₇₁BM, l'objectiu d'aquest treball és avaluar la possibilitat de simular aquesta estructura mitjançant un camp de forces basat en els paràmetres del GAFF (*generalized Amber force field*). Els objectius concrets són:

1. Realitzar una simulació de les dues molècules amb els paràmetres GAFF disponibles dintre del programa *Amber* per comprovar la viabilitat d'aquesta aproximació.
2. Millorar els paràmetres que descriuen la torsió al voltant dels enllaços entre els anells de la molècula dadora. Com a mètode de referència s'utilitzarà la teoria del funcional de la densitat i per dur a terme la parametrització s'utilitzarà un algoritme genètic.

2b- Objectives (in English)

Within the main objective of simulate the structure of the OPV cell formed by p-DTS (FBTTh₂)₂ and PC₇₁BM, the objective of is to evaluate the possibility of simulate this structure through a force field based on the parameters of the GAFF (*generalized Amber force field*). The specific objectives are:

1. Perform a simulation of the two molecules with GAFF parameters available within the *Amber* program to verify the viability of this approach.
2. Improve the parameters that describe the torsion around the links between the rings of the donor molecule. As a reference method it will be used the density functional theory and to carry out the parameterization it will be used a genetic algorithm.

3- Metodologia

3.1- Preparació de les molècules

El primer pas es generar les estructures de les molècules donadora i acceptora, que es poden veure en la *figura 1* on R₁ correspon a un hexil i R₂ a un 2-etilhexil. A més també cal preparar les estructures necessàries per parametritzar cada angle diedre del donador, que seran les tres que contenen un angle dels indicats en vermell a la *figura 1* (al ser una molècula simètrica no és necessari fer sis molècules perquè estaran duplicades).

Aquestes tres molècules per la parametrització s'han anomenat *Model 1*, *Model 2* i *Model 3*.

3.2- Dinàmica molecular

La dinàmica molecular és una simulació computacional del comportament d'una molècula o un sistema de molècules que permet visualitzar les seves interaccions. En aquest cas s'ha dut a terme amb el programa *Sander*, que forma part d'*Amber*⁽⁹⁾. És un programa molt utilitzat per molècules orgàniques pels seus bons resultats i perquè disposa d'una base de dades amb una gran quantitat de paràmetres, en concret el GAFF (*general Amber force field*) s'utilitza pel disseny de medicaments i biomolècules i és també l'utilitzat en aquest cas per la similitud de components de les molècules estudiades amb els medicaments (principalment carboni, sofre, nitrogen i fluor en aquest cas).

3.3- Equació de Schrödinger

Una forma de determinar l'energia d'un sistema per optimitzar la seva estructura és resoldre l'equació de Schrödinger independent del temps (*equació 1*)⁽⁶⁾, per això és necessària una aproximació per resoldre la funció d'ona i un conjunt de base que defineixi els orbitals. De les diferents aproximacions possibles l'escollida és la teoria del funcional de la densitat o DFT (per les sigles en anglès de *Density Functional Theory*). El conjunt de base escollit és el 6-31G*. S'utilitza el programa de càlcul *Gaussian 09*⁽¹⁰⁾.

L'aplicació de la mecànica quàntica permet realitzar un model ideal de qualsevol molècula per la seva resolució però els càlculs es compliquen per molècules amb molts àtoms el temps que necessita fa que sigui inviable el seu ús a partir de certa mida.

$$H\Psi = E\Psi$$

*Equació 1: equació de Schrödinger independent del temps.
On H és el Hamiltonià, E és l'energia i Ψ és la funció d'ona.*

3.4- Force fields

El mètode dels camps de forces, o *force fields*, s'utilitza per realitzar càlculs d'energia sense aplicar l'equació de Schrödinger ni cap model de mecànica quàntica⁽⁷⁾. És un model empíric que es basa en les interaccions entre els àtoms i té en compte els termes enllaçants (enllaç, angle i torsió) i els termes no enllaçants (energia de *Van der Waals* i *interaccions electrostàtiques*) com mostra l'equació 2.

$$E_{tot} = \sum_{bond} \frac{k_i}{2} (l_i - l_{i,0})^2 + \sum_{angle} \frac{k_i}{2} (\theta_i - \theta_{i,0})^2 + \sum_{torsions} \frac{V_n}{2} + (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \\ + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right)$$

Equació 2: Suma dels diferents termes per calcular l'energia de la molècula.
Suma de termes enllaçants i no enllaçants.

Al utilitzar una forma relativament senzilla de calcular es poden realitzar simulacions llargues o amb molècules molt grans, cosa que no es pot fer resolent la equació de *Schrödinger*.

Els termes utilitzats en el *force field* són els següents:

Bond

La variació d'energia entre dos àtoms enllaçats depèn de la distància entre ells i de la constant de força associada als àtoms i el tipus d'enllaç (simple, doble o triple). Aquesta força té un component d'atracció i un de repulsió, el punt mínim és on s'equilibren i l'enllaç té la màxima estabilitat. A la *figura 2* es pot veure representat el perfil d'energia que segueix un enllaç (la línia contínua), que deriva del model de potencial harmònic de *Hooke* (la línia discontinua).

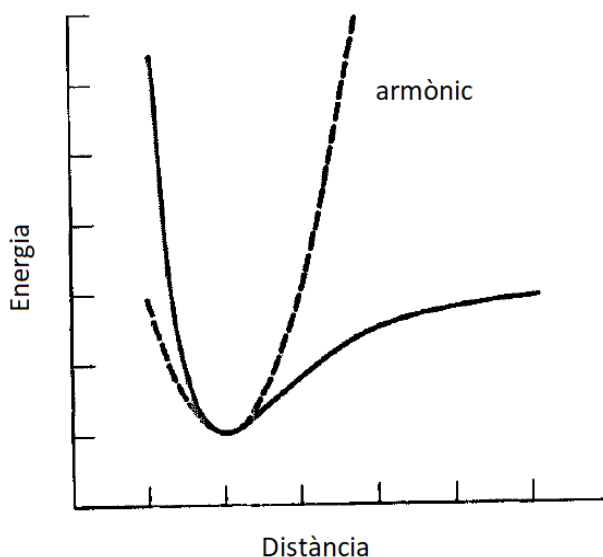


Figura 2: Energia en funció de la distància d'enllaç.

Angle

L'energia associada als angles que formen els àtoms és molt similar a la de l'enllaç, depèn de la seva constant de força i de l'angle que formen. També segueix un model derivat de potencial harmònic.

Torsions

Aquest terme és l'últim dels enllaçants també el més problemàtic, sobretot en el cas d'aquest treball. L'energia de torsió segueix una forma sinusoidal com la que es pot veure a la *figura 3* en línia contínua. Al variar els diferents paràmetres, per exemple la fase o el període, es pot modificar el perfil per aconseguir una forma que defineixi correctament el comportament de la molècula en aquest terme, com podria ser el cas de la línia discontinua de la *figura 3*.

