

PARAMETRIZACIÓN DEL MODELO DE ESTADO ISOMÉRICO ROTACIONAL UTILIZANDO PRIMEROS PRINCIPIOS Y LA TEORÍA FUNCIONAL DE DENSIDAD AUXILIAR

**Francisco J. Contreras^a, Roberto Flores–Moreno^b, José Alberto Guerrero–Cruz,
Eduardo Mendizábal*, y Luis Javier González–Ortiz^a**

^aDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara Jalisco, C.P. 44430, México.

^bDepartamento de Química, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, Guadalajara Jalisco, C.P. 44430, México

Enviado: Julio de 2018; Aceptado: Agosto de 2018

RESUMEN

Utilizando cálculos de primeros principios, se llevó a cabo la parametrización del modelo de estado isomérico rotacional (RIS) para polímeros. La teoría funcional de densidad auxiliar (ADFT) se empleó para la parametrización del modelo RIS. El escaneo exhaustivo del potencial de las superficies energéticas de los fragmentos con cinco carbonos en la cadena principal nos permitió identificar los mínimos locales. Las energías relativas de los mínimos locales y las geometrías correspondientes se usaron luego para obtener los parámetros de RIS. Se presentan los resultados de la parametrización, los detalles de la implementación del algoritmo RIS y el radio de giro calculado para varios polímeros.

Palabras clave: radio de giro, estado isomérico rotacional, polímero.

ABSTRACT

Using first principles calculations, the parametrization of the rotational isomeric state (RIS) model for polymers was carried out. Auxiliary density functional theory (ADFT) was employed for the parametrization of the RIS model. Exhaustive scan of potential energy surfaces of fragments with five carbons in main chain allowed us to identify local minima. The relative energies of the local minima and the corresponding geometries were then used to obtain the RIS parameters. Results of the parametrization, details of the implementation of the RIS algorithm, and calculated gyration radius for various polymers are presented.

Keywords: Gyration Radius, Rotational Isomeric State, Polymer

INTRODUCCIÓN

La polimerización en emulsión (EP) se ha utilizado durante más de cincuenta años para preparar una amplia variedad de látex poliméricos y polímeros [1–3] por lo que se ha acumulado una cantidad importante de conocimiento relacionado con varios aspectos mecánicos de la reacción. Sin embargo, la predicción de la evolución de la distribución del peso molecular (MWD)

a lo largo de la polimerización sigue siendo un tema no resuelto o, al menos, no se ha resuelto considerando los enfoques mecanísticos debido a la complejidad del sistema.

En la polimerización en emulsión cuando se usan iniciadores solubles en agua, al descomponerse producen radicales libres que reaccionan con el monómero disuelto en dicha fase, "creciendo" para formar oligoradicales (propagación en fase acuosa). Eventualmente, estos oligoradicales son capturados por las micelas hinchadas con monómero o por las partículas de polímero (cuando una micela ha capturado un oligoradical se llama "partícula de polímero"), permaneciendo durante cierto tiempo el extremo polar del radical capturado "anclado" en la superficie de la partícula. Dentro de la partícula de polímero, el crecimiento de cada oligoradical continúa en su otro extremo (terminal activo), reaccionando con el monómero que se encuentra dentro de la misma partícula (propagación en la partícula). La propagación de un radical termina cuando reacciona con otro sitio activo de cualquier otro radical libre en la misma partícula (reacción de terminación). Por lo tanto, el peso molecular final de dicha cadena polimérica se puede obtener contando los pasos de propagación que se produjeron en ambos radicales antes de que tenga lugar la reacción de terminación. La viscosidad de la partícula en EPs, a valores de conversión elevada o en EPs sembrados (durante la mayor parte del tiempo de reacción), causa que la movilidad de las cadenas de polímero esté considerablemente restringida. Por lo tanto, las posiciones instantáneas de los terminales activos de los dos radicales en crecimiento que se terminaran entre sí están fuertemente determinadas por la conformación específica de cada radical polimérico, conformación que puede estimarse considerando el muestreo apropiado de las conformaciones de energía más bajas. Por lo tanto, para proponer un enfoque mecanístico que prediga el peso molecular de las cadenas de polímero formadas en EPs, es importante conocer la coordenada espacial relativa del último átomo de carbono (sitio activo) de los radicales en crecimiento.

