

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.15

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ 2,2'-БИТИОФЕНА: ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ЦИС-КОНФОРМЕРА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ КАР-ПАРРИНЕЛЛО

О.А. Гуськова,^{1,2} А. John¹

¹Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden, *Institute Theory of Polymers*,
Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

²Technische Universität Dresden, *Dresden Center for Computational Materials
Science (DCMS)*, 01062 Dresden, Germany

Обсуждается конформационное поведение 2,2'-битиофена. Торсионные потенциалы рассчитаны с помощью *ab initio* методов, а также теории функционала плотности. Динамика перехода через барьер, соответствующий *цис*-конформеру с торсионным углом $\theta=0^\circ$, исследована методом Кар-Парри-нелло молекулярной динамики в NVT и NVE ансамблях.

Ключевые слова: сопряженный полимер, конформация, *цис*- и *транс*-поворотные изомеры, 2,2'-битиофен, барьеры внутреннего вращения, Кар-Парринелло молекулярная динамика (CPMD).

Вопрос о конформационных свойствах полимеров и сополимеров производных тиофена является чрезвычайно актуальным, поскольку именно эти материалы наиболее перспективны для создания рабочих элементов органических солнечных батарей и других устройств или материалов [1–4]. Для того, чтобы определить влияние всех возможных параметров на конформационные свойства тиофеновых полимеров, необходимо понять поведение наипростейшей системы 2,2'-битиофена (рис. 1). Ключевой характеристикой внутреннего вращения является угол относительного поворота фрагментов молекулы θ , в данном случае тиофеновых колец вокруг соединяющей их связи.

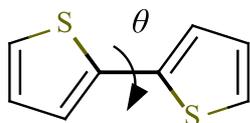


Рис. 1. Структурная формула 2,2'-битиофена.
Угол θ – угол внутреннего вращения

Из экспериментальных данных обычно невозможно получить полную кривую потенциальной энергии внутреннего вращения, поскольку в эксперименте наблюдаются только те конформации молекул, которые соответствуют минимальной энергии, т.е. наиболее энергетически выгодные в данных условиях, а информация о всех возможных конформерах остается «за кадром». Важным

преимуществом теоретического расчета и компьютерного моделирования является полный анализ поверхности потенциальной энергии даже для энергетически невыгодных конформеров, а также оценка барьеров внутреннего вращения [5] и факторов, влияющих на стабилизацию одних конформеров и соответственно уменьшение доли других.

В данной статье рассматривается торсионный вклад в общую энергию системы, оцениваются высоты барьеров для всех конформационных переходов и путь минимальной энергии при смене конформации битиофена методами статической квантовой химии. Динамика конформационных переходов *цис*-конформера впервые для подобной системы исследуется методом Кар-Парринелло в NVT и NVE ансамблях.

Методика квантово-химических расчетов

Для того чтобы определить высоты барьеров для *цис-транс*-перехода, рассчитывался путь минимальной энергии конформационной перестройки. При этом фиксировались положения четырех атомов, образующих двугранный угол (S C C S, рис. 1), а остальные атомы молекулы могли найти положение в пространстве, соответствующее минимальной энергии системы для каждого значения θ . Шаг, с которым варьировалось значение угла, равнялся 10° . Статические расчеты при $T=0$ К в вакууме с оценкой частот внутримолекулярных колебаний проводились в программе GAUSSIAN09, Revision A.01 [6] при использовании методов Хартри–Фока (HF), теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) [7], теории функционала плотности с функционалом B3LYP [8] при 6-31G(df,p)-базисном наборе для всех указанных методов, а также методом *ab initio* молекулярной динамики (детали указаны ниже). Для сравнения HF-расчеты проводились и для минимального базисного набора STO-3G с тремя Гауссовыми функциями. Отсутствие в спектре мнимых значений частот колебаний для всех значений θ кроме $\theta=0^\circ$, 90° и 180° свидетельствовало о том, что полученным структурам отвечал локальный минимум на поверхности потенциальной энергии. MP2 расчеты геометрий для каждого угла θ проводились для оптимизированных структур, найденных методом Хартри–Фока.

