

УДК 539.194:547.677

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА МОЛЕКУЛЫ ТИОФЕНА

Е. И. ДАВИДОВА

(Кафедра физики)

С помощью полуэмпирического метода получено силовое поле молекулы тиофена, обеспечивающее минимальную разницу между рассчитанными и экспериментальными значениями частот (менее 10 см^{-1}). Адекватность силового поля проверялась для 8 дейтеропроизводных тиофена. Для данных молекул отклонение теоретических частот от экспериментальных не превышало 34 см^{-1} . Это дает возможность предположить, что полученное силовое поле является истинным.

Сопряженные органические полимеры обладают уникальным свойством: их проводимость в результате легирования увеличивается на несколько порядков. Наибольший интерес в этом классе соединений представляет полиацетилен как поли-

мер с наиболее простой элементарной ячейкой [15]. Но указанное соединение нестабильно (к внешним условиям) и имеет очень сложную морфологию, что затрудняет его исследование и использование. Наиболее стабильным проводящим ор-

ганическим полимером является политиофен. Изучению оптических свойств политиофена в последние десять лет посвящено много работ [5—11]. В ряде сообщений [8, 11] приведены ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния нелегированного и легированного разными ионами политиофена. Для успешной интерпретации указанных спектров необходим расчет колебательного спектра молекул полимера с различным числом звеньев и разными концевыми группами [1], но такие сведения в литературе отсутствуют. Нами сделан первый шаг на пути решения этой задачи: найдено силовое поле и рассчитаны колебательные спектры молекул тиофена и 8 его дейтерозамещенных.

Существует много работ, где проведена интерпретация колебательного спектра тиофена и его дейтеро- и метилпроизводных [3, 12—14]. Но, к сожалению, оказалось невозможным воспроизвести результаты их расчетов частично из-за неизвестной внутренней параметризации их программ и неясного выбора естественных неплоских координат.

Силовое поле молекулы тиофена было рассчитано с помощью сервисных программ, реализующих полужемпирическую теорию колебаний молекул [2]. Экспериментальные значения частот колебаний молекул тиофена в ИК-области, приведенные в ряде работ, несколько отличаются друг от друга. Нами были взяты значения из [12], так как они дают наиболее полную информацию о спектрах тиофена и его производных. Данные о геометрии рассчитываемой молекулы, полученные микроволновым методом, опубликованы в [3].

силовых постоянных взаимодействия этих координат с координатами растяжения связи Q_1 и Q_4 . Следующие по величине отклонения рассчитываемых значений от экспериментальных имеют частоты 1360 и 1036 см^{-1} . Для управления ими служит 2-й параметр, строящийся как линейная комбинация диагональной силовой постоянной координаты Q_5 и недиагональных силовых постоянных ее взаимодействия с прилежащими углами ср. Остальными частотами управляют 4 параметра, выбранные как линейные комбинации диагональных силовых постоянных координат растяжения связей: Q_1, Q_4 — третий параметр, Q_2, Q_3 — четвертый параметр, угловых координат θ_{10} и θ_{14} — пятый параметр, θ_{11}, θ_{12} и θ_{13} — шестой параметр.

Отдельно рассматривались 4 частоты $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$. Их значения зависят только от силовых постоянных координат растяжения C—H связей. В молекуле тиофена существует две таких физических неэквивалентных координаты. Поэтому для приближения рассчитываемых частот к экспериментальным решалась обратная задача с 2 параметрами, состоящими из диагональных силовых постоянных этих координат.

В результате решения двух обратных задач получено силовое поле молекулы для плоских координат (табл. 2). Результаты расчета колебательного спектра молекулы с данным силовым полем приведены в табл. 1. Максимальное отклонение рассчитываемых частот от экспериментальных для плоских колебаний молекулы равно 9 см^{-1} .

