



SIMULATION CONFORMATIONNELLE DU POLYMÉTHYLÈNE EN CONSIDERANT 360 DEGRES DE LIBERTÉ SUR LE CONE DE VALENCE

VIRGILIO A. GONZÁLEZ* et ERNESTO LÓPEZ DE RIVERA

Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140, Cp. 25100, Saltillo, Coahuila, México

(Reçu le 10 Octobre 1994; version finale acceptée le 9 Mai 1995)

Résumé—Grâce à l'ordinateur et à la méthode de Monte Carlo, nous avons pu développer un modèle de simulation conformationnelle pour le polyméthylène. Ce modèle tient compte de la géométrie de l'hybridation Sp_3 , d'un volume exclu tant pour les atomes que pour les liaisons et d'une rotation restreinte en raison des différences énergétiques entre les conformations, *trans*, *gauche* et *éclipsée*, et ne tient pas compte des interactions à longue distance. Ceci nous a permis de montrer que ce modèle fournit des grandeurs moléculaires tels que le rayon de giration ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$) et l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne ($\langle r^2 \rangle^{1/2}$) ayant des valeurs très similaires à ce qui a été rapporté dans la littérature. Par ailleurs, nous avons remarqué une distribution du type Poisson pour l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne et une distribution normale pour le rayon de giration ainsi que pour l'énergie potentielle (E_p).

Abstract—A conformational model for the simulation of polymethylene using the Monte Carlo method was developed. This model takes into account the geometry of the hybridization Sp_3 , the excluded volume for atoms and bonds, and a restricted bond rotation according to the energetic differences between *gauche*, *trans* and *eclipsed* conformations. The long range interactions are neglected. With the model we can calculate the gyration ratio ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$) and the root mean square end to end distance ($\langle r^2 \rangle^{1/2}$). The values obtained are very close to those reported in the literature. Finally, we observe that values of $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ have a Poisson distribution, but values of $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ and the potential energy (E_p) have a Normal distribution. Copyright © 1996 Elsevier Science Ltd

INTRODUCTION

La connaissance des propriétés des polymères basée sur des paramètres structuraux a toujours été l'un des premiers objectifs de la science macromoléculaire. Bien que les efforts aient conduit à l'approfondissement des connaissances, on est toujours loin de donner des réponses précises aux phénomènes liés à la complexité structurale des chaînes, même pour celles qui comportent une composition chimique simple, tel que le polyméthylène. Ce problème est lié d'une part, aux caractéristiques chimiques des chaînes et d'autre part, au grand nombre des conformations possibles qu'elles peuvent adopter.

L'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ et le rayon de giration $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ sont des grandeurs moléculaires qui nous informent sur la conformation des macromolécules. Ainsi, pour une macromolécule à N chaînons le $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ peut être calculé à l'aide de l'équation suivante:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = (X_N - X_1) + (Y_N - Y_1) + (Z_N - Z_1) \quad (1)$$

où X_1 , Y_1 et Z_1 sont les coordonnées du premier chaînon sur un système tridimensionnel et X_N , Y_N et Z_N sont les coordonnées du Nème chaînon sur le même système. Par ailleurs, on définit $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ comme la moyenne arithmétique de tous vecteurs qui

joignent le centre de masse avec chaque chaînon de la macromolécule à N chaînons, par:

$$\langle s^2 \rangle^{1/2} = \left[\left(\frac{1}{N} \right) \sum_{i=1}^N (s_i)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

où s_i est le vecteur qui joint le centre de masse avec le ième chaînon.

Il existe plusieurs modèles physiques pour lesquels la méthode de Monte Carlo a trouvé des applications lors de la simulation conformationnelle. Ceci dépend des contraintes posées sur les angles de valence (α), de l'existence d'un volume exclu et du degré de liberté rotationnelle de la liaison σ .

En ce qui concerne l'angle de valence on peut définir les trois conditions suivantes: (a) il n'y a pas d'empêchements sur l'angle de valence (chaîne à rotation libre); (b) l'angle de valence est de 90° ; et (c) l'angle de valence correspond à ceux de l'hybridation Sp_3 .

Pour ce qui est du volume exclu on peut supposer: (a) un modèle qui puisse permettre qu'un atome occupe un volume déjà occupé; et (b) un modèle à volume exclu qui empêche que deux atomes ou plus occupent le même volume.

Pour sa part, la liaison σ peut prendre deux cas différents: (a) pas de restriction lors de la rotation autour de son axe; et (b) rotation empêchée par les interactions conformationnelles: *trans*, *gauche* et *éclipsée* suivant les projections de Newman.

*À qui toute correspondance doit être adressée.

ETAPES DU MODÈLE PROPOSÉ

Pour la simulation que nous avons développée, on a considéré le cas de l'angle de valence correspondant à une hybridation tétraédrique du carbone en tenant compte de l'effet de volume exclu tant pour les atomes que pour les liaisons. Par ailleurs, seule une rotation restreinte et les interactions à courte distance sont prises en compte. D'autre part, le polymère est supposé se trouver en conditions θ (système non perturbé).

Les étapes nécessaires pour la simulation conformationnelle du polyméthylène ont été définies par (voir Fig. 1).

(1) *Semelle*. Créer les coordonnées à partir des quatre sommets de l'hybridation Sp_3 centrée à l'origine, tout en plaçant un axe (première orbitale) dans le sens positif en Y et un autre (deuxième orbitale) dans le sens négatif sur le plan XY.

(2) *Substituant*. Créer une deuxième hybridation Sp_3 superposée sur l'hybridation semelle.

