

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.032.732
ГРНТИ 31.15.31

ПРОЦЕССЫ ПЕРВИЧНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ И АРХИТЕКТУРА АГРЕГАТОВ ПОИАНИЛИНА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

О. А. Гуськова¹, О. Д. Омельченко², Н. П. Господинова³

¹Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Germany

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
г. Москва

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Prague, Czech Republic

Методом молекулярной динамики смоделированы начальные стадии самоорганизации олигомеров анилина (тетра- и октамеры) в среде высокой полярности, проведен анализ механизма первичной самосборки цепей, а также межмолекулярных сил, отвечающих за формирование агрегатов.

Ключевые слова: полианилин, J-агрегаты, молекулярная динамика, водородные связи, надмолекулярная структура, олигомер

В последнее время большое количество научных исследований посвящается вопросам структуры и электронных свойств проводящих полимеров. В первую очередь интерес к этой области полимерной физикохимии связан с применением материалов на основе сопряженных и проводящих полимеров в промышленности в качестве, например, антикоррозионных покрытий, химических и биосенсоров, электродов, органических солнечных батарей и органических светодиодов, т. е. в инновационных и наукоемких технологиях. Среди проводящих полимеров полианилин (ПАН) занимает свое почетное место благодаря уникальным свойствам [1].

В недавних публикациях был очерчен круг приоритетных направлений, связанных с моделированием структурной организации цепей ПАН в конденсированном состоянии [2; 3], который включает вопросы конформации изолированных цепей в растворах [4], влияющей на проводимость полимерной пленки, процессы гелеобразования [5] и твердофазной структуры ПАН [6; 7].

Теоретические исследования структурных свойств ПАН в твердом состоянии были сфокусированы исключительно на моделировании аморфных материалов [7–9], хотя недавние эксперименты показали, что ПАН может быть получен в виде пленок с высокой степенью кристалличности, достигающей 70% [10–12]. Широкоугловое рентгеновское рассеяние показало, что кристаллы ПАН строго анизотропны. Преимущественный рост фибриллообразных кристаллов осуществляется за счет водородных связей с включением молекул воды, а направление π - π

стекинга перпендикулярно оси фибриллы (рис. 1). Очевидно, что такие упорядоченные структуры возможно получить только на основе коротких цепей, т. е. олигомеров анилина. Организация цепей в фибриллах ПАН подобна укладке молекул органических красителей в супрамолекулярные жидкокристаллические структуры, так называемые *J*-агрегаты [14–18]. Возможность получения изолированных фибрилл ПАН, имеющих структуру, подобную *J*-агрегатам, недавно была показана в эксперименте [13].

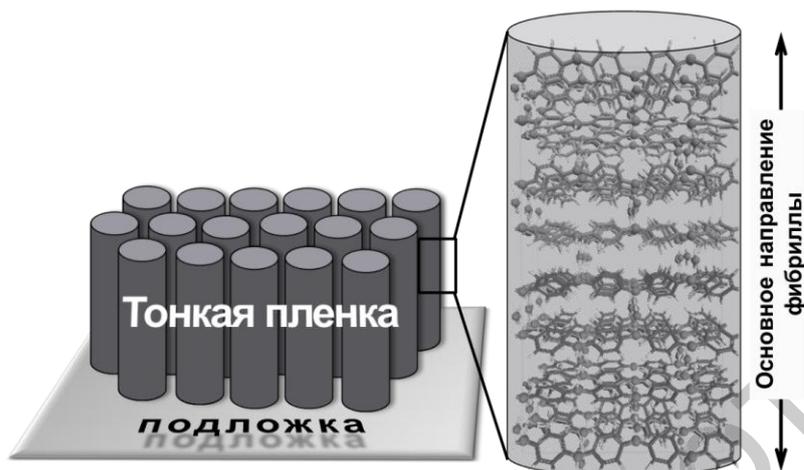
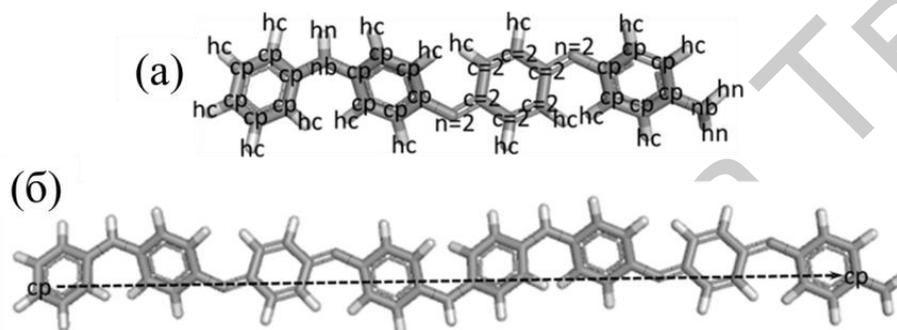