Расчет неплоских колебаний

$$\begin{aligned} r(1,2) &= 1,1714 \text{ \AA} \\ r(2,7) &= 1,078 \text{ \AA} \\ \langle (1,2,7) &= 113^\circ 51'. \end{aligned}$$

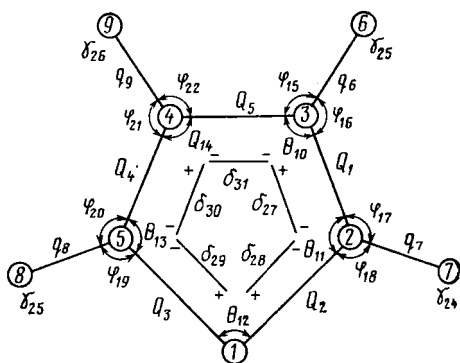
$$\begin{aligned} r(2,3) &= 1,37 \text{ \AA} \\ r(3,6) &= 1,081 \text{ \AA} \\ \langle (4,3,6) &= 124^\circ 16'. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r(3,4) &= 1,423 \text{ \AA} \\ \langle (1,2,3) &= 111^\circ 28', \end{aligned}$$

Молекула тиофена плоская, поэтому имеют частоты ее колебаний, в которые вносят вклад только колебания атомов в плоскости молекулы, и частоты, за которые ответственны неплоские колебания молекулы. Соответствующим образом выбирались и естественные колебательные координаты. На рисунке представлены 22 плоские и 9 неплоских координаты. Взаимодействия между плоскими и неплоскими координатами не существует, в связи с этим силовые поля, отвечающие за неплоские и плоские колебания, мы рассчитывали отдельно.

Расчет плоских колебаний молекулы тиофена. В качестве нулевого приближения было взято силовое поле из работы [12]. Из данных табл. 1 видно, что для 11 частот (все частоты, кроме четырех, 3000 см^{-1}) максимальное отклонение рассчитанных значений от экспериментальных составило 37 см^{-1} . Для уменьшения этого отклонения решалась обратная задача с 6 параметрами. Наиболее сильно от экспериментальных отличаются значения 3 частот: 1230, 1081 и 1083 см^{-1} . Первый параметр служит для управления указанными частотами и является линейной комбинацией диагональных силовых постоянных угловых координат φ и недиагональных

молекулы тиофена. Неплоские естественные координаты в молекуле тиофена были двух видов: типа выхода C—H связи из плоскости и типа изменения двугранного угла (рисунок). Для первого вида координат и их взаимодействия друг с



Естественные колебательные координаты молекулы тиофена.

1—9 — координаты растяжения связей; 10—22 — координаты изменения валентного угла на линейном участке; 23—26 — неплоские координаты типа выхода связи из плоскости; 27—31 — неплоские координаты типа изменения двугранного угла.

Рассчитанные (ρ) и экспериментальные (ε) значения частот плоских колебаний молекулы тиофена

Симметрия A_1					Симметрия B_1				
$\nu_i, \text{см}^{-1}$			$\Delta_i, \text{см}^{-1}$	отнесение частот	$\nu_i, \text{см}^{-1}$			$\Delta_i, \text{см}^{-1}$	отнесение частот
ε	*	**			ρ_0	ρ_K	$\rho_{K^{**}}$		
608	602	608	0	$\theta_{11}, \theta_{12}, \varphi_{17}$	751	748	748	3	$Q_2, \theta_{10}, \varphi_{16}$
839	830	839	0	$\theta_2, \theta_{10}, \theta_{11}, \varphi_{15}, \varphi_{18}$	872	883	872	0	$Q_2, \theta_{10}, \theta_{-1}, \varphi_{15}, \varphi_{18}$
1036	1014	1029	7	$Q_5, \varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}$	1081***	1044	1077	4	$\varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}$
1083	1050	1083	0	$\varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}$	1256	1230	1262	-6	$Q_2, \theta_{10}, \varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}$
1360	1342	1356	4	$Q_2, Q_5, \theta_{10}, \theta_{11}, \varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}$	1503	1503	1505	-2	$Q_1, Q_{10}, \varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{18}$
1409	1402	1407	2	$Q_1, Q_5, \theta_{11}, \theta_{12}, \varphi_{15}, \varphi_{16}, \varphi_{17}, \varphi_{18}$	3086	2986	3091	-5	q_6
3098	2989	3092	6	q_5	3107	3021	3115	-8	q_7
3126	3024	3117	9	q_7					

Примечание. Здесь и в табл. 4 одной звездочкой обозначены рассчитанные значения частот колебаний молекулы с силовым полем в нулевом приближении; двумя — с силовым полем, найденным в данной работе; тремя — значения экспериментальных частот, взятые из работы [14].