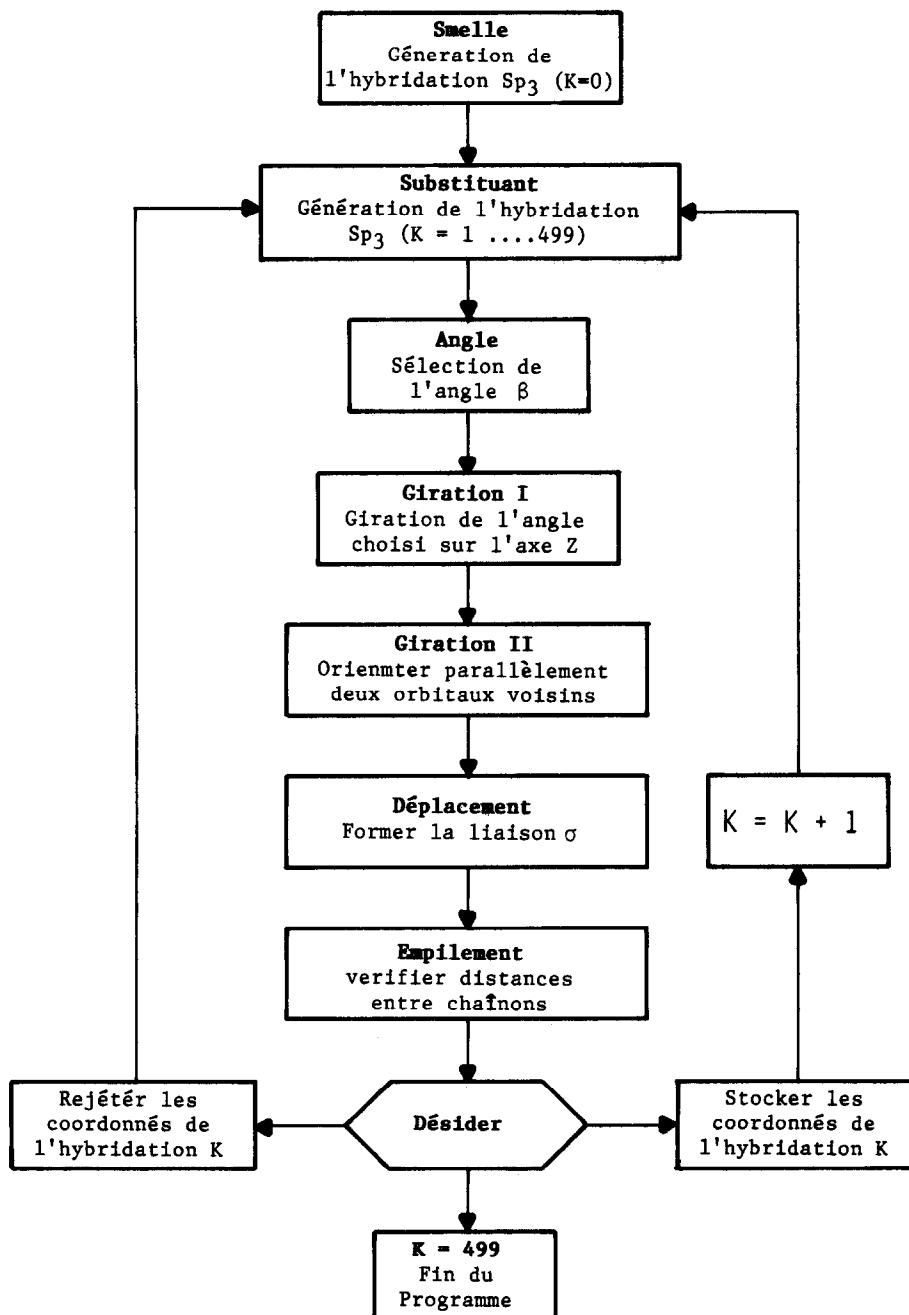
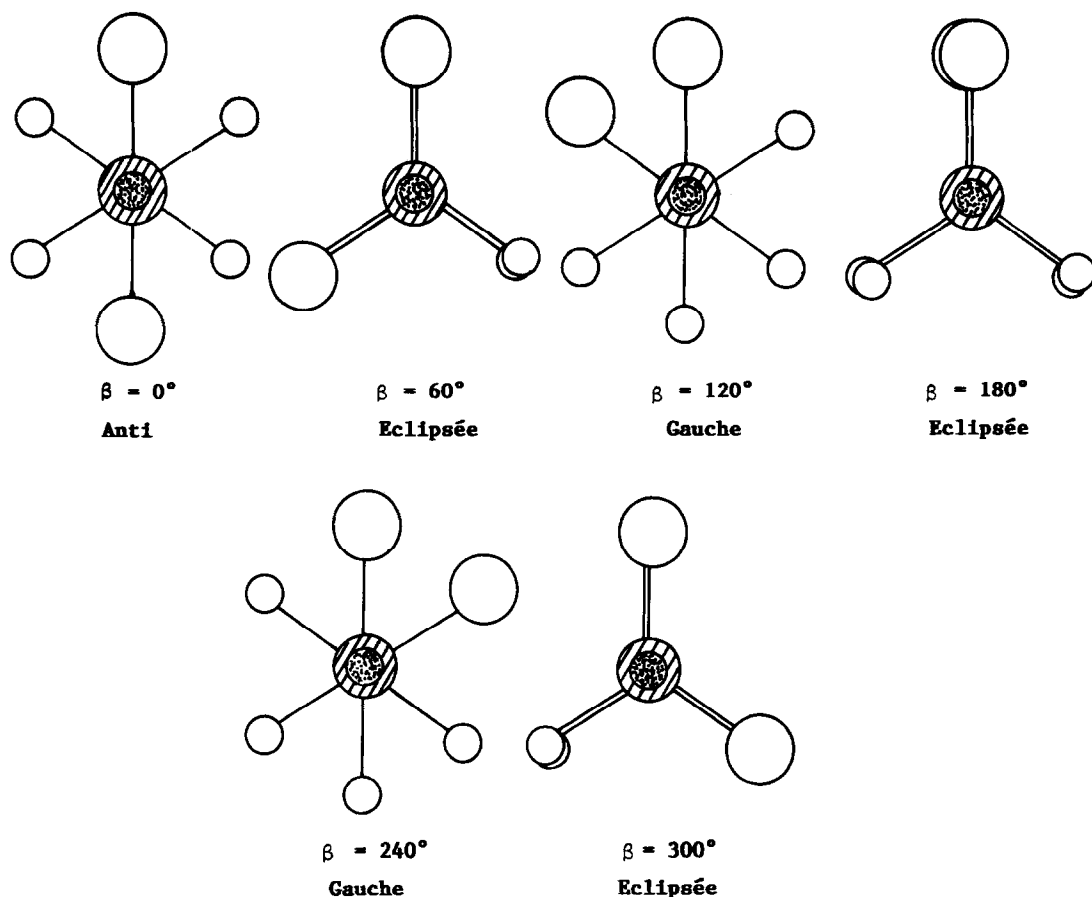


Fig. 1. Schéma du programme simulation des conformations du polyméthylène.

Fig. 2. Projections de Newman pour le *n*-butane.

(3) *Angle*. Choisir l'angle (β) qui prendra l'hybridation "Substituant" par rapport à l'hybridation précédente, suivant la projection de Newman du *n*-butane (Fig. 2). Dans le cas du premier substituant, l'hybridation précédente est la "semelle".

(4) *Giration I*. Faire tourner les coordonnées du substituant un angle β autour de l'axe *Y*; c. a. d. autour de l'axe du première orbitale.

(5) *Giration II*. Faire tourner les coordonnées du substituant de telle façon que sa première orbitale reste parallèle et dirigée en sens contraire par rapport à la deuxième orbitale de l'hybridation précédente.