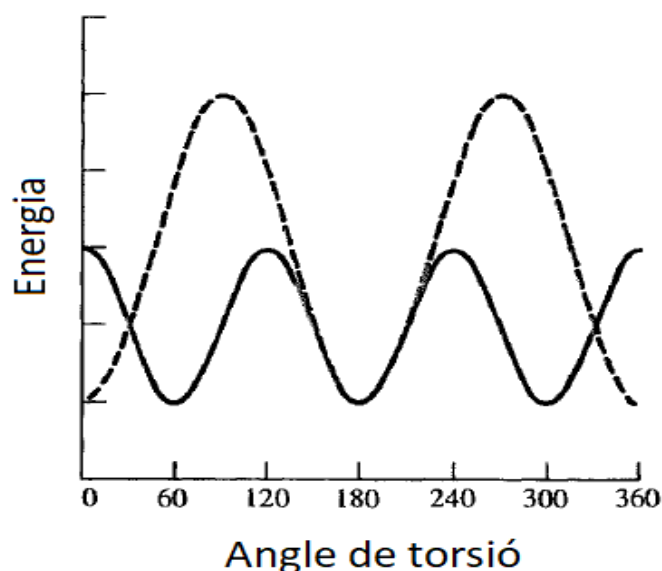


Figura 3: Energia en funció de l'angle de torsió.

Interaccions electrostàtiques

Encara que els àtoms no estiguin connectats directament per enllaços poden interactuar entre ells mitjançant les forces no enllaçants. El potencial electrostàtic és una d'aquestes forces i genera atraccions i repulsions entre àtoms en proporció a la seva càrrega i de forma inversa a la distància, de manera que aquest terme pot arribar a ser negligible per àtoms molt llunyans i amb poca càrrega o neutres.

Forces de Van der Waals

Aquestes forces formen part de les interaccions no enllaçants però no depenen de càrregues, afecten a tots els àtoms i depenen també de la distància entre ells. Aquesta interacció ve definida pel potencial de Lennard-Jones (*figura 4*) i de la mateixa manera que passava amb les forces d'enllaç, ara també hi ha un mínim d'energia que estabilitza els àtoms implicats a una distància determinada. Tot i això les forces de Van der Waals són les interaccions de menor energia i es limiten a regions concretes amb molta proximitat.

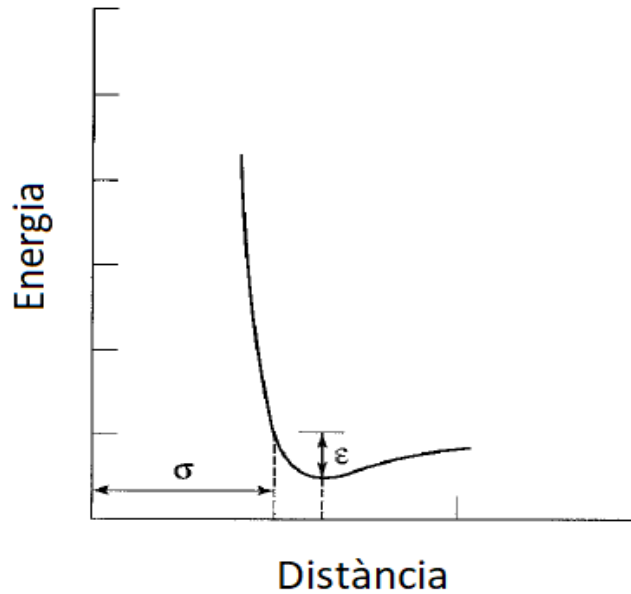


Figura 4: Potencial de Lennard-Jones

3.5- Algoritme genètic

Un algoritme genètic utilitza un procés aleatori de recombinació que simula un conjunt de gens per obtenir resultats aleatoris i buscar el més favorable⁽⁷⁾.

A partir de les dades introduïdes el programa crea una “població” on cada paràmetre representa un individu. El valor introduït es canvia pel seu equivalent en binari i es creen “cromosomes”, que patiran “mutacions” i “entrecreuaments” com si es tractés d’un cromosoma real per alterar el valor original i aconseguir valors nous. Cada un d’aquests canvis es considera una generació.

Al tractar-se d’un mètode completament aleatori la majoria dels valors aconseguits s’allunyen molt de l’objectiu però si es repeteix durant milers de generacions s’obtenen milers de resultats entre els quals es pot trobar el valor òptim, de manera que cada cop que es trobi un resultat millor que l’actual es guarda i continua reproduint generacions, encara que aquestes s’allunyin d’aquest valor. Per alleujar aquest problema s’utilitza el mètode *roulette Wheel selection* en el que es dona més possibilitat de reproduir-se als cromosomes que s’acosten més al valor objectiu.

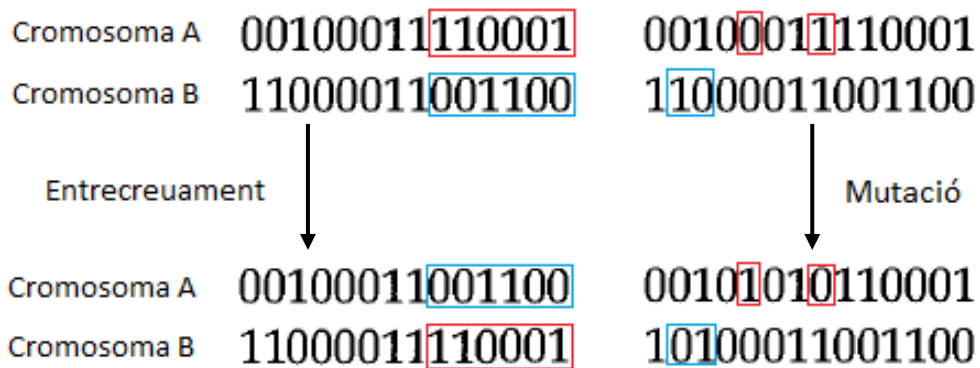


Figura 5: exemple d'entrecreuament i mutació de l'algoritme genètic.

Per combinar l'algoritme genètic amb el mètode el camp de forces s'utilitza el mètode dissenyat per S. Ruiz⁽⁵⁾. En aquest mètode es calcula inicialment el perfil d'energia al llarg de la rotació sense incloure els termes diedrals, i a continuació s'adapta el perfil obtingut al perfil de referència afegint els termes diedres i optimitzant els valors d'aquests termes (equació 2) amb l'algoritme genètic.

Per dur a terme l'optimització dels paràmetres s'utilitza el mòdul *Pyevolve* del programa *Python*.

4-Resultats i discussió

4.1- optimització de les molècules

Mitjançant el *Gaussian* i els mètodes de resolució de la equació de Schrödinger especificats a l'apartat 3.3 s'han optimitzat tant les molècules acceptora i donadora com les tres molècules Model 1, 2 i 3 (figures 6, 7, 8, 9 i 10).

