

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 13

ТВЕРЬ 2021

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2021

© Тверской государственный университет, 2021

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СМЕСЕЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ И 1,8-ОКТАНДИТИОЛА

М.Д. Малышев¹, S.-H. Tung², П.В. Комаров^{1,3}

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering

10617, Taiwan, Taipei, Roosevelt Rd., No. 1, Sec. 4

³ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»

119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 28

bggf@bk.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.562

Аннотация: В данной работе мы сообщаем о результатах сравнительного атомистического моделирования двух систем, содержащих функционализированные фуллерены метилового эфира фенил- C_{61} -масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и фенил- C_{71} -масляной кислоты ($PC_{71}BM$) в присутствии растворителя 1,8-октандитиола (ODT). Для реализации расчетов использовался метод молекулярной динамики на базе программного пакета LAMMPS. Зафиксировано принципиальное различие в упаковке молекул $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$. В случае систем с $PC_{61}BM$ наблюдается тенденция к постепенному разделению растворителя и фуллеренов. При этом в образцах с $PC_{71}BM$ наблюдается тенденция к формированию устойчивых трехмерных сетчатых структур, образованных двумя взаимопроникающими фазами: фуллеренами и молекулами ODT . С целью проверки масштабируемости наблюдаемого структурного упорядочения для смеси $PC_{71}BM$ с ODT было выполнено моделирование в ячейке с удвоенным размером ребер. В этом случае мы также наблюдаем формирование биконтинуальных структур из фуллеренов и растворителя.

Ключевые слова: атомистическая молекулярная динамика, модифицированные фуллерены, высококипящий растворитель, сетки, биконтинуальные структуры.

1. Введение

Фуллерены являются наиболее часто используемыми акцепторами электронов в органических фотоэлектрических элементах. С момента своего открытия эти молекулы привлекли внимание благодаря уникальным электрохимическим, фотофизическим, биологическим и другим свойствам [1]. Для облегчения получения смесей в органических растворителях поверхность фуллеренов модифицируют различными функциональными группами. При этом в зависимости от химической природы модификатора производные фуллерена могут самоорганизовываться в широкий спектр одномерных, двумерных и трехмерных супрамолекулярных структур [2-4]. Недавно в ходе экспериментальных исследований были получены свидетельства кристаллизации фуллеренов $PC_{71}BM$ в присутствии высококипящих растворителей на основе октана [5]. Использование комбинированных растворителей, содержащих добавки, такие как

октандитиол, диiodоктан и другие, увеличивает эффективность преобразования энергии до 10% и выше [6-9]. Выполненное молекулярно-динамическое моделирование смеси $PC_{71}BM$ с 1,8-октандитиолом (ODT) выявило тенденцию к формированию сетчатых структур молекулами $PC_{71}BM$ [5]. Для того чтобы лучше понять причины наблюдаемого структурообразования мы выполнили сравнительное моделирование смесей метилового эфира фенил- C_{71} -масляной кислоты ($PC_{71}BM$) и фенил- C_{61} -масляной кислоты ($PC_{61}BM$) с 1,8-октандитиолом.

2. Методика моделирования и основные результаты

Исследование осуществлялось в рамках метода атомистической молекулярной динамики (МД) на базе программного пакета LAMMPS [10] с использованием валентно-силового поля PCFF [11]. При построении систем соотношение молекул $PC_{61}BM : ODT$ и $PC_{71}BM : ODT$ определялось как 1:8. В ячейку моделирования помещались 32 молекулы фуллерена и 256 молекул 1,8-октандитиола. Распределение и ориентация молекул в начальном состоянии генерировались случайным образом внутри кубической ячейки моделирования с периодическими граничными условиями и длиной ребра $L = 5$ нм. Расстояние между центрами масс фуллеренов в начальном состоянии составляло не менее 20 Å. Заполнение пространства между фуллеренами молекулами ODT выполнялось с соблюдением условия, что расстояние между ближайшими атомами этих молекул не меньше 2 Å. После минимизации энергии построенных систем производилось их сжатие в условиях ансамбля NPT при $T = 300K$ и $P = 10$ атм до плотности $\sim 1,2$ г/см³. Температура и давление контролировались термостатом Нозе-Гувера [12] и баростатом с константами релаксации 0,1 пс и 0,5 пс соответственно.

