

УДК 541.64:549.199

**О РАВНОВЕСНОЙ ГИБКОСТИ ЦЕПЕЙ ПОЛИМЕТИЛЕНА.  
КОНТИНУУМ-МОДЕЛЬ**

Дашевский В. Г., Рабинович А. Л.

Проведены сравнительные расчеты невозмущенных размеров «реалистических» полиметиленовых цепей в предположении о непрерывном спектре конформаций, с учетом заторможенности и взаимозависимости внутренних вращений; при вычислении энергии ближних взаимодействий методом атом-атомных потенциальных функций применено 11 различных наборов параметров потенциалов невалентных взаимодействий. Использование континуум-модели позволяет извлекать из карты конформационной энергии практически полную информацию о среднестатистических характеристиках цепи и дает объективный критерий выбора потенциалов, адекватных данному классу полимеров.

Полиметиленовая цепь является классической «тестовой» макромолекулой, на которой традиционно проверяются различные теории и приближения. Имеется множество работ, посвященных расчету невозмущенных размеров молекулы полиметиленена (ПМ) в рамках различных моделей — поворотно-изомерной модели (ПИМ) [1—3] или непрерывного спектра конформаций [4—8], а также имитации на ЭВМ конформационного поведения «реалистических» цепей ПМ с учетом стереохимической структуры, заторможенности и взаимозависимости внутренних вращений [9—16].

Одной из основных задач конформационного анализа макромолекул является установление связи между стереохимической структурой (т. е. локальными свойствами) и средними характеристиками макромолекулы в растворе или аморфном состоянии (глобальными свойствами). Как известно, весьма эффективным и тонким инструментом изучения конформационных свойств полимеров является модель атом-атомных потенциальных функций, устанавливающая связь между геометрическими параметрами и энергией молекулы [17]. Однако между видом полученной этим методом потенциальной поверхности и способом последующего выбора ротамеров и их статистических весов (при использовании ПИМ) нередко отсутствует прямая связь: последние не определяются априорно, но вводятся как параметры и подбираются в том или ином приближении таким образом, чтобы удовлетворить экспериментальным данным [3].

В настоящей работе методом Монте-Карло проведены расчеты средних квадратов расстояний между концами невозмущенных цепей ПМ [3] в предположении о непрерывном спектре конформаций в рамках ранее предложенной общей схемы [18]; для вычисления энергии невалентных взаимодействий использованы наборы потенциалов разных авторов. Полная формализация алгоритма [18] позволяет осуществлять непосредственный переход от потенциальной поверхности (в частности, от избранного для ее построения набора потенциальных функций) к средним характеристикам молекулы (т. е. избегать каких-либо специальных допущений, связанных с конкретным видом потенциальной поверхности), а реализация всех его этапов на ЭВМ — устранять на этом пути вмешательство исследователя.

**Метод расчета.** Для вычисления среднего значения квадрата расстояния  $\langle h_0^2 \rangle$  между концами невозмущенной цепи ПМ рассчитана ее потенциальная энергия  $U = \sum_i U_{61}(\varphi_i, \varphi_{i+1})$  [1—3] ( $\varphi_i, \varphi_{i+1}$  — коррелирующие углы внутреннего вращения). Конформационная энергия  $U_{61}$  пентанового

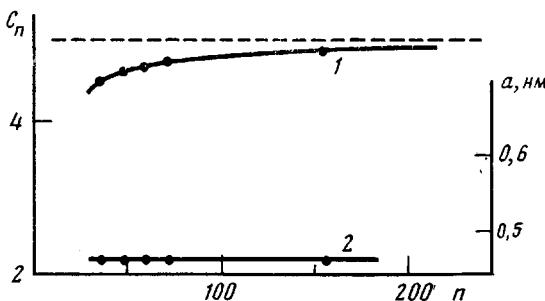


Рис. 1. Зависимости характеристического отношения  $C_n$  (1) и перистентной длины  $a$  эквивалентных цепей Порода – Кратки (2) от числа звеньев  $n$  «реальной» цепи ПМ.  $T=403$  К, потенциалы невалентных взаимодействий по работе [19]

