

УДК 504.3.064.3

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ ПОЛИПИРРОЛА

М.М. Фалчари, Н.К. Плуготаренко

*Южный Федеральный Университет, 347928, Таганрог, ул. Чехова, 2  
larina7566@yandex.ru*

**Аннотация:** В данной работе проводилось моделирование наноструктуры электропроводящих полимерных материалов на примере полипиррола. Реализация осуществлялась методами Ванга–Ландау и энтропического моделирования Монте-Карло на основе модели с фиксированным валентным углом. Для моделирования процесса полимеризации использовали алгоритм, основывающийся на принципах необратимой агрегации Идена.

**Ключевые слова:** *наноструктура, энергия Хартри-Фока, газочувствительные материалы, математическое моделирование, метод Монте-Карло, квантово-химические расчеты.*

### 1. Введение

Возросший в последние годы интерес к проводящим полимерам как перспективным материалам для молекулярной электроники стимулирует поиск методов получения тонких полимерных проводящих пленок и исследование их электрофизических и физико-механических свойств. К таким материалам относятся полимерные пленки полипиррола. Электропроводящие свойства полимеров определяются структурой, сформированной на первичной стадии синтеза материала. Поэтому актуальным является изучение наноструктуры материала, поиск факторов, влияющих на ее параметры. Для разработки моделей процессов формирования структуры полимерных материалов применяют квантово-химические расчеты и метод Монте-Карло (МК) [1].

### 2. Методы исследований

Среди методов моделирования полимеров можно выделить такие, как метод молекулярной динамики, квантовый метод и метод Монте – Карло. Методом молекулярной динамики называют метод математического моделирования, основанный на подходе усреднения по времени наблюдения. Квантовый метод – это метод, который является численным интегрированием многомерных интегралов, возникающих при решении уравнения Шрёдингера. Метод Монте–Карло – это метод моделирования, в основе которого лежит альтернативный (вероятностный) принцип определения средних значений.

В свою очередь метод Монте-Карло подразделяется на метод Метрополиса, энтропический метод моделирования, и метод моделирования Ванга–Ландау. Метод Метрополиса позволяет определить энергетически выгодную конфигурацию, метод энтропического моделирования учитывает вероятность энергетических состояний, а метод Ванга-Ландау решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний  $\Omega(E)$ .

Так как системы наноструктур полимерных материалов имеют грубый ландшафт потенциальной энергии с множеством локальных минимумов в присутствии сложных молекулярных компонентов, то их приходится модифицировать стандартными подходами. Эти подходы были предложены в прошлом десятилетии под общим названием обобщенных ансамблей МК. К ним относятся расширенный ансамбль МК и энтропическое моделирование. Алгоритм энтропического моделирования основан на следующем обстоятельстве. Совершая случайное блуждание в пространстве энергий с вероятностями перехода, пропорциональными обратной плотности состояний  $1/\Omega(E)$ , мы получаем равномерное посещение всех энергетических состояний. Иными словами, подобрав вероятности перехода такими, что посещение всех энергетических состояний стало бы равномерным, можно получить изначально неизвестную плотность состояний  $\Omega(E)$ . Алгоритм Ванга-Ландау решает проблему подбора подходящих вероятностей перехода для получения требуемого при энтропическом моделировании равномерного посещения энергетических состояний и, следовательно, позволяет получить плотность состояний  $\Omega(E)$  [1-5].

С использованием квантово-химического метода был проведен расчет структуры исходных частиц для синтеза полипиррола. В результате расчета были определены длины связей и углы между связями в молекулах, а также их энергия. На основании проведенного анализа сделан вывод о возможности рассмотрения полимерной цепи полипиррола как цепи с фиксированным валентным углом.

Данная механическая модель представляет собой неразветвленную цепь, с фиксированным углом, где конформация зависит от суммарной энергии торсионного взаимодействия. Модель является континуальной. Для создаваемого микроканонического ансамбля молекул полипиррола был выбран энтропический метод моделирования.