(6) *Déplacement*. Déplacer le substituant dans l'espace de façon à superposer sa première orbitale sur la deuxième orbitale de l'hybridation précédente, de telle sorte que l'on forme une liaison σ .

(7) *Empilement*. Vérifier les distances minimales entre les trois orbitaux non liés du substituant et les liaisons correspondantes aux orbitaux de toutes les conformations précédentes.

(8) *Décider*. Si la distance retrouvée (δ) est inférieure à la valeur de " ϵ " (distance minimale acceptable) qui a été préalablement définie dans l'étape de "l'empilement", le substituant est rejeté. Dans le cas contraire, si la distance dépasse cette valeur, celui-ci s'ajoute à la chaîne croissante tout en gardant les coordonnées de l'hybridation ajoutée. Si le nombre de substituants ajoutés est inférieur à 499, le procédé

recommence à partir de la deuxième étape. Dans le cas contraire le programme se termine.

DESCRIPTION DU MODÈLE PROPOSÉ

Semelle et substituant

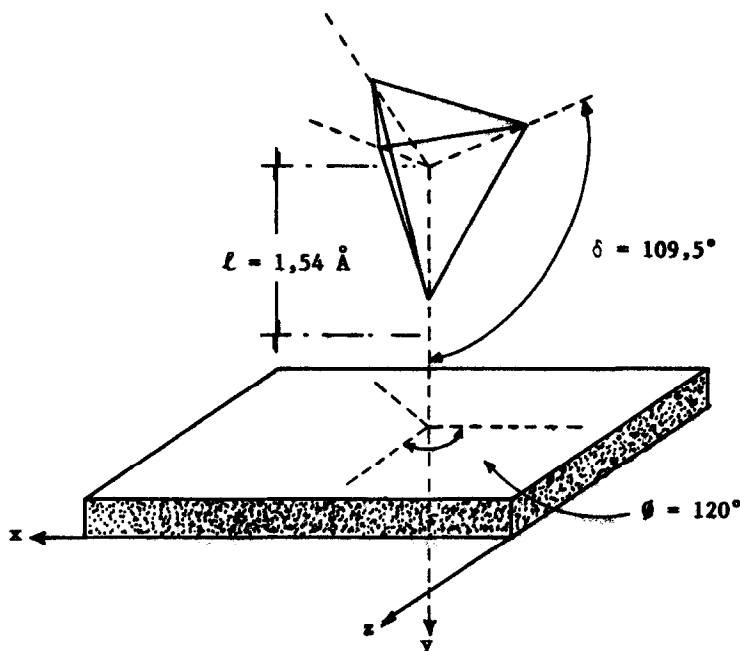
Le but de chaque une de ces étapes est la génération des coordonnées d'une hybridation Sp_3 (Fig. 3) ayant au bout de chaque orbitale un électron non lié. En imaginant une hybridation placée sur un système de coordonnées rectangulaires (comme il a été décrit précédemment) et en observant dans la direction *Y*, on remarque que les projections des trois orbitales forment entre elles un angle ϕ de 120° sur le plan *XZ*. Ceci permet de définir quatre grandeurs (équations 3 à 6) à partir desquelles les coordonnées des sommets du tétraèdre (Tableau I) peuvent être calculées:

$$\ell_a = \ell \cos(\alpha) \quad (3)$$

$$\ell_b = \ell \sin(\alpha) \quad (4)$$

$$\ell_c = \ell \cos(\alpha) \sin(\phi) \quad (5)$$

$$\ell_d = \ell \cos(\alpha) \cos(\phi) \quad (6)$$

Fig. 3. Représentation schématique de l'hybridation Sp_3 à trois dimensions.

Selection de l'angle de giration β

Les différences en énergie potentielle entre les conformations du *n*-butane sont les suivantes [1] (Fig. 4a):

$$\text{Eclipsée } (\beta = 180) - \text{Anti}(\beta = 0) \quad \Delta E = 6.1 \text{ cal}$$

$$\text{Eclipsées } (\beta = 60 \text{ ou } \beta = 300)$$

$$- \text{Anti}(\beta = 0) \quad \Delta E = 3.5 \text{ cal}$$

$$\text{Gauche } (\beta = 120 \text{ ou } \beta = 240)$$

$$- \text{Anti}(\beta = 0) \quad \Delta E = 0.9 \text{ cal.}$$

Ces données ont été ajustées à trois expressions typiques d'une distribution Normale: la première décrit le ΔE pour des valeurs de β comprises entre 0° et 120° [équation (7)], la deuxième pour des valeurs comprises entre 120° et 240° [équation (8)] et la troisième pour les valeurs comprises entre 240° et 360° [équation (9)].

$$\Delta E = \exp[A_3 + A_4(\beta - 60)^2] + A_1 + A_2\beta - 2 \quad 0^\circ < \beta < 120^\circ \quad (7)$$

$$\Delta E = \exp[A_7 + A_8(\beta - 180)^2] \quad 120^\circ < \beta < 240^\circ \quad (8)$$

$$\Delta E = \exp[A_3 + A_4(\beta - 300)^2] + A_5 + A_6\beta - 2 \quad 240^\circ < \beta < 360^\circ \quad (9)$$

où $A_1 = 1.0$, $A_2 = 7.5e^{-3}$, $A_3 = 1.3987$, $A_4 = -3.88532e^{-4}$, $A_5 = 3.7$, $A_6 = -7.5e^{-3}$, $A_7 = 1.808288$, $A_8 = -5.31569e^{-4}$.

Sachant que la probabilité de trouver une conformation à un angle β est une fonction inverse de l'énergie potentielle de celle-ci, on peut définir la fonction normalisée $Q(\beta)$ comme étant la valeur approchée entière résultant de l'intégration des différences entre le maximum de ΔE et la valeur de ΔE calculée pour chaque β [équation (10)].

$$Q(\beta) = P \left[\frac{M}{0} \int (\Delta E_{\max} - \Delta E(\beta)) \right], \quad (10)$$

avec P = fonction "partie entière", et M = constante de normalisation.

Les $Q(\beta)$ ont été calculées pour des angles β compris entre 0° et 359° et elles ont été utilisées pour choisir l'angle de giration de la manière suivante: un nombre entier (Q_p) compris entre $Q_{(0)}$ et $Q_{(359)}$ est créé aléatoirement, ensuite on choisit l'angle β dont le $Q(\beta)$ s'approche le plus de la valeur de Q_p .

Giration I

Une fois l'angle β choisi, il faut faire tourner les coordonnées du substituant sur l'axe Z . Pour cela on change les coordonnées rectangulaires (X, Y, Z) en cylindriques (R, θ, Z) en prenant $\theta = \theta + \beta$ et de nouveau on retourne aux coordonnées rectangulaires.