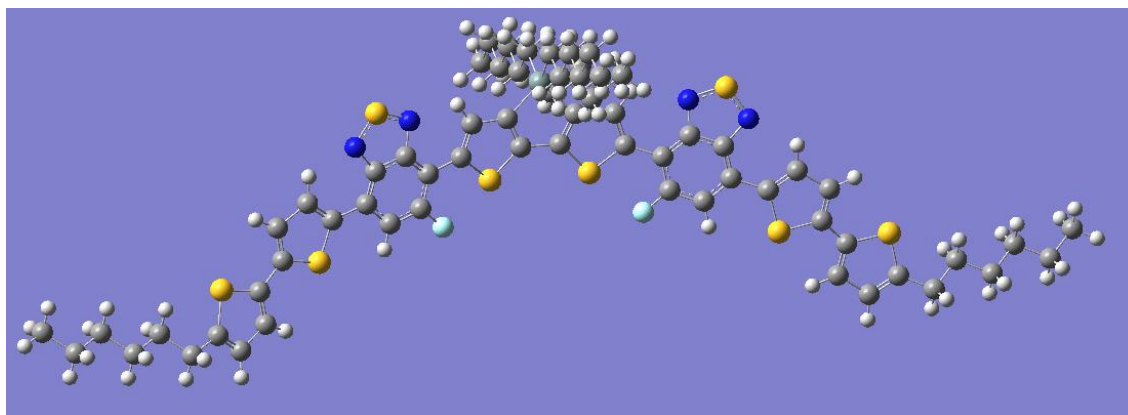


Figura 6: Molècula donadora optimitzada.

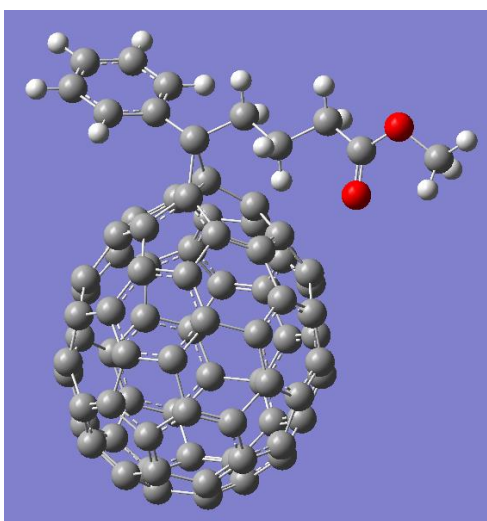


Figura 7: Molècula acceptora optimitzada.

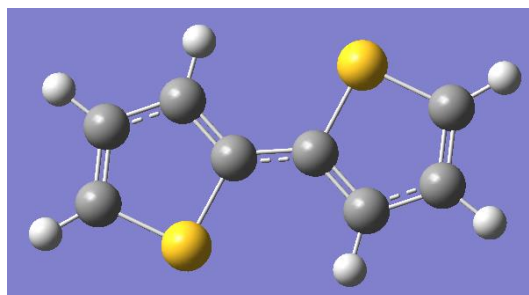


Figura 8: Molècula Model 1 optimitzada.

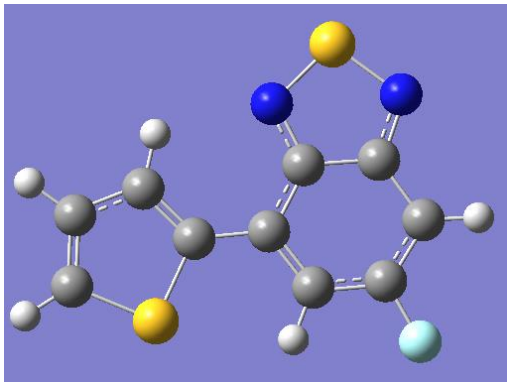


Figura 9: Molècula Model 2 optimitzada.

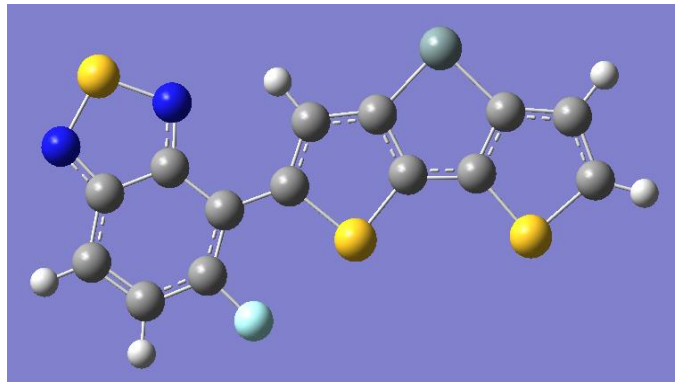


Figura 10: Molècula Model 3 optimitzada.

4.2- Dinàmica molecular amb paràmetres per defecte

Per comprovar que els paràmetres GAFF proporcionen una bona aproximació inicial per dur a terme la simulació i que no es produeix cap alteració de l'estructura com canvis en la connectivitat o dissociacions, s'ha realitzat una dinàmica molecular senzilla simulant una fase gas per cada molècula de manera individual segons les condicions especificades a la *taula 1*.

La molècula acceptora no presenta cap problema a l'hora d'assignar els àtoms a la tipologia GAFF i iniciar la dinàmica, a més del ful·lerè només té un anell aromàtic i una cadena senzilla amb un grup funcional.

En canvi, la molècula donadora és molt més complexa, amb molts anells que poden rotar, molts heteroàtoms i un àtom de silici que no es troba dins dels paràmetres del GAFF.

Per aquesta primera dinàmica molecular no s'ha fet cap canvi en els paràmetres que proporciona el gaff excepte en el cas del silici. Com primera aproximació, i donat que no es van trobar paràmetres adients a la literatura, s'han utilitzat els paràmetres corresponents a un carboni sp^3 en tots els termes enllaçants i els propis del silici introduïts de manera manual pels paràmetres no enllaçants. Val a dir que en un treball futur s'haurien d'obtenir paràmetres per al silici per dur a terme la dinàmica amb més fiabilitat.

Taula 1: Condicions de la dinàmica molecular.

Temps	100 Picosegons
Pressió	0 Bars
Temperatura	300 Kelvin

Els resultats de la dinàmica molecular realitzada indiquen que les molècules no presenten cap problema. Al tractar-se d'un procés dinàmic la millor forma de veure si ha funcionat correctament és utilitzar un programa de visualització que permeti veure el moviment de la molècula durant el procediment (a les *figures 11 i 12* es pot veure un exemple de la visualització). Una forma diferent de veure-ho i assegurar que ha anat bé és extreure els valors de RMSD (*root mean square derivation*) de cada pas i comparar-los en funció del temps per veure si la molècula tendeix a estabilitzar-se. Aquest paràmetre mesura la desviació de l'estructura durant la dinàmica respecte a l'estructura inicial.

