

噻吩加聚物(C_4H_4S)_n ($n = 1 \sim 8$)

的密度泛函理论研究*

裴克梅, 李益民, 李海洋**

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究实验室, 合肥 230031)

摘要: 采用 B3LYP/6-31G 方法对噻吩加聚物(C_4H_4S)_n ($n = 1 \sim 8$) 体系进行了全优化, 在进行结构优化的同时得到链式加聚物的总能量(E_T)、零点能(ZPE)、热容(C_p^0)、熵(S^0)和能隙(ΔE)。通过对体系的能量分析, 确定得到的结构是体系的稳定构型; 分析了 ZPE 、 C_p^0 、 S^0 和 ΔE 与 n 的关系, 并在能量的基础上得到噻吩分子以不同方式聚合成链式加聚物时的焓变, 并由此确定链式加聚物系列的聚合过程和相对稳定性以及加聚物导电性的变化趋势。

关键词: 噻吩; 噻吩加聚物; 密度泛函理论

中图分类号: O641

文献标识码: A

Density Function Theory Study

on Thiophene Polymers(C_4H_4S)_n ($n = 1 \sim 8$)*

Pei Kemei, Li Yimin, Li Haiyang**

(Laboratory of Environment Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Thiophene polymers(C_4H_4S)_n ($n = 1 \sim 8$) have been studied on B3LYP/6-31G theory level. Vibrational frequencies, total energy(E_T), zero point energy(ZPE), capacity (C_p^0), entropy (S^0) and energy gap(ΔE) was calculated based on the optimized equilibrium structures. By means of frequency analysis, the equilibrium structures were confirmed. The relationships between E_T , ZPE , C_p^0 , S^0 , ΔE and n were studied. The formation enthalpy of thiophene polymers was calculated with the total energies. The polymerized process and relative stability of the title compounds was determined according to the data of the formation enthalpy. The calculated results indicated that the thiophene molecular which has a planar structure exists in the stable chain polymers and the chain structures (C_4H_4S)_n ($n > 1$) present different stabilities when n is an even or odd number. ZPE , C_p^0 , and S^0 show a linear increasing trend with n . The energy gaps ΔE show a direct proportion to n too, which indicated that the conduct property increases with n . The results also illustrated that the stepsize polymerized process is the primary way in the polymerized reactions.

Keywords Thiophene, Thiophene polymers, Density functional theory

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(20073042)

** Corresponding author, Email: hli@aiofm.ac.cn Received 3 September 2003; in final form 10 December 2003.

1 引 言

共轭有机聚合物的导电性和非线性光学性质的发现开创了现代材料科学的一个重要领域^[1-5]. 聚噻吩(PTP)是一种典型的共轭有机聚合物,在掺杂的情况下表现出良好的导电性能和非线性光学属性.在聚合物科学中,其理论研究具有十分重要的意义,它有助于合理地认识一些已知聚合物的性质和预测一些未知聚合物的性质.迄今为止,噻吩聚合物的研究对象主要是缩聚物^[1-3],尚未见噻吩加聚物的理论和实验研究.

本工作以噻吩分子加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n = 1 \sim 8$)为研究对象,利用量子化学的密度泛函理论研究了噻吩分子链式加聚物结构及其化学热力学性

质,研究表明,噻吩分子加聚物具有稳定的链式结构,随着 n 的增加,其化学热力学性质呈现规律性的变化,通过焓变的研究确定了最可能的聚合反应过程.

2 计算方法

在B3LYP理论水平上和中等基组6-31G对噻吩加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n = 1 \sim 8$)的链式结构进行优化,得到体系的稳定构型和能量,并通过能量的分析确定加聚物体系的稳定构型,同时还得到链式加聚物的热容(C_p^0)和熵(S^0).全部工作均采用Gaussian98^[6]程序,在SGI ONYX3900 workstation上完成.