Для того чтобы смоделировать переход через барьер для одного из конформеров (*цис*-конформер), был использован метод *ab initio* молекулярной динамики, предложенный в 1985 году итальянскими учеными Кар и Парринелло [9]. В этом подходе квантово-химические расчеты проводятся по теории функционала плотности, причем изменение волновых функций электронов описывается динамическими уравнениями. Динамика системы определяется классическим

Лагранжианом (1) для подсистем электронов и ионов (ядер), т.е. с использованием разделения временных масштабов быстрого электронного движения и медленного движения ионов (ядер):

$$\mathcal{L}_{CP} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle - E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} A_{ij} (\langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (1)$$

Здесь первый член соответствует классической кинетической энергии ядер (M_I и \mathbf{R}_I – масса и координата ядра I); второй – квазиклассической кинетической энергии электронных орбиталей (μ – фиктивная масса, ψ_i – орбитали Кона–Шема), рассматриваемых в CPMD в классическом приближении, третий член – энергия взаимодействия электронной и ядерной подсистем (E_{KS} – энергия Кона–Шема), четвертый член вводится для сохранения ортонормированности орбиталей. Соответствующие уравнения движения (2) получаются из уравнений Эйлера–Лагранжа:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}], \quad (2)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = - \frac{\partial}{\partial \psi_i} E_{KS}[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_j A_{ij} \dot{\psi}_j \quad (3)$$

Для того, чтобы решить эти уравнения, необходимо разложить волновые функции Кона–Шема (ψ_i) в базисный набор одноэлектронных функций. Описание этого разложения можно найти, например, в монографии [10]. Для Кар–Парринелло молекулярной динамики используется плосковолновой базисный набор и псевдопотенциалы V_{ext} , входящие в энергию E_{KS} (уравнения 2) наряду с электростатическим ион-ионным взаимодействием V_c и обменно-корреляционной энергией V_{xc} . В данной работе применялись нормсохраняющие V_{ext} потенциалы Трулера–Мартинса [11]. Нелокальные компоненты псевдопотенциалов описывались по схеме Клейнмана–Биландера [12], согласно которой для валентных электронов применялся минимальный базисный набор слейтеровских орбиталей. Порог кинетической энергии плоских волн для представления орбиталей Кона–Шема при используемом градиентно-скорректированном функционале PBE Пердюю–Берке–Эрнцерхофа [13] составлял 85 Ry. Обменно-корреляционное взаимодействие задавалось обобщенным градиентным приближением GGA с радиусом обрезки 10^{-6} .

Для моделирования молекулярной динамики *цис*-конформер 2,2'-битиофена помещался в кубическую ячейку моделирования с длиной ребра 25.3 Å с периодическими граничными условиями по трем направлениям; молекулярная динамика проводилась в ансамблях NVE и NVT. Двугранный угол θ в стартовой конформации равнялся 30°. Размер ячейки выбирался таким образом, чтобы взаимодействия между атомами и их периодическими копиями были пренебрежимо малы. Перед началом моделирования волновые функции электронной подсистемы оптимизировались при фиксированном положении ядер для

приведения системы к основному состоянию, то есть к ситуации, когда электронная подсистема близка к минимуму E_{KS} (к поверхности Борна-Оппенгеймера). Шаг интегрирования уравнений движения (2) по методу Верле составлял 4 а.е. (0.097 фс), и фиктивная масса электронной подсистемы задавалась равной 600 а.е. Температура ионной подсистемы, которая пропорциональна первому слагаемому уравнения (1), поддерживалась цепочкой из четырех термостатов Нозе-Гувера [14]. Начальный этап молекулярной динамики (5 пс, NVT, 300 К) рассматривался как время, необходимое для уравнивания системы. Продуктивный счет составил также 5 пс. В течение этого времени записывались скорости и координаты всех атомов на каждом шаге интегрирования для последующего анализа.

