



**Лабораторная работа 4 по курсу
«Компьютерная химия»
Молекулярная механика и молекулярная
динамика в Chem3D Ultra 6.0**

Москва 2007

Вычисление потенциальной энергии атомно-молекулярной системы

Основой для вычисления потенциальной энергии молекулы или совокупности молекул как ансамбля атомов является аддитивная схема, в рамках которой общая потенциальная энергия системы E представляется в виде суммы парных взаимодействий отдельных атомов или атомных групп. Среди различных видов взаимодействий выделяют взаимодействия валентно связанных и валентно не связанных атомов. Поскольку валентные взаимодействия охватывают лишь ближайшие атомы, примыкающие к рассматриваемой химической связи, то, учитывая направленность химических связей, для их описания удобно перейти от декартовых координат каждого атома к так называемым обобщенным координатам (рис. 7.1), представляющим собой расстояния между атомами (r), валентные углы (θ) и двугранные углы внутреннего вращения (φ).

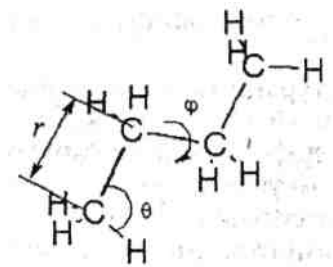


Рис. 7.1. Обобщенные координаты атомов

При конкретных вычислениях потенциальной энергии необходимо выразить декартовы координаты атомов через обобщенные координаты. Для этого выражают координаты атомов в локальной системе, связанной с i -й связью (ось x направлена вдоль связи i -го и $i+1$ -го атома, а ось y лежит в плоскости атомов $i, i-1, i+1$; ось z образует с

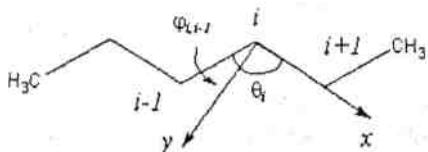


Рис. 7.2. Локальная система координат плоскостью $xу$ правую систему координат).

В случае атомов в sp^2 -гибридизации используется также поправка, связанная с внеплоскостными колебаниями. Ее можно характеризовать углом θ отклонения центрального атома D от плоскости атомов ABC (рис. 7.3).

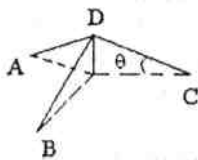


Рис. 7.3. Схема для описания внеплоскостных колебаний

Схема вычисления потенциальной энергии молекулярной системы является во многом общей для большинства современных силовых полей, применяемых в молекулярной механике. Наиболее распространенным силовым полем является силовое поле MM2, разработанное Элинджером [1]. Оно: используется в качестве основы в программе Chem3D. В программе HyperChem расчеты можно проводить с использованием нескольких силовых полей, более подробно описанных ниже. Помимо разницы в параметрах и некоторых деталях вычисления потенциальных функций, различные силовые поля могут отличаться также степенью детализации описания углеводородных фрагментов молекулы. В этой связи различают силовые поля, в которых атомы водорода в CH_2 группах учитываются явно (All Atom Force Fields), и силовые поля, в которых CH_2 группа рассматривается как один атом (United Atom Force Fields). Последний тип полей применяется главным образом в полимерах и биополимерах. Поскольку в данных системах предметом исследования являются обычно крупномасштабные флуктуации молекул, более грубое описание CH_2 групп позволяет существенно сэкономить машинное время и расширить за счет этого размер изучаемой системы.

Молекулярная механика и молекулярная динамика в Chem3D

Для расчетов методом молекулярной механики и молекулярной динамики в Chem3D существует пункт меню MM2, в котором имеются соответствующие пункты Minimize Energy для оптимизации геометрии молекулярной системы и Molecular Dynamics для запуска алгоритма молекулярной динамики.

Потенциальные функции силового поля

В программе Chem3D используется расширенная и модифицированная версия силового поля MM2. Модификация потенциальных функций силового поля основана главным образом на использовании работ Пондера [2]. Кроме того, разработчиками Chem3D добавлены новые параметры для тяжелых атомов, а для неизвестных типов атомов реализован эвристический алгоритм оценки параметров.

Энергия растяжения валентных связей. В силовом поле MM2 энергия растяжения валентных связей вычисляется в гар-

моническом приближении:

$$E_{str} = 71,94 \sum_{\text{связи}} K_s (r - r_0)^2, \quad (295)$$

где 71,94 — численный коэффициент для пересчета энергии в ккал/моль, K_s — параметр жесткости связи, r_0 — равновесное межатомное расстояние. Значения данных параметров были рассчитаны Элинджером для различных пар атомов, таких как С-С, С-Н, С-О и других, на основании обработки экспериментальных данных по колебательным спектрам. Гармоническое приближение вполне достаточно, когда задача заключается лишь в нахождении равновесной конфигурации молекулы. Однако при молекулярно-динамических расчетах, особенно при повышенных температурах, оно становится неточным, поскольку завышает жесткость связей. В этой связи в Chem3D используется более точное выражение, учитывающее члены третьего и четвертого порядка в разложении потенциальной энергии:

$$E_{str} = 71,94 \sum_{\text{связи}} K_s \left((r - r_0)^2 + CS(r - r_0)^3 + QS(r - r_0)^4 \right). \quad (296)$$

Параметры CS и QS, рассчитанные на основании экспериментальных данных для различных групп атомов, имеются в базе данных параметров Chem3D. Для неизвестных групп атомов параметры аппроксимируются с использованием эвристического алгоритма. Пользователь имеет возможность редактирования параметров. По умолчанию расчет производится по формуле (296) с использованием параметров, хранящихся в базе данных. Если в ней установить значения параметров CS и QS равными нулю, то результат будет эквивалентен расчету в параметризации MM2 Элинджера.

Энергия деформации валентных углов. В оригинальном варианте параметризации MM2 энергия валентных углов вычисляется так же, как и для растяжения связей в гармоническом приближении:

$$E_{bend} = 0,02191418 \sum_{\text{углы}} K_b (\theta - \theta_0)^2, \quad (297)$$

где численный коэффициент 0,02191418 используется для пересчета результата в ккал/моль, K_b — параметр жесткости угла, θ_0 — равновесное значение угла. Значения данных параметров рассчитаны Элинджером для различных групп атомов, таких

как C-C-C, C-O-C, C-C-H, на основании обработки экспериментальных данных и содержатся в базе данных параметров программы Chem3D. Для каждой тройки атомов равновесное значение угла зависит от того, с какими другим атомами связан центральный атом. Для атома углерода возможны три варианта: XH_2 , XRH , XR_2 . Первая запись обозначает, что атом X связан с двумя атомами водорода (например, в пропане для угла C-C-C), Вторая запись означает, что один из двух заместителей — углеводородный радикал (угол C-C-C в изобутане). Запись XR_2 означает, что оба заместителя — углеводородные радикалы (2,2-диметилпропан). Для валентных углов имеется три таблицы параметров: основная таблица, а также таблицы параметров для трехчленных и четырехчленных циклов.

Для больших температур гармоническое приближение оказывается неудовлетворительным из-за недостаточной жесткости углов. В Chem3D уточнение энергии изгиба валентных углов достигается включением в рассмотрение члена шестого порядка:

$$E_{bend} = 0,02191418 \sum_{\text{углы}} K_b \left((\theta - \theta_0)^2 + SF(\theta - \theta_0)^6 \right). \quad (298)$$

По умолчанию значение константы SF установлено равным 0,00000007. Если изменить эту величину в таблице параметров на значение, равное нулю, то результат расчета будет эквивалентным оригинальной параметризации MM2 Элинджера.