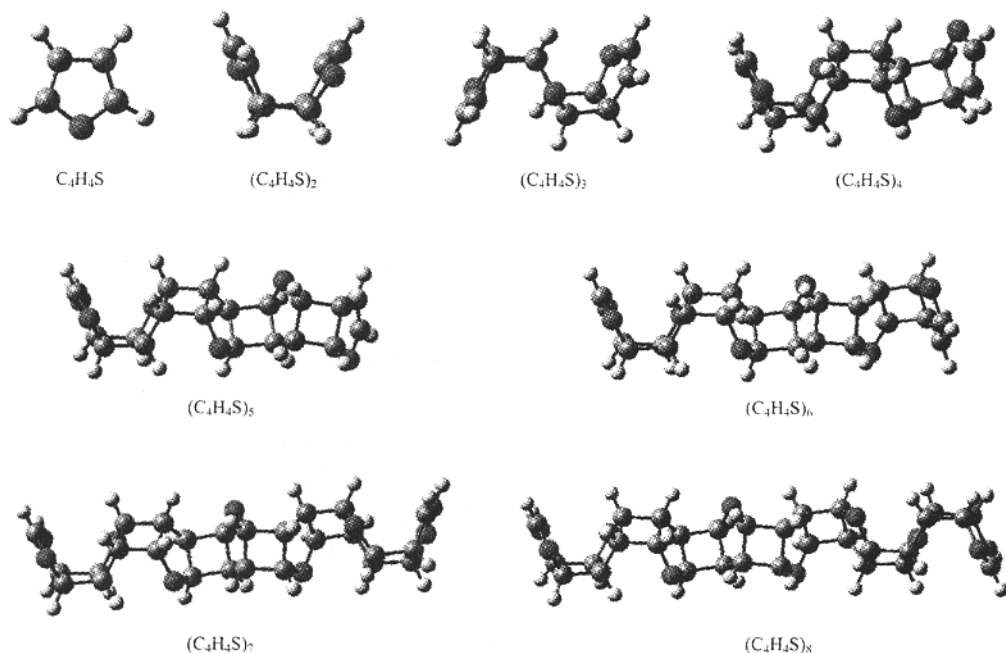


图1 噻吩聚合物 $(C_4H_4S)_n$ ($n = 1 \sim 8$)的稳定结构

Fig. 1 The equilibrium structures of thiophene polymers $(C_4H_4S)_n$ ($n = 1 \sim 8$)

3 结果和讨论

3.1 几何构型和电子结构

图1给出了由DFT/B3LYP理论优化而得到的 $(C_4H_4S)_n$ ($n = 1 \sim 8$)链式加聚物的稳定构型.图1中优化构型的振动频率均为正值,表明以链式排列的噻吩加聚物是稳定的.噻吩分子是平面五元杂环分子,噻吩分子结合成聚合物时,每个噻吩单体的C=C双键分别与相邻单体的C=C双键发生加成聚合反应,且S原子呈交错分布,噻吩分子本身的结构参数发生

微小的变化,每个噻吩分子单元已不在一个平面上,各个噻吩分子单元的环有 $8^\circ \sim 15^\circ$ 的弯曲,环上的H原子与环的夹角约为 115° ,而不再是噻吩分子中的 180° .计算的结果表明,噻吩分子的C-S键长为 0.1804 nm ,与S原子相邻的C-C键长约为 0.1360 nm ,与硫原子相对的C-C键长为 0.1440 nm ,而在噻吩聚合物系列中,C-S键长为 $(0.1890 \pm 0.0010) \text{ nm}$,与S原子相邻的C-C键长大约为 $(0.1560 \pm 0.0003) \text{ nm}$,与硫原子相对的C-C

键长约为 (0.1507 ± 0.0013) nm, 噻吩加聚物中两个分子单元间相连的 C - C 键的键长为 $0.1560 \sim 0.1580$ nm, 这说明噻吩聚合物中每个聚合单元之间是成键的。

3.2 热化学性质

研究分子的化学热力学性质是物理化学研究的一个重要方面。表 1 是在 B3LYP/6-31G 水平上噻吩分子加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的总能量 (E_T)、零点能 (ZPE)、热容 (C_p^0)、熵 (S^0) 和能隙 (ΔE)。B3LYP 方法考虑了 BECKE 交换函数和 LYP 电子相关函数, 能够准确地反映聚合物结构的本质, 另外,

