

УДК 544.2
ГРНТИ 31.15.00

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 6,6-ФЕНИЛ-С₆₁-БУТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю. Романова¹, О. Гуськова²

¹University of Namur, Dept. of Chemistry, Theoretical Chemistry Group,
Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

²Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden e. V., Dept. Theory of Polymers,
Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

В статье описываются результаты квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования метанофуллерена PCBM (метилового эфира 6,6-фенил-С₆₁-бутановой кислоты). Начальным этапом был квантово-химический расчет электронных и структурных свойств молекулы (оптимизация геометрии, расчет парциальных зарядов на атомах для нейтральной молекулы, определение энергии ионизации и сродства к электрону, определение барьеров вращения заместителей в молекуле). На основе квантово-механических расчетов были определены торсионные потенциалы, которые затем сравнивались со стандартными в валентно-силовом поле PCFF для моделирования молекулярной динамики. На этом этапе проводилось моделирование сокристаллов PCBM с молекулами растворителя. Результаты расчетов сопоставлялись с экспериментальными исследованиями и с данными моделирований, выполненных в других валентно-силовых полях.

Ключевые слова: квантовая механика, теория функционала плотности, энергия ионизации, сродство к электрону, ВЗМО, НВМО, молекулярная динамика, барьеры внутреннего вращения, электроноакцептор, пластиковые солнечные батареи.

Соединения фуллеренов (в частности, метанофуллерен PCBM (рис. 1)) являются полупроводниками *n*-типа, т.е. акцепторами электронов. Комбинирование производных фуллеренов с полупроводниками *p*-типа (донорами электронов, например, сопряженными полимерами) стало настоящим переворотом в области органической электроники. Эффективность работы пластиковых солнечных батарей, изначально не превышающая и одного процента, в настоящее время достигла рекордных значений КПД 8–9% благодаря особому строению фотоактивных слоев [1]. Речь идет об объемном гетеропереходе, в котором смесь донора и акцептора в идеальном случае представляет собой две взаимопереплетающиеся сетки. Именно такая морфология активного слоя необходима, во-первых, чтобы экситон, образовавшийся в фазе донора после поглощения кванта света,

мог достичь межфазной границы донор/акцептор, разделиться на электрон и дырку (т.е. на свободные носители заряда), во-вторых, чтобы свободные носители заряда могли достичь анода и катода, двигаясь по непрерывным сетям донора и акцептора. Именно процессы, происходящие на границе донор/акцептор на уровне отдельных

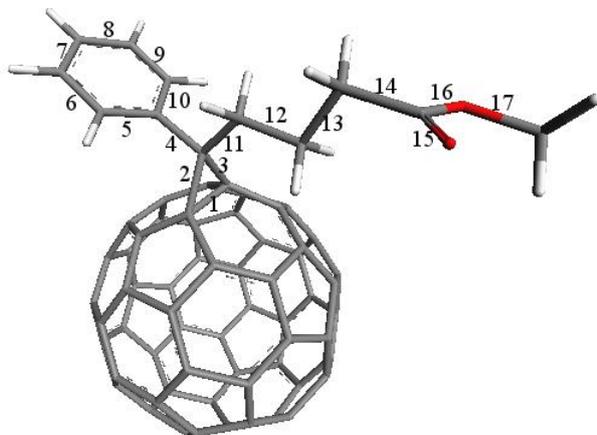


Рис. 1. Оптимизированная геометрия молекулы метилового эфира 6,6-фенил-С₆₁-бутановой кислоты.

молекул, интересны с точки зрения компьютерного эксперимента [2].

В данной работе описываются результаты моделирования молекул акцептора РСВМ на двух временных и пространственных масштабах: квантово-химические методы применимы для систем с "атомным разрешением" – им доступны длины до 10 нанометров на пикосекундных временных отрезках (по методу Кара-Парринелло), в то время как молекулярная динамика в наносекундном диапазоне позволяет рассматривать молекулярные агрегаты с размерами в несколько сотен нанометров [2; 3].

Исследования фуллеренов в компьютерном эксперименте в первую очередь были направлены на структурные характеристики именно границ раздела донор/акцептор (конформации донора и акцептора, их взаимная ориентация, влияние боковых заместителей в молекулах донора и акцептора в рамках атомистического моделирования) и связанные с ними электронные свойства [4–13]. Были разработаны огрубленные модели смесей фуллеренов и олигомерных цепочек сопряженного полимера [14–16] для исследования морфологии пленок. Однако детальному изучению молекул РСВМ уделялось меньше внимания. В этой связи можно упомянуть несколько недавно вышедших статей [17–19]. Например, в [17] методом функционала плотности были проведены расчеты как для изолированных молекул РСВМ, так и для различных кристаллов, в которых молекулы были упакованы по типу простой кубической, гранецентрированной кубической или простой гексагональной кристаллической решетки. Подобная идеализация кристаллических упаковок дала возможность рассчитать статическую энергию связывания кристалла в зависимости

от расстояния между молекулами, зонную структуру вблизи уровня Ферми.