Una opción para enfrentar dicho objetivo es el uso de enfoques de primeros principios como los métodos *ab initio* [4–6] y la teoría funcional de la densidad (DFT) [7, 8] que se reconocen como métodos muy precisos, diseñados principalmente para describir la densidad asociada a la distribución espacial de los átomos en las moléculas. Sin embargo, debido al alto número de átomos en los polímeros, es computacionalmente poco práctico aplicarlos al análisis conformacional de tales macromoléculas. Afortunadamente, el modelo de estado isomérico rotacional (RIS) se ha utilizado con éxito para la inclusión de efectos conformacionales en simulaciones de moléculas poliméricas [9–11]. En este modelo, se ha logrado una simplificación eficiente del muestreo energético conformacional, utilizando información estructural de fragmentos cortos de la

macromolécula. Para obtener dicha información estructural (por ejemplo, la correspondiente a la conformación de energía más baja), se requiere que esté disponible una función adecuada que relacione una estructura con su energía. En este trabajo, la teoría funcional de densidad auxiliar (ADFT) [12, 13], se propone como un modelo adecuado para relacionar una estructura molecular específica con su energía conformacional, que se puede aplicar a fragmentos de las macromoléculas para calcular sus energías

Sin embargo, los monómeros comúnmente polimerizados en emulsión contienen sustituyentes voluminosos, cuya presencia aumenta el costo computacional para llevar a cabo el cálculo energético. Además, estos sustituyentes también incrementan el número de posibilidades de configuración. Por lo tanto, para escanear la superficie de energía potencial en un tiempo razonablemente corto, se requiere un enfoque muy eficiente como el ADFT [13]. La parametrización del modelo RIS basado en cálculos de ADFT surge como una ruta general muy eficiente para el análisis de conformaciones macromoleculares.

El objetivo de este trabajo es obtener un algoritmo codificado para estimar de forma computacionalmente eficiente, las coordenadas espaciales relativas de cada átomo de carbono en las cadenas de polímero con una longitud preestablecida, teniendo en cuenta las energías asociadas a sus conformaciones y que sirva para predecir la evolución de la morfología de las partículas en EP sembrados según el modelo *González–Ortiz* [14–16]. Para validar el código implementado, se calcularon los valores para el radio de giro de tres polímeros que se producen comercialmente (polietileno PE, poliestireno PS y poli(metacrilato de metilo) PMMA) y se compararon con sus correspondientes valores reportados en la literatura. Además, se calcularon los radios de giro para otro polímero comercialmente importante (poli (acrilato de butilo), PBA).

La presentación de este documento está organizada de la siguiente manera: en la Sección 2, se presenta un breve resumen del modelo de RIS. En la Sección 3, se describe el uso de ADFT para la parametrización, y se reportan los parámetros obtenidos para los polímeros considerados. En la Sección 4 se muestra el algoritmo utilizado para realizar el muestreo de conformaciones en las cadenas de los polímeros. Los resultados obtenidos para el radio de giro se presentan en la Sección 5. Las conclusiones se incluyen en la Sección 6.

MODELADO

Esquema del modelo de estado isomérico rotacional. La teoría RIS proporciona un método simple pero poderoso para calcular las propiedades poliméricas [17]. Después del artículo pionero publicado por *Volkenstein* en 1951 [18], el modelo se ha mejorado

considerablemente, convirtiéndolo en una herramienta computacionalmente eficiente para el cálculo de las propiedades dependientes de la conformación de las macromoléculas.

Esta teoría utiliza un enfoque de Mecánica Estadística para calcular las propiedades afectadas por las conformaciones de las cadenas moleculares. Solo se presentará aquí un breve resumen de las ideas básicas detrás del modelo. Una derivación más completa se puede encontrar en los trabajos originales de *Flory et al.* [17, 19–25] o en una bibliografía más reciente [9, 26].

Para cualquier macromolécula existe una gran cantidad de posibles conformaciones rotacionales. Asumiendo las estadísticas de *Boltzmann*, la población de conformaciones en cada estado está determinada por su energía relativa. Para calcular las propiedades promedio, se requiere la función de partición configuracional, z [27]:

$$z = \int e^{-\frac{U(\phi)}{k_B \cdot T}} \cdot d\phi \quad (1)$$

donde k_B es la constante de *Boltzmann*, U es la energía potencial, T es la temperatura absoluta y ϕ representa los ángulos diedros en el conformero de macromoléculas.