Giration II

Puisque les liaisons ont toujours été faites entre la deuxième orbitale de l'hybridation Sp_3 précédemment créée et la première orbitale du substituant, il est nécessaire de calculer au départ la différence angulaire en coordonnées polaires entre l'orbitale du substituant et celle de la conformation précédente tournée 180° ; c. a. d. au sens entièrement opposé.

Tableau 1. Cordonées des sommets et du centre de l'hybridation Sp_3

Coordonnée	X	Y	Z
Centre	0	0	0
Sommet 1	0	ℓ	0
Sommet 2	$-\ell_a$	$-\ell_b$	0
Sommet 3	$-\ell_c$	$-\ell_b$	ℓ_d
Sommet 4	$-\ell_c$	$-\ell_c$	$-\ell_d$

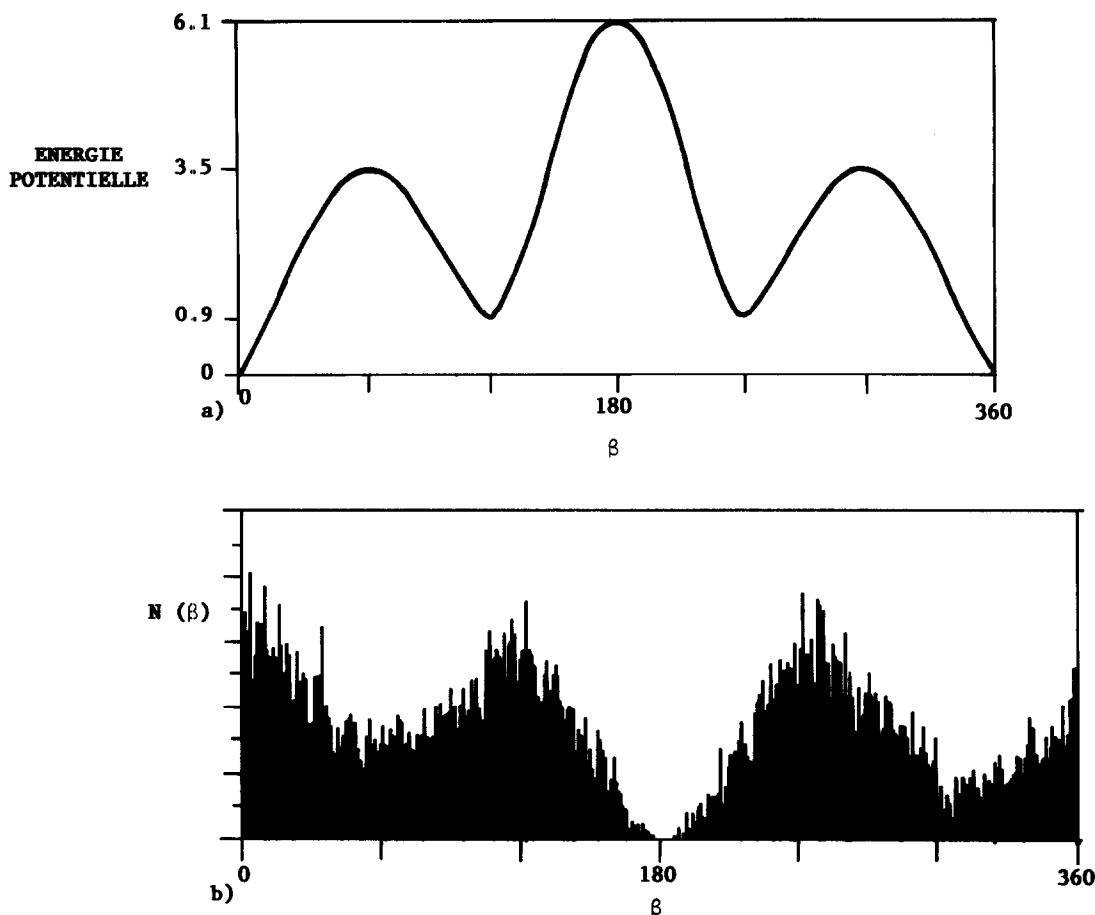


Fig. 4. (a) Energie potentielle conformationnelle du *n*-butane en fonction de l'angle de giration (β) et (b) distribution obtenue par les équations (6)–(9) lors de la génération de 11910 angles β .

Pour ce point, deux rotations ont lieu: une en coordonnées R , θ et Z et l'autre en coordonnées R , Y et θ , c'est ainsi que la deuxième orbitale du substituant reste parallèle et de sens complètement opposé par rapport à la première orbitale de l'hybridation précédente.

Déplacement

Pour le déplacement on additionne tout simplement les coordonnées du sommet de la deuxième orbitale de l'hybridation Sp_3 précédente aux coordonnées du centre du substituant (0,0,0).

Empilement

Une fois calculées les coordonnées du substituant k , il faut vérifier les distances minimales entre les segments des vecteurs qui représentent chaque orbitale de ce substituant et les chaînons de tous les substituants précédents. Pour le calcul de ces distances, nous avons considéré les cas suivants: (1) les deux chaînons se trouvent sur un même plan, soit parallèles (Fig. 5a), soit formant un angle entre eux (Fig. 5b); et (2) les deux chaînons se trouvent sur des plans différents, soit leurs projections se croisent (Fig. 5c), soit elles ne se croisent pas (Fig. 5d).

Une fois les distances minimales vérifiées et connaissant les coordonnées de chaque sommet et du

centre de l'hybridation du substituant, il est possible de calculer la distance minimale δ entre ce substituant et toutes les hybridations créées précédemment.

Décider

Si δ est inférieur à une distance minimale fixée ($\delta < \epsilon < 1.4\epsilon$), le substituant k est rejeté; dans le cas contraire, celui-ci s'ajoute et le procédé continue avec le substituant $k + 1$ et ainsi de suite.