С другой стороны, авторы статьи [19] исходили не из идеализированных кристаллов, а из экспериментально подтвержденной и опубликованной структуры [20]. Авторы статьи показали, что молекулы РСВМ кристаллизуются с молекулами растворителя (рис. 2, табл.1 [21]). Существенным упрощением модели является исключение из кристаллов всех молекул растворителя [18]. В противоположность этому в статьях [19; 22] рассматривались сокристаллы с явным учетом растворителя в них. Результаты наших вычислений будут сравниваться с описанными в этих двух работах.

Описание моделей и методов исследования

Выше подчеркивалась важность межфазной границы донор/акцептор в органических солнечных батареях, поскольку именно здесь образуются свободные носители заряда. Также важна и морфология отдельно взятых фаз донора и акцептора. Как в первом, так и во втором случае определяющим фактором выступают структурные элементы самих молекул, наличие в них заместителей, их ориентация друг относительно друга на границах раздела фаз. Для фуллерена C_{60} вопрос об ориентации молекулы отпадает сам собой. Для молекулы РСВМ, потерявшей симметрию из-за коротких боковых цепей, взаимная ориентация двух молекул в пространстве может быть решающим фактором, задающим мотив упаковки и в конечном счете определяющим эффективность работы солнечных батарей. Поэтому на первом этапе моделировалась изолированная молекула РСВМ методами квантовой химии.

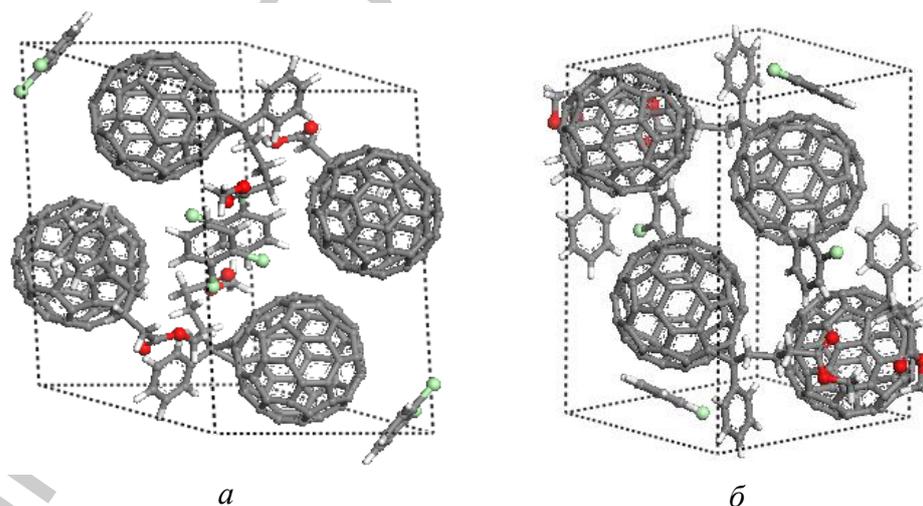


Рис 2. Молекулярные сокристаллы метилового эфира 6,6-фенил- C_{61} -бутановой кислоты с а) *o*-дихлорбензолом в соотношении 1:1 (EKOZOT [21]), б) хлорбензолом в соотношении 2:1 (EKOZUZ [21]) [20]

Таблица 1.

Параметры кристаллических ячеек ЕКОЗОТ и ЕКОЗУЗ

Обозначение кристалла [21]	ЕКОЗОТ	ЕКОЗУЗ
$a, \text{Å}$	13,7565	13,8333
$b, \text{Å}$	16,6340	15,2880
$c, \text{Å}$	19,0770	19,2490
$\alpha, ^\circ$	90	80,259
$\beta, ^\circ$	105,289	78,557
$\gamma, ^\circ$	90	80,406
Сингония	Примитивная моноклинная	Триклинная
Группа симметрии	P21/N	P1
Плотность, г/см ³	1,67	1,65

Примечание. Плотность аморфной пленки метанофуллерепа составляет 1,50 г/см³.

Перед моделированием на этом уровне ставилось несколько задач, главная из которых – определение потенциала вращения боковых заместителей, поскольку только при корректном описании конформации отдельной молекулы возможно корректное описание целой системы. Кроме потенциалов невалентного взаимодействия на этом этапе моделирования определялись также парциальные заряды на атомах, проверялись длины связей, валентные углы.

Для квантово-химических расчетов при 0 К применялись две программы – Gaussian 09 [23] и CPMD (метод Кара-Парринелло) [24; 25]. Начальная геометрия молекулы задавалась в программе GaussView5 [23]. В программе Gaussian 09 сначала выполняли полную оптимизацию геометрии изолированной нейтральной и заряженной молекулы РСВМ при использовании теории Хартри-Фока и теории функционала плотности (функционал B3LYP [9; 26].) при минимальном (STO-3G) и расширенном базисном наборе (6-31G(d)) [27]. Последний включал набор d-поляризационных функций тяжелых атомов. Каждая оптимизированная структура подвергалась анализу вибрационных частот, из которого делались выводы о соответствии волновых функций своему минимальному значению.