Поправки изгиб-растяжение. Поправка, учитывающая изменение длины связи при изменении валентного угла, вычисляется в виде суммы по всем связям и валентным углам по формуле:

$$E_{sb} = \sum_{\text{углы/связи}} \frac{1}{2} K_{sb} (r - r_0)(\theta - \theta_0). \quad (299)$$

Параметры K_{sb} , для различных сочетаний атомов хранятся в базе данных параметров Chem3D.

Поправка, учитывающая внеплоскостные деформации, вычисляется в виде суммы по всем группам атомов, образующим тригональную плоскую структуру (рис. 7.3) по формуле:

$$E_{оор} = \sum_{\text{группы}} K_b \left((\theta - \theta_0)^2 + SF(\theta - \theta_0)^6 \right) \quad (300)$$

Для каждого угла функция энергии аналогична функции изгиба валентных углов, но в качестве независимой переменной в

данном случае используется угол, образуемый связью с плоскостью, в которой расположены атомы в недеформированном состоянии. Параметры для соответствующих групп атомов хранятся в базе данных параметров Chem3D.

Энергия внутреннего вращения. Для расчета энергии внутреннего вращения используется формула, включающая три члена разложения функции энергии в ряд Фурье по косинусам:

$$E_{\text{tor}} = \sum_{\text{углы}} \left(\frac{V_1}{2} (1 + \cos \varphi) + \frac{V_2}{2} (1 + \cos 2\varphi) + \frac{V_3}{2} (1 + \cos 3\varphi) \right), \quad (301)$$

где параметры V_1 , V_2 и V_3 для каждого типа углов (например, C-C-C, C-O-C-N и др.) содержатся в таблицах параметров Chem3D.

У Энергия ван-дер-ваальсовских взаимодействий. В качестве функции силового поля для данного вида взаимодействий в программе Chem3D используется потенциал «б-exp», включающий степенной и экспоненциальный члены. Степенная функция описывает притяжение атомов на больших расстояниях, а экспоненциальная — отталкивание на близких расстояниях:

$$E_{\text{VDW}} = \sum_i \sum_j \epsilon (290000 e^{-12,5/R} - 2,25 R^{-6}), \quad (302)$$

где $R = \frac{r_{ij}}{R_i^* + R_j^*}$, ϵ — параметр, характеризующий глубину «потенциальной ямы», R_i^* и R_j^* — значения ван-дер-ваальсовских радиусов, а суммирование производится по всем парам валентно не связанных атомов.

В таблицах параметров для каждого вида атомов хранятся значения ван-дер-ваальсовских радиусов и параметра ϵ для каждой пары.

Для сокращения времени вычислений используется «обрезание» ван-дер-ваальсовского потенциала с помощью полинома пятого порядка на расстояниях выше 10 ангстрем.

При расчете энергии ван-дер-ваальсовских взаимодействий программа производит раздельное вычисление сумм по двум группам атомов: группе атомов, разделенных друг от друга тремя валентными связями, и группе атомов, разделенных более чем тремя валентными связями или вообще принадлежащих

разным молекулам. Первая группа называется 1,4 ВДВ (1,4VDW) взаимодействиями, вторая, соответственно, не-1,4 ВДВ (Non-1,4VDW) взаимодействиями. Такое разделение объясняется тем, что 1,4 взаимодействия лишь частично можно отнести к невалентным, так как расстояние между атомами могут изменяться в ограниченных пределах, определяемых валентными связями и углами

Энергия электростатических взаимодействий. В программе Chem3D энергия электростатических взаимодействий вычисляется в виде суммы взаимодействий трех типов: заряд-заряд, диполь-диполь и диполь-заряд. "Последняя составляющая не входит в силовое поле MM 2 Элинджера и добавлена разработчиками Chem3D. Энергии каждого вида взаимодействий вычисляются в виде суммы по всем заряженным атомам и по всем дипольным моментам связей по следующим формулам.

Взаимодействия заряд-заряд:

$$E_{qq} = 332,05382 \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{D_q r_{ij}}, \quad (303)$$

где численная константа 332,05382 преобразует результат вычисления энергии в ккал/моль, q_i, q_j — заряды на атомах, D_q — эффективная диэлектрическая проницаемость среды.

Взаимодействия диполь-диполь:

$$E_{\mu\mu} = 14,388 \sum_i \sum_j \frac{\mu_i \mu_j}{D_\mu r_{ij}^3} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_i \cos \alpha_j). \quad (304)$$

Здесь численная константа 14,388 преобразует результат вычисления в ккал/моль, а обозначения переменных аналогичны использованным в формуле (290). Обозначение углов поясняется схемой, приведенной на рис. 7.4.

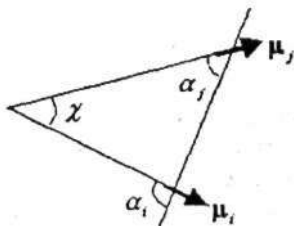


Рис. 7.4. Обозначения углов при вычислении энергии взаимодействия диполь-диполь

Взаимодействия заряд-диполь:

$$E_{q\mu} = 69,120 \sum_i \sum_j \frac{q_i \mu_j}{r_{ij}^2 \sqrt{D_q D_\mu}} (\cos \alpha_j). \quad (305)$$

Здесь численная константа 69,120 преобразует результат вычисления в ккал/моль, а обозначения переменных аналогичны использованным в формуле (291). Значения зарядов на атомах, дипольные моменты связей и диэлектрические постоянные хранятся в базе данных параметров.

Также как и для ван-дер-ваальсовских взаимодействий, при вычислении энергии электростатических взаимодействий используется «обрезание» потенциальных функций с помощью полиномов пятого порядка. Критическое расстояние, при котором включается обрезая функция, в данном случае выше, поскольку электростатические взаимодействия спадают более медленно. Так, поскольку взаимодействия заряд-заряд уменьшаются с ростом расстояния между атомами обратно пропорционально первой степени расстояния, то обрезание потенциала производится начиная с расстояния 30 ангстрем. Взаимодействия заряд-диполь и диполь-диполь убывают обратно пропорционально соответственно второй и третьей степени расстояния. Для них критическое расстояние для обрезания потенциала принимается соответственно равным 25 и 18 ангстрем.

Энергия π -связей. Для молекулярных моделей, содержащих π -связи, программа Chem3D вычисляет энергию π -орбиталей, используя метод Паризера-Парра-Попла (ППП). Данный метод представляет собой метод CNDO, в котором вместо решения вариационной задачи для всех валентных электронов решаются уравнения Хартри-Фока только для π -электронов, а σ -АО считаются неполяризованными и включаются в ядерный остов. В результате вычисления рассчитывается порядок связей, содержащих π -электроны, и корректируются параметры равновесных длин связей и силовые постоянные.

Оптимизация геометрии и конформационный анализ

Создайте модель молекулы этана. Проведите оптимизацию геометрии, выбрав пункт Minimize Energy в пункте меню MM2.

Откройте окно Messages кнопкой , в нижней части рабочего

окна и ознакомьтесь с результатами вычисления компонентов стерической энергии молекулы в минимуме энергии. Содержимое окна Messages должно быть приблизительно следующим:

Note All parameters used are finalized (Quality = 4).