Дальнейшее моделирование производилось при постоянных температуре $T = 300K$ и объеме (NVT ансамбль). Для перенормировки скоростей атомов также использовался термостат Нозе-Гувера. Интегрирование уравнений движения осуществлялось алгоритмом Верле с шагом 1 фс и радиусом обрезки короткодействующих сил 10 Å. Вычисление электростатического взаимодействия выполнялось по методу частица-частица/частица-сетка ($PPPM$ – particle-particle-particle-mesh) с точностью 10^{-6} . Суммарный заряд всех заряженных групп в модели был равен нулю. Поскольку мы явно учитывали парциальные заряды, диэлектрическая проницаемость среды была задана равной 1. Эволюция образцов изучалась на протяжении 200 нс, для анализа состояния системы координаты всех атомов записывались в файлах траектории с интервалом 100 пс. Мы построили и промоделировали шесть статистически

независимых образцов для $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ соответственно.

Моделирование построенных систем позволило зарегистрировать различие в их структурном упорядочении. На рис. 1 продемонстрированы мгновенные снимки состояния для модельных образцов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$. Как видно, в случае $PC_{61}BM$ в ячейке моделирования наблюдается хорошо выраженное разделение фаз растворителя и фуллеренов (рис. 1 а, б). Распределение молекул в образцах с $PC_{71}BM$, как и в работе [5], указывает на формирование трехмерных биконтинуальных сетчатых структур из фуллеренов и растворителя (рис. 1 в, г), образованных двумя взаимопроникающими фазами: фуллеренами и молекулами ODT .