В качестве рабочих были взяты концентрации исходных частиц пиррола 0,66 моль/л и 0,33 моль/л. Количество мономеров составляло для всех опытов 10 000 частиц. Температура задавалась от 300К. Относительное отклонение гистограммы посещений различных энергетических состояний по методу Ванга-Ландау от равномерной не превышало 10%. Всего проводилось 6 серий экспериментов, в которых число МК-шагов постепенно увеличивалось. В качестве основного параметра макромолекулы полимера использовался среднеквадратичный радиус инерции  $R^2$ .

Количество макромолекул в ансамбле

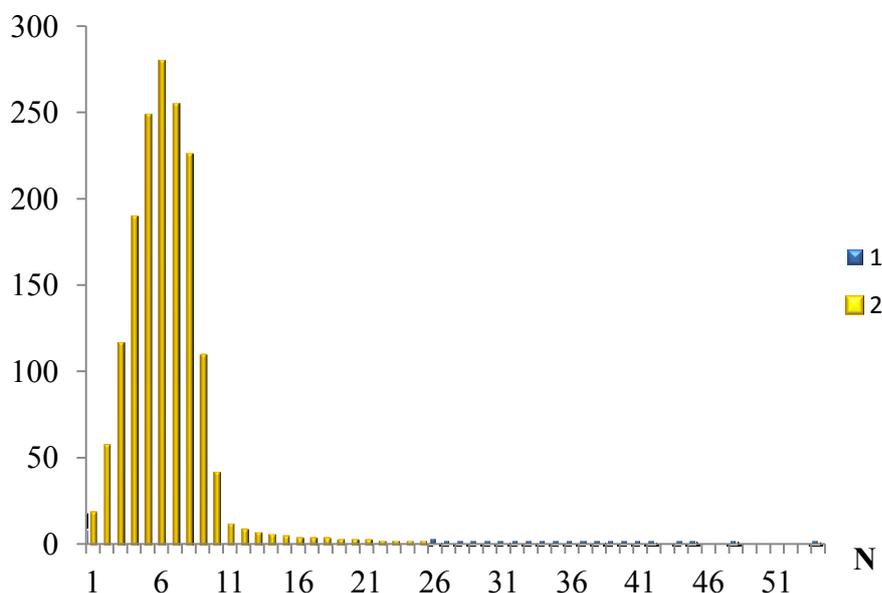


Рис.2. Плотность распределения макромолекул для числу мономерных звеньев в них при температуре 300К, концентрации пиррола 0,66 моль/л (1) и 0,33 моль/л (2)

На рис. 2 показана плотность распределения макромолекул для числу мономерных звеньев в них при температуре 300К для двух случаев. Видно, что для растворов с высокой концентрацией мономеров максимум сдвинут в сторону более высоких значений, т.е. образование молекул с большим числом звеньев более вероятно, функция более размыта. Также максимальный размер макромолекулы в случае большей концентрации выше. В менее концентрированном растворе получены циклические структуры полимеров.

