

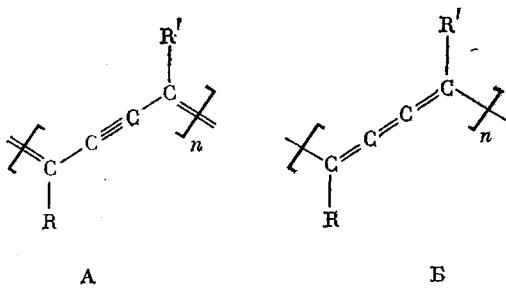
УДК 541.64:539.199

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ  
И СОЛЬВАТОХРОМИЗМА ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ**

Виноградов Г. А., Ельяшевич М. М.

Для моделирования сольватохромизма связанный с конформационным переходом, построена модель цепи макромолекулы полидиацетилена. Исследованы свойства модели в зависимости от параметров, и установлено существование двух равновесных конформаций цепи. Методом численного моделирования изучено динамическое поведение системы при переходе между ними. Наблюдаемый конформационный переход отнесен к структурному фазовому переходу. Изменения цвета происходят вследствие перестройки электронной структуры при конформационном переходе.

В результате твердофазной топохимической полимеризации диацетиленов ( $R-C\equiv C-C\equiv C-R'$ ), впервые осуществленной Г. Вегнером [1], образуются полидиацетилены (ПДА), имеющие плоскую вытянутую транс-структурную с последовательностью ениновых (А) или бутатриеновых (Б) фрагментов полимерной цепи.



Для некоторых растворимых ПДА наблюдается сольватохромизм, т. е. изменение цвета раствора полимера при изменении природы растворителя. Например, в хлороформе ПДА с  $R=R'$  ( $(CH_2)_5OCONHCH_2COOC_4H_9$ ) имеет желтый цвет, однако при постепенном добавлении гексана по достижению некоторого критического объемного соотношения этих растворителей происходит резкое изменение цвета до синего [2]. Подобные сольватохромные переходы многократно обратимы. Попытки объяснения сольватохромизма основывались на моделях конформационных переходов типа случайных разрывов цепи сопряжения [3] или перехода стержень — клубок [4]. Предпринимались попытки связать сольватохромизм с кооперативным поведением большого числа макромолекул [5], а также с электронным фазовым переходом между мезомерными электронными структурами (А) и (Б) [6]. Однако и до сих пор не существует единого мнения о природе сольватохромных переходов макромолекул ПДА [7, 8]. В связи с этим в настоящей работе обсуждаются вопросы о причинах существования двух равновесных конформаций цепи макромолекул некоторых ПДА, динамике переходов между ними и связи электронных и конформационных свойств.

Макромолекула ПДА состоит из регулярной последовательности сопряженных звеньев цепи и боковых заместителей. Механическая модель, предлагаемая для выяснения природы конформационных переходов, имеет вид изображенный на рис. 1. Точечные массы  $m$  моделирующие диаце-

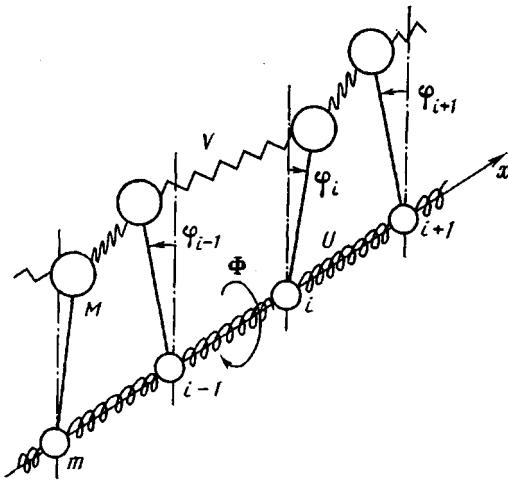


Рис. 1. Механическая модель цепи ПДА

тиленовые фрагменты, расположены вдоль оси  $x$ . С этими массами жесткими связями длиной  $l$  соединены массы  $M$ , моделирующие заместители. Связи  $m-M$  лежат в плоскостях, перпендикулярных оси  $x$ , и могут (в рамках ограничений наложенных связями) поворачиваться друг относительно друга в этих плоскостях. В цилиндрических координатах  $i$ -тое звено цепи полностью описывается переменными  $x_i$ ,  $\varphi_i$  — координатой и углом поворота.