密度泛函理论的基础和框架, 能够很好地用于原子团簇、金属和非金属材料、表面电子结构、凝聚态物质的研究^[7,8]。所以, 本工作采用 B3LYP 方法研究了噻吩分子链式聚合物的热化学性质。

由表 1、图 2 和图 3 可见, 在标准状况下, 随着加聚物的 n 值的增大, 零点能 ZPE 、热容 C_p^0 和熵 S^0 均呈近线性规律的增大, 其中图 2 和 3 中圆点和方形点对应的是待拟合的点, 实线和虚线分别代表是拟合 ZPE 、 C_p^0 、 S^0 所得的曲线。通过线性拟合得出 ZPE 、 C_p^0 、 S^0 与 n ($n=1 \sim 8$) 的关系见表 2。

表 1 噻吩分子加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的热化学参数

Table 1 The thermochemical parameters of thiophene polymers $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$)

	E_T /(Hartree/mol)	ZPE /(kJ/mol)	C_p^0 /(J/molK)	S^0 /(J/molK)	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	$\Delta E/eV$
$(C_4H_4S)_1$	-552.9317	176.69	63.31	278.96	-6.4851	-0.4098	6.07
$(C_4H_4S)_2$	-1105.8394	365.30	136.97	376.42	-5.6766	0.0640	5.74
$(C_4H_4S)_3$	-1658.7704	556.64	207.28	464.15	-5.7185	-0.0770	5.64
$(C_4H_4S)_4$	-2211.7025	746.84	278.11	549.99	-5.7196	-0.1112	5.59
$(C_4H_4S)_5$	-2764.6349	936.83	348.94	636.70	-5.7395	-0.1676	5.57
$(C_4H_4S)_6$	-3317.5672	1127.62	419.47	718.40	-5.7362	-0.1864	5.54
$(C_4H_4S)_7$	-3870.4994	1317.85	490.34	803.39	-5.7400	-0.2016	5.53
$(C_4H_4S)_8$	-4423.4317	1508.10	561.21	892.58	-5.7324	-0.2120	5.52

Total energy (E_T) has been corrected by ZPE .

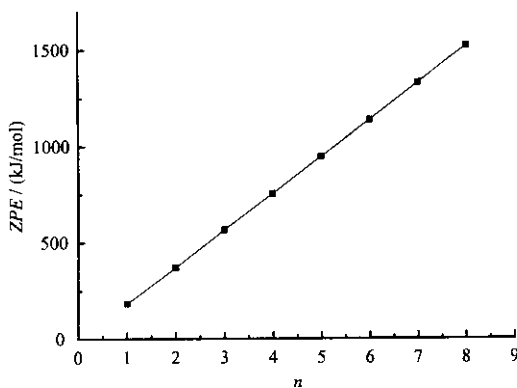


图 2 ZPE 与 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的 n 的关系

Fig. 2 The n dependence of calculated ZPE

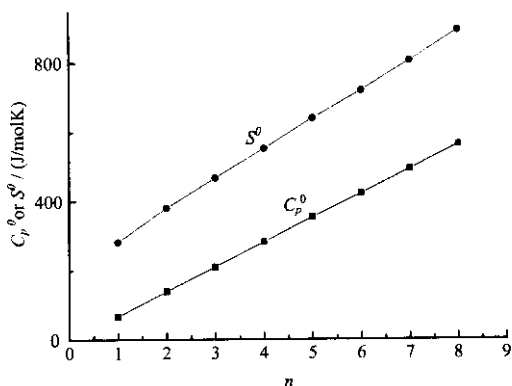


图 3 C_p^0 、 S^0 与 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的 n 的关系

Fig. 3 The n dependence of calculated C_p^0 and S^0

表 2 ZPE 、 C_p^0 、 S^0 与 n ($n=2 \sim 8$) 的线性拟合表达式及相关系数 R
Table 2 The linear fit formulae of ZPE , C_p^0 , S^0 with n ($n=2 \sim 8$) and the correlation coefficients R

Linear fit formulae	R
$ZPE = -13.41818 + 197.33444 \times n$ (kJ/mol)	0.99999947
$C_p^0 = -6.11071 + 63.09404 \times n$ (J/molK)	0.99998959
$S^0 = 200.09353 + 86.66354 \times n$ (J/molK)	0.99980620