фрагмента  $-(\text{CH}_2)_5-$  представлена суммой энергий невалентных взаимодействий вида  $-A/r^6 + B \exp(-Cr)$  с различными параметрами  $A$ ,  $B$ ,  $C$  [19–26], а также торсионного и электростатического членов, описанных в работе [27]. Кроме приведенных в работах [19–26] использованы параметры (предложенные Дашевским):  $A_{\text{CC}}=1,99 \cdot 10^{-3}$ ,  $A_{\text{CH}}=6,78 \cdot 10^{-4}$ ,  $A_{\text{HH}}=-1,67 \cdot 10^{-4}$  (кДж/моль·нм<sup>6</sup>);  $B_{\text{CC}}=1,58 \cdot 10^5$ ,  $B_{\text{CH}}=1,08 \cdot 10^5$ ,  $B_{\text{HH}}=6,70 \cdot 10^4$  (кДж/моль);  $C_{\text{CC}}=35,1$ ;  $C_{\text{CH}}=39,4$ ;  $C_{\text{HH}}=44,8$  (нм<sup>-1</sup>). Структурные данные приведены в работе [27]. Поскольку допустимы различные способы включения парных взаимодействий в энергию  $U_{61}$  [3], а основное требование заключается лишь в однократности их учета в сумме  $U$ , избран симметричный относительно  $\varphi_i$ ,  $\varphi_{i+1}$  учет всех компонентов  $U_{61}$ ; концевые группы фрагмента фиксированы в «скрещенных» конформациях. Слагающиеся, зависящие строго от одного варьируемого угла, включены в  $U_{61}$  с множителем 0,5, а строго от двух — учтены полностью. Исключены из рассмотрения члены, формально зависящие от двух углов, один из которых «заморожен» (ибо фактически они учтены в смежном фрагменте).

Генерирование конформаций на ЭВМ методом Монте-Карло в континуум-модели проведено согласно алгоритму [18], в котором избрано разбиение конформационной карты на 1600 ячеек. Значения  $\langle h_0^2 \rangle$  получены усреднением по  $m$  независимым испытаниям по  $\omega$  конформаций в каждом;  $m$  и  $\omega$  определяются требуемой точностью расчета и указаны ниже.

**Параметры термодинамической гибкости.** Мерой равновесной (термодинамической) гибкости макромолекул обычно служат [1–3, 28–30]: перистентная длина  $a$ , определяемая из соотношения  $\langle \cos \vartheta \rangle \sim \exp(-d/a)$ , где  $\vartheta$  — угол между касательными к двум участкам цепи, разделенным достаточно большим расстоянием  $d$  вдоль цепи; величина статистического сегмента Куна, или сегмент экивалентной свободносочлененной цепи; отношение  $\sigma = \langle h_0^2 \rangle / \langle h_{\text{св}}^2 \rangle^{1/2}$ , где  $h_{\text{св}}$  — расстояние между концами цепи со свободным внутренним вращением; характеристическое отношение  $C_n = \langle h_0^2 \rangle / nl^2$  (или  $C_\infty$  при  $n \rightarrow \infty$ ), где  $n$  — число звеньев цепи,  $l^2$  — средний квадрат длины звена.

Для цепи Порода – Кратки [1–3, 28, 29]

$$\langle h_0^2 \rangle = 2La \{1 - (a/L)[1 - \exp(-L/a)]\}, \quad (1)$$

где  $L$  — контурная длина. Как известно [3], эта функция не дает полного совпадения с зависимостью  $h_0^2(n)$  реальной цепи во всем диапазоне  $n$ , хотя характер этой зависимости для различных моделей цепи ПМ одинаков (для очень гибких цепей соотношение (1) может оказаться нестрогим [31]); при установлении соответствия между реальной и модельной цепями имеется известный произвол. Если подобрать параметр  $a$  так, чтобы совпадали предельные значения  $C_\infty$  обеих цепей ( $L=nl \sin(\alpha/2)$ ,  $\alpha$  — валентный угол), то [3]