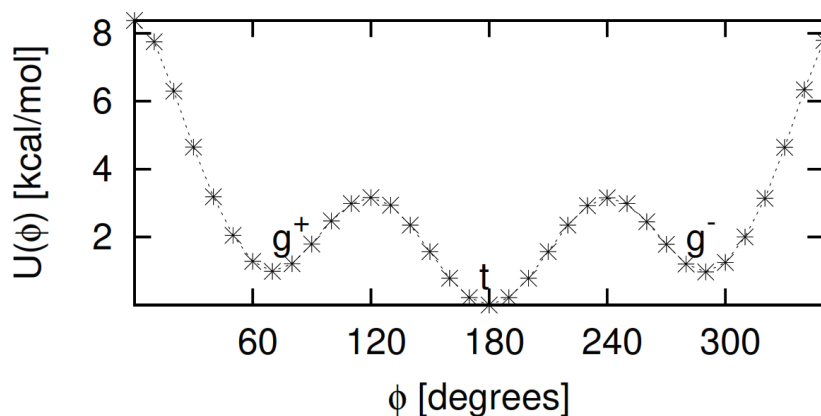


Figura 1. Curva de energía potencial para conformaciones de butano. Los estados isómeros rotacionales correspondientes a los mínimos locales se indican como trans (t) y gauche (g + y g-).

Aproximación de rotaciones diedros totalmente independientes. Como punto de partida, consideremos aquí la molécula de butano, suponiendo que sus enlaces C – C muestran valores constantes de longitudes y ángulos de enlace, lo que implica despreciar los efectos de las vibraciones moleculares. Por lo tanto, el muestreo de RIS de las configuraciones más probables considera solo los grados de libertad rotacionales internos. Para esta molécula solo hay un ángulo diedro a considerar, pero, como consecuencia de su naturaleza continua, hay un número infinito de

conformaciones posibles. En la Figura 1 la energía potencial configuracional como una función de dicho ángulo diedro, $U(\phi)$, se traza para la molécula de butano. Observe que hay tres regiones donde la curva para $U(\phi)$ muestra un mínimo local.

Por lo tanto, una aproximación práctica es suponer que estas conformaciones, que muestran ese mínimo, a saber, el *trans* (t) y el *gauche* (g + y g-) que se muestran en la Figura 1, constituyen una representación discreta adecuada del espacio conformacional. El modelo RIS aprovecha este hecho, sustituyendo el escaneo en la curva de energía potencial por un análogo discreto donde solo tres de los conformeros son considerados. Por lo tanto, para el caso de butano:

$$z = \sum_{i=1}^3 e^{-\frac{E_i(\phi)}{k_B T}} \quad (2)$$

donde E_i es la energía conformacional del i -ésimo estado isomérico, definido como: $E_i \equiv U_i - U_0$, siendo U_0 la energía potencial para la conformación más estable. Si estas tres conformaciones o estados rotacionales isoméricos se utilizan para el modelado de una cadena polimérica con n enlaces C - C en el esqueleto principal, la completa función de partición conformacional sería tan simple como sigue:

$$z = \prod_{n=2}^{N-1} \sum_{i=1}^3 e^{-\frac{E_i(\phi_n)}{k_B T}} \quad (3)$$

Con frecuencia, en el modelo RIS, el método de la matriz constructora se emplea para calcular la función de partición [28]. Para describir este método, primero definamos σ como el peso estadístico correspondiente al conformero *gauche* (por simplicidad, en la descripción tomamos el caso del potencial simétrico como se representa en la Figura 1)

$$\sigma(T) \equiv \exp\left(-\frac{U_g - U_t}{k_B T}\right) \quad (4)$$

donde U_g y U_t son la energía de conformero *gauche* y *trans*, respectivamente. Entonces, un conjunto de vectores, $\{\mathbf{R}\}$, se define de la siguiente manera [9]:

$$\mathbf{R}_1 \equiv \left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right) \quad (5)$$

$$\mathbf{R}_n \equiv \mathbf{R}_{n-1} \mathbf{U}_n, \quad n = 2, \dots, N - 1 \quad (6)$$

donde

$$U_n = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma \end{pmatrix} \quad (7)$$

Para un valor de n dado, cada componente de R_n es proporcional a la probabilidad del estado isomérico correspondiente. Además, la función de partición está dada por (t, g^+, g^-)

$$z_N = \sum_{i=1}^3 R_{N-1,i} \quad (8)$$

Acoplamiento entre rotaciones diedras contiguas. Cuando una molécula tiene más de cuatro átomos en su cadena principal, se deben considerar dos ángulos diedros (ϕ_1 y ϕ_2), y la energía potencial se puede representar como una superficie (ver Figura 2). En la Figura 2, se muestra la superficie de energía potencial conformacional del pentano. Allí, se puede apreciar que hay dos combinaciones de estados isoméricos ($g^+ g^-$ y $g^- g^+$) que muestran una energía que es considerablemente más alta que el valor esperado a priori (ver gráficos auxiliares en la Figura 2). Esto se debe a las repulsiones estéricas entre los grupos separados por tres enlaces (ver Figura 3) y se conoce como el efecto pentano. La Figura 3 muestra las estructuras moleculares correspondientes a las nueve posibilidades de conformaciones para los puntos de energía mínimos locales que se muestran en la Figura 2.