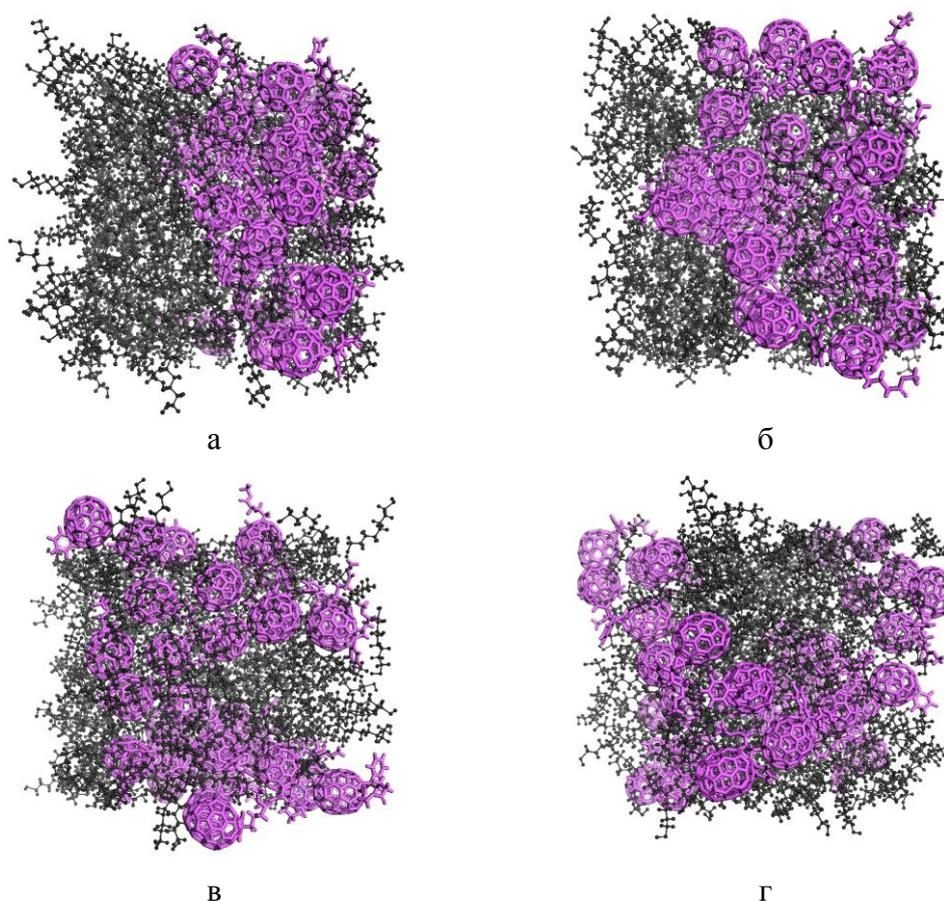


Рис. 1. Мгновенные снимки модельных образцов $PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$ по завершению 200 нс: а, б – $PC_{61}BM / ODT$; в, г – $PC_{71}BM / ODT$.

Для исследования структурной организации фуллеренов на больших пространственных масштабах мы выполнили построение и моделирование двух независимых образцов с длиной ребра ячейки $L = 10$ нм, которые содержат 256 фуллеренов и 2048 молекул ODT . Процедура построения и моделирования основывалась на вышеупомянутой методологии. Отметим, что в рамках больших масштабов рассматривались образцы

исключительно с $PC_{71}BM$. Визуализация молекул фуллеренов в объеме ячейки моделирования (рис. 2), как и в случае образцов с $L = 5$ нм, указывает на формирование сетчатых структур.

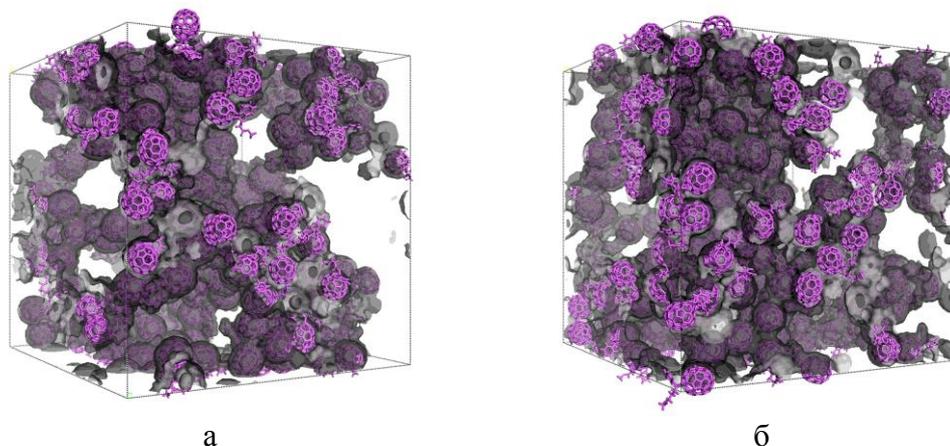


Рис. 2. Мгновенные снимки состояния образцов $PC_{71}BM$ с длиной ребра $L = 10$ нм по завершению 200 нс. Молекулы ODT удалены для лучшей визуализации.

Мы полагаем, что вероятнее всего структурные различия в упаковке между двумя типами фуллеренов ($PC_{61}BM$ и $PC_{71}BM$) обусловлены их молекулярной анизотропией. Подчеркнем, что молекула $PC_{61}BM$ обладает сферической формой, а $PC_{71}BM$ эллиптической. Как следствие, увеличенный объем и площадь поверхности $PC_{71}BM$ приводит к формированию кинетически более стабильных структур.

3. Заключение

В данной работе мы использовали метод молекулярной динамики для отслеживания структурного упорядочения метилового эфира фенил- C_{61} -масляной кислоты ($PC_{61}BM$) и фенил- C_{71} -масляной кислоты ($PC_{71}BM$) в присутствии 1,8-октандитиола. В результате удалось зафиксировать принципиальное отличие в упаковке молекул фуллеренов. Мы полагаем, что наблюдаемые различия обусловлены большей молекулярной анизотропией $PC_{71}BM$ по сравнению с $PC_{61}BM$ и, следовательно, тонким балансом между взаимодействиями фуллеренов, модификатора поверхности и молекул добавки. Полученные результаты полезны для построения и верификации крупнозернистой модели смеси модифицированных фуллеренов с растворителями на основе октана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-53-52004), the Ministry of Science and Technology of Taiwan (Project MOST 108-2923-E-002-001-MY3) и Минобрнауки РФ с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Авторы также выражают благодарность МСЦ РАН за предоставление вычислительных ресурсов кластера МВС - 100k.