$$C_n = C_\infty \{1 - (a/L)[1 - \exp(-L/a)]\}, \quad (2)$$

где

$$C_\infty = 2La/nl^2. \quad (3)$$

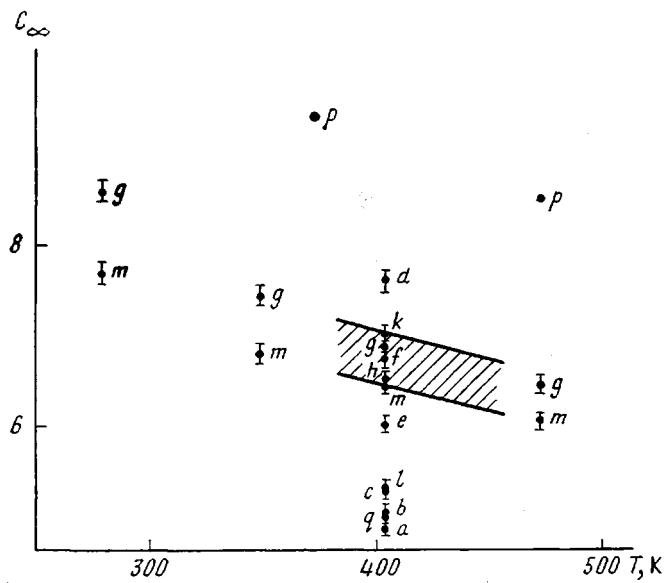


Рис. 2. Характеристические отношения  $C_\infty$  «реальных» цепей ПМ. Расчет с потенциалами невалентных взаимодействий:  $a$  – [21],  $b$  – [19],  $c$  – [23],  $d$  – [26],  $e$  – [22],  $f$  – [24],  $g$  – [25],  $h$  – [20, вариант IV],  $k$  – [20, вариант V],  $l$  – [20, вариант VI],  $m$  – из настоящей работы.  $p$  – значение, полученное в работе [4] с использованием потенциалов из работы [21];  $q$  – расчет настоящей работы с потенциалами из работы [21] и конформационной картой работы [4] (пояснения в тексте). Заштрихован экспериментальный «коридор» [3]

Можно также подобрать  $a/L$  и  $C_\infty$  в формуле (2) так, чтобы обеспечить хорошее соответствие кривых  $C_n(n)$  лишь при больших  $n$ , пренебрегая различием в области малых  $n$  [3]. На рис. 1 представлена зависимость  $C_n(n)$  «реальной» цепи ПМ (потенциалы по работе [19],  $T=403$  К; усреднение  $\langle h_0^2 \rangle$  проведено по 15–20 независимым сериям из 6000–12 000 конформаций). Результаты расчета  $a(n)$  персистентных цепей, имеющих те же размеры  $\langle h_0^2 \rangle$ , свидетельствуют о том, что гибкость реальной макромолекулы в изученном диапазоне  $n$  вполне «проявляется» (персистентная длина практически постоянна). Использование различных наборов потенциальных кривых для расчета энергии невалентных взаимодействий при вычислении  $\langle h_0^2 \rangle$  показывает аналогичное насыщение зависимости  $a(n)$  при  $n \geq 36$ , хотя скорость приближения  $C_n$  различных «реальных» цепей ПМ к асимптотическому значению, вычисленному из соотношения (3), как правило, несколько замедляется при увеличении  $C_\infty$ . Относительная ошибка оценки характеристического отношения  $C_\infty$  реальной цепи, полученной при экстраполяции зависимости  $\langle h_0^2(n) \rangle$ , начиная с конечного (достаточно большого) значения  $n$ , функцией Порода – Кратки, равна, согласно формуле (3), относительной ошибке вычисления персистентной длины. Для иллюстративных целей настоящей работы сравнительные расчеты  $\langle h_0^2 \rangle$  цепей ПМ при различных условиях проведены при  $n=36$  и 72. Доверительные интервалы (при 95%-ной надежности согласно  $t$ -распределению Стьюдента) определены усреднением по 6–10 сериям из 2000–5000 конформаций каждой цепи.