Programmes

Nous avons fait quatre programmes en langage Pascal. Le premier, "Prog01", sert à calculer $Q(\beta)$ à partir de l'équation (10) et à valider l'algorithme de sélection de l'angle β . Le deuxième, "Prog02", exécute la simulation suivant le diagramme de blocs montré sur la Fig. 1. Le troisième, "Prog03", calcule les dimensions moléculaires pour des conformations à 5, 10, 20, 40, 100, 200 et 500 chaînons, suivant les équations (1) et (2). Le quatrième, "Prog04" sert à analyser statistiquement les résultats, en ayant l'option d'ajuster ceux-ci à une distribution Normale [équation (11)], soit du type Poisson [équation (12)].

$$f(x) = 1/(2\pi S^2) \exp[-(X - X_m)^2/2S^2] \quad (11)$$

$$P(x) = [(\lambda t)^x / X!] \exp(-\lambda t) \quad (12)$$

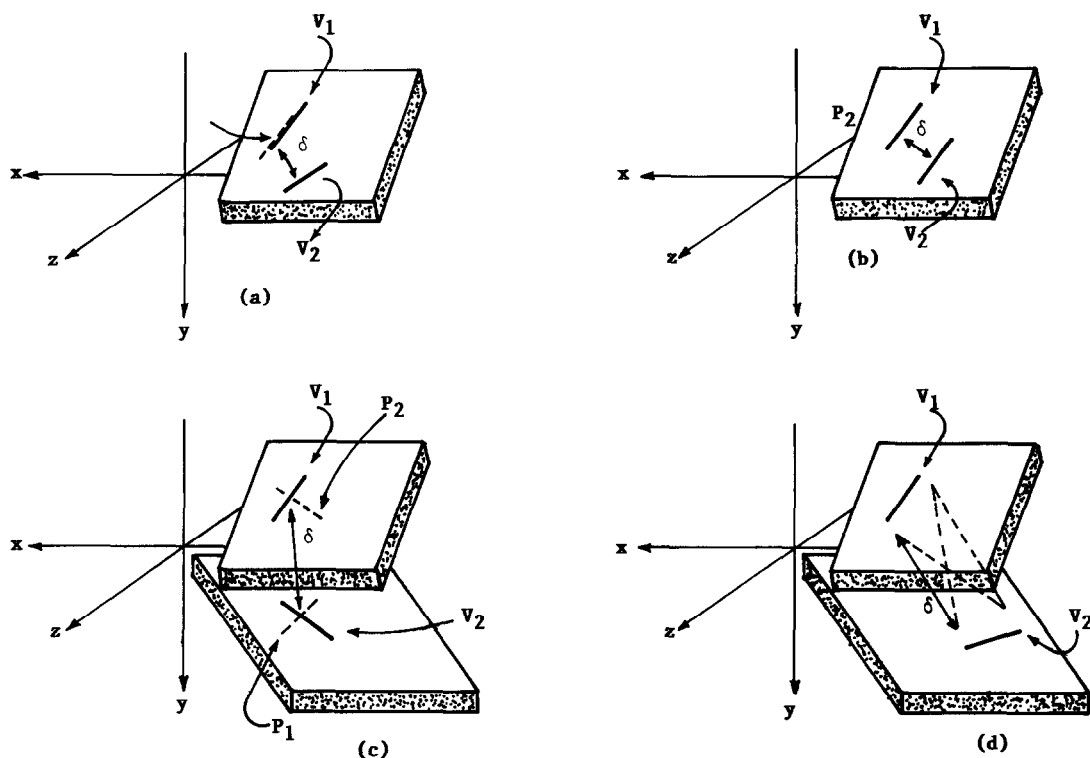


Fig. 5. Représentation schématique des quatre cas différents pour le calcul de la distance minimale (δ) entre les chaînons dans l'espace. V représente le chaînon et P sa projection. (a) Chaînons non parallèles placés sur le même plan; (b) chaînons parallèles placés sur le même plan; (c) chaînons sur des plans différents dont les projections se croisent; et (d) chaînons sur des plans différents et qui ne se croisent pas.

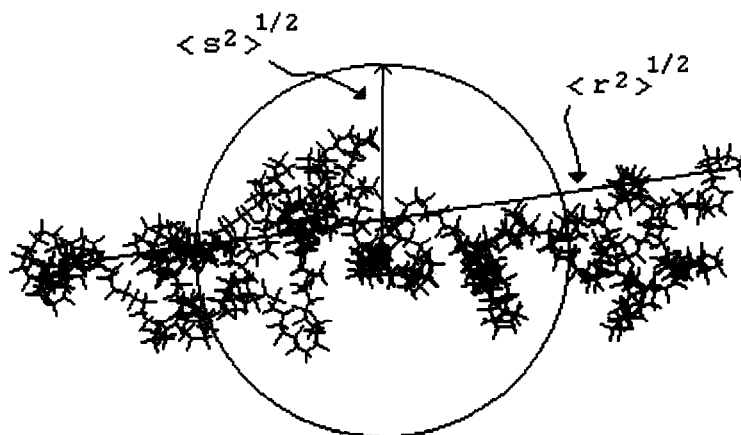


Fig. 6. Résultats de la simulation conformationnelle d'un polyméthylène à 500 atomes de carbone. La ligne droite représente l'écart entre les extrémités, le petit cercle le centre de masse et la ligne qui joint le centre de masse avec la circonférence, le rayon de giration.

Tableau 2. Ecart entre les extrémités des chaînes en conformations simulées

N	r_m	r_p	r_L
5	6.60	8.91	8.00
10	17.53	10.98	20.54
20	43.15	24.28	48.11
40	107.45	55.94	109.86
100	333.69	138.93	353.33
200	910.26	428.00	862.66
400	2663.42	1472.34	1890.00
500	3871.55	2395.59	2427.66

r_m , Moyenne; r_p , plus probable; r_L , littérature (2).

où S est l'écart quadratique moyen, X_m est la moyenne de la distribution normale, et t est l'intervalle considéré, qui combiné avec λ , décrit la distribution de Poisson pour " X " événements.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

En se servant de "Prog01" nous avons créé 11910 angles β entre 0° et 359° et nous les avons représentés graphiquement pour obtenir la distribution de fréquence de chaque angle (Fig. 4b). On remarque que ce diagramme est inversé par rapport au diagramme obtenu suivant les projections de Newman (Fig. 4a) et qui tient compte de l'énergie potentielle de rotation. Ce résultat indique que l'algorithme utilisé pour la génération des angles β est acceptable.

On montre sur la Fig. 6 un résultat graphique de simulation conformationnelle d'une chaîne à 500 méthylènes (Prog02). Ceci n'est qu'un exemple des

300 conformations modèles dont les coordonnées ont été stockées dans des fichiers successives (de CONF000.DAT jusqu'au CONF299.DAT) pour être ensuite utilisés pour le calcul des dimensions moléculaires (Prog03). Les résultats obtenus ont été stockés dans le fichier CONFORM.RES et ont été finalement utilisés pour faire une analyse statistique (Prog04).

D'après Éindéer, l'écart quadratique moyen entre les extrémités de la chaîne est une fonction du nombre de méthylènes [2] (N) suivant la relation suivante:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = aN^b \quad (13)$$

où a et b sont des constantes qui dépendent du modèle (deux ou trois dimensions) et des paramètres d'interaction considérés. Pour le polyméthylène linéaire modél à trois dimensions et en absence d'interactions intramoléculaires, il a été observé que b vaut 1.2.