由表 2 可以看出, n 每增加一个单位, ZPE 约

增加 197.3 kJ/mol; 随着 n 的增大, C_p^0 约增加 63.1 J/molK, S^0 约增加 86.7 J/molK. ZPE 、 C_p^0 和 S^0 的相关系数 R 都在 0.9998 以上, 说明它们各自与 n 有良好的线性相关性。

由表 1 和图 4 还可以看出, 噻吩加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的最高占据轨道 (HOMO) 和能量最低空轨道 (LUMO) 之间的能量差, 即能隙, 其实是电子激发过程所需要的最低能量, 它是反映物

质导电性的一个重要参数,其数值越小,导电性能越强.此处的结果表明:随着 n 的增大,其导电性随之增强.

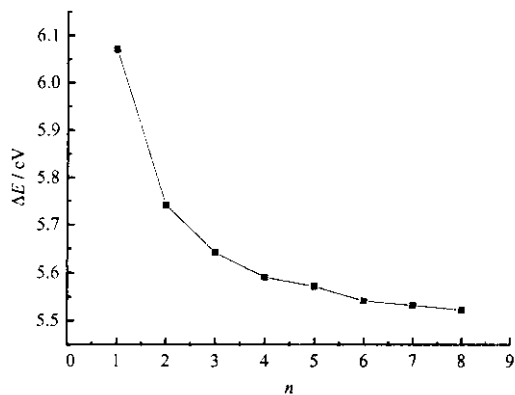


图4 聚合物能隙 ΔE 与 n 的关系图

Fig. 4 The n dependence of calculated ΔE

表3 噻吩分子低聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的生成焓 ΔH_n (kJ/mol)

Table 3 Formation enthalpies of thiophene polymers $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) ΔH_n (kJ/mol)

Processes	ΔH_n	Processes	ΔH_n	Processes	ΔH_n
$2C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_2$	69.17				
$3C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_3$	74.03	$C_4H_4S + (C_4H_4S)_2 \rightarrow (C_4H_4S)_3$	5.90		
$4C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_4$	79.74	$C_4H_4S + (C_4H_4S)_3 \rightarrow (C_4H_4S)_4$	4.85	$2(C_4H_4S)_2 \rightarrow (C_4H_4S)_4$	52.51
$5C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_5$	83.79	$C_4H_4S + (C_4H_4S)_4 \rightarrow (C_4H_4S)_5$	5.71		
$6C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_6$	88.48	$C_4H_4S + (C_4H_4S)_5 \rightarrow (C_4H_4S)_6$	4.04	$2(C_4H_4S)_3 \rightarrow (C_4H_4S)_6$	54.55
$7C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_7$	92.75	$C_4H_4S + (C_4H_4S)_6 \rightarrow (C_4H_4S)_7$	4.69		
$8C_4H_4S \rightarrow (C_4H_4S)_8$	69.17	$C_4H_4S + (C_4H_4S)_7 \rightarrow (C_4H_4S)_8$	4.26	$2(C_4H_4S)_4 \rightarrow (C_4H_4S)_8$	55.31

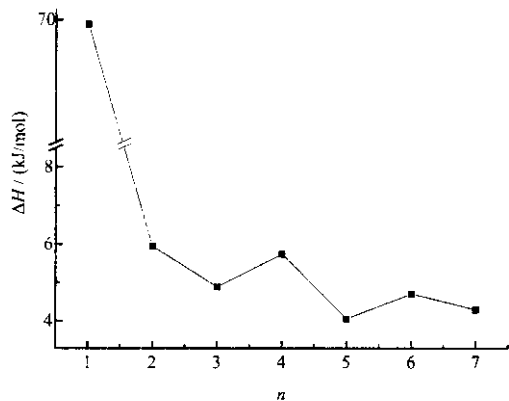


图5 逐级反应生成焓与 n 的关系图

Fig. 5 The n dependence of stepsize reaction formation enthalpy

化合物聚合过程中的焓变为:

$$\Delta H_n = \sum_B (P_B E)_{\text{产物}} - \sum_B (R_B E)_{\text{反应物}} \quad (1)$$

其中 P_B 、 R_B 分别为产物和反应物在方程式中的计量系数, E 为反应物或产物的能量. 由式(1)求得的焓值 ΔH_n 列于表3.