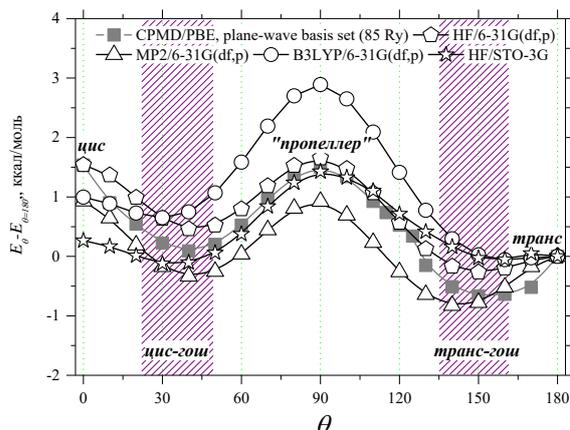
Все расчеты по этому методу выполнялись в программе CPMD [15]. Для визуализации траекторий использовалась программа VMD [16]. Метод молекулярной динамики Кар-Парринелло, реализованный в программе CPMD, уже применялся для исследований тиофен-содержащих систем, например, в среде CO_2 [17], а так же для расчета структурных свойств и дырочной проводимости образцов политиофена [18; 19]. Параметры моделирования тиофен-содержащих систем, указанные в данных работах, рассматривались нами как реперные при выборе параметров для исследуемой молекулы.

Основной целью расчетов было моделирование пути минимальной энергии конформационных перестроек 2,2'-битиофена (рис. 1) в рамках статической теории функционала плотности, а также динамики перехода через барьер для *цис*-конформера.

Результаты расчетов

На рис. 2 и в таблице представлены профили энергии для рассматриваемой молекулы, рассчитанные всеми указанными методами. По оси ординат отложена разница энергий при данном значении торсионного угла E_θ и $E_{\theta=180}$, т.е. транс-конформера. Интересно сравнить положение максимумов и минимумов, а также высоты барьеров для конформационных переходов, указанных на рис. 2.

Рис. 2. Профили энергии для внутримолекулярного вращения в молекуле. Значение $\theta=180^\circ$ соответствует *транс*-конформе-ру, $\theta=0^\circ$ – *цис*-конфор-меру



Барьеры конформационных переходов 2,2'-битиофена

Метод	<i>цис</i> -конформер	<i>цис-гош</i> конформер	„пропеллер“	<i>транс-гош</i> конформер	<i>транс</i> -конформер
PBE	0°, 1.6 ккал/моль	35°, 0.1 ккал/моль	90°, 1.5 ккал/моль	150°, -0.7 ккал/моль	180°, 0 ккал/моль
HF	0°, 1.6 ккал/моль	35°, 0.4 ккал/моль	90°, 1.7 ккал/моль	150°, -0.2 ккал/моль	180°, 0 ккал/моль
B3LYP	0°, 1.0 ккал/моль	30°, 0.6 ккал/моль	90°, 2.8 ккал/моль	160°, -0.1 ккал/моль	180°, 0 ккал/моль
MP2	0°, 0.9 ккал/моль	36°, 0.6 ккал/моль	90°, 0.8 ккал/моль	145°, -0.8 ккал/моль	180°, 0 ккал/моль

Примечание. Данные приведены для расчетов с базисным набором 6-31G(df,p).

Все методы предсказывают наличие абсолютного минимума, который соответствует *транс-гош* (*анти-гош*) конформации. Однако значение угла зависит от метода расчета. Так, угол θ *транс-гош* конформера соответствует ~ 150 - 160° для всех методов за исключением MP2, который близок 145° . Это означает, что этот метод предсказывает менее планарную конформацию битиофена в основном состоянии. Следует также отметить, что глубина основного минимума зависит от метода расчета. Так, например, B3LYP метод и HF с минимальным базисным набором предсказывают очень неглубокий минимум, который близок по энергии к *транс-планарному* состоянию.

Второй минимум на кривой потенциальной энергии, характеризующийся более высокой энергией по отношению к *транс-гош* конформации, соответствует $\theta=35$ - 36° для *цис-гош* (*син-гош*) конформера. Предсказанная конформация снова зависит от метода расчета: B3LYP метод и HF с минимальным базисным набором

предсказывают более планарную геометрию конформера при значении торсионного угла $\theta=30^\circ$.

Обе планарные геометрии (*транс*-, $\theta=180^\circ$ и *цис*-, $\theta=0^\circ$), а также конформер, имеющий форму «пропеллера», являются переходными состояниями. Необходимо отметить, что самый высокий барьер для перехода из *транс*-гош в *цис*-гош конформацию соответствует результатам расчета методом ВЗЛР. Как отмечается многими авторами [20; 21], этот метод дает завышенные значения основного барьера битиофена, а также приводит к завышению электронной делокализации и дополнительной стабилизации планарных конформеров сопряженных соединений.

