

P45

Konrad PIWOWARCZYK i Wojciech ŁUŻNY

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, 30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30

Badanie własności strukturalnych polialkilotiofenów metodą dynamiki molekularnej

Wprowadzenie

Badania, które poszukują związku między fizycznymi własnościami materiałów a ich atomową, molekularną i nadmolekularną strukturą coraz częściej wykorzystują, oprócz szerokiego zbioru metod doświadczalnych, metody symulacji komputerowych. Symulacje prowadzone na poziomie molekularnym, wykorzystujące empiryczne potencjały ukazują swoją użyteczność w przewidywaniu wielu własności układów fizycznych o rozmiarach nanoskopowych. Jedną z metod należących do wymienionego nurtu jest metoda klasycznej dynamiki molekularnej. Dynamika molekularna jest powszechnie używana w symulacjach układów istotnych z biologicznego punktu widzenia tj. białka, fragmenty nici DNA i RNA czy błony lipidowe [1]. Bliskie powinowactwo tych układów do organicznych polimerów skłoniło nas do zaadaptowania metody dynamiki molekularnej do badania układów polimerowych.

Wybór padł na polialkilotiofeny, których badania doświadczalne mają długą historię w Zakładzie Fizyki Fazy Skondensowanej [2]. Zasób praktycznej wiedzy, dotyczącej politiofenów ułatwił zdecydowanie przetestowanie przydatności dynamiki molekularnej do wyznaczania strukturalnych własności polimerów skoniugowanych.

Cząsteczki polialkilotiofenów posiadają jednocześnie stopnie swobody, które zachowują dużą sztywność – pierścienie aromatyczne i uformowane z nich łańcuchy oraz stopnie swobody o znacznej giętkości – ogony alifatyczne połączone z pierścieniami tiofenów. Własność ta utrudnia prowadzenie symulacji, która musi być dostosowana do szerokiego przedziału czasów charakterystycznych dla poszczególnych rodzajów stopni swobody. Być może dlatego nie znaleźliśmy odpowiednika naszych symulacji w literaturze naukowej.

Dobór parametrów symulacji

W celu zdefiniowania układu molekularnego będącego przedmiotem symulacji należy odpowiednio dobrać parametry i postać potencjałów opisujących oddziaływania międzyatomowe, zwane „polem siłowym”. Badane przez nas układy to:

- płyn tiofenów, który posłużył jako weryfikacja parametrów pola siłowego
- oraz dwa rodzaje polialkilotiofenów: poli-3-heksylotiofen i poli-3-oktylotiofen

Nasze symulacje prowadzone były przy użyciu pakietu programów GROMACS [3], który jest szczególnie dobrze zoptymalizowany pod względem szybkości symulacji na powszechnie dostępnych komputerach typu PC. Dysponuje on szerokim zestawem pól siłowych, a ich wspólną cechą jest nastawienie na układy biologiczne, wśród których zabrakło niestety tiofenu i jego pochodnych. Wśród związków, dla których parametryzowano użyte przez nas pole siłowe – opisane przez Jorgensena pod nazwą OPLS-AA [4] – znalazł się furan. Podobieństwo budowy chemicznej furanu i tiofenu pozwoliło nam wykorzystać parametry pola siłowego furanu do modelowania tiofenu i poli-alkilotiofenów.

W celu weryfikacji wyboru pola siłowego obliczyliśmy kilka wielkości fizycznych, które następnie porównaliśmy ze zmierzonymi wartościami. Były to łatwo dostępna gęstość oraz ciepło parowania. Zarówno dla cieczy, jaką jest tiofen w warunkach normalnych, jak i dla poli-3-oktylotiofenów i poli-3-heksylotiofenów, którymi zajmowaliśmy się, weryfikacja wypadła pomyślnie [5, 6].

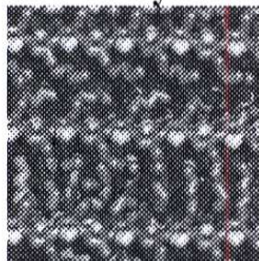
	Eksperyment	Symulacje
Tiofen	$\rho=1083\text{ g/l}$ $\Delta H^{\text{vap}}_{84^{\circ}\text{C}}=32\text{ kJ/mol}$	$\rho=1075\text{ g/l}$ $\Delta H=50\text{ kJ/mol}$
Poli-3-heksylotiofen	$\rho=1100\text{ g/l}$	$\rho=1174\text{ g/l}$
Poli-3-oktylotiofen	$\rho=1020\text{ g/l}$	$\rho=1205\text{ g/l}$

Geometria molekuł

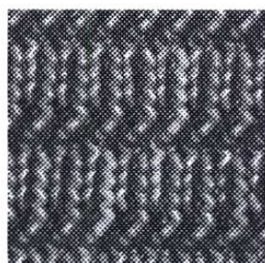
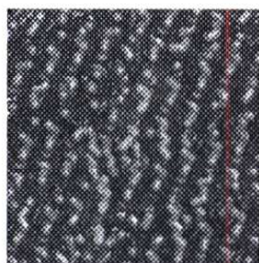
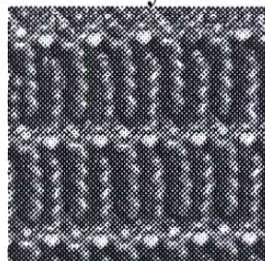
Wybrane przez nas dwa rodzaje polialkilotiofenów stanowiły układy 20-merowych oligomerów o konfiguracji typu głowa-do-ogona, która w wypadku regioregularnych polialkilotiofenów stanowi niemal 100% całej ich populacji [2]. Z tak przygotowanych oligomerów formowaliśmy periodyczne zbiory (zawierające po 48 łańcuchów polimerowych). Dzięki zastosowaniu periodycznych warunków brzegowych efektywna długość łańcuchów głównych, złożonych z pierścieni tiofenowych, była nieskończona. Biorąc pod uwagę to, że w obserwowanych próbkach politiofeny mają minimalną długość rzędu kilkuset merów, takie podejście wydaje się usprawiedliwione.