Iteration 8: Minimization terminated normally because the gradient norm is less than the minimum gradient norm

Stretch; 0.0270

Bend 0.0859

Stretch-Bend 0.0127

Torsion: 0.0000

Non-1,4 VDW: 0.0000

1,4 VDW: 0.6926

Total: 0.8182

Первая строчка (Note:) содержит сообщение о качестве параметров функций силового поля для данной молекулярной модели. Запись Quality=4 означает, что параметры функций для данной молекулярной модели имеют наивысшее качество (4). Как правило, это бывает в тех случаях, когда все они были определены на основании экспериментальных данных. Более низкий балл качества параметров сообщается, когда часть параметров была экстраполирована программой на основании встроенного алгоритма оценки. Чем большее количество параметров рассчитывалось не на основании экспериментальных данных, тем ниже балл качества параметров. Сами значения параметров можно просмотреть, выбрав пункт Show Used Parameters (Показать использованные параметры) в пункте меню MM2.

В следующей записи (Iteration 8:) указан номер последней итерации, после которой алгоритм минимизации был остановлен, и причины останова. В данном случае произошло нормальное окончание поиска вследствие достижения заданного значения нормы градиента функции энергии.

В последующих записях содержатся значения вкладов в общую стерическую энергию молекулярной модели в ккал/моль: Stretch (Растяжение валентных связей), Bend (Изгиб валентных углов), Stretch-Bend (Поправки изгиб-растяжение), Torsion (Внутреннее вращение), Non-1,4 VDW (Не 1,4 ван-дер-ваальсовские взаимодействия) (В данном случае их вклад равен нулю, поскольку для этана данный тип атомов отсутствует), 1,4 VDW (1,4 ван-дер-ваальсовские взаимодействия) и Total (Общая стерическая

энергия). Обратите внимание на отсутствие записи об электростатических взаимодействиях, поскольку для данной модели отсутствуют связи с ненулевым дипольным моментом и заряженные атомы. Как видно, для этана основной вклад в общую стерическую энергию вносят 1,4 VDW-взаимодействия, связанные с отталкиванием атомов водорода у различных атомов углерода.

Используя технику выделения связей и углов, с помощью пунктов Set Bond Length и Set Bond Angle пункта меню Object определите геометрические параметры модели в минимуме энергии: длины связей C-H, C-C и валентного угла CCH. Их значения в окне Measurements должны быть следующими.

Atoms	Actual	Optimal
C(1)-C(2)	1.532	1.523
C(1)-H(5)	1.114	1.113
C(1)-C(2)-H(6)	110.925	110.000

Из сравнения этих данных с геометрическими параметрами молекулы этана, рассчитанных с помощью квантово-химических методов, и экспериментальными значениями можно сделать вывод, что метод молекулярной механики в данном случае дает значения геометрических параметров, не уступающие по точности лучшим полуэмпирическим методам.

Определите барьер внутреннего вращения в молекуле этана. Минимум энергии отвечает гош-конформации молекулы (рис. 7.5):

В этом состоянии двугранный угол H-C-C-H равен 60° . Выделите данный угол, щелкая мышью на атомах с нажатой клавишей Shift, и определите его значение, выбрав пункт Set Dihedral Angle в пункте меню Object. Его величина, выводимая в окне Messages, должна быть близкой к 60° или к -60° , в зависимости от того, в каком порядке были выделены атомы. Барьер внутреннего вращения представляет собой разность энергий молекулы в заслоненной конформации, отвечающей максимуму стерической энергии, и в гош-конформации, соответствующей минимуму энергии. В заслоненной конформации угол внутреннего вращения равен нулю. Щелкните в поле Optimal окна Measurements записи, соответствующей двугранному углу H-C-C-H, и

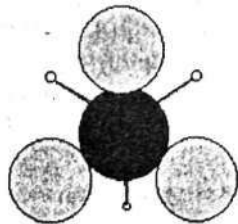


Рис. 7.5

введите с клавиатуры значение 0. Данное значение будет являться ограничением при последующей оптимизации геометрии молекулы. Поиск при наличии ограничения будет осуществляться по всем переменным, кроме двугранного угла, значение которого будет сохраняться равным нулю. Выполните оптимизацию геометрии модели с ограничением при помощи пункта Minimize Energy пункта меню MM2.

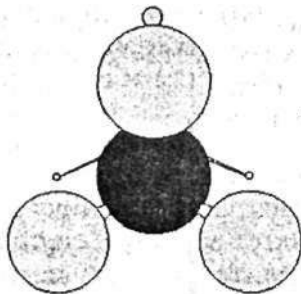


Рис. 7.6

После окончания оптимизации модель будет находиться в заслоненной конформации со значением двугранного угла равным нулю (рис. 7.6):

Ознакомьтесь в окне Messages со значением составляющих стерической энергии молекулы этана в заслоненной конформации:

```
Stretch: 0.0436  
Bend 0.2046  
Stretch-Bend: 0.0249  
Torsion: 2.1330  
Non-1,4 VDW: 0.0000  
1,4 VDW: 1.1459  
Total 3.5520
```

Как видно, энергия молекулы существенно возросла. Наибольший вклад в увеличение дает энергия внутреннего вращения (Torsion) и 1,4 VDW-взаимодействия. Разница в энергиях молекулы в заслоненной и гош-конформации составляет около 2,73 ккал/моль, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными (2,75 ккал/моль).

В следующем упражнении мы рассмотрим классический пример конформационного анализа: сравним энергии циклогексана в различных устойчивых конформациях.

Создайте в новом рабочем окне программы Chem3D модель молекулы циклогексана. Проще всего это сделать с использованием

инструмента текстового ввода. Щелкните на кнопке **A** на панели инструментов, а затем в любом месте рабочего поля окна программы. В открывшемся поле ввода введите химическую формулу моле-

кулы $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_5$ и нажмите клавишу ввода. Программа автоматически создаст молекулярную модель циклогексана (рис. 7.7):

Созданная модель имеет неоптимальную геометрическую структуру. Выполните нормализацию структуры с помощью пункта Clean Up Structure (Очистить структуру) пункта меню Tools и минимизацию энергии (пункт меню MM2: Minimize Energy). Для большей наглядности форму представления модели лучше изменить, выбрав вид Sticks (Стержни) в поле Model Type формы Settings пункта меню View.

Найденный автоматически программой минимум энергии не является глобальным минимумом. Конформация молекулы циклогексана, соответствующая данному локаль-

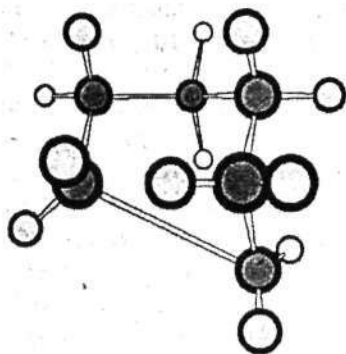



Рис. 7.7

ному минимуму, называется твист (свернутая) ванна. Изучите форму молекулярной модели при помощи инструмента Trackball, нажав кнопку  и поворачивая в пространстве молекулу так, чтобы убедиться, что ее форма действительно напоминает слегка искаженную ванну (рис. 7.8):

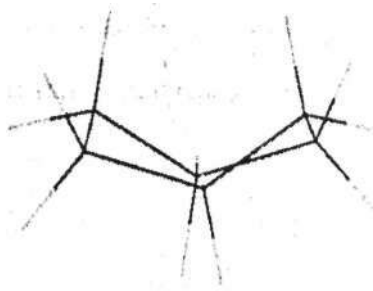


Рис. 7.8

Составляющие энергии молекулы в этой конформации должны быть приблизительно следующими:

Stretch: 0.4223

Bend: 0.7487

Stretch-Bend: 0.1275

Torsion: 5.6037

Non-1,4 VDW: -0.8945

1,4 VDW: 5.9116

Total: 11.9194

.....