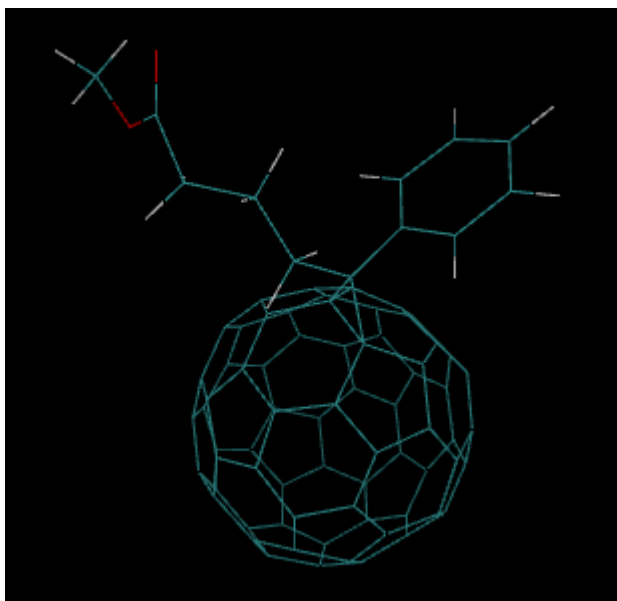


Figura 11: Un dels passos de la dinàmica molecular de l'acceptor.

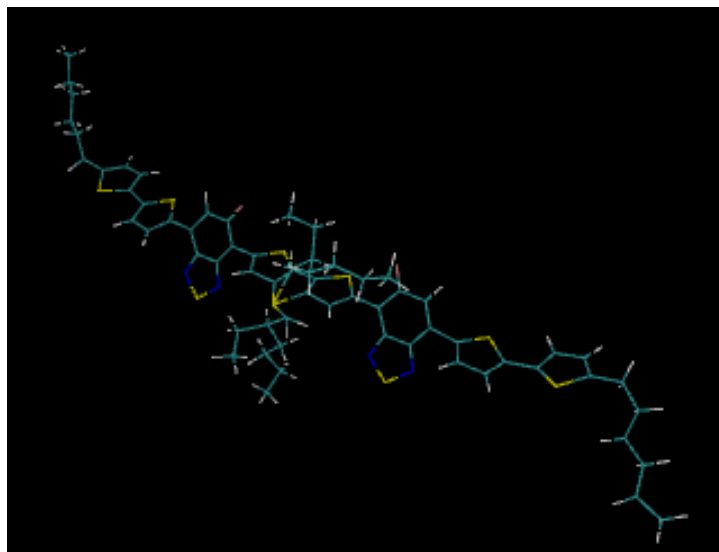


Figura 12: Un dels passos de la dinàmica molecular del donador.

Com ja estava previst l'acceptor no requeria cap modificació, a la *figura 13* s'observa que el RMSD té algunes discontinuïtats causades per canvis sobtats de l'estructura, segurament pel moviment de la cadena de carbonis que es troba sobre el ful·lerè. Encara que hagi trigat en establitzar-se, això no suposa un problema perquè l'escala es molt petita i encara que pugui semblar que la variació del RMSD és molt gran realment és menor que els del següent cas.

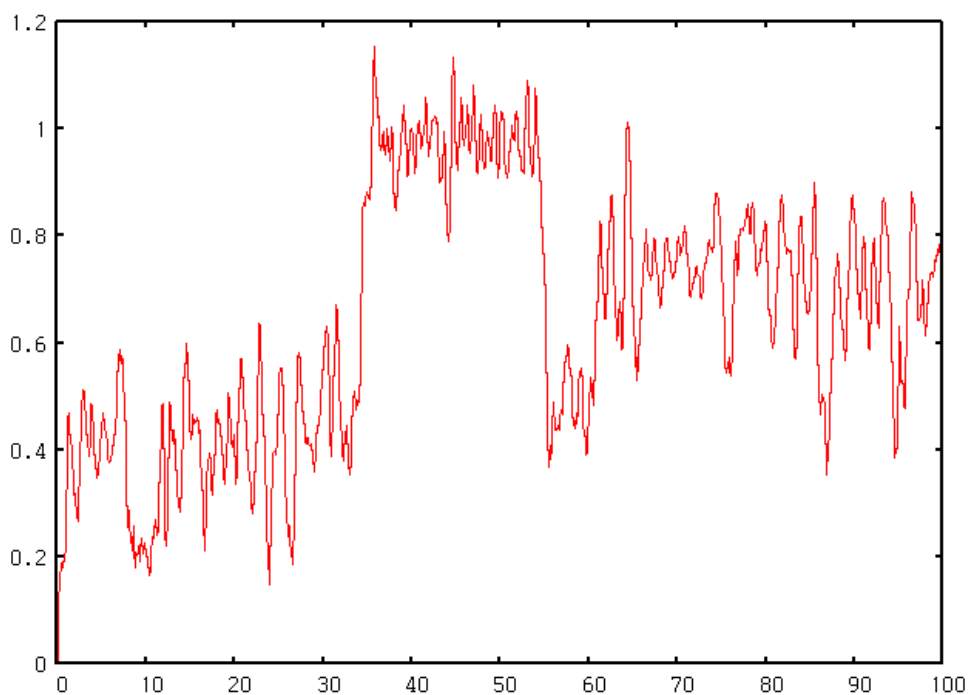


Figura 13: RMSD de l'energia (eix Y) en funció del temps en picosegons (eix X) per la dinàmica molecular de la molècula acceptora.

El resultat més important d'aquesta part és el comportament del donador. Al realitzar l'aproximació dels paràmetres enllaçants del silici als d'un carboni sp^3 era possible que la dinàmica no funcionés degudament. Tot i això els resultats han estat dins dels esperats i el RMSD s'estabilitza ràpidament com es pot veure a la figura 14.

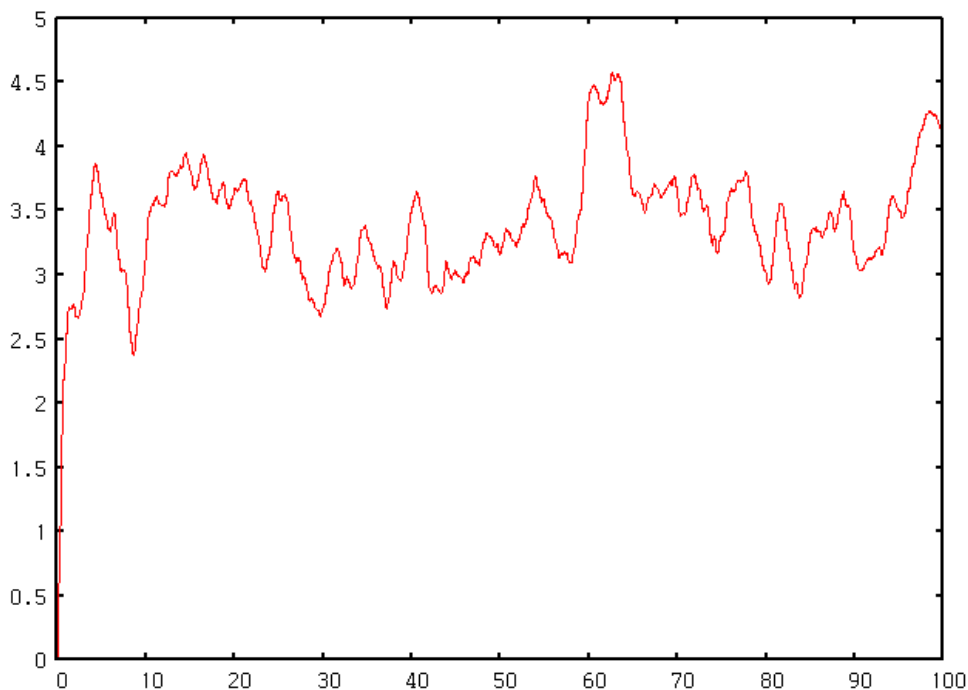


Figura 14: RMSD de l'energia (eix Y) en funció del temps en picosegons (eix X) per la dinàmica molecular de la molècula donadora.