Pour l'analyse de nos résultats suivant l'équation (13), nous avons utilisé la moyenne (r_m), ainsi que la valeur la plus probable (r_p) (Tableau 2) car les distributions de $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ sont mieux ajustées à une distribution du type Poisson comparées à une distribution Normale (Fig. 7).

Sur la Fig. 8, on montre la variation de $\ln(3\langle r^2 \rangle)$ avec $\ln(N)$ pour les écarts entre les extrémités: moyens, pour les plus probables et pour des données reportées dans la littérature r_L . On observe que les valeurs des r_m sont très similaires à celles reportées dans la littérature [3]. Cependant la pente donnée par ceux-ci est légèrement différente ($b = 1.36$) à celle ($b = 1.25$) donnée par les " r_p " qui montrent d'ailleurs des valeurs plus petites que celles des r_L .

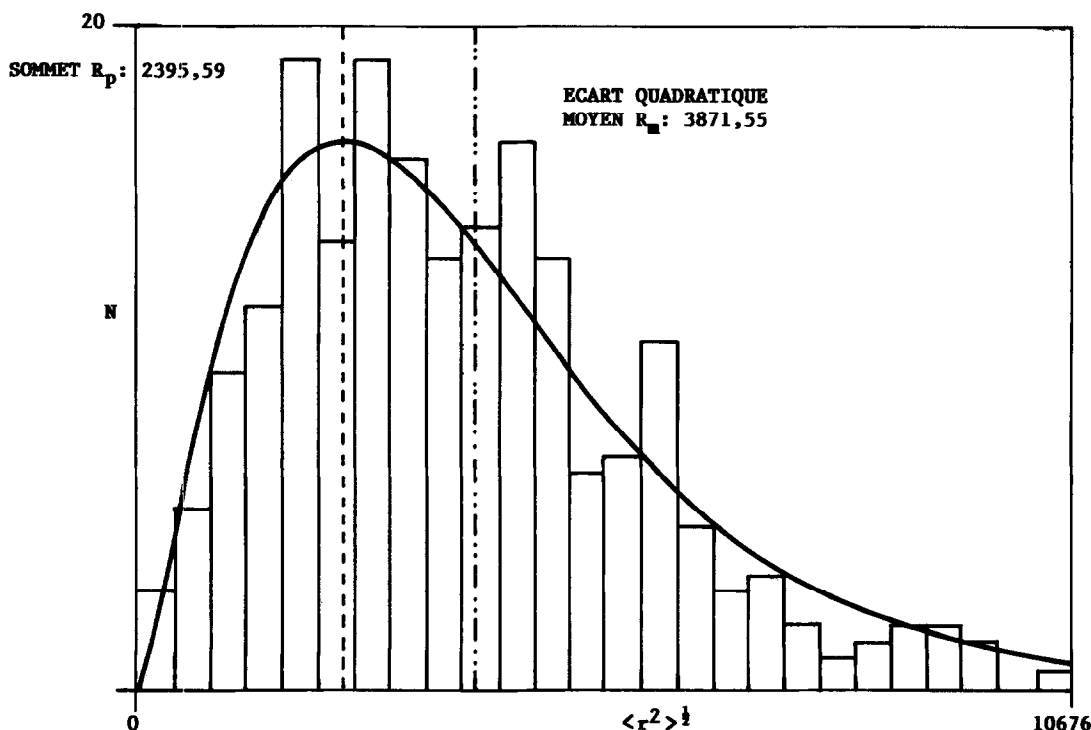


Fig. 7. Distribution des $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ pour 300 conformations simulées pour un polyméthylène à 500 atomes de carbone. La courbe a été ajustée à une distribution du type Poisson. Les lignes interrompues représentent l'écart moyen quadratique et le sommet de la distribution.

En ce qui concerne les $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ et l'énergie potentielle (somme des toutes les énergies potentielles de chaque conformation entre les carbones voisins), ceux-ci s'ajustent plutôt à une distribution normale (Fig. 9). Ceci indique que ce sont les empêchements énergétiques qui favorisent les conformations *trans* entre les atomes voisins, ceux qui font que les $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, présentent une distribution différente de la normale, celle-ci étant du type Poisson, tandis que l'énergie potentielle fortement liée au rayon de giration présente une distribution normale.

La Fig. 10 montre des graphiques de E_p contre $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ où la limite inférieure de $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ est de zéro et où la limite supérieure correspond à la distance de la chaîne complètement étendue. Pour l'énergie potentielle, la limite inférieure est aussi de zéro; c. a. d. un arrangement qui ne présente que des conformations *trans*. Le maximum de l'énergie potentielle correspond à un arrangement où toutes les conformations sont du type *éclipsé*. On remarque que plus la chaîne est longue, moins les chaînes complètement étendues sont probables, ce qui est un phénomène bien connu. On observe aussi sur cette même figure que la moyenne de E_p apparaît systématiquement proche au 33% du maximum, qu'il y a beaucoup de conformations avec la même énergie potentielle mais diffé-

rent $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ et finalement, qu'il y a beaucoup de chaînes avec le même $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ mais différent E_p .

Pour comprendre un peu plus le rapport entre E_p et la taille moléculaire, nous avons construit le graphique E_p contre N (Fig. 11). Il indique qu'il y a une relation empirique très simple entre ces deux variables [donnée par l'équation (14)]; il semblerait que quand le nombre d'atomes tend vers l'infini, l'énergie potentielle relative E_p tend vers la valeur 34.

$$E_p = 34 - 30(1/N). \quad (14)$$

Il est vrai que les conformations possibles pour les macromolécules sont nombreuses, mais il est vrai aussi que nombreux sont aussi les arrangements moléculaires différents qui présentent des énergies conformationnelles similaires, de même pour les arrangements différents qui présentent un $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ similaire. Ces observations apparaissent sur la Fig. 10 où l'on remarque une série de graphiques qui justifient la consistance des données statistiques obtenues à partir des modèles tels que celui que nous avons développé, qui doit être d'ailleurs approfondi dans des travaux futurs.