Валентные взаимодействия соседних сопряженных звеньев можно рассматривать в виде суммы двух вкладов: радиального и торсионного [9]. Радиальный потенциал

$$U_i(x) = \frac{k}{2} [(x_{i+1} - x_i) - x_0]^2, \quad (1)$$

описывающий продольную упругость цепи, будем считать гармоническим с силовой постоянной  $k$  при отклонениях от равновесного расстояния  $x_0$  между соседними массами  $m$ . Торсионное взаимодействие

$$\Phi_i(\varphi) = \frac{\chi}{2} [1 - \cos 2(\varphi_{i+1} - \varphi_i)] \quad (2)$$

моделирует упругость цепи по отношению к кручению и имеет два минимума глубиной  $\chi$  при относительном повороте ближайших связей  $m-M$  на угол  $0^\circ$  и  $180^\circ$ . Невалентные взаимодействия между заместителями  $M$ , находящимися на расстоянии  $r_i$  друг от друга, задаются потенциалом Леннарда — Джонса с энергией взаимодействия  $\epsilon$  при равновесном расстоянии  $r_0$  между массами  $M$ ,

$$V_i(r) = \epsilon [ (r_i/r_0)^{-12} - 2(r_i/r_0)^{-6} ] \quad (3)$$

Задавали стандартные значения энергетических и силовых параметров потенциалов [9]; массы и длины выбирали приблизительно соответствующими цепи ПДА. Использование нескольких измененных численных значений параметров, а также выбор другого вида потенциала качественно не меняет последующих результатов, незначительно влияя лишь на количественные оценки. Решающее влияние на равновесные конформационные свойства модели цепи ПДА имеет соотношение между значениями  $x_0$  и  $r_0$ . По физическому смыслу  $r_0$  соответствует расстоянию между незаполимеризованными молекулами в кристалле мономера, а  $x_0$  соответствует равновесному расстоянию между звеньями цепи полимера в отсут-

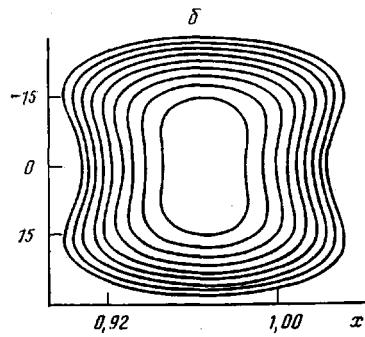
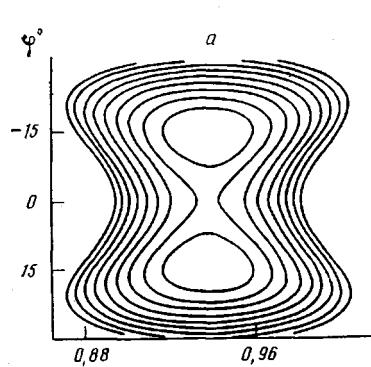


Рис. 2

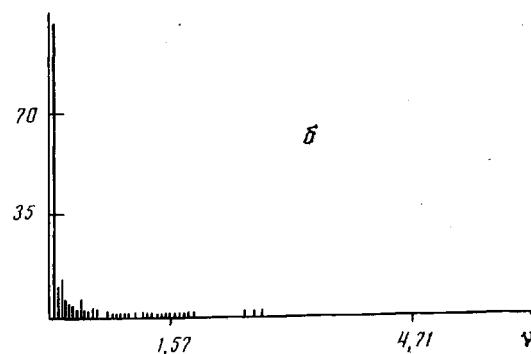
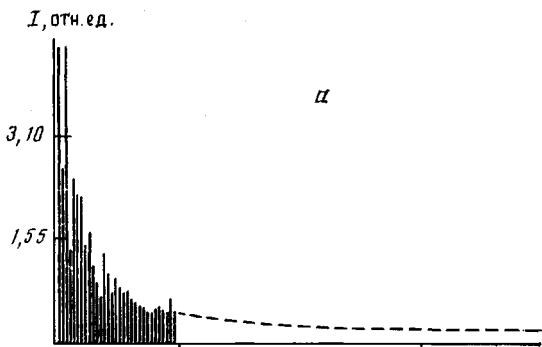


Рис. 3

Рис. 2. Изоэнергетические сечения поверхности полной потенциальной энергии (зависимости угла  $\varphi$  от координаты  $x$  в относительных единицах) для плоской (б) и неплоской конформации цепи (а)

Рис. 3. Фурье-спектры автокорреляционных функций координат для различных режимов при конформационном переходе в областях I (а) и II (б)

ствие взаимодействующих заместителей. Как правило, полимеризация диацетиленов сопровождается контракцией вдоль направления образующихся полимерных цепей, и по этой причине выбрано  $r_0 > x_0$ , а именно  $r_0 = 5,1 \text{ \AA}$ ,  $x_0 = 4,85 \text{ \AA}$  [10].

Равновесная конформация цепи определяется положением минимума энергии при совместном действии всех упомянутых потенциалов. Оказывается, что малое изменение значения  $\Delta = r_0 - x_0$  или ( $\chi$ ) приводит к резкому изменению вида потенциальной поверхности с переходом от плоской конформации цепи (рис. 2, б) к неплоской с поворотом соседних звеньев на угол  $\varphi_0 = \pm 15^\circ$  (рис. 2, а).