.....

Наибольший вклад в общую энергию дает энергия внутреннего вращения и 1,4 VDW-взаимодействия. Обратите внимание, что вклад не 1,4 ван-дер-ваальсовских взаимодействий в данном случае уже отличен от нуля, причем его значение отрицательно — данные взаимодействия приводят к уменьшению общей энергии, что соответствует притяжению валентно не связанных атомов.

Для циклогексана существует шесть эквивалентных локальных минимумов энергии и два эквивалентных глобальных минимума, отвечающих конформации, называемой "кресло". Для того чтобы найти глобальный минимум энергии, модель нужно изменить так, чтобы ее стартовая конформация была ближе к конформации «кресло». Выберите на панели инструментов кнопку выделения атомов

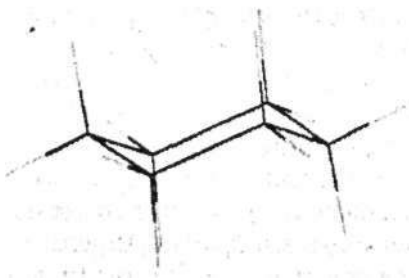


Рис. 7.9



(Selection tool) и переместите мышью атомы модели так, чтобы форма молекулы напоминала кресло (рис. 7.9):

Выполните минимизацию энергии и ознакомьтесь с новыми значениями энергии молекулы в конформации, отвечающей глобальному минимуму:

Stretch: 0.3361
Bend 0.3695
Stretch-Bend: 0.0891
Torsion: 2.1627
Non-1,4 VDW: -1.0737
1,4 VDW: 4.6752
Total: 6.5589

Как видно, в наибольшей степени произошло уменьшение энергии внутреннего вращения и энергии 1,4 VDW-взаимодействий. Разница в общей энергии конформеров с глобальным и локальным минимумами энергии составляет около 5,36 ккал/моль, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными (5,3 ккал/моль).

Для того чтобы продемонстрировать возможности молекулярно-динамического моделирования, приведем пример исследования данным методом локальной подвижности низкомолекулярных аналогов *цис*- и *транс*-полибутадиена.

Полибутадиен 1,4 представляет собой синтетический полимер общей формулы $(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$, где степень полимеризации n может варьироваться в широких пределах. Полимер со степенью полимеризации несколько тысяч относится к синтетическим каучукам общего назначения [3]. Низкомолекулярные полибутадиены являются промышленно применяемыми жидкими каучуками [4]. В зависимости от применяемого катализатора и условий полимеризации полибутадиен 1,4 может содержать звенья, имеющие двойные связи в *цис*- или *транс*-конфигурации. Свойства полимера существенно меняются при изменении соотношения звеньев с различной конфигурацией двойных связей (с различной микроструктурой). Причина этого состоит в том, что звенья, имеющие разную микроструктуру, обладают различной локальной подвижностью, что, в свою очередь, сказывается на гибкости всей полимерной цепочки. Гибкость цепи полимера определяет его многие эксплуатационные свойства. Существуют понятия термодинамической и кинетической гибкости. Если термодинамическая гибкость полимеров с внутренним вращением зависит от равновесного распределения конформаций, которые может принимать макромолекула, то кинетическая гибкость определяется скоростью достижения этого равновесия. Понять суть различий в подвижности разных типов звеньев можно путем моделирования низкомолекулярных аналогов полибутадиена — цепей, содержащих несколько звеньев с заданной микроструктурой. Молекулярно-динамическое моделирование позволяет изучать как термодинамическую гибкость полимерной цепи путем построения гистограмм распределения расстояний между ее концами, так и кинетическую гибкость путем расчета корреляционных функций расстояний между атомами и углов внутреннего вращения.

Прежде чем заняться молекулярно-динамическим моделированием, сравним внутреннее вращение в звеньях с различной микроструктурой.

Создайте в двух рабочих окнах программы Chem3D молекулярные модели из двух звеньев бутадиена: одну с *транс*-конфигу-

рацией двойных связей, а другую — с *цис*-конфигурацией. Простейший способ создать такую модель — воспользоваться инструментом текстового ввода **A**, набрав в поле ввода формулу CN3CNCNCH2CH2CNCNCH3. Программа автоматически создаст модель с *транс*-конфигурацией двойных связей (рис. 7.10):

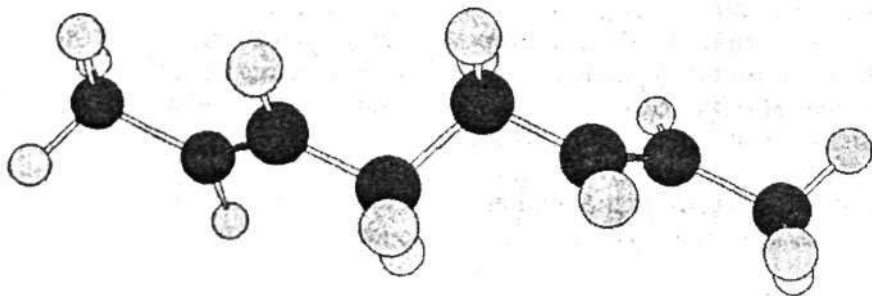



Рис. 7.10

Атомам углерода автоматически присваивается нумерация от конца цепочки: C(1), C(2) и т. д., так что двойные связи образуют атомы C(2)=C(3) и C(6)=C(7). Выполните оптимизацию геометрии с помощью пункта Minimize Energy пункта меню MM 2 и определите двугранные углы при двойных связях. Для этого выделите атомы C(1),C(2),C(3),C(4) и выберите пункт Set Dihedral Angle в пункте меню Object. В окне Messages в поле Actual будет отображено текущее значение двугранного угла, которое после оптимизации геометрии должно быть близко к 180° что отвечает *транс*-конфигурации. Такое же значение должно быть и для двугранного угла, образуемого атомами C(5),C(6),C(7),C(8). Для того чтобы создать модель в *цис*-конфи-

гурации, создайте кнопкой  новое рабочее окно и скопируйте туда уже созданную модель, используя буфер обмена Windows. Для этого нужно выделить все атомы, а затем использовать операции «Скопировать» и «Вставить». В новом рабочем окне для каждого из двугранных углов C(1)-C(2)-C(3)-C(4) и C(5)-C(6)-C(7)-C(8) установите в поле Actual значение 0. После нажатия клавиши ввода программа перестроит модель, изменив значение двугранного угла на соответствующее *цис*-конфигура-

ции двойной связи. Проведите оптимизацию геометрии. В результате в новом окне вы получите модель с двойными связями в *цис*-конфигурации (рис. 7.11):