**Атом-атомные взаимодействия и равновесная гибкость.** Все наборы потенциальных функций, использованные при вычислении энергии пентанового фрагмента, приводят к характерным конформационным картам, содержащим 11 минимумов, аналогичным известной карте конформационной энергии центана ([3], с. 153; [21, 27]). Целесообразно сопоставить положения  $\text{ф транс-гош-}^\pm$  и  $\text{гош}^\pm\text{-гош}^\pm$ -минимумов и разности  $\Delta U$  их энергий и энергии транс-конформации (таблица) с соответствующими значениями

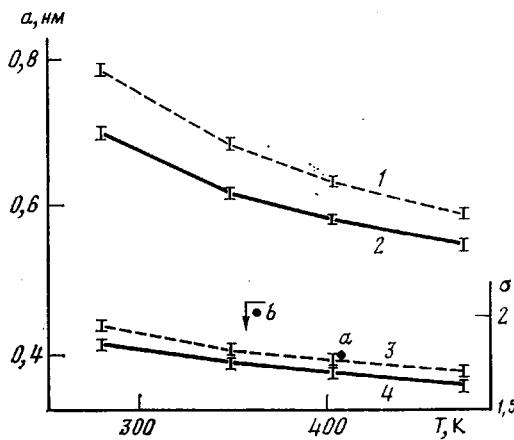


Рис. 3. Зависимость персистентной длины  $a$  (1, 2) и отношения  $\sigma = (\langle h_0^2 \rangle / \langle h_{cr}^2 \rangle)^{1/2}$  (3, 4) от температуры «реальных» макромолекул ПМ. Расчет с потенциалами невалентных взаимодействий: 1, 3 — [25], 2, 4 — из настоящей работы. Экспериментальные данные:  $a$  — [34—36],  $b$  — [37]

$C_\infty$  макромолекулы (рис. 2). Экспериментальный «коридор»  $C_\infty = 6,7 \pm 0,3$  при  $T = 411\text{--}413$  К,  $d \ln \langle h_0^2 \rangle / dT = -(1,15 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$  построен по данным, рекомендованным в работе [3]. (Отметим, однако, что недавно японские авторы [32] из экспериментов по светорассеянию на трех образцах ПМ при  $T = 400,5$  К в дифениле, т. е. в  $\theta$ -условиях, получили для  $C_\infty$  значения 8,7—10,5.) Видно, что с экспериментом согласуются расчеты, проведенные с пятью наборами потенциалов невалентных взаимодействий из одиннадцати исследованных — Аллинджа [25], Вильямса ([20, варианты IV, V]; [24]) и Дащевского. Интересно, что атом-атомные потенциальные функции, заимствованные из работы [21], в данной схеме расчета дают весьма далекое от экспериментального значение  $C_\infty$ , тогда как в работе [21] согласие оказалось лучшим. Причины этого в следующем. Расчет характеристического отношения  $C_\infty$  цепи ПМ произведен авторами работы [21] в ПИМ, для которой необходимы лишь статистические веса поворотных изомеров ПМ, а параметры потенциальных функций подобраны для вычисления конформационной энергии пентана (но не пентанового фрагмента, являющегося участком цепи ПМ). Оценка необходимых статистических весов из конформационной карты пентана позволила получить  $C_\infty = -7,4\text{--}7,6$  ( $T = 413$  К), однако для улучшения результата рекомендовано [3, 21] либо сместить положения энергетических минимумов, либо «исправить» статистические веса. Этим в ПИМ достигается компромисс между решением прямой задачи (потенциальная поверхность — оценка элементов матрицы статистических весов — среднестатистические величины) и обратной (экспериментальные значения величин — элементы матриц статистических весов — разности энергий конформеров). Схема расчета, использо-

#### Характеристики конформационных карт пентанового фрагмента

$\Phi_{tg^\pm}$ , град	$\Delta U_{tg^\pm}$ , кДж/моль	$\Phi_{g^\pm g^\pm}$ , град	$\Delta U_{g^\pm g^\pm}$ , кДж/моль	Литература, из которой заимствованы потенциалы невалентных взаимодействий
66	1,38	63	3,66	[19]
68	1,00	60	2,68	[21]
70	1,46	69	3,77	[23]
69	2,20	72	5,36	[22]
72	2,62	75	6,07	[20, вариант IV]
70	3,01	75	6,91	[20, вариант V]
68	1,53	68	3,98	[20, вариант VI]
68	2,68	75	6,91	[24]
66	2,85	81	7,11	[25]
73	3,56	81	7,74	[26]
68	2,10	75	6,07	Настоящая работа