Псевдопотенциальное моделирование (оптимизация геометрии и расчет барьеров вращения) выполнялось с помощью программы CPMD [24] в рамках плосковолновой теории функционала плотности. Для учета обменно-корреляционных взаимодействий был использован градиентно-скорректированный функционал Пердью-Берке-Эрнцера [28]. Электроны атомных остовов были учтены с помощью нормосохраняющих псевдопотенциалов Труллера-Мартинса [29]. Нелокальные компоненты псевдопотенциалов описывались по схеме Клеймана-Биландера [30], согласно которой для валентных электронов применяется минимальный базисный набор слейтеровских орбиталей.

Обменно-корреляционное взаимодействие задавалось обобщенным градиентным приближением [28] с радиусом обрезки 10^{-6} . Порог кинетической энергии плоских волн E_{cut} для представления орбиталей Кона-Шема при используемом функционале составлял 85 Ry. Моделирование выполнялось в кубической ячейке с максимальной длиной ребра 39 Å.

Применяя различные схемы расчета атомных зарядов (метод натуральных связевых орбиталей (Gaussian 09) [31], анализ электронных заселенностей орбиталей по Малликену и на основе распределения электростатического потенциала (CPMD)), рассматривалось распределение электронной плотности в молекуле, которое сравнивалось с константами валентно-силового поля PCFF [32], применяемого для молекулярно-динамического моделирования в нашей работе, а также со значениями из валентно-силового поля OPLS [18; 19; 22]. Данные, полученные на этом этапе моделирования, затем встраивались в стандартное валентно-силовое поле PCFF. Более подробно это будет описано в следующем разделе статьи.

Начальные системы для атомистического молекулярно-динамического моделирования конструировались двумя способами: 64 молекулы РСВМ помещались в кубическую расчетную ячейку (плотность системы $1,4 \text{ г/см}^3$) случайным образом (с неявным учетом растворителя путем введения дополнительного параметра – диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}=9.9$ или $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}=5.62$), или использовались кристаллические структуры, опубликованные в [20]. В последнем случае трансляцией этих элементарных ячеек (рис. 2) по выбранным координатным осям были получены стартовые системы, состоящие из 32 молекул РСВМ.

В выбранном валентно-силовом поле потенциальная энергия системы задавалась следующим выражением (1). Здесь валентные взаимодействия описываются гармоническими потенциалами связи и валентного угла (первое и второе слагаемые), энергией внутреннего вращения (третье слагаемое), дополнительным торсионным потенциалом, необходимым для поддержания четырех смежных атомов в определенной геометрии (четвертый член), а также энергетическими вкладами от перекрестных взаимодействий. Невалентные взаимодействия (последнее слагаемое), действующие между двумя атомами, разделенными тремя и более атомами одной молекулы, а также между любыми атомами, принадлежащими разным молекулам, описывались потенциалом Леннарда-Джонса (ЛД) «9-6» и электростатическим потенциалом. Силовые константы для потенциала ЛД между атомами углерода фуллера C_{60} моделировались в соответствии с параметрами Жирифалько ($\epsilon=0.2764 \text{ кДж/моль}$, $\sigma=0.347 \text{ нм}$) [33], которые недавно были скорректированы и включены в

поле OPLS для моделирования производных фуллеренов в твердом состоянии и в растворе [34]. Дальнедействующая часть кулоновских взаимодействий рассчитывалась по методу реакционного поля с радиусом сферы обрезки $r_{RF} = 20 \text{ \AA}$ [35; 36].

$$\begin{aligned}
 U(\vec{r}_i) = & \sum_{bonds} K(l-l_0)^2 + \sum_{angles} H(\theta-\theta_0)^2 + \sum_{torsions} V(1+\cos(\phi-\phi_0)) + \sum_{impropers} K_\gamma \gamma^2 + \\
 & + \sum_{bb} F_{bb} (b-b_0)(b'-b'_0) + \sum_{\theta\theta} F_{\theta\theta} (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \sum_{b\theta} F_{b\theta} (b-b_0)(\theta-\theta_0) + \\
 & + \sum_{b\phi} (b-b_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] + \sum_{b'\phi} (b'-b'_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] + \\
 & + \sum_{\phi\theta} (\theta-\theta_0)[V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] + \sum_{\phi\theta\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta-\theta_0)(\theta'-\theta'_0) + \\
 & + \sum_{i>j} \left\{ \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right\} f_{ij} \quad (1)
 \end{aligned}$$

Исследуемые системы моделировались методом молекулярной динамики в ансамбле NVT. Большинство расчетов относилось к температуре 298 К. Температуру поддерживали термостатом Нозе-Гувера с параметром $\tau_B = 30$ фс. Уравнения движения интегрировали при использовании алгоритма с двумя шагами интегрирования. В этой методике все силы делятся на две группы – «быстрые» (деформации ковалентных связей, углов, торсионных углов, Ван-дер-Ваальсовы силы с малым радиусом обрезки $r_s = 5 \text{ \AA}$) и «медленные». Вторая группа включала дальние Кулоновские и силы Леннарда-Джонса с большим радиусом обрезки $r_l = 20 \text{ \AA}$. Время уравнивания (~ 1 нс) было выбрано таким, за которое потенциальная энергия системы достигала своего постоянного значения. Конформационный анализ проводили по траекториям в 30 нс.