Рис. 1. Упрощенная схема строения тонкой высокоориентированной пленки полианилина и ее структурного элемента – фибриллы

В литературе описаны несколько механизмов формирования *J*-агрегатов. Как правило, они рассматривались как двухэтапные процессы "нуклеации и роста", например, для изоцианиновых красителей [19] или "нуклеации и удлинения" для производных перилена-бисимида [20]. В данном исследовании моделировались начальные стадии самоорганизации олигомерных цепей ПАН в полярной среде с диэлектрической проницаемостью воды с применением метода атомистического молекулярно-динамического (МД) моделирования. Целью работы являлось детальное описание механизма первичной сборки цепей, а также межмолекулярных сил, отвечающих за формирование агрегатов ПАН.

Описание моделей и методов исследования

Структурные формулы (модели) олигомеров анилина представлены на рисунке 2. Изначально системы, состоящие из 100 молекул тетрамера или 50 молекул октамера, помещались в кубическую ячейку моделирования с длиной ребра 84.5 Å. Молекулы не были упорядочены, а располагались по ячейке моделирования случайным образом. Структурные характеристики молекул, меж- и внутримолекулярные силы учитывали при использовании валентно-силового поля PCFF, параметры которого для выбранных объектов приведены в таблице.



Р и с . 2. Тетрамер (а) и октамер анилина (б). Обозначения атомов в валентно-силовом поле показаны для тетрамера. Расстояние между концами цепи для тетрамера и октамера соответствует 2.10 и 4.14 нм

Т а б л и ц а
 Параметры потенциала Леннарда-Джонса (σ , ϵ) для различных типов атомов ПАН (а), равновесные длины связей ℓ_0 (б) и валентных углов Θ_0 (в)

(а)

PCFF-тип атома	σ [Å]	ϵ [ккал/моль]
cp	4.010	0.064
nb	4.070	0.065
c=2	4.010	0.064
n=2	4.121	0.062
hc	2.995	0.020
hn	1.098	0.013

(б)

Химическая связь	Химическая связь в поле PCFF между атомами	ℓ_0 [Å]
C-C	cp-cp	1.4171
C-H	cp-hc	1.0982
C-N	cp-nb	1.3912
N-H	nb-hn	1.0012
C-N	cp-n=2	1.3900*
C-C	c=2-c=2	1.3400
C-H	c=2-hc	1.0883
C-N	c=2-n=2	1.3310*

* Длины связей для указанных пар атомов были взяты из статьи [21].

(в)

Валентный угол	Валентный угол в поле PCFF между атомами	Θ_0 [град]
C-C-H	cp-cp-hc	117.9400
C-C-C	cp-cp-cp	118.9000
C-C-N	cp-cp-nb	121.4584
C-N-C	cp-nb-cp	130.3200*
C-N-N	cp-nb-hn	111.8725
C-C-N	cp-cp-n=2	125.8970*
C-C-H	c=2-c=2-hc	124.8800
C-C-C	c=2-c=2-c=2	117.6000
C-C-N	c=2-c=2-n=2	116.4550*
C-N-C	cp-n=2-c=2	124.3570*
H-N-H	hn-nb-hn	107.5130

* Равновесные валентные углы для указанных троек атомов были взяты из статьи [21].