由表3可以看出, ① 噻吩分子为单体聚合成链式加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n=2 \sim 8$) 时的焓变为正值, 表明噻吩分子聚合为链式加聚物时为吸热反应. ② 逐级聚合形式聚合时各步的焓变远小于噻吩分子单体一步聚合时的焓变, 由此可以推测, 噻吩分子的加聚反应应主要以逐级聚合的方式进行. 图5是噻吩发生逐级加成聚合反应时的焓变 ΔH_n 随 n 的变化图. 前级噻吩聚合物加成一个噻吩的焓变随着 n 的增大呈规律性的变化, n ($n=3 \sim 8$) 为偶数的焓变相对于 n 为奇数时的焓变较小, 这说明生成 n 为偶数的加聚物相对比较稳定.

4 结论

在 B3LYP/6-31G 的理论水平下, 我们对噻吩链式加聚物 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 进行了研究, 结果表明: ① 噻吩分子具有近平面的结构, 噻吩聚合物存在稳定的链式聚合物 $(C_4H_4S)_n$ ($n > 1$) 的 n 为偶数和奇数时的稳定性有所不同, n 为偶数时的结构较稳定. ② 零点能 (ZPE)、热容 (C_p^0) 和焓 (S^0) 均随 n 呈近线性增大; ③ 能隙 ΔE 随着 n 的增加而减小, 表明 $(C_4H_4S)_n$ ($n=1 \sim 8$) 的导电性随着 n 的增大而增强; ④ $(C_4H_4S)_n$ ($n=2 \sim 8$) 的焓变均为正值, 表明噻吩分子聚合为链式加聚物时为吸热反应, 通过分析不同聚合过程的焓变, 确定了噻吩分子聚合反应以逐步聚合方式为主.

参 考 文 献

- [1] Ma J , Li S H , Jiang Y S. *Macromolecules* , 2002 , **35** : 1109
- [2] Hernandez V , Ramirez F J. *J. Chem. Phys.* , 1993 , **98** : 769
- [3] Bakhshi A K. *J. Chem. Phys.* , 1992 , **96** : 2339
- [4] Tourillon G , Garnier F. *J. Electroanal. Chem.* , 1982 , **135** : 173
- [5] Carrillo I , Barba C , Gonzalez-Tejera M J , Hernandez-Fuentes I. *Macromolecules* , 1996 , **29** : 5585
- [6] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Zakrzewski V G , Montgomery J A Jr , Stratmann R E , Burant J C , Dapprich S , Millam J M , Daniels A D , Kudin K N , Strain M C , Farkas O , Tomasi J , Barone V , Cossi M , Cammi R , Mennucci B , Pomelli C , Adamo C , Clifford S , Ochterski J , Petersson G A , Ayala P Y , Cui Q , Morokuma K , Malick D K , Rabuck A , Raghavachari D K , Foresman J B , Cioslowski J , Ortiz J V , Baboul A G , Stefanov B B , Liu G , Liashenko A , Piskorz P , Komaromi I , Gomperts R , Martin R L , Fox D J , Keith T , Al-Laham M A , Peng C Y , Nanayakkara A , Gonzalez C , Challacombe M , Gill P M , Johnson W B , Chen W , Wong M W , Andres J L , Head-Gordon M , Replogle E S , Pople J A. GAUSSIAN98 , Revision A 7 , Gaussian , Inc. , Pittsburgh , PA , 1998.
- [7] Gesari M , Perego G , Del-Piero G. *J. Org. Chem.* , 1974 , **78** : 203
- [8] Wang Guichang(王贵昌) , Shang Zhenfeng(尚贞锋) , Yang Zuoyin(杨作银) , Pan Yinmin(潘荫明) , Cai Zunsheng(蔡遵生). *Chin. Sci. Bull.* (科学通报) , 2000 , **45** : 1834
- [9] Zhang Kechun(张科春) , Liu Lei(刘磊) , Cheng Yuhui(程宇辉) , Guo Qingxiang(郭庆祥). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报) , 2002 , **15** : 93