Обсуждение результатов

При оптимизации геометрии нейтральной молекулы было обнаружено, что наши наблюдения совпадают с предыдущими экспериментальными и теоретическими результатами [9] (рис. 1). Геометрия лишь незначительно изменяется при переходе от нейтральной молекулы к молекулярному иону (рис. 3). В качестве примера на рис. 3 показаны отклонения длин связей при переходе $A \rightarrow A^+$.

Энергия ионизации I и сродство к электрону A рассчитывались двумя способами:

1) как разница между энергиями основного состояния и состояния иона: $I = E_0(+1) - E_0(0)$, $A = E_0(0) - E_0(-1)$ (табл. 2). При этом энергии вычислялись в приближении вертикального перехода (когда молекулярная геометрия фиксируется такой, какой она была в основном состоянии нейтральной молекулы, оставаясь нечувствительной к новому заряду), а также при дополнительном учете эффектов окружения по методу поляризованного континуума [37];

2) по энергиям ВЗМО и НВМО нейтральной молекулы ($I=4.85$ эВ, $A=3.35$ эВ (обоснование метода описано в [38]); (рис. 4).

Значения энергий приближаются к экспериментальным при учете влияния среды, т.е. когда молекула метанофуллерена рассматривается окруженной себе подобными молекулами (результаты находятся в согласии с опубликованными в [39]). Эти расчеты (табл. 2), а также значения энергий ВЗМО и НВМО (рис. 4) являются необходимым этапом при оценке скоростей диссоциации экситона и рекомбинации зарядов для донорно-акцепторных смесей.

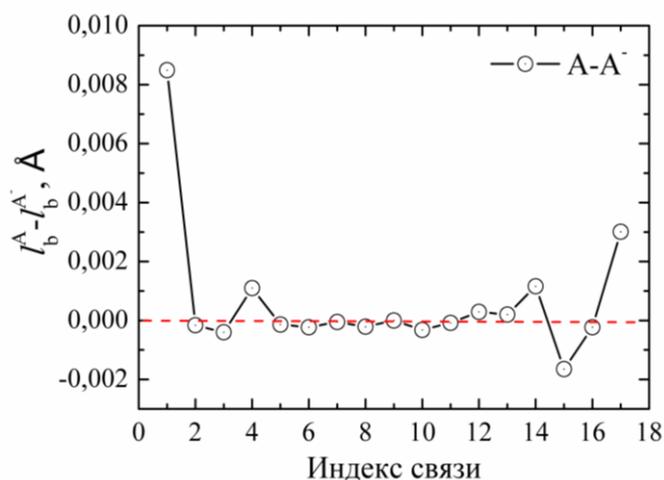


Рис. 3. Изменение длин химических связей (индексы по оси абсцисс соответствуют связям, показанным на рисунке 1) при переходе акцептора (A) РСВМ из нейтрального в состояние аниона (A^-).

Таблица 2
Энергия ионизации и сродство к электрону молекулы РСВМ

Энергия ионизации, I (эВ) (эксп. [40])	Энергия ионизации, I (эВ) (расчет)	Сродство к электрону, A (эВ) (эксп. [40])	Сродство к электрону, A (эВ) (расчет)
5.9	в вакууме 7.0	3.9	в вакууме 2.4
	при учете окружения 6.2		при учете окружения 3.1

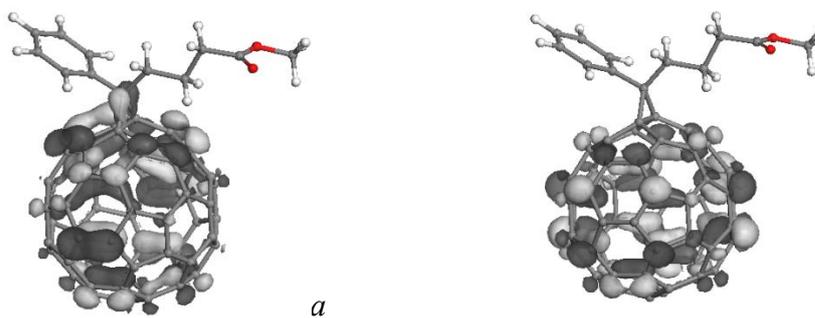


Рис. 4. ВЗМО (энергия $E_{ВЗМО} = -4.85$ эВ) а) и НВМО (энергия $E_{НВМО} = -3.35$ эВ); б) нейтральной молекулы РСВМ

В табл. 3 для сравнения приведены заряды атомов боковых заместителей из стандартного валентно-силового поля OPLS, PCFF, а также полученные при расчете нейтральной молекулы по методу электростатического потенциала (ESP) и натуральных связевых орбиталей (NBO).