МД моделирование проводилось в ансамбле NVT в программе LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [22]. Радиус обрезки для потенциала Леннарда-Джонса составил $r_c=20$ Å. Электростатические взаимодействия учитывались по схеме Эвальда. Для термостатирования системы применялся метод Ланжевена с частотой пересчета констант затухания 50 фс. Уравновешивание системы проводилось при температуре $T = 350$ К в течение 1 нс (шаг интегрирования $\Delta\tau=1$ фс), затем система медленно охлаждалась до $T = 298$ К и далее уравновешивалась при этой температуре $\tau=1$ нс. Анализ систем проводился по траекториям $\tau=18$ нс.

Обсуждение результатов

Как показывают расчеты, менее 1 нс необходимо для начальной стадии формирования кластеров олигомеров анилина в полярной среде (рис. 3). На этом этапе средний размер кластера $\langle N \rangle = 3-4$ молекулы для тетрамера (рис. 4) и 2 молекулы для октамера.

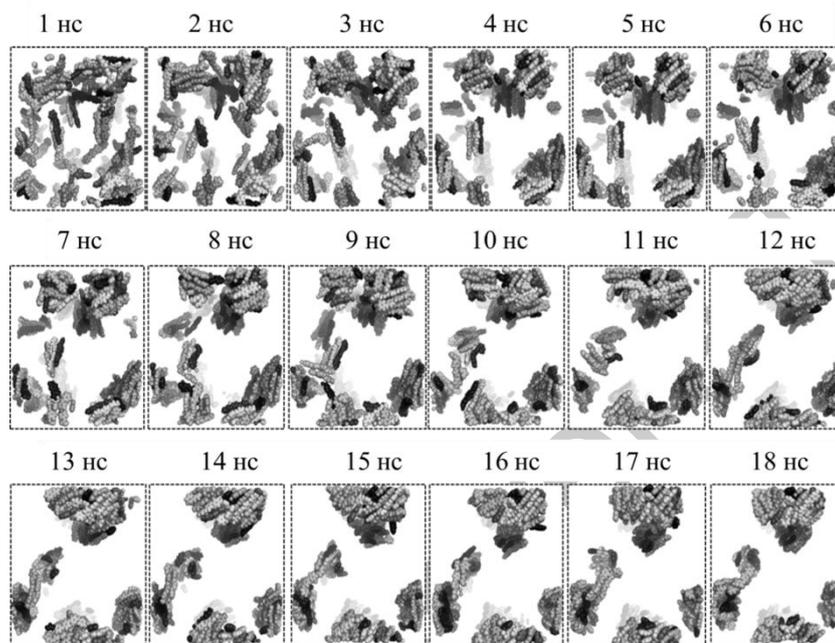


Рис. 3. Мгновенные фотографии сборки тетрамера анилина в агрегаты в полярной среде. Длина траектории $\tau = 18$ нс

Процесс сборки начинается одновременно по всему объему ячейки моделирования, приводя к формированию множества малых кластеров. Первичные агрегаты представляют собой стопки цепей (квазидвумерные объекты), т. е. рост осуществляется пошаговым присоединением олигомеров, связанных между собой π - π стекингом.

В отличие от тетрамеров цепочки октамеров анилина могут быть частью сразу двух стопок, связывая таким образом все пары октамеров в одну трехмерную структуру (рис. 5,б). Данные структуры нестабильны, и со временем связывающие молекулы примыкают к одной из двух стопок, частью которых они являлись. Это наблюдение согласуется с результатами моделирования структурообразования в концентрированных растворах сопряженных полимеров [5].

Следует отметить, что на начальном этапе сборки в системе отсутствует какой-либо дальний порядок, несмотря на то, что в индивидуальных стопках молекулы располагаются упорядоченно, общего ориентационного порядка не наблюдалось для обеих систем, независимо от длины цепи олигомеров.