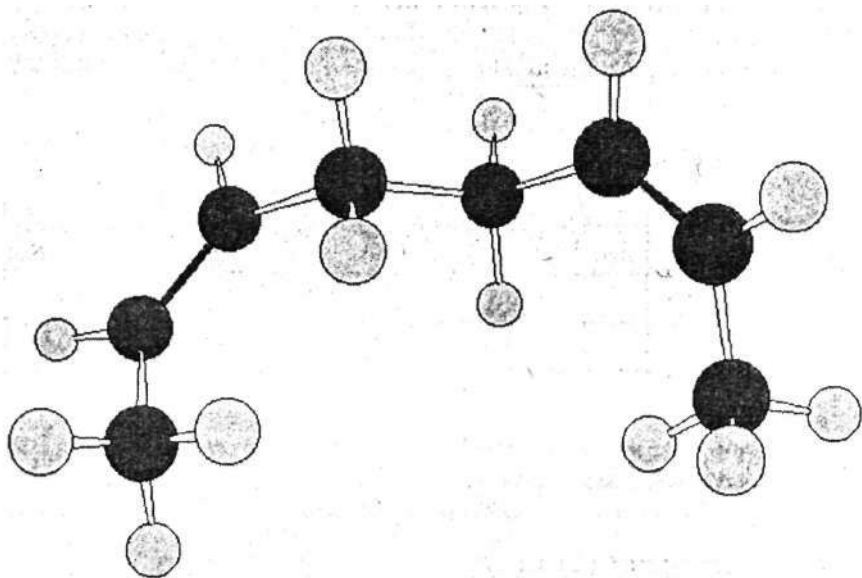


Рис. 7.11

Обратите внимание, насколько более изогнутой является эта молекула по сравнению с *транс*-цепочкой.

Если не учитывать концевые метильные группы, внутреннее вращение в полимере может реализовываться в результате поворотов вокруг С-С-связей двух типов: вокруг связей, примыкающей к двойной, т. е. в нашем случае вокруг связей С(3)-С(4) и С(6)-С(7), и вокруг связи, соединяющей звенья, т. е. связи С(5)-С(6). Сравните барьеры внутреннего вращения для данных типов связей. Начните с *транс*-цепочки. Выделите двугранный угол С(2)-С(3)-С(4)-С(5). В конформации с минимальной энергией его значение должно быть около 118° , а значение полной энергии молекулы должно составлять около 1,84 ккал/моль. Исследуйте зависимость энергии молекулы от величины этого угла, изменяя его значение в поле Actual и вычисляя при этом каждый раз энергию молекулы с помощью пункта Compute Properties пункта меню MM2. Выполните такое же исследование

для угла C(3)-C(4)-C(5)-C(6). Как можно убедиться (рис. 7.12), для транс-цепочки барьеры внутреннего вращения для связи между звеньями заметно выше по сравнению с барьерами внутреннего вращения для связи, примыкающей к двойной.

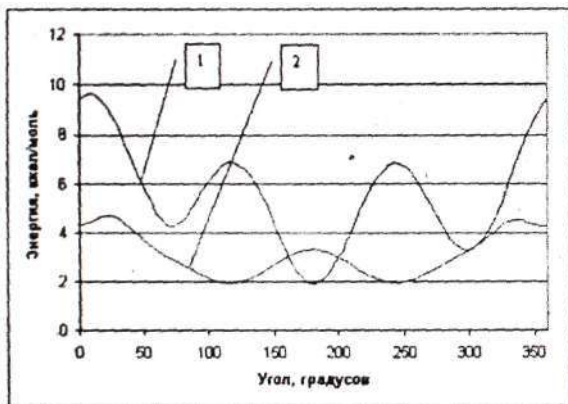


Рис. 7.12. Зависимости энергии от углов внутреннего вращения для 1,4-транс-полибутадиена: 1) угол C(3)-C(4)-C(5)-C(6); 2) угол C(2)-C(3)-C(4)-C(5)

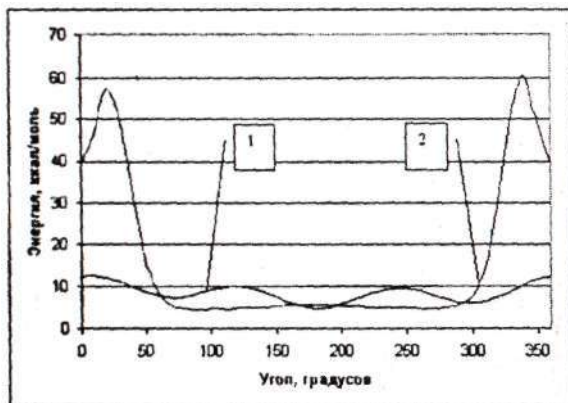


Рис. 7.13. Зависимости энергии от углов внутреннего вращения для 1,4-цис-полибутадиена: 1) угол C(3)-C(4)-C(5)-C(6); 2) угол C(2)-C(3)-C(4)-C(5)

Иначе выглядят соответствующие зависимости для *цис*-димера (рис 7.13). В этом случае для связи, примыкающей к двойной, имеются две практически запрещенные конформации, энергия которых на порядок выше минимальной. Эти миниму-

мы возникают в результате взаимодействия атома водорода метальной группы с атомами водорода у углерода C(5) — первого атома второго звена. Для двугранного угла C(3)-C(4)-C(5)-C(6) характер зависимостей для обоих димеров совершенно аналогичен (рис. 7.14), с той лишь разницей, что для 1,4-*цис*-полибутадиена абсолютное значение энергии выше.

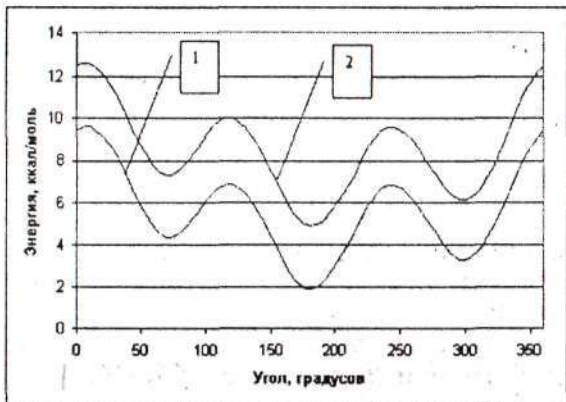


Рис. 7.14. Зависимости энергии от угла внутреннего вращения C(3)-C(4)-C(5)-C(6) для 1,4-транс- (1) и для 1,4-цис-полибутадиена (2)

Таким образом, если придерживаться той точки зрения, что мерой кинетической гибкости полимерной цепи, определяющей ее способность к изменению конформаций, является высота потенциального барьера между конформациями [5], то на основании проведенного анализа можно было бы сделать вывод, что *транс*-полибутадиен должен быть более гибкоцепным полимером по сравнению с *цис*-изомером, поскольку в нем отсутствуют запрещенные конформации с высокими значениями потенциальных барьеров. Экспериментальные факты, однако, говорят об обратном. При сравнении полибутадиенов с различным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев обнаруживается, что *транс*-полибутадиены ведут себя как более жесткоцепные: они имеют более высокое отношение среднего квадрата расстояния между концами к соответствующему значению идеальной гауссовой цепи [6] и меньшую критическую молекулярную массу, при которой в расплаве полимера цепи образуют зацепления [7]. В этой связи молекулярно-динамическое моделирование

представляется весьма полезным инструментом анализа механизма локальных движений для выяснения причин различий в гибкости полимерных цепей различной микроструктуры.