Необходимо отметить, что только заряд на атоме углерода в концевой метильной группе отличается и по величине, и по знаку от стандартного значения в поле OPLS (выделен курсивом в табл. 3). В наших расчетах использовались заряды на атомах, рассчитанных по методу натуральных связевых орбиталей (NBO), которые близки значениям в поле PCFF, хотя для рассматриваемых систем с невысоким значением диэлектрической проницаемости среды (для неполярных апротонных растворителей) могут применяться стандартные величины из-за незначительной разницы между табулированными зарядами и зарядами, полученными методами квантовой химии.

Таблица 3

Заряды на атомах метанофуллерепа

Обозначение атома (OPLS/PCFF)	Поле OPLS	Поле PCFF	Расчет по методу	
			ESP	NBO
CF/c5,c (C ₆₀)	0	0	≈0	≈0
CA/cp (аром.)	-0.115	-0.127	-0.153	-0.225
CA/cp (аром., связ. с алифат.)	0	0	0.219	-0.046
C/c_1 (карбонильный)	0.7	0.702	0.485	0.832
CT/c2 (алиф.)	-0.12	-0.106	-0.106	-0.443
CT/c3 (алиф. CH ₃)	-0.18	0.066	0.018	-0.324
CT/c3m (алиф., связ. с C ₆₀)	-0.03	0	-0.168	-0.011
O/o_1 (карбонильный)	-0.5	-0.531	-0.514	-0.595
OS/o_2 (сложноэфирный)	-0.17	-0.396	-0.321	-0.556
HA/hc (связ. с аром. C)	0.115	0.127	0.126	0.241
HC/hc (связ. с алиф. C)	0.06	0.053	0.096	0.245

Для определения потенциала вращения двух заместителей вокруг связей 4 (угол Φ_1) и 11 (угол Φ_2) (см. рис. 1) выполнялся квантово-механический расчет энергий молекулы. При этом использовались два варианта расчета. В первом варианте фиксировались не только координаты четырех атомов, определяющих торсионный угол, но и все остальные атомы молекулы. Во второй производилась оптимизация геометрии молекулы для каждого значения торсионного угла. Торсионный угол варьировался с шагом 10° (рис. 5).

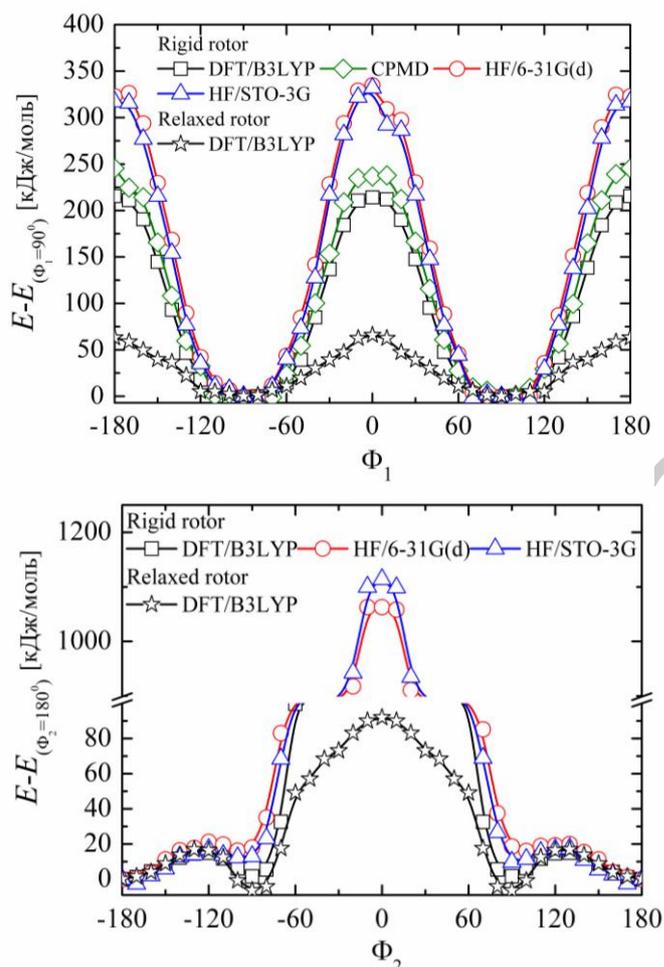


Рис. 5. Потенциалы внутреннего вращения вокруг связей 4) (Φ_1) и 11 (Φ_2) (см. рис. 1). Энергии систем рассчитывались по методу Хартри-Фока (HF/STO-3G или HF/6-31G(d)) и теории функционала плотности (B3LYP/6-31G(d)) в приближении жесткого ротатора (rigid rotor) или с дополнительной оптимизацией геометрии молекулы при вращении вокруг связи (relaxed rotor). Координаты четырех атомов, определяющих торсионный угол, фиксировались

Минимальная энергия соответствует значениям углов $\Phi_1 = \pm 90^\circ$, т.е. фенильное кольцо расположено перпендикулярно к связи. Барьеры вращения этого заместителя составляют 220-320 кДж/моль в приближении жесткого ротатора (в зависимости от метода расчета) и 50 кДж/моль для второй модели вращения. Минимумы энергии соответствуют углам $\Phi_2 = 180^\circ$ и $70-85^\circ$, таким образом, второй заместитель находится в *транс*- или *гош*-конформации соответственно. Барьеры при жестком вращении (1100 кДж/моль, методы HF/STO-3G, HF/6-31G(d) и B3LYP/6-31G(d)) превышают значение энергии связи C-C, а при оптимизации геометрии молекулы барьер составляет 90 кДж/моль (B3LYP/6-31G(d)). Барьеры вращения, полученные при релаксации геометрии, совпадают по значениям с барьерами, табулированными в поле PCFF.