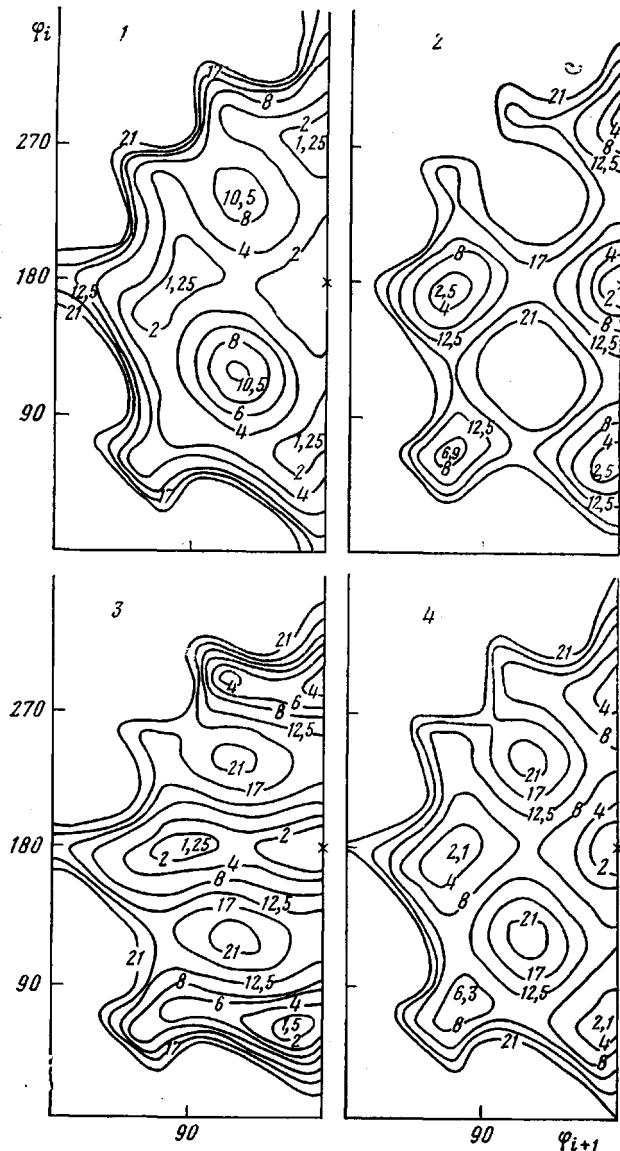


Рис. 4. Конформационные карты фрагмента  $-(\text{CH}_2)_5-$ . Отсчет углов от заслоненной конформации;  $(180, 180^\circ)$  – центр симметрии. Величины у эквиэнергетических кривых – энергии в кДж/моль. Весовые множители слагаемых энергии  $U_{61}$  (параметры  $A, B, C$  неналентных взаимодействий – из настоящей работы, электростатический и торсионный члены – в форме, использованной в работе [27]) указаны в тексте. Барьеры  $V_0$ , и  $V_{0, i+1}$  торсионного потенциала (кДж/моль): 1 – 0,0 и 0,0; 2 – 25,2 и 25,2; 3 – 25,2 и 0,0; 4 – 12,6 и 12,6

вированная в настоящей работе, предусматривает вычисление энергии  $U$  макромолекулы, и, поскольку потенциальные функции работы [21] предназначались для других «правил игры», это отразилось на средних характеристиках. Эти же потенциалы были использованы и в работе [4], авторами которой разработана континuum-модель для расчета характеристического отношения ПМ. Однако полученный в итоге результат ( $C_\infty = 9,4 - 8,5$  при  $T = 373 - 473$  К) не согласуется с экспериментом и еще больше отличается от соответствующего результата настоящей работы (рис. 2). Поскольку вклады в энергию  $U_{61}$  фрагмента  $-(\text{CH}_2)_5-$  авторами работы [4] учтены несимметричным относительно варьируемых углов  $\phi_i, \phi_{i+1}$  образом, а способ суммирования составляющих при вычислении энергии  $U$  всей цепи, не должен, разумеется, влиять на результат, нами был предпринят расчет  $U_{61}$  по способу, изложенному в работе [4] и воспроизведен соответст-