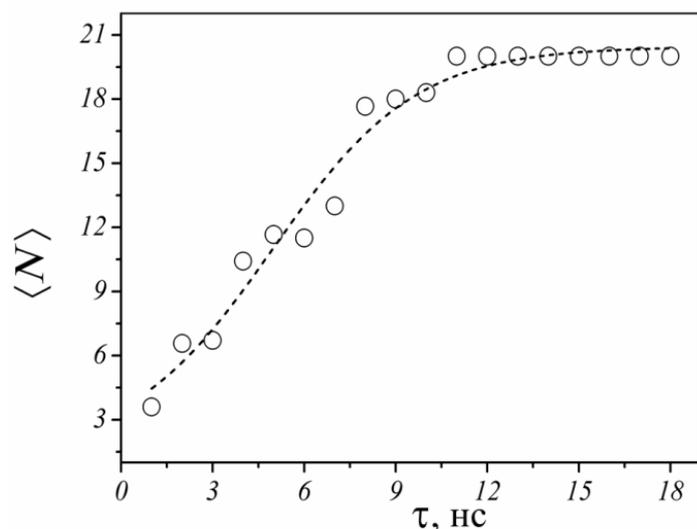


Рис 4. Средний размер молекулярного кластера $\langle N \rangle$ (среднее число тетрамеров в агрегате, радиус обрезки для расчета $r_N=5 \text{ \AA}$) как функция времени τ

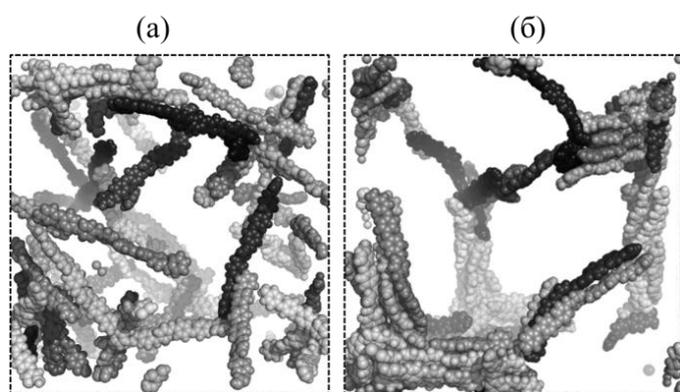
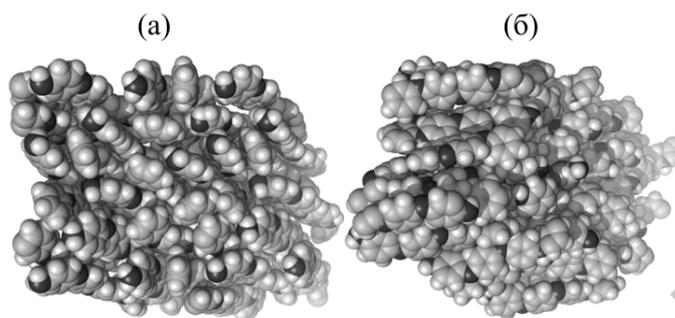


Рис 5. Мгновенные фотографии сборки октамера анилина в агрегаты в полярной среде. Длина траектории $\tau=4$ нс (а) и $\tau=12$ нс (б)

Начиная с $\tau=2-3$ нс, когда размер кластера соответствует 6–7 (тетрамер) или 2–3 молекулам (октамер), рост агрегатов продолжается по направлению водородного связывания, т. е. несколько стопок объединяются за счет межмолекулярных водородных связей, приводя к формированию трехмерного объекта (в координатах «длина цепи – π -стэкинг – водородные связи»). Объединение нескольких кластеров в фибриллы происходит при $\tau=12$ нс. Чтобы проанализировать порядок в расположении цепей в ассоциатах, оценивался ориентационный параметр порядка (ср-ср виртуальная связь, рис. 2,б), процедура расчета которого описана в [23]. Для тетрамеров параметр порядка составил 0.78 ± 0.15 . Таким образом получено подтверждение ориентационного порядка в расположении молекул в фибриллах.