Проведите молекулярно-динамическое моделирование созданных моделей димеров бутадиенов *1,4-цис* и *1,4-транс*. Для запуска алгоритма молекулярной динамики выберите пункт Molecular Dynamics в пункте меню MM2. В закладке Dynamics открывшейся формы все опции оставьте принятыми по умолчанию. Step interval (Размер шага интегрирования) 2 fs (фемтосекунды), Frame interval (Интервал снятия данных) 10 fs, Terminate After 10000 steps (Остановить после 10000 шагов), Heating/Cooling Rate 1.000 Kcal/atom/ps (Скорость нагревания/охлаждения, ккал/атом/пс), Target Temperature (Целевая температура) 300 K В закладке Job Type отключите пункт Record Every Iteration с тем, чтобы не сохранять молекулярно-динамическую траекторию. При запуске процесса по кнопке Run программа проведет интегрирование до 20 пс, а затем автоматически прекратит вычисления. Пронаблюдайте визуально за движением молекулярных моделей при температуре 300 K Обратите внимание, что модель *транс*-димера в процессе движения сохраняет вытянутую конформацию, тогда как для *цис*-димера более характерной является свернутая конформация с меньшим расстоянием между концами цепочки. Наблюдая за движением молекулярных моделей, можно отметить, что за время интегрирования 20 пс при температуре 300 K не происходит существенных изменений (переходов между конформерами) для двугранного угла между мономерными звеньями C(3)-C(4)-C(5)-C(6), тогда как углы внутреннего вращения вокруг связей, примыкающих к двойным, флуктуируют в достаточно широких пределах. Именно эти движения и являются причиной гибкости полимерной цепочки. Важно отметить, что при изменении этого угла на небольшую величину для молекулы с двойными связями в конфигурации *1,4-транс* не происходит существенного изменения величины расстояния между концами цепи. Для *цис*-изомера, напротив, из-за высокой изогнутости звена небольшое изменение угла внутреннего вращения приводит к существенному изменению расстояния между концами всей цепи. Данное различие в кинематике цепей разной микроструктуры и является, очевидно, причиной их различной гибкости Этот качественный вывод необходимо подтвердить результатами количественного анализа распределений

расстояний между концами цепей разной микроструктуры и корреляционные функций углов внутреннего вращения.

В процессе молекулярно-динамического моделирования в программе Chem3D можно выводить в окно Messages кроме полной энергии, потенциальной энергии и температуры (которые выводятся по умолчанию) также и текущие значения геометрических параметров из окна Measurement. Для этого перед началом вычислений необходимо в закладке Job Type включить галочку Copy Measurement to Messages. При этом на каждом шаге вывода (Frame interval) в окно Messages будут выводиться текущие значения:

Time	Total Energy	Potential Energy	Temperature
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	79.988		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-164.109		
0.010	14.149 ± 0.219	9.555 ± 1.357	70.05 ± 20.80
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	80.185		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-164.097		
0.020	14.254 ± 0.167	9.448 ± 1.322	73.28 ± 20.27
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	83420		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-167.379		
0.030	14.404 ± 0.252	9.029 ± 1.299	81.96 ± 17.87
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	85.426		
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-170.416		

После окончания вычислений содержимое окна Messages можно сохранить в виде текстового файла, скопировав его в любой текстовый редактор (например, WordPad) через буфер обмена Windows, и подвергнуть последующему анализу. К сожалению, формат выводимых данных неудобен для вычислений, и для преобразования формата данных и статистической обработки результатов, пользователю необходимо писать собственные программы на каком-либо из алгоритмических языков программирования. Не останавливаясь на технических деталях этих операций, мы обсудим результаты молекулярно-динамического моделирования при температуре 300 К цепей полибутадиена из четырех звеньев в конфигурации *1,4-цис* и *1,4-транс*. Для того чтобы выборка конформаций для таких цепей была представительной, молекулярно-динамическая траектория должна быть не менее 1000 пс. В данной работе были исследованы траектории длиной 2000 пс, с шагом 0,1 пс (100

фемтасекунд), что практически является максимально достижимым в версии Chem3D 6.0. На основании полученных выборок строились гистограммы распределений межатомных расстояний и косинусов двугранных углов, а также вычислялись оценки нормированных автокорреляционных (R_x) и взаимных корреляционных функций (R_{xy}).

На рис. 7.15 приведены рассчитанные на основании выборок функции распределения вероятностей расстояния между концевыми атомами углерода цепей полибутадиена с различной микроструктурой звеньев.

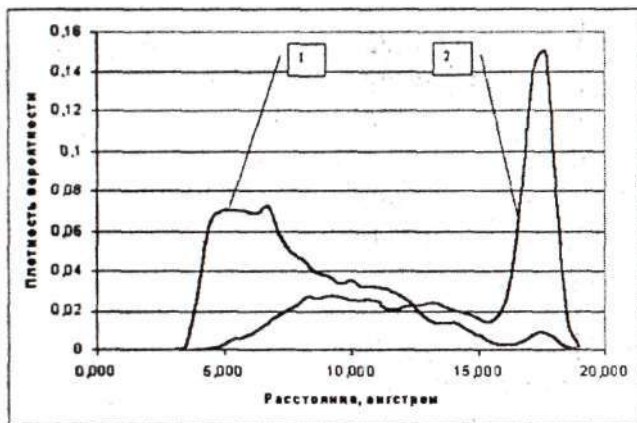


Рис. 7.15. Функции распределения вероятностей расстояния между концевыми атомами углерода цепей полибутадиена в конфигурации 1,4-цис (1) и 1,4-транс (2)

Видно, что характер функций распределения качественно различен. Резкий пик на кривой распределения вероятностей *транс*-полибутадиена в области расстояний между концами, отвечающих конформации вытянутой цепи, показывает, что данная конформация является преимущественной для этого типа микроструктуры цепи. Для *цис*-полибутадиена, напротив, наиболее характерной является конформация статистического клубка, вследствие чего его функция распределения сильно растянута по оси абсцисс с широким максимумом в области небольших значений расстояния. Столь же резко различается и сам характер движения цепей. В случае *цис*-полибутадиена движение можно описать как непрерывное диффузионное из-

менение конформаций цепи. Расстояние между концами с течением времени постоянно изменяется (рис. 7.16), приведена половина траектории), флуктуируя в достаточно широких пределах.

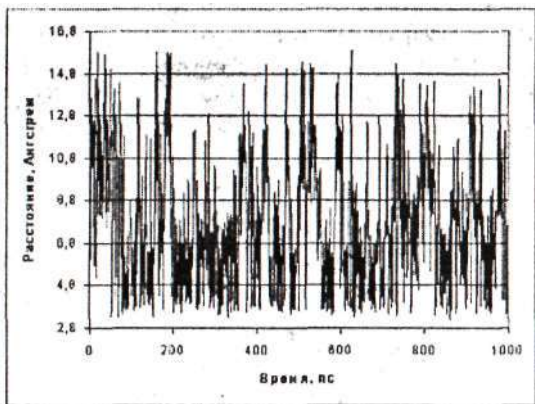


Рис. 7.16. Зависимость расстояния между концевыми атомами углерода от времени для 1,4-цис-полибутадиена

Для *транс*-полибутадиена движение можно условно называть скачкообразной диффузией. Его цепь достаточно долго находится в определенной (чаще всего в вытянутой) конформации (рис. 7.17), приведена половина траектории) и время от

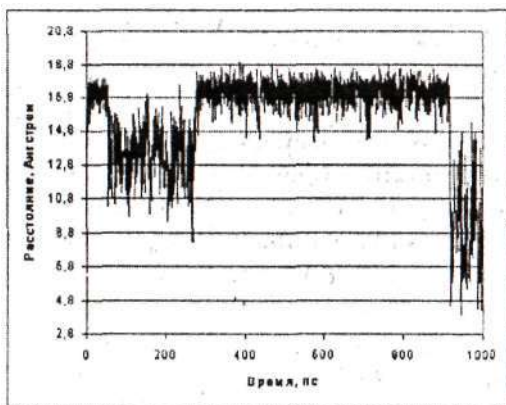


Рис. 7.17. Зависимость расстояния между концевыми атомами углерода от времени для 1,4-транс-полибутадиена

времени практически скачком переходит в складчатую конформацию, так что расстояние между концами при переходе из одной устойчивой конформации в другую изменяется практически вдвое.