другом в качестве нулевого приближения силового поля были взяты соответствующие значения матрицы силовых постоянных, приведенные в работе [12]. Кроме этих четырех координат, в данной работе рассматриваются еще 2 координаты вращения вокруг двойной $C = C$ связей, которые мы не смогли воспроизвести и вместо них взяли 5 координат изменения двугранного угла. Значения диагональных и недиагональных силовых постоянных взаимодействия координат друг с другом и с 4 координатами выхода $C = N$ связей из плоскости в нулевом приближении выбирали исходя из следующих соображе-

ний. Во-первых, значения диагональных силовых постоянных должны быть в несколько раз меньше недиагональных. Во-вторых, максимальное отклонение рассчитываемых в данном приближении частот колебаний молекулы от экспериментальных не должно превышать 100 см^{-1} . В-третьих, для двух неплоских блоков должны выполняться соотношения: если экспериментальное значение частоты $\nu_{\text{ЭКСП}}$ из блока B_2 больше, чем у частоты $\nu_{\text{ЭКСП}}$ из блока A_2 ($\nu_i \text{ ЭКСП} > \nu_j \text{ ЭКСП}$), то и для рассчитываемых значений частот $\nu_i \text{ РАСЧ} > \nu_j \text{ РАСЧ}$. Четвертое соображение было связано с интенсивностями частот в ИК-спектре.

Таблица 2

Значения силовых постоянных, используемые при расчете частот плоских колебаний молекулы тиофена

Индекс силовых постоянных	Силовые постоянные*		Индекс силовых постоянных	Силовые постоянные	
	в нулевом приближении	конечные значения		в нулевом приближении	конечные значения
1,1	13,5790	13,7947	1,10; 1,11	1,5529	
2,2	7,4790	7,6890	1,15; 1,18	-0,1646	-0,1978
5,5	10,2560	10,2754	1,16; 1,17	0,1646	0,1978
6,6	8,1015	8,6841	2,3	0,3354	
7,7	8,2903	8,8176	2,5	-1,3323	
10,10	1,5403	1,3287	2,11; 2,12	1,5529	
11,11	1,5403	1,5855	2,17	-0,1646	
12,12	2,0957	2,1409	2,18	0,1646	
15,15; 16,16	0,5712	0,6044	5,10	1,5529	
17,17; 18,18	0,5488	0,5820	5,15	0,1646	0,1840
1,2	1,5179		5,16	-0,1646	-0,1840
1,3	-0,78		10,17; 10,22	0,0525	
1,4	-1,0531		11,16; 12,18	0,0525	
1,5	1,5179		15,22; 16,17	-0,0262	

* Здесь и в табл. 3 значения силовых постоянных даны в 10^6 см^{-2} .

Значения силовых постоянных, используемые при расчете частот неплоских колебаний молекулы тиофена

Индекс силовых постоянных	Силовые постоянные		Индекс силовых постоянных	Силовые постоянные	
	в нулевом приближении	конечные значения		в нулевом приближении	конечные значения
23,23	0,5252	0,5496	23,27	-0,1	-0,2202
24,24	0,4373	0,4412	23,31	0,1	0,1806
27,27	0,6		24,25	-0,0565	
28,28	0,6	0,7035	24,27	-0,1	-0,2884
31,31	0,5	0,6204	24,28	0,1	-0,1261
23,24	-0,0919	0,0508	27,28	-0,1	
23,25	-0,013		27,31	0,1	-0,0204
23,26	0,042	0,0482	28,29	0,1	-0,0035

Таблица 4

Рассчитанные (р) и экспериментальные (э) значения частот неплоских колебаний молекул тиофена, 2,5 d₂-тиофена, 3,4 d₂-тиофена

Симметрия A ₂					Симметрия B ₂				
ν _i , см ⁻¹			Δ _i , см ⁻¹	отношение частот	ν _i , см ⁻¹			Δ _i , см ⁻¹	отношение частот
э	Р ₀	Р _K			э	Р ₀	Р _K		
Тиофен									
898	965	892	6	γ ₂₃ , δ ₂₇ , δ ₃₁	867	938	861	6	γ ₂₃ , γ ₂₄
688	754	690	-2	γ ₂₄	712	781	702	10	γ ₂₃ , γ ₂₄
567	470	562	5	γ ₂₄ , δ ₂₇ , δ ₃₁	452	382	460	-8	δ ₂₇ , δ ₂₈
2,5 d ₂ -тиофен									
887	958	891	-4		819	840	823	-4	
566	661	569	-3		584	762	592	-8	
528	417	528	0		419	314	414	5	
3,4 d ₂ -тиофен									
775	851	775	0		809	937	806	3	
671	748	674	-3		587	617	593	6	
488	395	488	0		443	366	442	1	

Максимальную интенсивность в ИК-спектре имеет частота 712 см⁻¹, относящаяся к одновременному выходу С—Н связей из плоскости [4]. В работе [4] делается предположение, что по своим свойствам С—Н связь в тиофене приближается к связи С—Н в ароматических соединениях, поэтому в качестве нулевого приближения электрооптического поля тиофена мы взяли электрооптическое поле бензола. Мы добились, варьируя силовое поле тиофена, чтобы интенсивность частоты, соответствующей частоте 712 см⁻¹, была максимальной. В табл. 3 приведено полученное нулевое приближение силового поля для неплоских колебательных координат тиофена.