D'acord amb un treball anterior⁽⁸⁾ sabem que els perfils d'energia per a la rotació dels enllaços entre els anells de la molècula dadora amb els paràmetres per defecte del GAFF no s'aproximen als *ab initio* i per tant és necessari trobar uns nous paràmetres. Aquesta és la funció del següent pas, l'algoritme genètic.

4.3- Algoritme genètic i parametrització de la torsió dels anells

Per dur a terme l'algoritme genètic hi ha dos requisits, tenir les energies calculades *ab initio* que serviran com a valors objectius als que arribar i les energies de *force field* sense tenir en compte la contribució de l'angle diedre a partir de les quals s'inicia l'algoritme.

A les figures 15, 16 i 17 estan representades les tres molècules utilitzades per realitzar aquests càlculs amb els àtoms senyalats amb al nomenclatura del GAFF. Cada diedre està definit per un conjunt d'àtoms que no es repeteix en la molècula.

Els àtoms indicats com a "CJ" no pertanyen a la nomenclatura del GAFF però els proposats per defecte implicaven més d'una possibilitat (C*-C*-C*-C*) i s'ha canviat de manera manual.

En el cas de la molècula Diedre 1, els carbonis que formen l'enllaç entre els anells han estat assignats pel programa *Tleap* (inclòs dins dels programes d'*Amber Toolkit*) com tipus C*. Això implicava que l'angle diedre fos C*-C*-C*-C*, que representa més d'una possibilitat per aquesta molècula, i per tant se'ls ha assignat un tipus d'àtom propi, CJ, per evitar que els canvis en els paràmetres afectessin altres angles diedres de la molècula.

Model 1: C*-CJ-CJ-C*

Model 2: C*-C*-CA-CA

Model 3: CB-CA-C*-C*

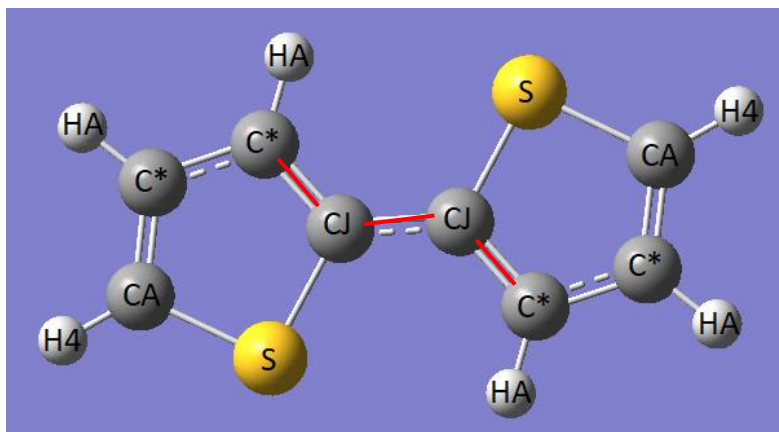


Figura 15: Model 1 amb la nomenclatura utilitzada pel GAFF.

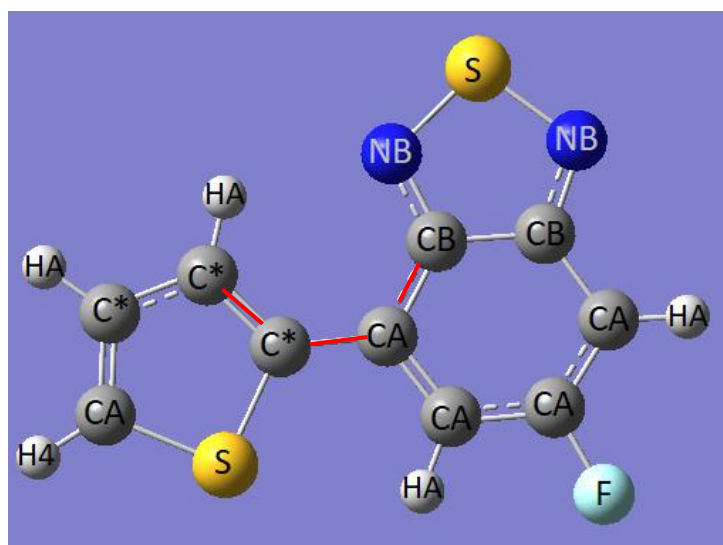


Figura 16: Model 2 amb la nomenclatura utilitzada pel GAFF.

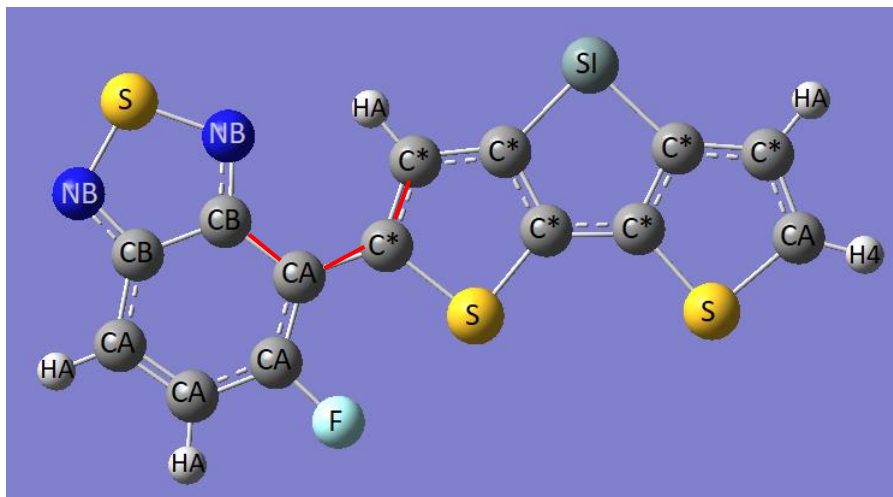


Figura 17: Model 3 amb la nomenclatura utilitzada pel GAFF.

Els càlculs *ab initio* s'han realitzat amb el mateix mètode de càlcul que les optimitzacions anteriors però amb l'afegit de restringir el valor de l'angle diedre entre els anells, variant dels 0 als 360 graus en intervals de 5 graus per crear un perfil d'energia per una volta completa dels anells.

Per realitzar aquests perfils s'ha fet una minimització de l'estructura segons el model de *force field* per cada valor de l'angle diedre de la mateixa manera que el cas anterior, des de 0 fins a 360 graus a intervals de 5 graus, amb la diferència de que en aquest cas no es té en compte la contribució d'aquesta rotació durant el càlcul d'energia, aquesta aproximació s'anomena "*force field* diedre zero". El resultat, de la mateixa manera, és un perfil de l'energia durant la rotació completa dels anells.