Определение спектра частот нормальных продольных и вращательных колебаний модельной системы, а также области устойчивости решения можно провести для линеаризованной по  $x_i$  и  $\varphi_i$  системы уравнений соответствующего квадратичного гамильтониана. Проведенный анализ показывает, что область устойчивости системы лежит при  $\Delta \leq 0,11 \text{ \AA}$ ; при меньших значениях  $\Delta$  малые гармонические колебания вблизи плоской конформации цепи неустойчивы, что отвечает переходу к потенциальной поверхности с двумя минимумами. Аналогичная ситуация возникает при изменении  $\chi$ : неустойчивость появляется для  $\chi \leq 9\epsilon\Delta$ . Определенная из линеаризованной системы граница устойчивости хорошо подтверждается численными расчетами полной системы, однако для столь же хорошего совпадения спектров нормальных колебаний необходим учет ангармонических членов по крайней мере до четвертой степени.

Другим предельным случаем, допускающим аналитическое исследование, является континуальное приближение полной системы уравнений Гамильтона, т. е. переход к длинноволновому пределу. Такой подход позволяет дать качественную интерпретацию возникновения и развития не-

устойчивости, а также представляет самостоятельный интерес при изучении стационарных решений специального вида. Используя стандартные приемы [11], нетрудно получить уравнение Кортевега – де Бриза для плоской конформации цепи, которое имеет, в частности, решение типа солитона. Интересно отметить, что область существования решения этого уравнения точно такая, что и область устойчивости для рассмотренной выше линеаризованной дискретной модели.

Для более подробного исследования модели макромолекулы ПДА методом молекулярной динамики была рассмотрена динамика конформационного перехода из плоской в неплоскую конформацию. Из соображений удобства проведение численных расчетов по моделированию этого процесса осуществляли изменением параметра  $\chi$  по ходу интегрирований уравнений Гамильтона. Предварительно проведенные исследования позволили установить, что, во-первых, динамика исследуемой системы является стохастичной и, во-вторых, сценарий процесса определяется внутренней динамикой системы и не зависит от типа выбранных граничных условий и числа моделирующих частиц [12]. Анализ на стохастичность проводили подробным исследованием поведения фазовой траектории.

Для детального понимания динамики поведения моделируемой системы при конформационном переходе помимо вычисления энергии и вкладов от ее составляющих (потенциальная и кинетическая энергия колебаний и вращений), вычисляли также автокорреляционные и пространственные корреляционные функции от канонических переменных. Во всех случаях рассчитывали фурье-спектры от вычисляемых средних и функций.

В рассматриваемой модели конформационный переход осуществляется между двумя стационарными состояниями, соответствующими различным формам потенциальной поверхности. Для выяснения особенностей и различий в динамическом поведении системы в этих стационарных состояниях и переходном режиме общее время численного эксперимента было разбито на три равные части: I – время пребывания макромолекулы в плоской конформации, где система в целом консервативна; II – переходная область, где параметр  $\chi$  изменяется до значения, соответствующего равновесной неплоской конформации; III – область существования неплоской конформации цепи макромолекулы. На рис. 3 приведены в качестве примера фурье-спектры координатной автокорреляционной функции. Следует обратить внимание на разный масштаб по оси ординат. Фурье-спектр в области III не приведен ввиду того, что он качественно очень похож на спектр в области I. Для понимания причин возникновения в переходной области II интенсивного низкочастотного колебания, заметим, что сечения потенциальных поверхностей плоскостью перпендикулярной координате при переходе от одной конформации к другой имеют вид, качественно совпадающий с формой потенциала в теории структурных фазовых переходов Ландау [13]. Одним из важных результатов этой теории является предсказание существования так называемой мягкой моды.

Действительно, при анализе результатов численного моделирования было установлено, что наблюдаемое низкочастотное колебание представляет собой одну из мод нормальных колебаний, развитие неустойчивости которой и приводит к структурному фазовому переходу типа конформационного перехода. В рамках рассматриваемой модели не удалось обнаружить длинноволновых пространственных корреляций, что свидетельствует о ее ограниченных возможностях для описания кооперативных явлений.

В рассмотренном выше динамическом моделировании конформационного перехода поведение системы адиабатически следовало за изменением внешнего управляющего параметра. С целью лучшего понимания природы перехода и выяснения его характерных временных масштабов, исследовали динамический отклик системы на внезапное изменение вида потенциала. Оказалось, что в течение времен порядка десяти собственных периодов колебаний система продолжает находиться в плоской конформации так, что среднее значение квадрата угла между соседними мономерными звеньями  $\langle \phi^2 \rangle$  практически не меняется. Затем по достижению по-

рога неустойчивости происходит резкий переход всей макромолекулы в другую конформацию с новым большим постоянным значением  $\langle \varphi^2 \rangle$ .