вующая конформационная карта (рис. 2 из работы [4]), которая затем подвергнута формальной процедуре разделения на ячейки согласно алгоритму, описанному в работе [18]. Итоговая оценка  $C_\infty$ , как и следовало ожидать, практически совпала с полученной ранее (рис. 2); незначительная разница (2–3%) связана с погрешностями численных методов обработки конформационной карты и со статистическим характером метода расчета  $\langle h_0^2 \rangle$ . Несмотря на условность такого иллюстративного расчета, можно предположить, что значения  $C_\infty$  работы [4], по-видимому, завышены. Возможно, не вполне адекватна произведенная авторами аппроксимация  $\exp[-U_{61}(\phi_i, \phi_{i+1})/RT]$  в квадратах  $5 \times 5^\circ$  конформационной карты простой аналитической зависимостью  $\alpha\phi_i + \beta\phi_{i+1} + \gamma\phi_i\phi_{i+1} + \delta$ ; большую роль могут играть погрешности при использовании в работе [4] фурье-разложений экспонент с небольшим числом членов.

Таким образом, карты конформационной энергии содержат полную информацию для оценки всех среднестатистических характеристик макромолекул. Способы же извлечения этой информации и обработки карт (например, выбора ротамеров и их статистических весов в ПИМ) весьма различаются у разных авторов, и некоторый произвол, допустимый при такой обработке, вынуждает специально оговаривать не только исходную систему потенциальных функций, но детали и принятые допущения (например, какое поворотно-изомерное приближение было использовано).

Потенциалы Дащевского в отличие от ранее опубликованных [33] выведены в предположении, что равновесное расстояние  $r_0$  кривой  $H\dots H$  равно 0,29 нм. Кривая  $C\dots C$  соответствует [33], остальные параметры получены применением общих правил (в том числе комбинационных) [17, 33]. Данные таблицы свидетельствуют о том, что применение этих потенциалов приводит к согласию между теоретическим расположением и глубиной  $g\phi\phi$ -минимума конформационной карты пентанового фрагмента и экспериментальными данными для  $n$ -алканов [3]. При проведении оптимизации эти потенциалы позволяют воспроизвести разность энергий *транс*-и *гош*-составий  $n$ -бутана (2,1 кДж/моль). Наконец, результаты расчетов  $a$ ,  $C_\infty$ , с макромолекулами ПМ (рис. 2, 3) также коррелируют с экспериментом.

Изучена степень влияния торсионной энергии на размеры  $\langle h_0^2 \rangle$  36-звездной цепи ПМ (атом-атомные потенциальные функции Дащевского,  $T=403$  К). Роль ее оказалась весьма скромной: при отсутствии торсионных членов величина  $\langle h_0^2 \rangle$  уменьшается на ~4%, чрезмерное увеличение барьера торсионного потенциала [27] (например, вдвое) также слабо влияет на  $\langle h_0^2 \rangle$ . Результат обусловлен тем, что вблизи минимумов конформационной карты пентанового фрагмента, вносящих основной вклад в конфигурационный интеграл, косинусоидальные торсионные члены [27] близки к нулю. Подобные операции, однако, совершенно изменяют внешний вид конформационной карты – положение, форму и разность энергий минимумов, барьеры между ними (рис. 4, карты 1, 2). Перераспределение торсионной энергии между варьируемыми углами внутреннего вращения при расчете  $U_{61}$  не влияет на  $\langle h_0^2 \rangle$  (аналогично проиллюстрированной выше инвариантности относительно перераспределения энергии невалентных взаимодействий), но также может преобразить конформационную карту (рис. 4, карты 3, 4).

Проведенные расчеты демонстрируют предсказательную силу и эффективность метода атом-атомных потенциальных функций в сочетании с континуум-моделью [18]. Предложенный подход дает возможность извлечь из конформационной карты практически полную информацию о среднестатистических характеристиках (в частности,  $C_n$ ) макромолекулы ПМ. Кроме того, его использование может дать достаточно объективный критерий выбора (или поиска) потенциальных функций, адекватных данному классу полимеров.