Так как число элементов в матрице силовых постоянных для неплоских координат молекулы велико, а экспериментальных частот всего 6, то для нахождения силового поля тиофена ставилась обратная задача одновременно для 3 молекул: тиофена, 2,5 (d₂-тиофена, 3,4 d₂-тиофена. Выбор этих двух дейтеропродуктов обуслов-

лен наличием такой же симметрии, что и у молекулы тиофена. Следовательно, в данном случае облегчалось отнесение частот неплоских колебаний. Выбирали 10 параметров, соответствующих силовым постоянным в нулевом приближении, таким образом, чтобы они были бы линейно независимы и их влияние охватывало бы все частоты. В результате решения этой обратной задачи было найдено силовое поле тиофена для неплоских координат (табл. 3). Максимальное отклонение рассчитываемых с этим силовым полем частот от экспериментальных для рассматриваемых молекул 10 см⁻¹ (табл. 4).

Для проверки полученных результатов проводили расчет колебательных спектров 8 дейтеропродуктов (для неплоских колебаний 6 оставшихся). Максимальное отклонение рассчитываемых частот от экспериментальных для этих молекул не превышало 34 см⁻¹, причем большие отклонения (более 20 см⁻¹) носили случайный характер, что можно объяснить выбранной нами гармонической моделью. Эти

результаты свидетельствуют об адекватности полученного нами силового поля тиофена.

В заключение выражаю искреннюю благодарность профессору В. А. Дементьеву за постоянный интерес и помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. — М.: Наука, 1977. —
2. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. — М.: Наука, 1981. —
3. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. —
4. Чекунов А. В., Полякова И. А. Исследование неплоских деформационных колебаний связей С—Н тиофена в растворах. — ЖПС, 1973, т. 19, вып. 5, с. 946—947. —
5. Garrier F., Tourillon G., Barraud J. Y., Rexpert H. — J. Materials Sci., 1985, vol. 20, p. 2687—2694. —
6. Shu Hotta, Wataru Shimotsuma, Makato Taketani. — Synthetic Metals, 1984/1985, vol. 10, p. 85—94. —
7. Shu Hotta, Tomiharu Hosaka, Mamoru Soga, Wataru Shimotsuma. — Synthetic Metals, 1984/1985, vol. 10, p. 95—99. —
8. Hayes W., Prall F. I., Wons K. S. a. o. — J. Phys. C: Solid State Phys., 1985, vol. 18, L 555—558. —
9. Kaneto K., Kohno J., Yoshino K. — Solid. State Comm., 1984, vol. 51, p. 267—264. —
10. Hallori T., Hayes W., Kaneto K., Yoshino K. — J. Phys. C: Solid. State Phys., 1984, vol. 17, L 803—807. —
11. Cao Yons, Qiah Kanycean — Solid State Comm., 1985, vol. 54, p. 211—213. —
12. Donald W. S. — J. Mol. Spectros., 1969, vol. 31, p. 451—463. —
13. Hofueline Loisel, Lorenzelly V. — Spectrochem. Acts, 1967, vol. 23A, p. 2903—2924. —
14. Paliani G., Polelila, Cataliotti R. — Chem. Phys. Lett., 1973, vol. 18A, p. 525—530. —
15. Roth S., Ehinger K., Menke K. — Quantum chemistry of polymers solid state aspects, 1984, p. 165—190.

Статья поступила 17 ноября 1986 г.

SUMMARY

Vector field of thiophene molecule providing minimum difference between calculated and experimental frequency values (less than 10 cm^{-1}) was obtained by means of semiempirical technique. The vector field adequacy was tested for thiophene deuterium derivatives. For these molecules the deviation of theoretical frequencies from experimental frequencies did not exceed 34 cm^{-1} , which allows to believe the vector field obtained to be a true one.