Библиографический список:

1. **Prato, M.** Fulleropyrrolidines: a family of full-fledged fullerene derivatives / M. Prato, M. Maggini // *Accounts of Chemical Research*. – 1998. – V. 31. – I. 9. – P. 519-526. DOI: 10.1021/ar970210p.
1. **Mchedlov-Petrosyan, N.O.** Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry / N.O. Mchedlov-Petrosyan // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – I. 7. – P. 5149-5193. DOI: 10.1021/cr3005026.
3. **Nakashima, N.** Molecular bilayer-based superstructures of a fullerene-carrying ammonium amphiphile: structure and electrochemistry / N. Nakashima, T. Ishii, M. Shirakusa et al. // *Chemistry A European Journal*. – 2001. – V. 7. – I. 8. – P. 1766-1772. DOI: 10.1002/1521-3765(20010417)7:8<1766::AID-CHEM17660>3.0.CO;2-F.
4. **Georgakilas, V.** Supramolecular self-assembled fullerene nanostructures / V. Georgakilas, F. Pellarini, M. Prato et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2002. – V. 99. – I. 8. – P. 5075-5080. DOI: 10.1073/pnas.072006599.
5. **Komarov, P.V.** Additive-induced ordered structures formed by $PC_{71}BM$ fullerene derivatives / P.V. Komarov, M.D. Malyshev, T.-C. Yang et al. // *Soft Matter*. – 2021. – V. 17. – I. 4. – P. 810-814. DOI: 10.1039/D0SM02240C.
6. **Liang, Y.** For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7,4% / Y. Liang, Z. Xu, J. Xia et al. // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – I. 20. – P. E135-E138. DOI: 10.1002/adma.200903528.
7. **Lou, S.J.** Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells / S.J. Lou, J.M. Szarko, T.Xu et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – V. 133. – I. 51. – P. 20661-20663. DOI: 10.1021/ja2085564.
8. **Liao, H.-C.** Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells / H.-C. Liao, C.-C. Ho, C.-Y. Chang et al. // *Materials Today*. – 2013. – V. 16. – I. 9. – P. 326-336. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.08.013.
9. **Liao, S.-H.** Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer ($PTB7-Th$) for high performance / S.-H. Liao, H.-J. Jhuo, Y.-S. Cheng, S.-A. Chen // *Advanced Materials*. – 2013. – V. 25. – I. 34. – P. 4766-4771. DOI: 10.1002/adma.201301476.
10. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Режим доступа: [www.url: https://lammps.sandia.gov](http://www.url:https://lammps.sandia.gov). – 17.08.2021.
11. **Sun, H.** Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes / H. Sun // *Macromolecules*. – 1995. – V. 28. – I. 3. – P. 701-712. DOI: 10.1021/ma00107a006.
12. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.

References:

1. Prato M., Maggini M. Fulleropyrrolidines: a family of full-fledged fullerene derivatives, *Accounts of Chemical Research*, 1998, vol. 31, issue 9, pp. 519-526. DOI: 10.1021/ar970210p.
2. Mchedlov-Petrosyan N.O. Fullerenes in liquid media: an unsettling intrusion into the solution chemistry, *Chemical Reviews*, 2013, vol. 113, issue 7, pp. 5149-5193. DOI: 10.1021/cr3005026.
3. Nakashima N., Ishii T., Shirakusa M. et al. Molecular bilayer-based superstructures of a fullerene-carrying ammonium amphiphile: structure and electrochemistry, *Chemistry A European Journal*, 2001, vol. 7, issue 8, pp. 1766-1772. DOI: 10.1002/1521-3765(20010417)7:8<1766::AID-CHEM17660>3.0.CO;2-F.
4. Georgakilas V., Pellarini F., Prato M. et al. Supramolecular self-assembled fullerene nanostructures, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2002, vol. 99, issue 8, pp. 5075-5080. DOI: 10.1073/pnas.072006599.
5. Komarov P.V., Malyshev M.D., Yang T.-C. et al. Additive-induced ordered structures formed by $PC_{71}BM$ fullerene derivatives, *Soft Matter*, 2021, vol. 17, issue 4, pp. 810-814. DOI: 10.1039/D0SM02240C.
6. Liang Y., Xu Z., Xia J. et al. For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7,4%, *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, issue 20, pp. E135-E138. DOI: 10.1002/adma.200903528.
7. Lou S. J., Szarko J. M., Xu T. et al. Effects of additives on the morphology of solution phase aggregates

- formed by active layer components of high-efficiency organic solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, issue 51, pp. 20661-20663. DOI: 10.1021/ja2085564.
8. Liao H.-C., Ho C.-C., Chang C.-Y. et al. Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells, *Materials Today*, 2013, vol. 16, issue 9, pp. 326-336. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.08.013.
9. Liao S.-H., Jhuo H.-J., Cheng Y.-S., Chen S.-A. Fullerene derivative-doped zinc oxide nanofilm as the cathode of inverted polymer solar cells with low-bandgap polymer (*PTB7-Th*) for high performance, *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, issue 34, pp. 4766-4771. DOI: 10.1002/adma.201301476.
10. LAMMPS molecular dynamics simulator. – Access mode: www.url: <https://lammps.sandia.gov>. – 17.08.2021.
11. Sun H. Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes, *Macromolecules*, 1995, vol. 28, issue 3, pp. 701-712. DOI: 10.1021/ma00107a006.
12. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, issue 1, pp. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.

Short Communication

**MOLECULAR-DYNAMIC SIMULATION OF MIXTURES OF MODIFIED FULLERENES
AND 1,8-OCTANDITHIOL**

M.D. Malyshev¹, S.-H. Tung², P.V. Komarov^{1,3}

¹*Tver State University, Tver, Russia*

²*National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering, Taipei, Taiwan*

³*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.562

Abstract: In this work, we report on the results of comparative atomistic modeling of two systems containing functionalized fullerenes of phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester ($PC_{61}BM$) and phenyl- C_{71} -butyric acid ($PC_{71}BM$) in the presence of a high-boiling solvent 1,8-octanedithiol (ODT). The calculations were performed by full atomistic molecular dynamics with using LAMMPS software package. A fundamental difference in the packaging of $PC_{61}BM$ and $PC_{71}BM$ molecules was detected. In the case of systems with $PC_{61}BM$, there is a tendency towards gradual separation of the solvent and fullerenes. At the same time, in samples with $PC_{71}BM$, there is a tendency to the formation of stable three-dimensional network structures formed by two interpenetrating phases: fullerenes and ODT molecules. In order to check the scalability of the observed structural ordering for the mixture of $PC_{71}BM$ with ODT , an additional simulation was performed in a cell with doubled edge size. In this case, we also observe the formation of bicontinual structures from fullerenes and the solvent.

Keywords: *atomistic molecular dynamics, modified fullerenes, high-boiling solvent, networks, bicontinual structures.*

Мальшев Максим Дмитриевич – аспирант кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Shih-Huang Tung – Professor, National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering

Комаров Павел Вячеславович – д.ф.-м.н., доцент, кафедра общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», ведущий научный сотрудник лаборатории физической химии полимеров ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН»

Maxim D. Malyshev – postgraduate student, Department of Physical Chemistry, Tver State University

Shih-Huang Tung – Professor, National Taiwan University/Institute of Polymer Science and Engineering

Pavel V. Komarov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University, Leader Researcher Laboratory of Physical Chemistry of Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences

Поступила в редакцию/received: 15.09.2021; после рецензирования/revised: 08.10.2021; принята/accepted 10.10.2021.