#### Литература

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 468 с.
2. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 392 с.

3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
4. Allegra G., Immirzi A. Makromolek. Chem., 1969, B. 124, S. 70.
5. Дащевский В. Г. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. симпоз. «Межмолекулярное взаимодействие и конформации молекул». Пушкино, 1976, с. 80.
6. Cook R., Moon M. Macromolecules, 1980, v. 13, № 6, p. 1537.
7. Takahashi N., Kotera A., Miyake A. Repts Progr. Polymer Phys. Japan, 1974, v. 71, p. 21.
8. Oyama T., Shiokawa K. Polymer J., 1981, v. 13, № 12, p. 1145.
9. Darsey J. A., Rao B. K. Macromolecules, 1981, v. 14, № 5, p. 1575.
10. Kumbar M., Windwer S. Macromolecules, 1974, v. 7, № 5, p. 624.
11. Winnik M. A., Rigby D., Stepto R. F. T., Lemaire B. Macromolecules, 1980, v. 13, № 3, p. 699.
12. Халатур П. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2687.
13. Mitra C. K., Govil G. Indian J. Chem. A, 1976, v. 14, № 5, p. 297.
14. Freire J. J., Horta A. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 10, p. 4049.
15. Дащевский В. Г. В кн.: Органическая химия. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1975, с. 5.
16. Халатур П. Г., Папулов Ю. Г. «Машинный эксперимент» в конформационном анализе полимеров. Калинин: Изд-во Калинин. ун-та, 1982. 87 с.
17. Дащевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул. М.: Химия, 1982. 272 с.
18. Дащевский В. Г., Рабинович А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 544.
19. Hendrickson J. B. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, № 26, p. 7036.
20. Williams D. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 11, p. 4680.
21. Abe A., Jernigan R. L., Flory P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, № 4, p. 631.
22. Williams D. E. Acta Cryst. A, 1972, v. 28, part 1, p. 84.
23. Mirskaya K. V., Kozlova I. E., Bereznitskaya V. F. Phys. Stat. Sol. b, 1974, v. 62, № 1, p. 291; Mirsky K. Acta Cryst. A, 1976, v. 32, part 2, p. 199.
24. Williams D. E. Acta Cryst. A, 1974, v. 30, part 1, p. 71.
25. Allinger N. L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, № 25, p. 8127.
26. Engler E. M., Andose J. D., Schleyer P. von R. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, № 24, p. 8005.
27. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 537.
28. Porod G. Monatsh. Chem., 1949, B. 80, № 2, S. 251.
29. Kratky O., Porod G. Recueil Trav. Chim., 1949, t. 68, № 11, p. 1106.
30. Ландau Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976, с. 431.
31. Бирштейн Т. М. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 1, с. 54.
32. Miraoka Y., Kamide K., Suzuki H. Brit. Polymer J., 1983, v. 15, № 6, p. 107.
33. Дащевский В. Г. Журн. структур. химии, 1970, т. 11, № 5, с. 912.
34. Henry P. M. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 3.
35. Chiang R. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 91.
36. Tung L. H. J. Polymer Sci., 1959, v. 36, № 130, p. 287.
37. Krigbaum W. R. J. Polymer Sci., 1958, v. 28, № 116, p. 213.

Институт элементоорганических  
соединений им. А. Н. Несмеянова  
АН СССР

Институт биологии Карельского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
1.X.1984

## ON EQUILIBRIUM FLEXIBILITY OF POLYMETHYLENE CHAINS. CONTINUUM MODEL

Dashevskii V. G., Rabinovich A. L.

### Summary

The unperturbed dimensions of «realistic» polymethylene chains have been comparatively calculated with assumption about the continuous conformations spectrum taking into account hinderance and mutual dependence of internal rotations. For the calculation of the energy of near interactions by atom-atom potential functions 11 various sets of parameters of potentials of nonvalent interactions have been used. The continuum model permits to obtain practically the complete information about the mean-statistical characteristics of the chain from the conformational energy map and gives the impartial criterion for the choice of potentials fitting the given class of polymers adequately.