Мгновенная фотография фибриллы, состоящей из 35 молекул тетрамера анилина, приведена на рис. 6,а [13]. Незначительный сдвиг слоев (рис. 6,б) является, вероятнее всего, результатом двух процессов: с одной стороны плоскости молекул должны оставаться параллельными

друг другу, обеспечивая максимальное перекрытие $\pi - \pi$ систем (поскольку в классической МД не учитываются электроны как таковые, то $\pi - \pi$ взаимодействие имитируется диполь-дипольным взаимодействием), а с другой стороны, электростатическое отталкивание одноименно заряженных атомов в соседних слоях вынуждает молекулы к сдвигу. Тем не менее взаимодействия между олигомерами достаточно сильны для того, чтобы системы оставались стабильными.



Р и с 6. Мгновенные фотографии фибрилл тетрамера анилина (35 молекул) в полярной среде. Длина траектории $\tau=18$ нс

В заключение необходимо отметить, что процесс образования агрегатов олигомеров анилина, как показывают расчеты, также проходит в две стадии. На первой образуются агрегаты, изотропно распределенные в объеме (мезоагрегаты, термин заимствован из [24]), на второй – фибриллярные ориентированные агрегаты (макроагрегаты [24]). Моделирование также показало, что фибриллы построены из ансамбля мезоагрегатов, т.е. наблюдается иерархичность структуры. Самосборка изначально осуществляется за счет перекрытия $\pi - \pi$ систем олигомеров, и только после достижения критического размера стопки кластер продолжает расти в направлении водородных связей, т.е. вдоль направления фибриллы, что согласуется с новой концепцией строения ПАН [13].

Поскольку в данной работе растворитель моделировался как диэлектрический фон, который по определению влияет только на силу электростатических взаимодействий, очень сложно сделать вывод о роли молекул воды в процессе агрегации олигомеров, а также о деталях строения J -агрегатов ПАН. Необходимо подчеркнуть, что красители, например, мероцианинового ряда J -агрегируют только в водной среде (на границе раздела двух фаз или в атмосфере водяного пара) [25]. Многие исследователи указывают на участие воды именно в структуре агрегата, например, в мероцианинах [26], порфиринах [27]. Наличие разных типов связанной воды в структуре ПАН было предложено уже давно [28; 29]. Однако экспериментальное доказательство встраивания молекул воды в кристаллическую ячейку ПАН было описано недавно [10]. Детальное моделирование кристаллической структуры ПАН могло бы быть целью следующего компьютерного эксперимента.