Следующим шагом в схеме мультимасштабного моделирования является молекулярная динамика. Для исследования твердофазной организации были выбраны кристаллы метанофуллерена (рис. 2). Для тестирования модели исследовалось плавление и кристаллизация со-

кристаллов (рис. 6). При плавлении кристалл характеризуется ориентационным беспорядком (рис. 6а, б), а при охлаждении структура вновь становится слоистой, с чередованием областей фуллеренов и боковых групп вместе с молекулами растворителя (рис. 6в, г). Результаты согласуются с данными МД моделирования в поле OPLSa [19; 22].

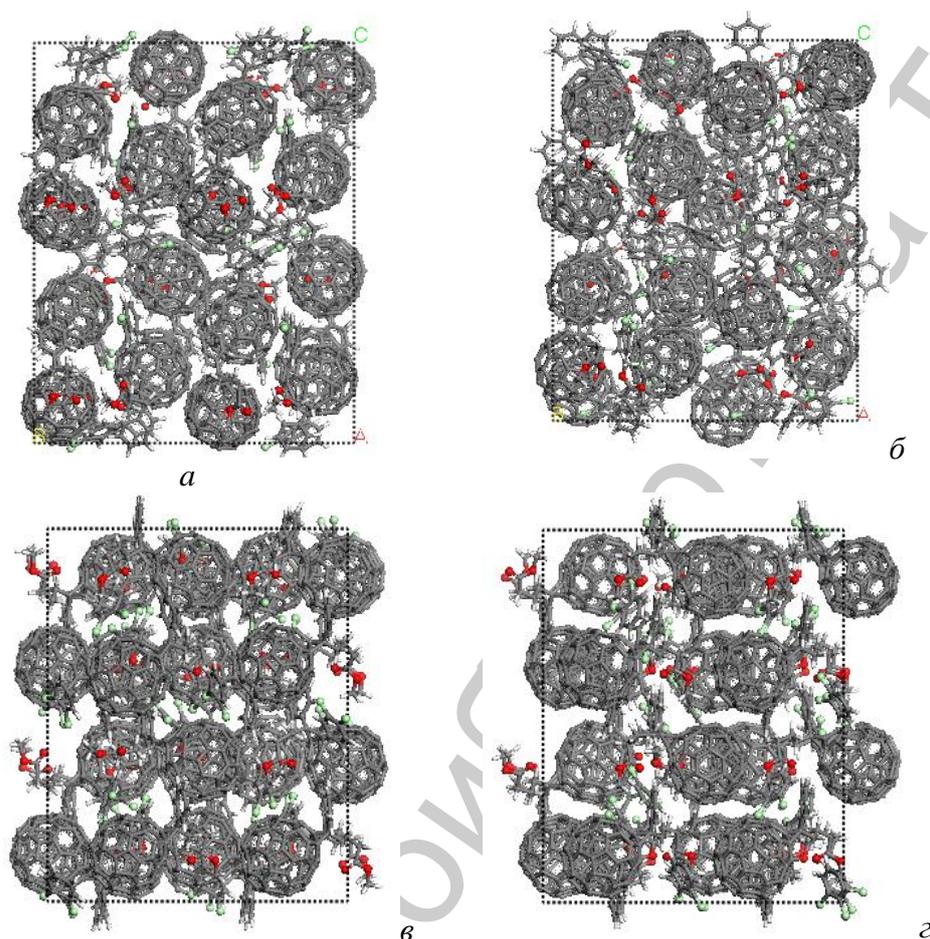


Рис. 6. Твердофазная организация метанофуллерена при плавлении со-кристалла с хлорбензолом (переход $a(T=300\text{K}) \rightarrow b(T=540\text{K})$); при охлаждении со-кристалла с 1,2-дихлорбензолом (переход $b(T=600\text{K}) \rightarrow g(T=300\text{K})$)

Недавние исследования показали, что важную роль в структуре активных слоев солнечных батарей играют аморфные области полукристаллического полимера и метанофуллерена, по современным представлениям отвечающие за формирование перколяционных траекторий движения зарядов к электродам [41; 42]. Аморфная пленка метанофуллерена характеризуется пониженной плотностью (табл. 1) и отсутствием дальнего порядка в расположении молекул. Для

моделирования этой системы 64 молекулы РСВМ помещались в кубическую расчетную ячейку (плотность системы $1,4 \text{ г/см}^3$) случайным образом с неявным учетом растворителя ($\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}=9.9$ или $\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}=5.62$).