Nadmieniona wcześniej obecność stopni swobody o znacznie różniących się czasach charakterystycznych prowadzi do anizotropowości badanych przez nas układów. Zmiany konfiguracji polegające na obrocie łańcucha, czy nawet przesunięcia łańcuchów względem siebie wzdłuż kierunku wyznaczonego przez łańcuchy główne, nie jest praktycznie możliwa, podczas gdy łańcuchy mogą swobodnie przemieszczać się wzdłuż kierunku prostopadłego do łańcuchów głównych. Taka cecha wymaga precyzyjnego dobrania początkowej konfiguracji łańcuchów tak, aby z jednej strony umożliwić swobodny ruch łańcuchów tam gdzie jest to możliwe, a z drugiej strony nie rozrzedzić ich zbyt mocno, co owocuje powstaniem odrębnych klasterów. Zagadnienie doboru początkowej konfiguracji łańcuchów zajmowało znaczący czas przeznaczony na badania polialkilotiofenów.

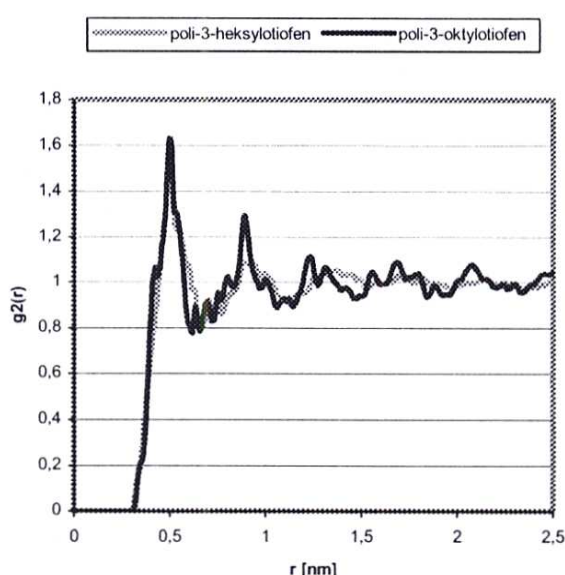
Poli-3-heksylotiofen



Poli-3-oktylotiofen



Dwucząstkowa funkcja korelacyjna



Mając odpowiednio zdefiniowany układ można przystąpić do symulacji. Pierwszym krokiem było minimalizowanie energii konfiguracji łańcuchów polimerowych oraz symulacja wstępna przez czas rzędu 600 ps, co wystarczało na osiągnięcie optymalnej gęstości takiego układu. Następnym krokiem była symulacja w warunkach równowagi termodynamicznej przez czas rzędu 120 ps. Wszystkie symulacje były prowadzone z zachowaniem stałej temperatury 293 K i stałego ciśnienia 1 bar.

Wyniki symulacji

Wyniki symulacji zwracają uwagę na dwa dotychczas niezauważone w literaturze fakty:

- polialkilotiofeny nie są cząsteczkami płaskimi, ogony alkilowe nie leżą w płaszczyźnie wyznaczonej przez pierścienie tiofenowe, ale tworzą z nią pewien kąt. Co więcej, giętkość grup alifatycznych wpływa na ich nie-

uporządkowanie, przy czym wydaje się, że im większa jest liczba węgla w grupie alkilowej, tym większe uporządkowanie one wykazują.

- Poszczególne łańcuchy główne są względem siebie przesunięte i nie tworzą układów, jak dotychczas sądzono, ułożonych w stos „jeden na drugim”. Ma to implikacje dla krystalografii polialkilotiofenów, których uporządkowana struktura będzie reprezentowana przez komórkę elementarną o innych parametrach niż dotychczas zakładane.

Podsumowanie

Przedstawione początkowe rezultaty uzyskane metodą dynamiki molekularnej są bardzo zachęcające i z pewnością wymagają dalszego pogłębienia. Następnym etapem analizy opisanych układów będzie porównanie widm dyfrakcyjnych struktur otrzymanych z symulacji z widmami doświadczalnymi. Ponadto prowadzone będą badania przewodzących, domieszkowanych, polialkilotiofenów.

Praca finansowana przez Komitet Badań Naukowych.

Literatura

1. Frenkel D. and Berend Smit, *Understanding molecular simulation*, Academic Press 2002.
2. Łużny W., The X-ray diffraction and computer modelling study of molecular conformation of poly(3-alkylthiophenes), *Mat.SciForum*, **191** (1995) 53.
3. Lindahl E., Hess B. and van der Spoel D., GROMACS 3.0: A package for molecular simulation and trajectory analysis, *J. Mol. Mod.* **7** (2001) 306 – 317.
4. McDonald N.A. and Jorgensen W.L., Development of an All-Atom Force Field for Heterocycles. Properties of Liquid Pyrrole, Furan, Diazoles, and Oxazoles, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8049 – 8059 (1998).
5. Prosa T.J. and Winokur M.J., X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes): an example of an inverse comb, *Macromolecules*, **25** (1992) 4364.
6. Barton Sir D. and Ollis W.D., *Comprehensive organic chemistry*, vol. 4.