Список литературы

1. Gospodinova N., Terlemezyan L. // *Prog. Polym. Sci.* 1998. V. 23. P. 1443–1484.
2. Chen X. P., Yuan C. A., Wong C. K. Y., Koh S. W., Zhang G. Q. // *Mol. Simul.* 2011, V. 37. P. 990–996.
3. Chen X., Yuan C., Wong C. K., Zhang G. // *J. Mol. Model.* 2012. V. 18. P. 2333–2341.
4. Lee C. K., Hua C. C., Chen S. A. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 15937–15948.
5. Lee C. K., Hua C. C., Chen S. A. // *Macromolecules.* 2013. V. 46. P. 1932–1938.
6. Ostwal M. M., Tsotsis T. T., Sahimi M. // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126. P. 124903.
7. Canales M., Aradilla D., Alemán C. // *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 2011. V. 49. P. 1322–1331.
8. Canales M., Alemán C. // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 9771–9777.
9. Casanovas J., Canales, M., Fabregat, G., Meneguzzi, A., Alemán, C. // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 7342–7350.
10. Gospodinova N., Ivanov D. A., Anokhin D. V., Mihai I., Vidal L., Brun S., Romanova J., Tadjer A. // *Macromol. Rapid Commun.* 2009. V. 30. P. 29–33.
11. Gospodinova N., Muşat V., Kolev H., Romanova J. // *Synthetic Metals.* 2001. V. 161. P. 2510–2513.
12. Gospodinova N., Tomšík E., Romanova J. // *Chem. Papers.* 2013. P. 1–7.
13. Omelchenko O., Tomšík E., Zhigunov A., Guskova O., Gribkova O., Gospodinova N. // *Macromol. Chem. Phys.* 2013 DOI: 10.1002/macp.2013004.
14. Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1937 V. 50. P. 51.
15. Scheibe G., Kandler L., Ecker H. // *Naturwissenschaften.* 1937. V. 25.
16. Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1937. V. 50. P. 212 – 219.
17. Scheibe G. // *Angew. Chem.* 1936. V. 49. P. 563.
18. Jolley E. E. // *Nature* 1936. V. 138. P. 1009 – 1010.
19. Daltrozzo E., Scheibe G., Geschwind K., Haimerl F // *Photogr. Sci. Eng.* 197. V. 18. P. 441 – 450.
20. Kaiser T. E., Stepanenko V, Würthner F. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 6719 – 6732.
21. Romanova J., Petrova J., Tadjer A., Gospodinova N. // *Synth. Met.* 2010. V. 160. P. 1050–1054.
22. Plimpton S. // *J. Comput. Phys.* 1995. V. 177. P. 1–19.
23. Guskova O.A., Mena-Osteritz E., Schillinger E., Khalatur P.G., Bäuerle P. Khokhlov A.R. // *J. Phys. Chem. C* 2007. V. 111. P. 7165–7174.
24. Misawa K., Kobayashi T. in “J-aggregates”, (Ed. T. Kobayashi), 1996, World Scientific Publishing, 1996. P. 41–66.
25. Miura Y. F., Ikegami K. in “J-Aggregates”, Vol. 2. (Ed. T. Kobayashi), World Scientific Publishing, 2012. P. 443–514.
26. Sheppard S.E. // *Rev. Modern Phys.* 1942. V. 14. P. 303–341.
27. McHale J. L. in “J-Aggregates”, Vol. 2. (Ed. T. Kobayashi), World Scientific Publishing, 2012. P. 77–118.
28. Lubentsov B., Timofeeva O., Saratovskikh S., Krinichnyi V., Pelekh A., Dmitrienko V., Khidekel M. // *Synth. Met.* 1992. V. 47. P. 187–192.
29. Matveeva E.S., Diaz Calleja R., Parkhutik V.P. // *Synth. Met.* 1995. V. 72. P. 105–110.

**PRIMARY SELF-ASSEMBLY AND
AGGREGATE ARCHITECTURE OF POLYANILINE:
ALL-ATOM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION**

O. A. Guskova¹, O. D. Omelchenko², N. P. Gospodinova³

¹Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Germany

²A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS,
Moscow

³Institute of Macromolecular Chemistry AS CR, Prague, Czech Republic

The initial stages of self-assembly of aniline oligomers (tetra- and octamers) in polar environment were modelled by means of molecular dynamics simulation in full atomistic details. Both the mechanism of primary self-organization and the intermolecular forces driving this process were analysed.

Keywords: *polyaniline, J-aggregates, molecular dynamics, hydrogen bonding, supramolecular assembly, oligomer.*

Об авторах:

ГУСЬКОВА Ольга Александровна, к.х.н., научный сотрудник (Leibniz Institute of Polymer Research Dresden, Germany), e-mail: guskova@ipfdd.de

ОМЕЛЬЧЕНКО Ольга Дмитриевна, аспирант 2 года (Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН), e-mail: omelchenko-olga@yandex.ru

ГОСПОДИНОВА Наталья Павловна, профессор (Institute of Macromolecular Chemistry AS Czech Republic), e-mail: gospodinova@imc.cas.cz