На радиальной функции распределения пик фуллерен-фуллерен приходится на расстояние 11 \AA , что согласуется с результатами моделирования в поле OPLS [18]. На рис. 7 представлены результаты анализа МД траектории, а именно функции распределения углов ориентации боковых заместителей Φ_1 и Φ_2 в аморфной пленке РСВМ ($\epsilon_{\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2}=9.9$).

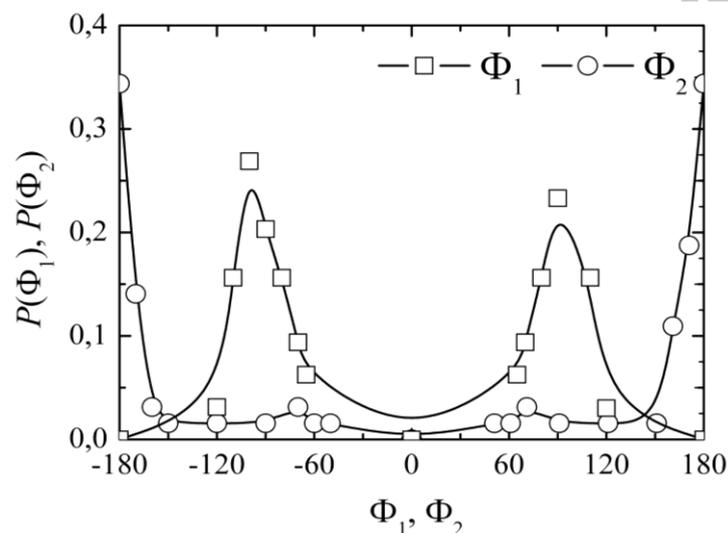


Рис. 7.
Функции
распределения
углов Φ_1 и Φ_2 .

Рис. 7 показывает, что функция распределения угла Φ_1 характеризуется двумя пиками при $\pm 90^\circ$, что указывает на то, что кольцо располагается параллельно поверхности фуллерена. Алкильная цепь принимает в основном *транс*- $\Phi_2 \approx 180^\circ$ или *гаш*-конформацию при $\Phi_2 \approx 75^\circ$. В последнем случае, как указывалось в [18], доля *гаш*-конформера растет с увеличением температуры. Необходимо отметить, что наиболее вероятные углы ориентации соответствуют углам с минимальной энергией (рис. 5), которые были определены в квантово-химических расчетах.

В этой статье описаны результаты моделирования метанофуллеренового акцептора РСВМ, полученные при комбинировании молекулярной динамики для описания морфологии системы, а также методов квантовой химии для изучения электронных свойств. В результате расчетов было усовершенствовано и протестировано валентно-силовое поле, которое в дальнейшем будет использоваться для исследования смесей донора и акцептора, донорно-акцепторных диад и блоксополимеров.

Авторы выражают благодарность профессору Йенсу-Уве Зоммеру и доктору Андреасу Йону за обсуждение результатов исследований, а также доктору Петеру Фриделю за техническую поддержку.

Список литературы

1. Service R.F. // *Science*. 2011. V. 332, № 6027. P. 293.
2. Stumpton B.G., Meunier V. // *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* 2012. V. 50, № 15, P. 1071–1089.
3. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. Под ред. А.Р. Хохлова, А.Л. Рабиновича, В.А. Иванова М.: Изд-во РФФИ, 2009. 696 с.
4. Yi Y., Coropceanu V., Brédas J.-L. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21, P. 1479–1486.
5. Beljonne D., Cornil J., Muccioli L., Zannoni C., Brédas J.-L., Castet F. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23, № 3, P. 591–609.
6. Verlaak S., Beljonne D., Cheyng D., Rolin C., Linares M., Castet F., Cornil J., Heremans P. // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19, P. 3809–3814.
7. Kanai Y., Grossman J.C. // *Nano Lett.* 2007. V. 7, № 7, P. 1967–1972.
8. Liu T., Cheung D.L., Troisi A. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13, P. 21461–21470.
9. Liu T., Troisi A. // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115, № 5, P. 2406–2415.
10. Li Y., Pullerits T., Zhao M., Sun M. // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115, № 44, P. 21865–21873.
11. McMahon D.P., Cheung D.L., Troisi A. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2, № 21, P. 2737–2741.
12. Linares M., Beljonne D., Cornil J., Lancaster K., Brédas J.-L., Verlaak S., Mityashin A., Heremans P., Fuchs A., Lennartz C., Idé J., Méreau R., Aurel Ph., Ducasse L., Castet F. // *J. Phys. Chem C* 2010. V. 114, № 7, P. 3215–3224.
13. MacKenzie R.C.I., Frost J.M., Nelson J. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132, P. 064904 (1–6).
14. Huang D.M., Moulé A.J., Faller R. // *Fluid Phase Equilibria* 2011. V. 302, № 1–2, P. 21–25.
15. Huang D.M., Faller R., Do K., Moulé A.J. // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. V. 6, № 2, P. 526–537.
16. Xue J., Hou T., Li Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100, P. 053307(1–3).
17. Nápoles-Duarte J.M., Reyes-Reyes M., Ricardo-Chavez J.L., Garibay-Alonso R., López-Sandoval R. // *Phys. Rev. B* 2008. V. 78, P. 035425(1–7).
18. Cheung D.L., Troisi A. // *J. Phys. Chem. C* 2010. V. 114, № 48, P. 20479–20488.
19. Frigerio F., Casalegno M., Carbonera C., Nicolini T., Valdo Meile S., Raos G. // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22, P. 5434–5443.
20. Rispens M.T., Meetsma A., Rittberger R., Brabec C.J., Sariciftci N.S., Hummelen J.C. // *Chem. Commun.* 2003. P. 2116–2118.