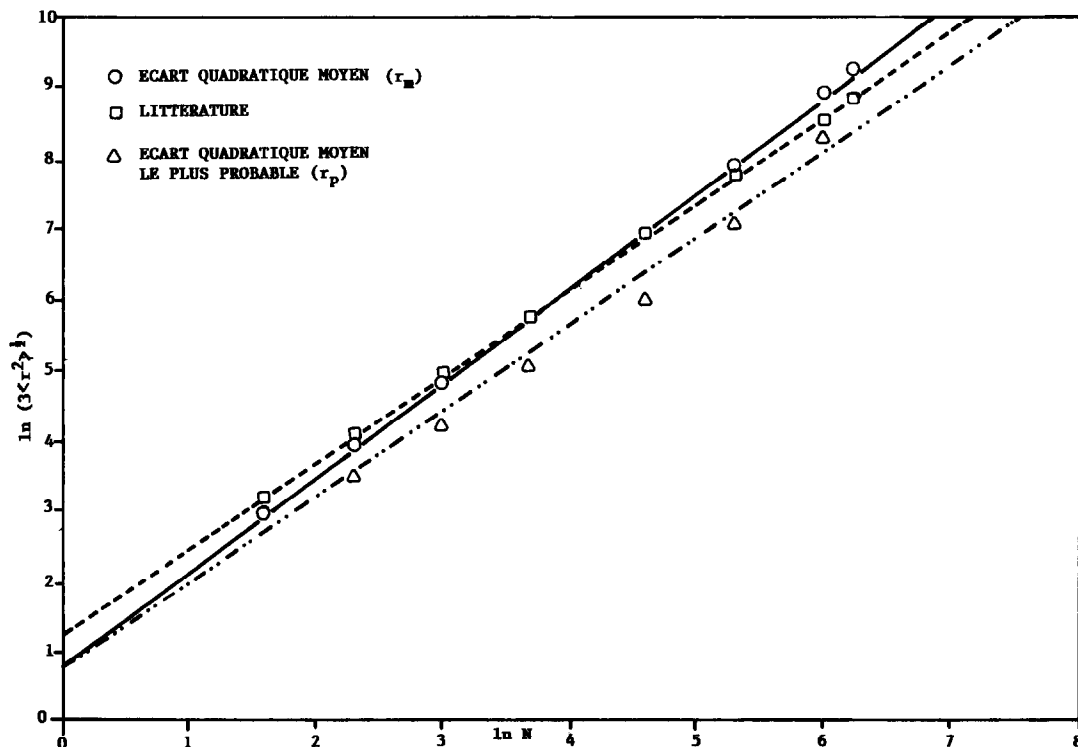


Fig. 8. Logarithme de l'écart entre les extrémités de la chaîne moyen (r_m) et le plus probable d'après la distribution du type Poisson (r_p) par rapport au nombre d'atomes de carbone calculé à partir de l'équation (13). Données prises de la littérature (r_l).

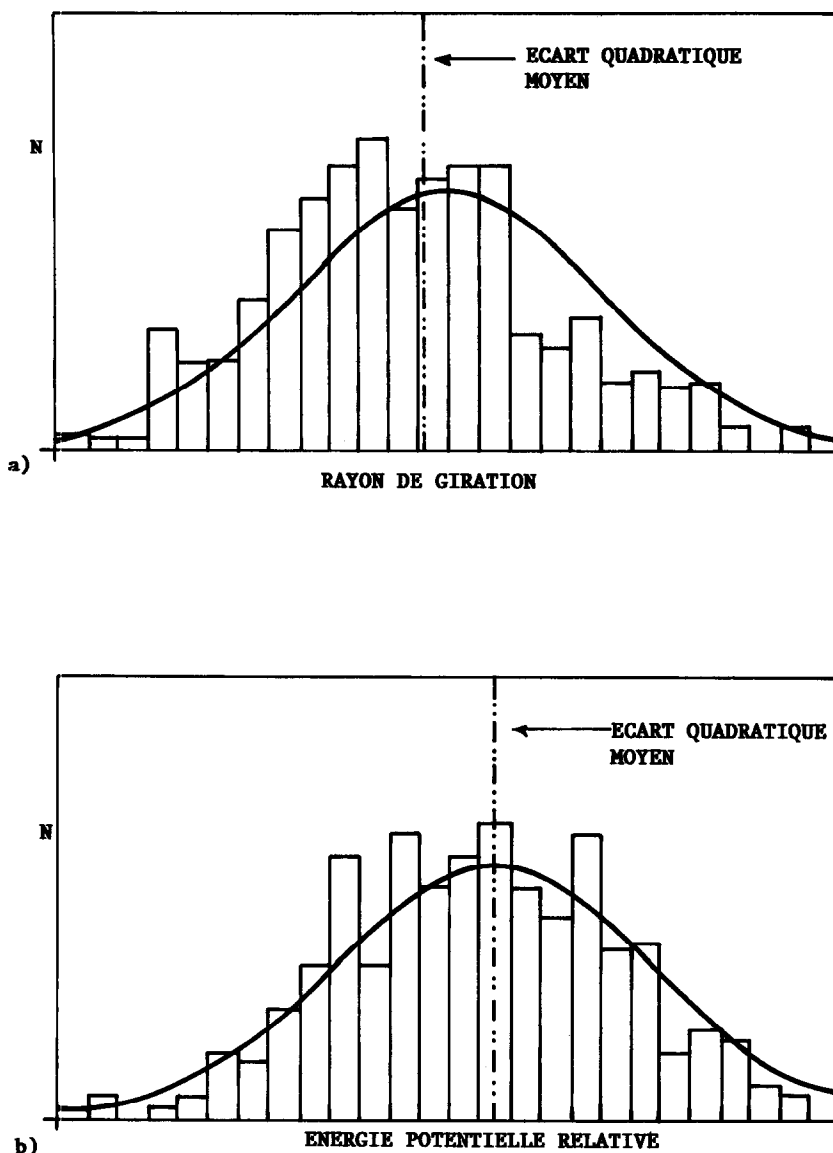


Fig. 9. Distributions des rayons de giration (a) et des énergies potentielles (b) correspondants à 300 simulations conformationnelles du polyméthylène à 500 atomes de carbone ajustées à une distribution Normale.

CONCLUSIONS

Un modèle de simulation conformationnelle a été développé pour le polyméthylène. Celui-ci tient compte de la possibilité de trouver les carbones voisins à 360 degrés de liberté sur le cône de valence (angle b). Les résultats ont été comparés à des données reportées dans la littérature pour des conformations qui ne considèrent que les angles β correspondants aux conformations anti et gauche sur les projections de Newman.

Pour le système étudié, la distribution qui représente le mieux les écarts entre les extrémités de la chaîne est du type Poisson, tandis que celles des rayons de giration et des énergies potentielles relatives s'ajustent plutôt à une distribution normale.

L'écart entre les extrémités de la chaîne la plus probable (pris comme le maximum de la distribution type Poisson) montre un comportement similaire à ce qui a été reporté dans la littérature.

L'énergie potentielle relative moyenne suit un comportement inverse simple par rapport au nombre N des carbones et d'après les résultats obtenus dans ce travail, il peut être représenté par: $E_p = 34 - 30/N$.

La validité du modèle proposé a été prouvée pour des systèmes ayant un nombre suffisamment grand de motifs (jusqu'à 500). Cependant, pour approfondir un peu le modèle proposé, il serait intéressant d'analyser, entre autres, le nombre de conformations d'une même énergie et/ou du même écart entre les extrémités qu'une même macromolécule pourrait présenter.