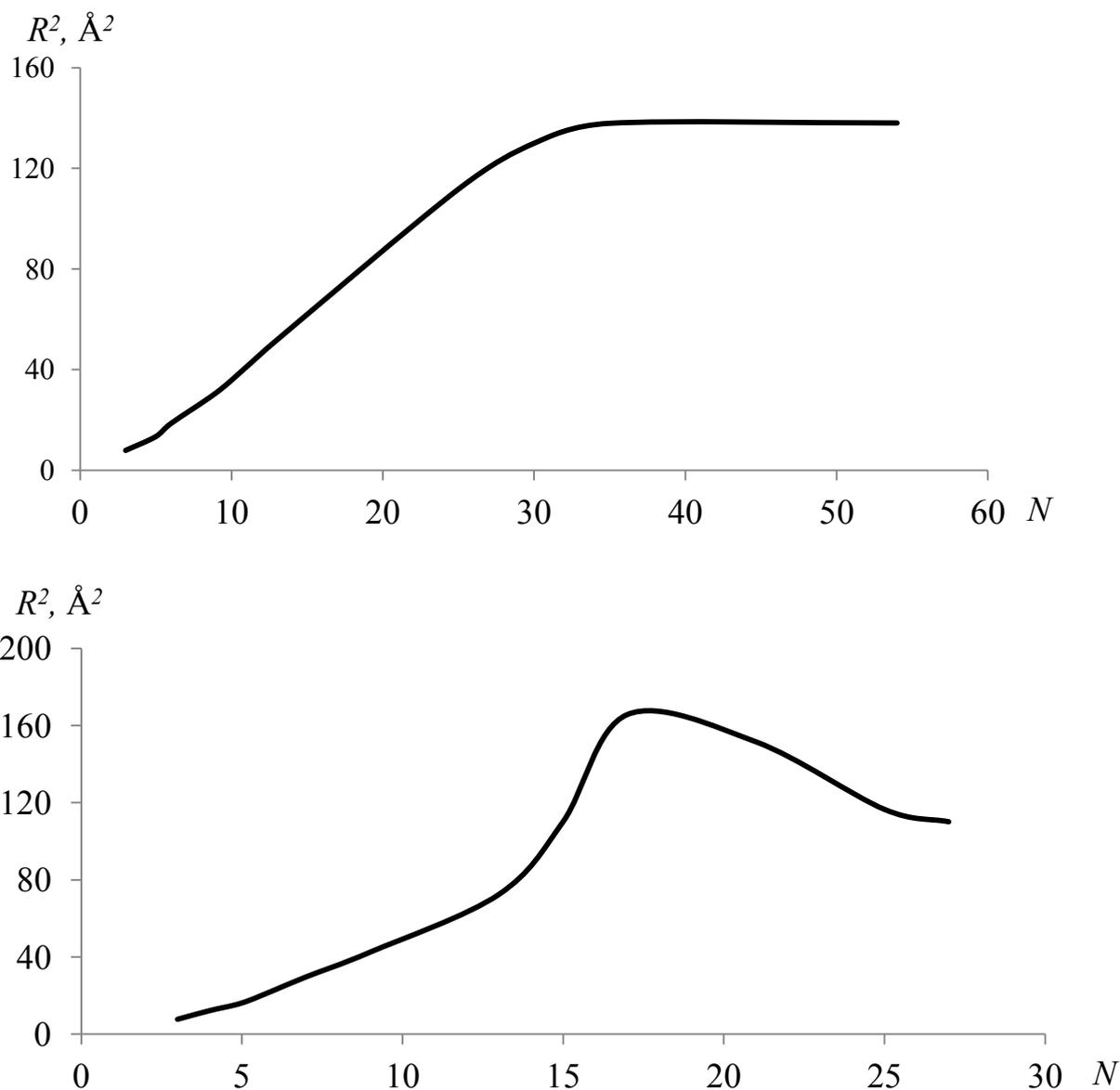


Рис. 3. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от числа звеньев в полимерной цепи при температуре 300K, концентрации пиррола 0,66 моль/л (а) и 0,33 моль/л (б)

На зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от числа звеньев в полимерной цепи для различных концентраций мономеров в исходном растворе заметно наличие максимума (см. рис. 3б), это свидетельствует о том, что для молекул с высокими значениями количества звеньев, возможна реализация более выгодной конформации. Для систем с большей концентрацией мономерных частиц (см. рис 3а) такой тенденции не наблюдается.

Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры, приведенная на рис. 4 показала, что в системах с большей концентрацией скорость роста среднеквадратичного радиуса меньше, чем для систем с меньшей концентрацией.

Компьютерный эксперимент, отражающий процесс формирования наноструктуры показал, что повышение концентрации мономеров в исходном пленкообразующем растворе приводит к удлинению полимерной цепочки, увеличивая ее линейные размеры и предотвращая циклизацию (при концентрации пиррола 0,66 моль/л циклизации не происходит). Повышение температуры приводит к резкому увеличению длины полимерных цепочек, причем, чем меньше концентрации частиц, тем сильнее сказывается влияние этого фактора.