Els perfils obtinguts (figues 18, 19 i 20) mostren que sense la contribució de la torsió entre els anells (en color taronja) l'energia de la molècula es completament diferent als valors *ab initio* (en color blau). El següent pas és aplicar l'algorítme genètic per trobar uns valors de torsió que adaptin el perfil del *force field*.

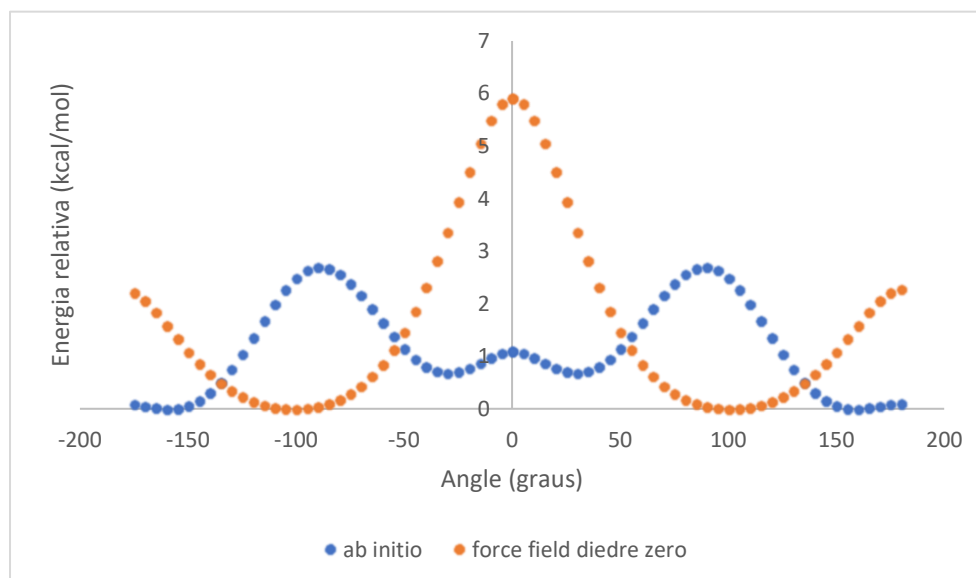


Figura 18: Perfils d'energia de la molècula Model 1.

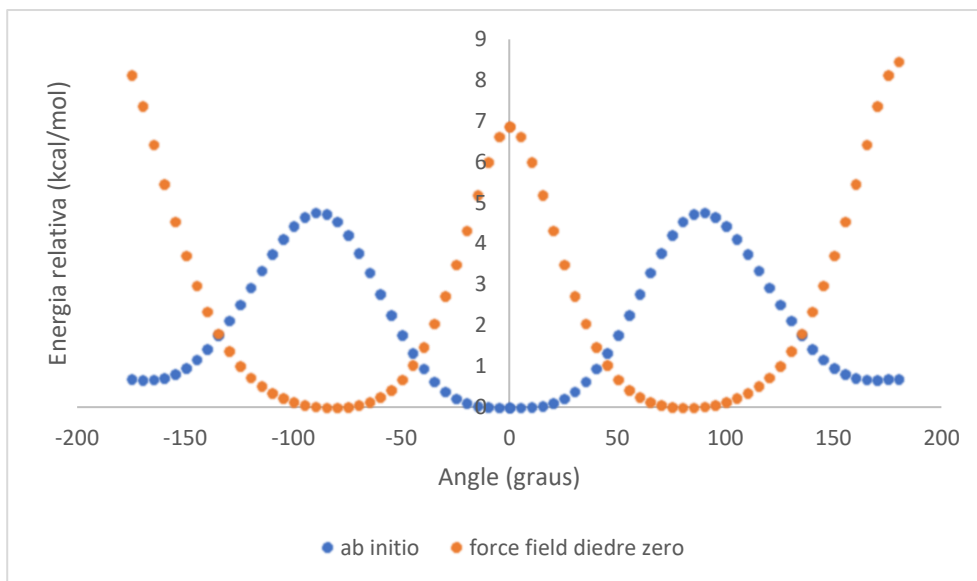


Figura 19: Perfils d'energia de la molècula Model 2.

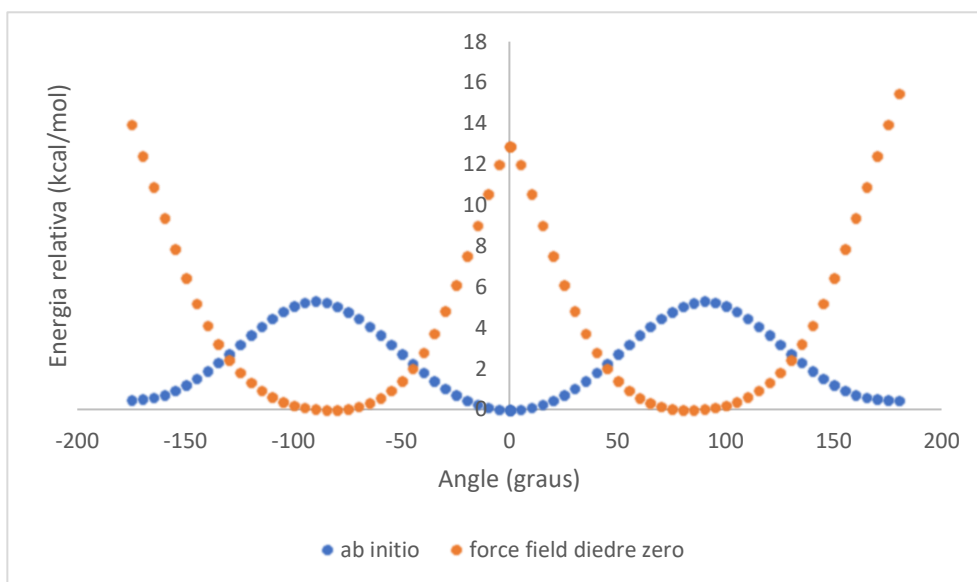


Figura 20: Perfils d'energia de la molècula Model 3.

Concretament, la contribució dels termes de torsió ve donada per l'equació 3, on els valors de PN_i són números enters entre 1 i 4. L'algoritme genètic optimitza els valors dels paràmetres PK_i , $IDIVF_i$, i $PHASE_i$.

$$E_{tors} = \sum_{i=1,4} \frac{PK_i}{IDIVF_i} \cdot [1 + \cos(PN_i \cdot angle - PHASE_i)]$$

Equació 3: Energia de torsió en funció de l'angle, on PK , $IDIVF$, PN i $PHASE$ són els paràmetres donats per l'algoritme genètic.

Els resultats obtinguts després de 5000 generacions de l'algoritme genètic són els paràmetres aplicats per fer la següent minimització i que adapten el perfil obtingut anteriorment sense contribució de l'angle diedre al perfil *ab initio*. A la *taula 2* estan recollits els vuit paràmetres necessaris per cada diedre, la contribució de cada diedre es calcula amb la suma de dos factors diferents com es mostra a la *figura 21*, cada un amb quatre dels paràmetres obtinguts seguin l'equació 3.

Taula 2: Paràmetres resultants de l'algoritme genètic.