Методы РВЕ и HF/6-31G(df,p) предсказывают более высокий барьер, соответствующий *цис*-планарному конформеру, по сравнению с MP2 и ВЗЛР методами. В этих случаях преодоление этого энергетического барьера равно по энергии конформационному переходу из *цис*- конформации в *транс*-, поскольку оба максимума при $\theta=0^\circ$ и 90° являются практически изоэнергетическими. Следует также отметить, что все кривые, рассчитанные методами в комбинации с базисным набором 6-31G(df,p), лежат выше кривой MP2 (рис. 2).

Полученные данные согласуются с результатами аналогичных расчетов [20; 21] и эксперимента [22], в соответствии с которыми молекула битиофена в газовой фазе характеризуется непланарной конформацией с торсионными углами $36\pm 5^\circ$ для *цис*- и $148\pm 3^\circ$ для *транс*-конформера [22] и основным барьером, допускающим конформационные переходы. Отклонение от планарности многие авторы связывают, во-первых, с большим ван-дер-ваальсовым радиусом серы (1.8 Å), что приводит к невыгодным стерическим контактам двух колец в случае *цис*-конформера. Во-вторых, атомы серы в соответствии с квантово-химическими расчетами [23] являются одноименно заряженными и поэтому отталкиваются электростатически, что также обуславливает непланарность *цис*-конформера. В-третьих, стерическое отталкивание наблюдается также и для двух атомов водорода разных колец для *цис*-конформера, и, хотя и в меньшей степени, сера и водород для *транс*-конформера проявляют стерическое отталкивание. Конформация «пропеллера» фактически характеризует энергетические потери системы, связанные с нарушением цепи сопряжения.

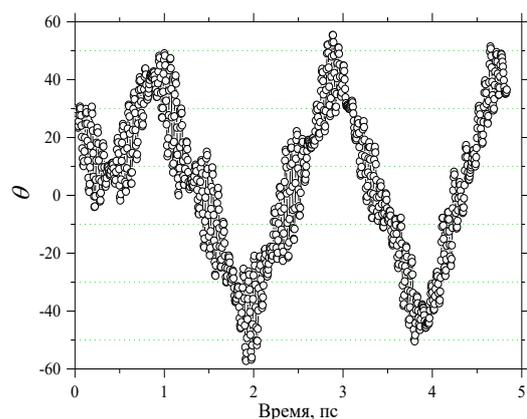
Как показали эксперименты [24–26], в твердом состоянии (в кристалле) или, например, в растворе жидко-кристаллического растворителя [27] торсионное поведение битиофенового фрагмента отличается от описанного в вакууме, поскольку в этом случае «упорядочивающее поле» соседних молекул в кристалле или жестких молекул жидко-кристаллического растворителя делает остов молекулы более планарным.

Как было описано в статьях [17–19], *ab initio* молекулярная динамика является важным инструментом для оценки конформационных переходов во времени, поскольку метод дает возможность рассматривать сложные системы без введения нереалистичных моделей. Наши расчеты представляют собой первый шаг в этом направлении для модельной молекулы битиофена в *цис*-конформации.

Рис. 3 показывает начальную траекторию Кар–Парринелло молекулярной динамики. Стартовое значение угла было принято равным 30° . Угол выбирался таким образом, чтобы его значение было близким локальному минимуму, соответствующему *цис-гош* конформеру. Видно, что в начале траектории молекула принимает планарную форму, а затем значение угла θ осциллирует, показывая максимальное отклонение от планарности 60° с периодичностью ~ 2 нс. За время уравнивания системы барьер в 1.5 ккал/моль (табл. 1) при $\theta=0^\circ$ молекула преодолевает несколько раз.

После уравнивания системы выполнялись два пробега молекулярной динамики в ансамбле NVE (рис. 4 а; начальное значение торсионного угла $\theta=0^\circ$ и $\theta=10^\circ$), а также при температуре 200 К в NVT ансамбле (рис. 4 б; начальное значение торсионного угла $\theta=30^\circ$). Поведение системы на рис. 4 а подобно поведению системы во время ее уравнивания: торсионный угол θ отклоняется от нулевого значения в положительную и отрицательную область значений углов, не превышая при этом $\theta=\pm 37^\circ$ с периодичностью перехода через 0° в 2 нс. Мгновенные фотографии системы, соответствующие траектории 2а, показывают взаимное расположение двух тиофеновых колец, принимающих *цис-гош* конформацию (кадры 1 и 3) с углами $\pm 30^\circ$, а также *цис*-конформацию при $\theta=0^\circ$ (кадры 2 и 4).