Это различие в стохастическом характере движения цепей можно проиллюстрировать также разницей в виде автокорреляционных функций расстояния между концевыми атомами (рис. 7.18). Для цепи *цис*-полибутадиена автокорреляционная функция расстояния между концевыми атомами довольно быстро падает до нуля за время, не превышающее 25 пс, тогда как в случае *Транс*-полибутадиена наблюдается медленное, практически линейное снижение за время, составляющее почти 400 пс.

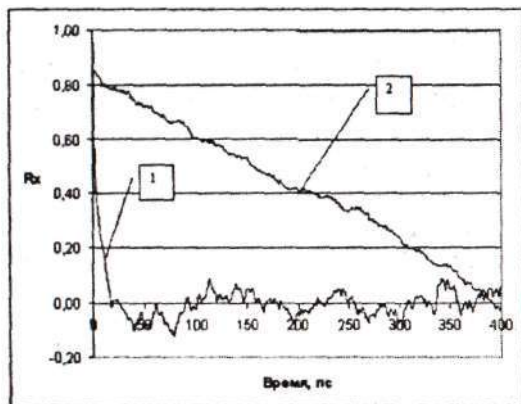


Рис. 7.18. Автокорреляционные функции расстояния между концами цепей полибутадиена в конфигурации 1,4-*цис* (1) и 1,4-*транс* (2)

Таким образом, на основании проведенного статистического анализа *транс*-полибутадиен можно рассматривать как более жесткоцепной полимер по сравнению с *цис*-полибутадиеном, что согласуется с упоминавшимися выше экспериментальными данными. В то же время на основании конформационного анализа мы убедились, что *транс*-полибутадиен имеет большую свободу внутренних вращений. В этой связи интересно было оценить, насколько различается характер их локальных вращательно-колебательных движений. С этой целью были изучены распределения вероятностей и корреляционные функции косинусов углов внутреннего вращения С-С-связей исследуе-

мых цепей. Схема нумерации связей, для которых вычислялись косинусы углов внутреннего вращения на примере *транс*-полибутадиеновой цепи, приведена на рис. 7.19.

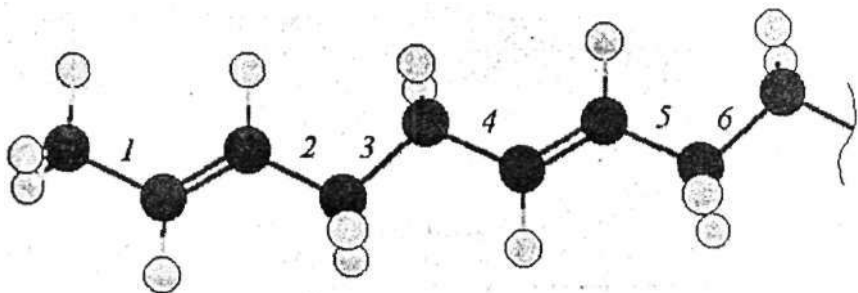


Рис. 7.19. Схема нумерации С-С-связей, для которых вычислялись углы внутреннего вращения

Угол, соответствующий связи 1, отвечает вращению концевой метильной группы; углы, соответствующие связям 3 и б, отвечают вращению между CH_2 -группами соседних звеньев; вращение вокруг углов, соответствующих связям 2, 4, 5 характеризует подвижность участка цепи, примыкающего к двойной связи. Связи 2,4 и 5 располагаются в последовательности удаления от концевой метильной группы, поэтому сравнение степеней свободы вращения вокруг них позволяет судить об относительной подвижности концевых звеньев.

. Анализ функций распределения косинусов углов внутреннего вращения позволил прежде всего подтвердить сделанный выше вывод о том, что гибкость цепей полибутадиена реализуется почти исключительно за счет вращения вокруг углерод-углеродных связей, примыкающих к двойной связи. Как для *цис*-, так и для *транс*-полибутадиена переходы между конформерами путем вращения CH_2 - CH_2 -групп вокруг связей 3 и б при 300 К за 2000 пс исчисляются единицами, тогда как для $=\text{CH}-\text{CH}_2$ -групп (связи 2,4, 5) переходы осуществляются с частотой, близкой к частоте вращения концевых метильных групп, и происходят через несколько пикосекунд. На рис. 7.20 приведены функции распределения вероятностей косинусов углов внутреннего вращения вокруг углерод-углеродных связей, примыкающих к двойной. Функции распределения для уг-

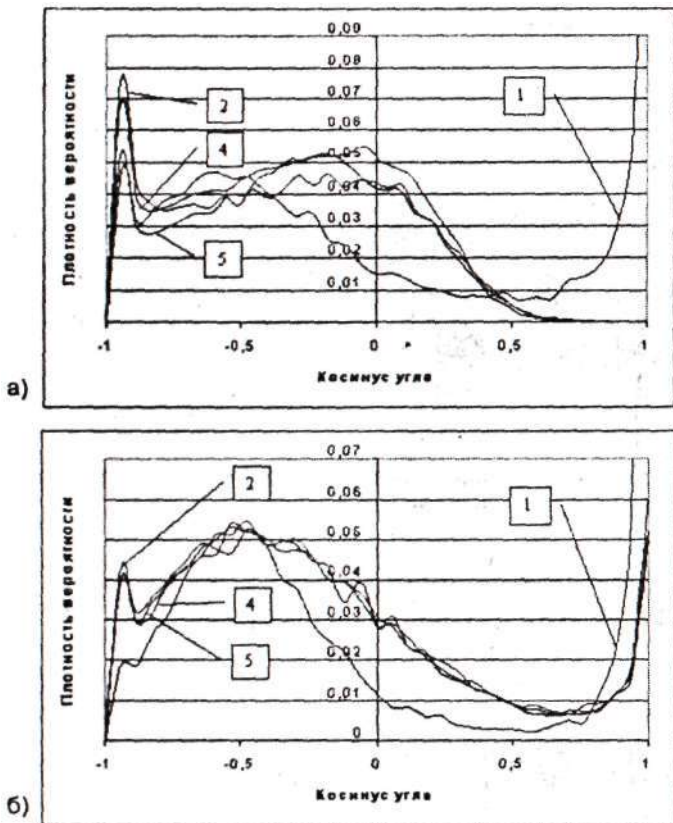


Рис. 7.20. Функции распределения вероятностей косинусов углов внутреннего вращения цепей полибутадиена в конфигурации 1,4-*цис* (а) и 1,4-*транс* (б). Цифрами у кривых указаны номера связей

лов, отвечающих вращению концевой метильной группы (связь 1), для *цис*- и *транс*-изомеров различаются несущественно. Для остальных связей имеется различие. В случае *цис*-полибутадиена помимо того, что имеется запрещенная конформация, соответствующая нулевому значению двугранного угла, функции распределения для различных звеньев заметно различаются, в частности интенсивность максимума, соответствующего двугранному углу 164° , снижается по мере удаления от концевой связи.