Molècula	PK	IDIVF	PHASE	PN
Model 1	4	2.9	180	2
	4	1.1	180	1
Model 2	4	5.2	180	2
	4	0.6	180	4
Model 3	4	7.7	180	2
	4	1.6	180	4

DIHE				
C*-CJ-CJ-C*	4	2.900	180.000	-2.000
C*-CJ-CJ-C*	4	1.100	180.000	1.000

Figura 21: Exemple de la introducció dels nous paràmetres obtinguts. D'esquerra a dreta són: PK, IDIVF, PHASE i PN. El signe negatiu indica que s'utilitzen les dos línies de paràmetres.

Si utilitzem els paràmetres obtinguts amb l'algoritme genètic i calculem de manera manual la contribució energètica que aporta l'angle diedre a la molècula (utilitzant l'equació 3) sumat a l'energia de l'aproximació "force field diedre zero" aconseguim un perfil molt similar a l'objectiu (en color groc a les figures 22, 23 i 24). Això confirma que l'algoritme genètic ha complert l'objectiu.

Aquests valors corresponen a l'addició únicament de la contribució de la torsió, sense tenir en compte possibles canvis estructurals, i per això es realitza un segon càlcul mitjançant el *force field* amb la corresponent minimització.

Per últim es procedeix a introduir els paràmetres nous al càlcul de camp de forces i es repeteix l'obtenció del perfil d'energia al llarg de la rotació. Aquests perfils (en color gris a les figures 22, 23 i 24) s'ajusten relativament bé a la forma que es vols aconseguir però els valors energètics són, en general, inferiors als esperats i als calculats manualment.

L'algoritme genètic permet aproximar els resultats obtinguts utilitzant el *force field* sense la contribució de l'angle diedre als obtinguts anteriorment a través de l'equació de Schrödinger en els càlculs *ab initio*, però no garanteix un ajust perfecte. Un cop trobats els valors dels paràmetres dels diedres adequats es pot donar el cas de que les molècules no es comportin de manera ideal.

Les variacions entre els valors *ab initio* i els calculats amb el *force field* utilitzant els paràmetres obtinguts a través de l'algoritme genètic poden ser degudes a la piramidalització dels anells. Això explica per què hi ha més desviació quan aquests anells són més grans i tenen més membres. Un altre motiu d'aquestes discrepàncies és que l'algoritme genètic assumeix que els termes de rotació són els mateixos per als quatre angles diedres que participen en la torsió, mentre que en el càlcul del *force field* hi ha contribucions de 4 angles diferents

El cas del Model 3 (Figura 22) és on es pot veure més clarament, al estar compost per un anell bicíclic i un anell tricíclic amb molts heteroàtoms i un silici és més propens a perdre la planaritat dels anells, i per tant, a relaxar l'estructura i disminuir l'energia. A més s'ha de tenir en compte que per fer els càlculs mitjançant el *force field* s'han utilitzat alguns paràmetres que pertanyen a les interaccions d'un carboni sp^3 per l'àtom de silici, a diferència dels càlculs *ab initio* que es realitzen tenint en compte que és un àtom de silici. Això últim podria explicar per què en aquest cas no només és on hi ha una major diferència sinó que també és on hi ha una major deformació en el perfil d'energia respecte a l'esperat i per què aquesta deformació es manté també en el perfil calculat de forma manual (la suma de l'energia de torsió al terme sense torsió) en el qual també s'han utilitzat paràmetres que no pertanyen al silici.

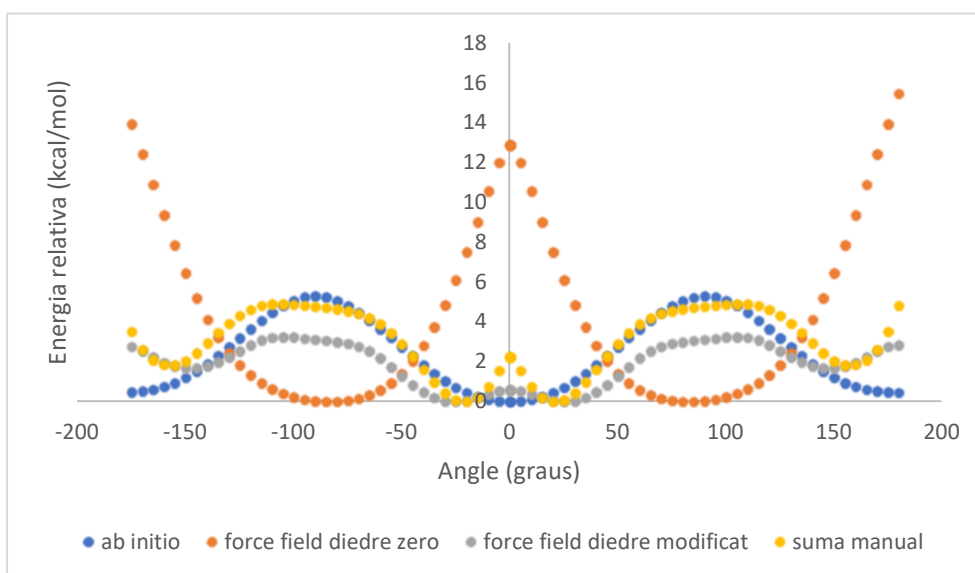


Figura 22: Perfils d'energia per la molècula Model 3.

En canvi, el Model 2 (Figura 23) pateix una deformació molt menor al estar compost per un anell bicíclic i un anell monocíclic. Tot i que l'energia és menor que la calculada manualment, el perfil que segueix és molt més semblant a l'esperat que en el cas del Model 3.

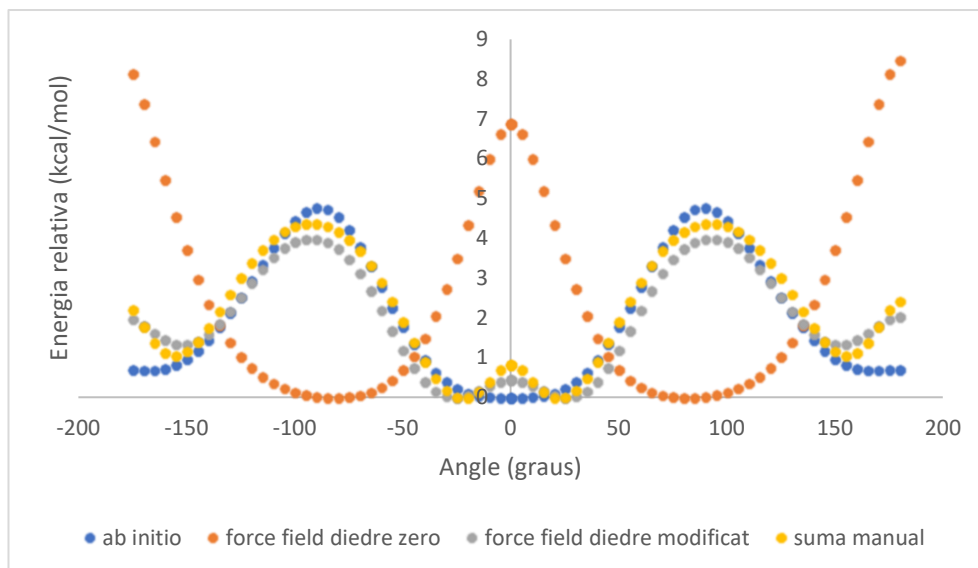


Figura 23: Perfils d'energia per la molècula Model 2.