С качественной точки зрения для рассматриваемого конформационного перехода существует простая модель. Рассмотрим плоскую, упругую по отношению к скручиванию ленту, по краям которой действуют силы сжатия, а в средней части, напротив, силы растяжения. При малой разности этих сил по сравнению с упругостью ленты по отношению к скручиванию она будет сохранять плоскую форму; когда разность указанных сил превысит некоторое пороговое значение, величина которого определяется внутренними параметрами системы, произойдет потеря устойчивости и лента катастрофическим образом перейдет в скрученное состояние [14].

Реальными физическими причинами, приводящими к увеличению напряжений в цепи полимера, могут быть следующие: 1) уменьшение равновесных расстояний между звеньями цепи полимера с ростом температуры вследствие отрицательного значения коэффициента линейного теплового расширения [10]; 2) внедрение растворителя в цепочку водородных связей заместителей. В рамках рассмотренной модели обе причины делают систему менее устойчивой, так как первая из них увеличивает силы притяжения в цепи полимера, а вторая — увеличивает силы отталкивания заместителей.

Помимо рассмотрения системы с начальными условиями в виде термализованной цепочки было проанализировано поведение системы для плоской конформации со специально выбранными начальными условиями. В частности, начальное условие задавали в виде солитона и исследовали его дальнейшую эволюцию. Оказалось, что скорость солитона больше скорости звука, а сами величины этих скоростей очень близки к рассчитанным в континуальном пределе. Время жизни солитона велико и в сотни раз превышает характерный период собственных колебаний цепи, что свидетельствует об устойчивости солитонного решения и о хорошей точности полученного континуального уравнения.

Рассмотренная модель одновременно с выяснением природы конформационного перехода в цепи ПДА дает ответ и на вопрос относительно причин изменений цвета. Для макромолекул с сопряженными связями электронные и конформационные свойства неотделимы друг от друга и взаимно обусловлены [15]. Изменения геометрических параметров связей (длин, валентных и двугранных углов), происходящие при конформационном переходе, вызваны перестройкой электронной структуры. Обычно подобная перестройка затрагивает и величину щели в спектре одноэлектронных оптических возбуждений, что в свою очередь приводит к изменению цвета. Подобный электронно-конформационный дуализм учтен в модели: здесь радиальная и торсионная части общего потенциала соответствуют в основном электронному вкладу, а невалентные взаимодействия моделируются потенциалом Леннарда — Джонса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Z. Naturforsch. 1969. B. 24. № 5. S. 824.
2. Chance R. R., Patel G. N., Witt J. D. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. № 1. P. 206.
3. Patel G. N., Miller G. G. // J. Macromolec. Sci. Phys. 1981. V. 20. № 1. P. 111.
4. Lim K. C., Fincher C. R., Heeger A. J. // Phys. Rev. Letters. 1983. V. 50. № 24. P. 1934.
5. Müller M. A., Schmidt M., Wegner G. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1984. B. 5. № 2. S. 83.
6. Kivelson S., Sethna J. P. // J. Phys. Colloque. 1983. T. 44. P. 657.
7. Schmidt M., Wegner G. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 2. P. 1057.
8. Lim K. C., Kapitulnik K. A., Zacher R., Heeger A. J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 2. P. 1059.
9. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М., 1974.
10. Hantsam W. D. // The Chemistry of Functional Groups. Suppl. C. The Chemistry of Triple-Bounded Functional Groups/Ed. by Patai S., Pappoport Z. Part 2. N. Y., 1983.
11. Захаров В. Е., Манаков С. В., Новиков С. П., Питаевский Л. П. Теория солитонов. Методы обратной задачи рассеяния. М., 1980.
12. Mouritsen O. G. Computer Studies of Phase Transitions and Critical Phenomena. Berlin, 1984.

13. Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы/Пер. с англ. под ред. Плакиды Н. М. М., 1984.  
14. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М., 1980.  
15. Stratt R. H., Smithline S. J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 8. P. 3928.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11.XI 1986

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт источников тока

SIMULATION OF CONFORMATIONAL TRANSITIONS  
AND SOLVATOCHROMISM OF POLYDIACETYLENES

Vinogradov G. A., Yel'yashevich M. M.

S u m m a r y

To simulate the solvatochromism related with conformational transitions the model of the polydiacetylene macromolecule has been derived. Its properties have been studied as parameters functions. The existence of two equilibrium conformations has been shown and dynamic behaviour of the system during transitions between them has been studied by numeric simulation method. The observed conformational transition can be considered as the structural phase one with colour changes proceeding as a result of rearrangement of the electronic structure.