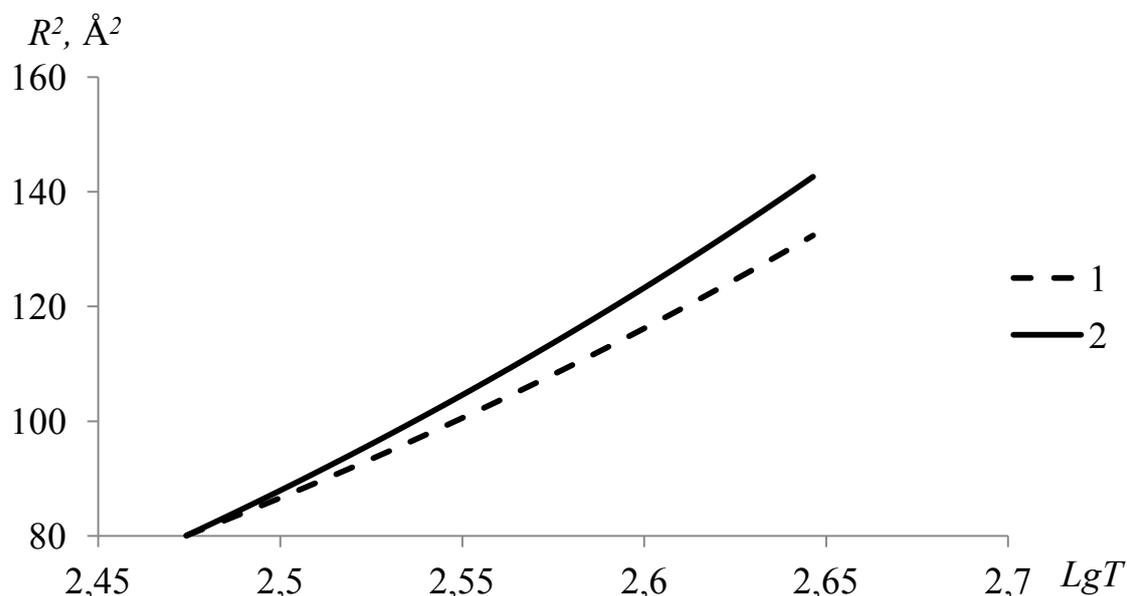


Рис. 4. Зависимость среднеквадратичного радиуса инерции от температуры при концентрации пиррола 0,66 моль/л (сплошная линия) и 0,33 моль/л (пунктирная линия)

#### 4. Выводы

Таким образом, разработав модель формирования наноструктуры полипиррола и проведя компьютерный эксперимент для ансамбля частиц с исходной концентрацией мономеров 0,66 и 0,33 моль/л была получена зависимость количества образовавшихся макромолекул от числа звеньев в цепи, показавшая, что количество звеньев в цепи с ростом концентрации растет. По виду зависимости среднеквадратичного радиуса инерции от размера молекулы можно судить о том, что в случае с меньшей концентрацией реализуется возможность разворота макромолекулы в более энергетически выгодную конформацию, что приводит к образованию циклических структур.

Данная модель может быть использована при определении оптимальной исходной концентрации, при которой можно предотвратить появление циклических структур, с целью улучшения электропроводящих свойств материала.

### Библиографический список:

1. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / под ред. В.А. Иванова, А.Л. Рабиновича, А.Р. Хохлова. – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. – 696 с.
2. **Mitsutake, A.** Generalized-ensemble algorithms for molecular simulations of biopolymers / A. Mitsutake, Y. Sugita, Y. Okamoto // *Biopolymers*. – 2001. – № 60. – P. 96-123.
3. **Мартемьянова, Ю.А.** Изучение конформаций одиночной жесткоцепной макромолекулы методом компьютерного моделирования / Ю.А. Мартемьянова, М.Р. Стукан, В.А. Иванов // *Вестник МГУ. Серия 3: Физика. Астрономия*. – 2005. – Т. 3. – С. 58-60.
4. **Semenikhin, O.A.** Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of poly-3-methylthiophene and polybithiophene in non-aqueous solutions: 1. Dark and light processes in systems with and without cathodic doping / O.A. Semenikhin, E.V. Ovsyannikova, N.M. Alpatova, Z.A. Rotenberg, V.E. Kazarinov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1999. – V. 463. – P. 190-199.
5. **Yassar, A.** Conductivity and Conjugation Length in Poly (3 – methylthiophene) Thin Films / A. Yassar, J. Roncali, F. Garnier // *Macromolecules*. – 1989. – V. 22. – P. 804-809.