В случае *транс*-полибутадиена такого различия не наблюдается, и все связи выглядят равноценными. Из сопоставления

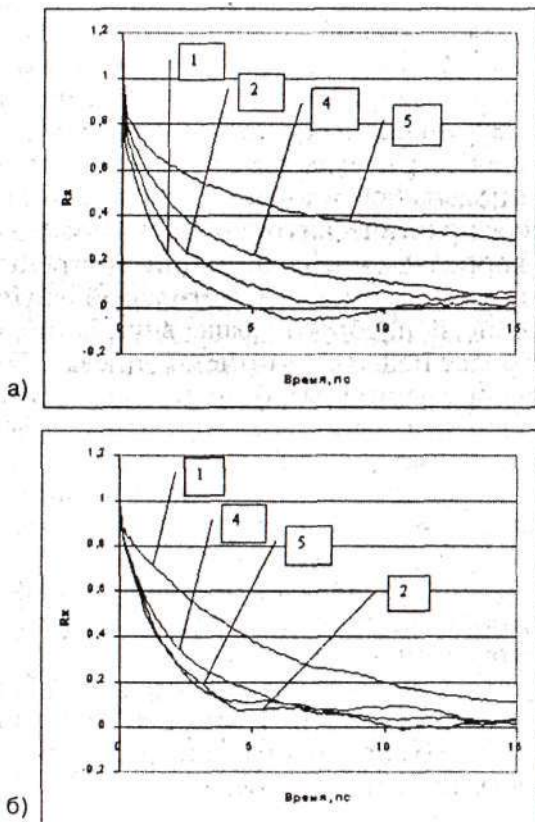


Рис. 7.21. Автокорреляционные функции косинусов углов внутреннего вращения цепей полибутадиена в конфигурации 1,4-*цис* (а) и 1,4-*транс* (б). Цифрами у кривых указаны номера связей

этих данных с автокорреляционными функциями косинусов углов внутреннего вращения, приведенными на рис. 7.21, можно сделать вывод о распределении подвижности атомных групп по длине цепи.

Для *цис*-полибутадиена наиболее быстро спадающей является автокорреляционная функция концевой металлической группы, из чего можно заключить, что она является наиболее подвижной в данном полимере. Для остальных связей скорость спада автокорреляционных функций уменьшается по мере удаления от конца цепи. Из этого следует, что в *цис*-полибутадиене распределение подвижности атомных групп соответствует

общепринятым представлениям: подвижность концевых групп наибольшая, и она уменьшается по мере удаления от конца цепи. В *транс*-полибутадиене картина оказывается иной. Автокорреляционные функции для всех трех связей $=\text{CH}-\text{CH}_2$ практически не различимы, откуда следует, что неоднородность в распределении подвижности атомных групп по длине цепи в данном полимере практически отсутствует. При этом скорость спадания автокорреляционных функций внутренних связей оказывается не ниже концевой метильной группы, как в *цис*-полибутадиене, а, наоборот, выше: внутренние связи оказываются даже более подвижными, чем концевая. По скорости спадания автокорреляционные функции внутренних связей *транс*-полибутадиена сравнимы с концевыми связями *цис*-полибутадиена и существенно выше по сравнению с его внутренними связями. Таким образом, *транс*-полибутадиен, несмотря на то что выглядит как более жесткоцепной полимер по сравнению с *цис*-полибутадиеном с точки зрения крупномасштабных флуктуации концов цепи, имеет более высокую молекулярную подвижность на уровне вращательных движений отдельных атомных групп.

Помимо изучения подвижности отдельных атомных групп статистический анализ динамики внутренних вращений полимерной цепи позволяет оценить также степень скоррелированности движений ее различных участков. Это можно сделать путем вычисления взаимных корреляционных функций косинусов углов внутреннего вращения различных связей, удаленных друг от друга по цепи. Таким путем, например, можно оценить вклад согласованных поворотов типа «кренкшафт» (коленчатый вал), осуществляющихся вращением участка цепи относительно соосно расположенных связей. В свое время возможность таких поворотов широко обсуждалась в связи с попытками объяснения с этих позиций высокочастотных релаксационных переходов в полимерах ниже температуры стеклования [8]. Проведенный анализ показал, что для всех связей исследованных цепей взаимные корреляционные функции значимо не отличаются от нуля. Исключение оставляет лишь взаимная корреляционная функция связей 4 и 5 в *цис*-полибутадиене. Как видно из рис. 7.22, ее кривая, начинаясь с небольших отрицательных значений, постепенно увеличивается до нуля. Эта отрицательная корреляция

говорит о том, что в *цис*-полибутадиене достаточно заметным является вклад вращательных движений двойной связи как целого. При таком вращении увеличение двугранного угла с одной стороны двойной связи приводит к одновременному уменьшению двугранного угла с противоположной стороны, что и приводит к отрицательному значению автокорреляционной функции.

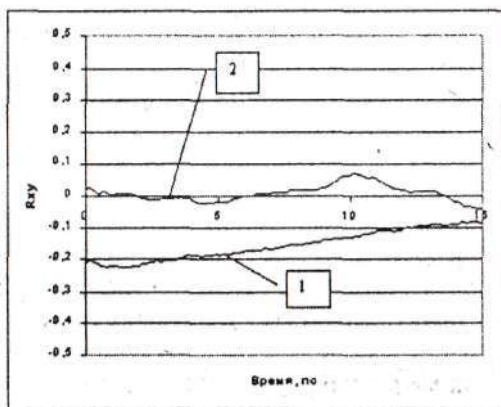


Рис. 7.22. Взаимные корреляционные функции косинусов углов внутреннего вращения связей 4 и 5 цепей полибутадиена в конфигурации 1,4-*цис* (1) и 1,4-*транс* (2)

В *транс*-полибутадиене этого не наблюдается. Для него все взаимные корреляционные функции не отличаются значимо от нуля и имеют вид, аналогичный показанному на рис. 7.22 (кривая 2). Причина этого состоит в том, что в *транс*-изомере отсутствует запрещенная конформация, которая собственно и является причиной согласованного движения двойной связи в *цис*-изомере в тот момент, когда происходит резкое изменение направления вращения. Вследствие малых потенциалов внутреннего вращения CH_2 -группы с разных сторон двойной связи в *транс*-полибутадиене вращаются совершенно независимо, и корреляция между соответствующими двугранными углами отсутствует. Таким образом, по крайней мере, для изолированных цепей полибутадиена при комнатной температуре кооперативного характера в локальных движениях атомных групп не наблюдается, и случайные повороты даже соседних мономерных звеньев можно рассматривать как некоррелированные.

Задание на выполнение лабораторной работы

1. Выполнить построение, оптимизацию, конформационный анализ и расчеты по молекулярной динамике молекулярных структур, приведенных в примерах работы.
2. Выполнить аналогичные построения и расчёт свойств для молекулярных структур веществ своей зачётной работы.
3. Оформить отчёт, в котором привести результаты п.2. в графиков геометрических, энергетических и вероятностных соотношений, а также таблиц свойств.