Рис. 3. Начальная траектория Кар-Парринелло молекулярной динамики. Отклонение от планарности составляет $\sim 60^\circ$ с периодичностью ~ 2 нс.



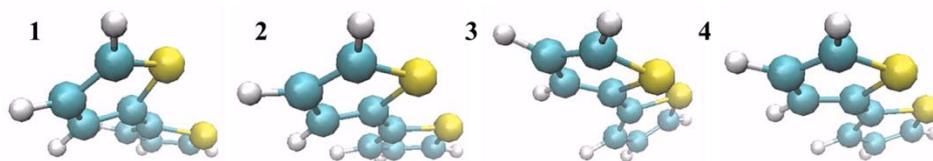
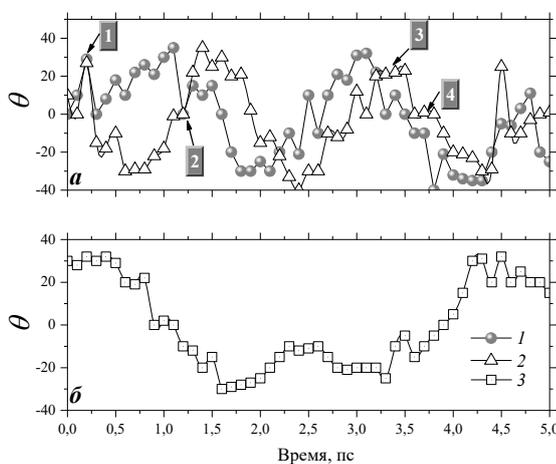


Рис. 4. Результаты Кар-Парринелло молекулярной динамики при NVE-ансамбле (а) и NVT-ансамбле (б). Расчетная температура ядер (ионов) 1 - 204 ± 36 К, 2 - 407 ± 68 К, 3 - заданное значение для б - 200 К, средняя температура 194 ± 39 К). Мгновенные фотографии системы (1-4) показаны для кривой 2а



Моделирование в ансамбле NVT при 194 ± 39 К (рис. 4 б) показало уменьшение частоты переходов через энергетический барьер при $\theta=0^\circ$, что, вероятно, связано с влиянием температуры на динамику системы.

Равновесные структуры *цис*- и *транс*-конформеров 2,2'-битиофена, а также кривая внутреннего вращения были охарактеризованы статическими методами *ab initio* и теории функционала плотности. Конформации с минимальной энергией и энергии переходных состояний, а также отвечающие им значения торсионных углов, полученные методом MP2, совпадают с экспериментальными значениями [22]. Динамика конформационных переходов, смоделированная методом CPMD, исследована для *цис*-конформера. Время, которое необходимо для перехода через барьер при $\theta=0^\circ$ по данным моделирования в ансамбле NVE, составляет 2 нс. Эти данные могут быть полезными при интерпретации данных фемто- и пикосекундной спектроскопии [28–30].

Работа поддержана Европейским социальным фондом (ESF) в рамках проекта *CoSiMa – Computer Simulations for Materials Design*, Технический университет Дрездена. Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютерах НРС/ЗИН «Triton», Технический университет Дрездена и «Gandalf», Институт полимерных исследований научного общества Лейбница.