I el cas on es produeix el millor ajust és en el Model 1 (Figura 24). Això es deu, en primer lloc, a que s'ha utilitzat un tipus d'àtom propi per als carbonis presents que formen l'enllaç entre els anells a més de que la seva estructura és més senzilla que en els dos casos anteriors, amb només dos anells monocíclics i no es produeixen gairebé canvis conformacionals.

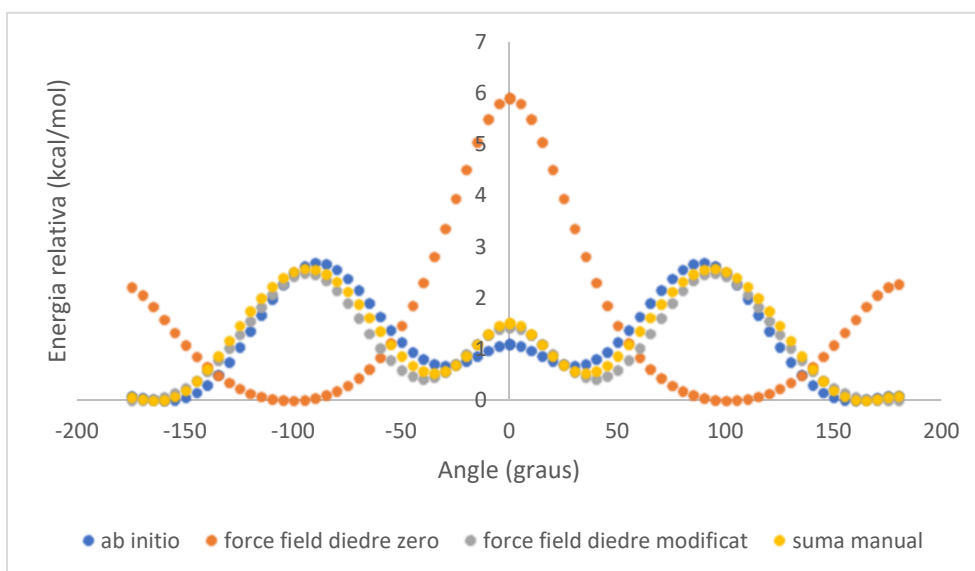


Figura 24: Perfils d'energia per la molècula Model 1.

5a- Conclusions (en català)

S'ha dut a terme una dinàmica molecular de les dos molècules d'interès amb el camp de forces GAFF, aproximant els paràmetres del silici amb els del carboni sp^3 . La molècula manté la connectivitat durant la simulació i es demostra la viabilitat d'aquest mètode.

Mitjançant un algoritme genètic s'han obtingut nous paràmetres que descriuen la torsió al voltant dels enllaços al voltant de la molècula dadora. En tots els casos la torsió es descriu com una suma de dos termes sinusoidals.

La implementació d'aquests paràmetres dins del camp de forces ha millorat els resultats respecte al camp de forces sense contribucions diedrals, tot i que en el cas del Model 3 s'observa una desviació respecte al resultat de l'algoritme genètic que es deu segurament a la necessitat de descriure als àtom que conformen l'enllaç amb una tipologia pròpia.

De cara a continuar aquest treball, s'haurien d'implementar els paràmetres nous en el dador complet i millorar els paràmetres que contenen l'àtom de silici.

5b- Conclusions (in English)

After the molecular dynamics of the two molecules of interest with the GAFF force field, approximating the parameters of the silicon with those of carbon sp^3 . The molecule maintains the connectivity during the simulation and demonstrates the viability of this method.

Through a genetic algorithm it have been obtained new parameters that describe the torsion around the bonds around the donor molecule. In all cases the torsion is described as a sum of two sinusoidal terms.

The implementation of these parameters within the force field has improved the results regarding the force field without dihedral contributions, although in the case of Model 3 it's observed a deviation from the result of the genetic algorithm that is probably due to the need to describe the atoms that make up the link with their own typology.

In order to continue this work, the new parameters should be implemented in the complete giver and improve the parameters that contain the silicon atom.

6- Bibliografia

Llibres, articles i treballs

- (1) - Gordon J. Hedley, Arvydas Ruseckas, and Ifor D. W. Samuel. "Light Harvesting for Organic Photovoltaics". Chemical Reviews 2017 p. 797-798, dec 7th, 2016
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemrev.6b00215>
- (2) - Jean-luc Bredas. "When Electrons Leave Holes in Organic Solar Cells". Science vol.343, jan 31th, 2014
<http://science.sciencemag.org/content/343/6170/492>
- (3) - Albert Polman, Mark Knight, Erik C. Garnett, Bruno Ehrler, Wim C. Sinke. "Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges". Science vol.352, apr 15th, 2016
<http://science.sciencemag.org/content/352/6283/aad4424>
- (4) - 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 Vol. 343, No. 6170, Dec 11th, 2013.
<http://science.sciencemag.org/content/343/6170/512>
- (5) - S. Ruiz (February 25th, 2013). Computational Biology & Drug Desing Group: "Small molecules dihedrals parametrization". Recuperat de <http://www.ub.edu/cbdd/?q=content/small-molecule-dihedrals-parametrization>
- (6) - James B. Foresman and Æleen Frisch (2015). *Exploring chemistry with electronic structure methods* (third Edition). Wallingford: Gaussian Inc.
- (7) - Andrew R. Leach (2001). *Molecular modelling, principles and applications* (second edition). Dorchester: Pearson education.
- (8) - Lluç Esbert Pons, "Modelització de materials per a cel·les fotovoltaïques ", Treball de fi de grau, Universitat de Girona, 2017.

Programes utilitzats

(9) - Amber i AmberToolkit:

D.A. Case, I.Y. Ben-Shalom, S.R. Brozell, D.S. Cerutti, T.E. Cheatham, III, V.W.D. Cruzeiro, T.A. Darden, R.E. Duke, D. Ghoreishi, M.K. Gilson, H. Gohlke, A.W. Goetz, D. Greene, R Harris, N. Homeyer, S. Izadi, A. Kovalenko, T. Kurtzman, T.S. Lee, S. LeGrand, P. Li, C. Lin, J. Liu, T. Luchko, R. Luo, D.J. Mermelstein, K.M. Merz, Y. Miao, G. Monard, C. Nguyen, H. Nguyen, I. Omelyan, A. Onufriev, F. Pan, R. Qi, D.R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, S. Schott-Verdugo, J. Shen, C.L. Simmerling, J. Smith, R. Salomon-Ferrer, J. Swails, R.C. Walker, J. Wang, H. Wei, R.M. Wolf, X. Wu, L. Xiao, D.M. York and P.A. Kollman (2018), AMBER 2018, University of California, San Francisco.

(10) - Gaussian i Gaussview:

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).