21. Allen F.H. // Acta Crystallogr. B Struct. Sci. 2002. V. 58. P. 380–388. (Кембриджский банк структурных данных органических соединений www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd).
22. Casalegno M., Baggioli A., Famulari A., Meille S., Nicolini T., Po R., Raos G. // EPJ Web of Congerences. 2012. V. 33, P. 02002 (1–8).
23. Gaussian 09, Revision A.1 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. (www.gaussian.com).
24. Car R., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55, P. 2471–2474.
25. CPMD, version 3.15.3, <http://www.cpmc.org>, Copyright IBM Corp 1990–2008, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart, 1997–2001.
26. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, P. 5648–5652.
27. Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54, № 2, P. 724–728.
28. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77, P. 3865–3868.
29. Troullier M., Martins J.L. // Phys. Rev. B 1991. V. 43, № 3, P. 1993–2006.
30. Kleinman L., Bylander D.M. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48, № 20, P. 1425–1428.
31. Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F. NBO Version 3.1.
32. Sun H. // Macromolecules 1995. V. 28, № 3, P. 701–712.
33. Girifalco L.A. // Phys. Rev. B 1995. V. 52, № 14, P. 9910–9916.
34. Monticelli L. // J. Chem. Theory Comput. 2012. V. 8, P. 1370–1378.
35. Barker J.A., Watts R.O. // Mol. Phys. 1973. V. 26, № 3, P. 789–792.
36. Van Gunsteren W.F., Berendsen H.J.C., Rullmann J.A.C. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1978. V. 66, P. 58–70.
37. Foresman J.B., Keith T.A., Wiberg K.B., Snoonian J., Frish M.J. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100, № 4, P. 16098–16104.
38. Zhang G., Musgrave C.B. // J. Phys. Chem. B 2007. V. 111, № 8, P. 1554–1561.
39. Schwenn P.E., Burn P.L., Powell B.J. // Organic Electronics 2011. V. 12, № 2, P. 394–403.
40. Guan Z.-L., Kim J.B., Wang H., Jaye C., Fischer D.A., Loo Y.-L., Kahn A. // Organic Electronics. 2010. V. 11, № 11, P. 1779–1785.
41. Jamieson F.C., Domingo E.B., McCarthy-Ward T., Heeney M., Stingelin N., Durrant J.R. // Chem. Sci. 2012. V. 3, P. 485–492.
42. Bartelt J.A., Beiley Z.M., Hoke E.T., Mateker W.R., Douglas J.D., Collins B.A., Tumbleston J.R., Graham K.R., Amassian A., Ade H., Fréchet J.M.J., Toney M.F., McGehee M.D. // Adv. Energy Mater. 2012. doi: 10.1002/aenm.201200637.

QUANTUM CHEMICAL AND MOLECULAR DYNAMICS
SIMULATION OF PHENYL-C₆₁-BUTYRIC ACID
METHYL ESTER

J. Romanova¹, O. Guskova²

¹University of Namur, Dept. of Chemistry, Theoretical Chemistry Group, Rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

²Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden e. V., Dept. Theory of Polymers, Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

In this paper the results of QC and MD simulation of methanofullerene PCBM (phenyl-c₆₁-butyric acid methyl ester) are described. As the first step, the quantum chemical calculation of electronic and structural properties of PCBM molecule was performed (the geometry optimization, the calculation of partial charges, ionization energy, electron affinity and the evaluation of rotational barriers of the side chains). On the basis of QC calculations, the torsion potentials were determined. In the subsequent MD simulation the improved force field PCFF (including both new atomic charges and side-chain rotational potentials) was used. The MD simulation results of molecular PCBM co-crystals were compared with experimental observations and the results which were obtained using different force fields.

Keywords: *quantum mechanics, density functional theory, ionization energy, electron affinity, HOMO, LUMO, molecular dynamics, internal rotation barriers, electron acceptor, plastic solar cells*

Об авторах:

РОМАНОВА Юлия, Dr. Reg. Nat. (Софийский университет, Болгария и Университет г. Мюлуз, Франция), научный сотрудник университета г. Намюр (Бельгия), e-mail: julia.romanova@fundp.ac.be.

ГУСЬКОВА Ольга, к.х.н. (Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН), Dr. Reg. Nat. (Университет г. Ульм, Германия), научный сотрудник Института полимерных исследований Общества Лейбница, Лаборатория теории полимеров (г. Дрезден, Германия), e-mail: guskova@ipfdd.de.