Список литературы

1. P3HT Revisited: From Molecular Scale to Solar Cell Devices. (Ed.: Ludwigs S.) // *Adv. Polym. Sci.* V. 265. Springer, 2014.
2. Gus'kova O.A., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Macromol. Theory Simul.* 2009. V. 18(4–5). P. 219–246.
3. Dang M.T., Hirsch L., Wantz G. // *Adv. Mater.* 2011. V. 23(31). P. 3597–3602.
4. Lin P., Yan F. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24(1). P. 34–51.
5. Guskova O.A. In *Progress in Theoretical Chemistry and Physics*, V. 30. The Netherlands: Springer, 2016.
6. Gaussian 09, Revision A.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
7. Head-Gordon M., Pople J.A., Frisch M.J. // *Chem. Phys. Lett.* 1988. V. 153. P. 503–506.
8. Becke A.D. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648–5652.
9. Car R., Parrinello M. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 2471.
10. Попов А.М. Вычислительные нанотехнологии: учеб. пособие. М.: ВМК МГУ им. М.В. Ломоносова, МАКС Пресс, 2009. 280 с.
11. Troullier N., Martins J.L. // *Phys. Rev. B* 1991. V. 43(3). P. 1993–2006.
12. Kleinman L., Bylander D.M. // *Phys. Rev. Lett.* 1982. V. 48(20). P. 1425–1428.
13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868.
14. Martyna G.J., Klein M.L., Tuckerman M. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97(4). P. 2635–2643.
15. CPMD, version 3.13.2; IBM Corp, 1990–2008, MPI für Festkörperforschung Stuttgart, 1997–2001. URL: <http://www.cpmc.org>
16. Humphrey W., Dalke A. Schulten K. // *J. Molec. Graphics.* 1996. V. 14(1). P. 33–38.
17. Zeng Y., Wang C., Xu Y., Xu W.L., Ju S. // *J. Phys. Chem. B* 2015. V. 119(27). P. 8573–8582.
18. Saba M.I., Melis C., Colombo L., Mallocci G., Mattoni A. // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115(19). P. 9651–9655.
19. Melis C., Colombo L., Mattoni A. // *J. Phys. Chem. C* 2011. V. 115(2). P. 576–581.
20. Viruela P.M., Viruela R., Ortí E., Brédas J.-L. // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119(6). P. 1360–1369.
21. Raos G., Famulari A., Marcon V. // *Chem. Phys. Lett.* 2003. V. 379(3). P. 364–372.
22. Fedor A.M. PhD Dissertation (Chem.), Syracuse University, 2007. 185 p.
23. Marcon V., Raos G., Allegra G. // *Macromol. Theory Simul.* 2004. V. 13(6). P. 497–505.
24. Arosio P., Moreno M., Famulari A., Raos G., Catellani M., Meille S.V. // *Chem. Mater.* 2008. V. 21(1). P. 78–87.

25. Dudenko D., Kiersnowski A., Shu J., Pisula W., Sebastiani D., Spiess H.W. Hansen M.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51(44). P. 11068–11072.
26. Brinkmann M., Rannou P. // *Adv. Func. Mater.* 2007. V. 17(1). P. 101–108.
27. Concistré M., De Lorenzo L., De Luca G., Longeri M., Pileio G. Raos G. // *J. Phys. Chem. A* 2005. V. 109(44). P. 9953–9963.
28. Lap D.V., Grebner D., Rentsch S., Naarmann H. // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 211(1). P. 135–139.
29. Weinkauff R., Lehr L., Schlag E.W., Salzmann S., Marian C.M. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V 10(3). P. 393–404.
30. Tamai N., Saika T., Shimidzu T., Irie M. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100(12). P. 4689–4692.

INTER-RING ROTATION OF 2,2'-BITHIOPHENE: THE STUDY OF CIS-CONFORMER STABILITY USING CAR-PARRINELLO MOLECULAR DYNAMICS

O. A. Guskova,^{1,2} A. John¹

¹Leibniz-Institute of Polymer Research Dresden, *Institute Theory of Polymers*, Hohe Str. 6, 01069 Dresden, Germany

²Technische Universität Dresden, *Dresden Center for Computational Materials Science (DCMS)*, 01062 Dresden, Germany

In this paper we discuss the conformational behaviour of 2,2'-bithiophene. The torsional potentials for the inter-ring rotation are calculated using ab initio methods and density functional theory. The dynamics of passage over the barrier at $\theta=0^\circ$ corresponding to *cis*-conformer, is modelled *via* Car-Parrinello molecular dynamics in NVT and NVE ensembles.

Key words: *conjugated polymer, conformation, cis- and trans-rotamers, 2,2'-bithiophene, internal rotation barriers, Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD).*

Об авторах:

ГУСЬКОВА Ольга Александровна – кандтдат химических наук, научный сотрудник Института полимерных исследований общества Лейбница, ассоциированный член Дрезденского центра вычислительного материаловедения Технического университета Дрездена, e-mail: guskova@ipfdd.de

JOHN Andreas – Dr. rer.nat., научный сотрудник Института полимерных исследований общества Лейбница, e-mail: john@ipfdd.de