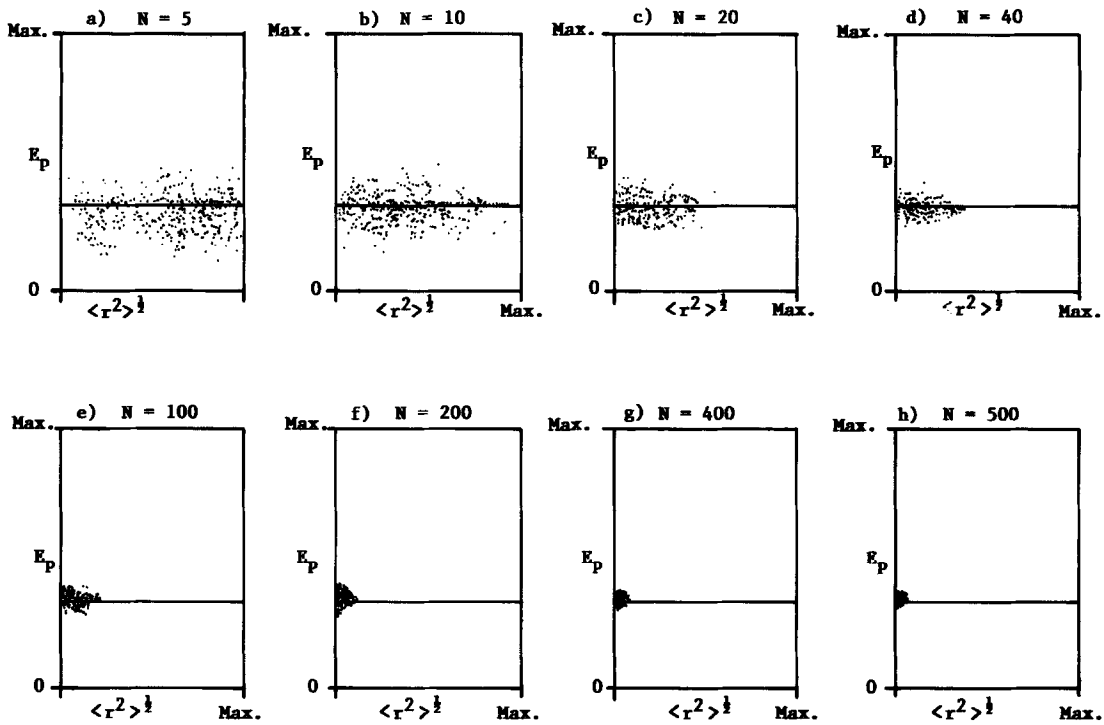


Fig. 10. Energie potentielle relative par rapport à l'écart entre les extrémités de la chaîne correspondant à 300 simulations conformationnelles des polyméthylènes à: 5 (a), 10 (b), 20 (c), 40 (d), 100 (e), 200 (f), 400 (g), et 500 (h) atomes de carbone.

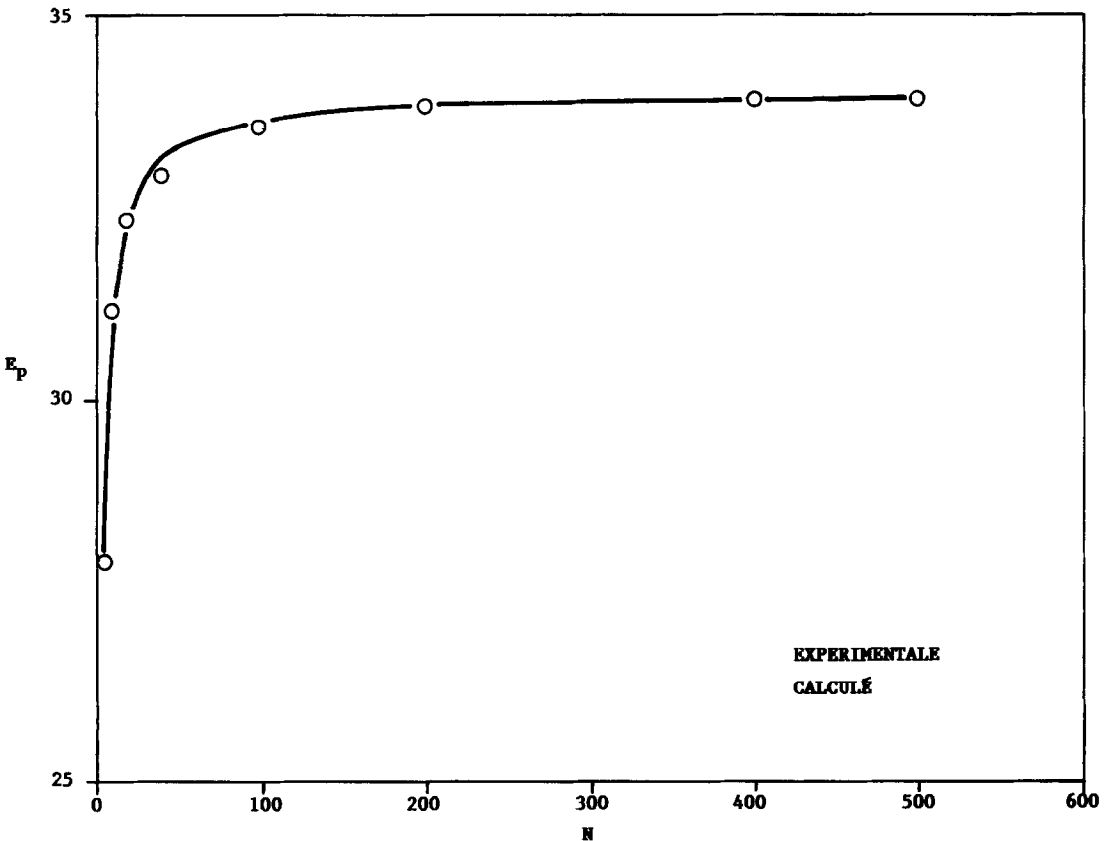


Fig. 11. Energie potentielle relative pour les conformations les plus probables par rapport au nombre d'atomes de carbone après avoir effectué la simulation conformationnelle de 300 molécules de polyméthylène.

Remerciements—Nous tenons à remercier M. Dámaso Navarro et M. José Luis Angulo pour la traduction de cet article ainsi que pour leurs précieux conseils.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. T. Morrison et R. N. Boyd. *Química Orgánica*. Fondo Educativo Interamericano, Mexico (1976).
2. S. Windwer. In *Monographs in Macromolecular Chemistry* (Edited by G. Lowry), Chap. 5. Marcel Dekker, New York (1970).
3. P. J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Interscience (1976).