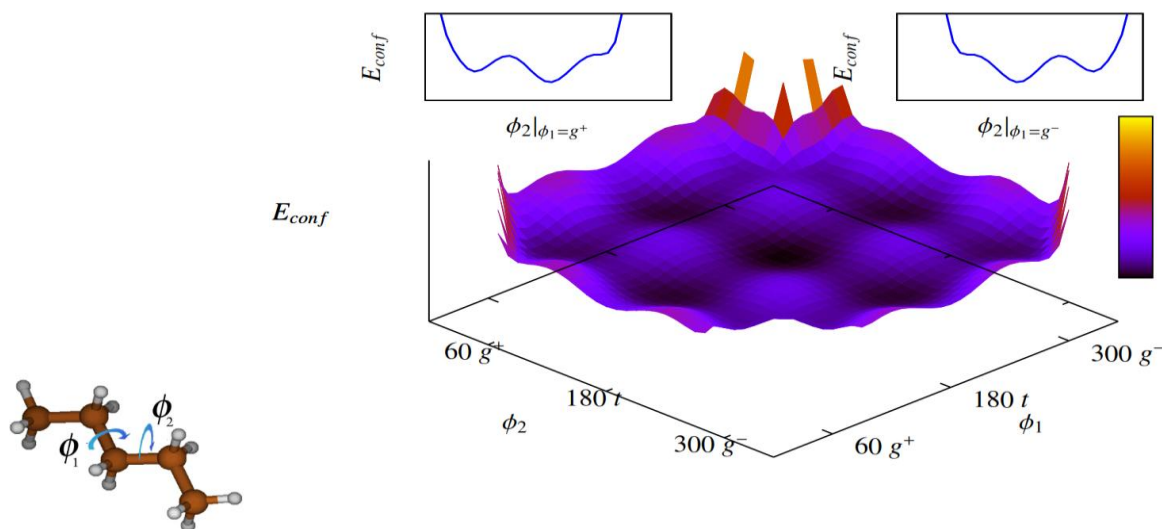


Figura 2. Superficie de energía potencial del pentano; las figuras auxiliares muestran cómo las combinaciones $g^+ g^-$ y $g^- g^+$ resultan en un incremento extra de energía.

La matriz de ponderaciones estadísticas se construye indicando en las columnas los pesos estadísticos relacionados con los estados isoméricos presentes en el enlace objetivo, mientras que las filas corresponden a las diferentes posibilidades conformacionales del enlace anterior. Para este caso:

$$U_n = \begin{pmatrix} 1 & \sigma & \sigma \\ 1 & \sigma & \sigma\omega \\ 1 & \sigma\omega & \sigma \end{pmatrix} \quad (9)$$

y

$$\omega \equiv \frac{1}{\sigma} \exp\left(-\frac{U_{g^+g^-} - U_{g^+t}}{k_B T}\right) \quad (10)$$

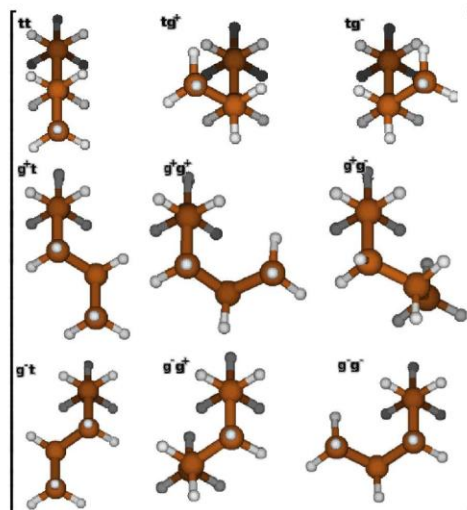


Figura 3. Estados isoméricos rotacionales del pentano que corresponden a los estados energéticos mínimos locales.

Las interacciones entre grupos separados entre sí por tres enlaces en la cadena principal, como aquellos descritos anteriormente para la molécula de butano, se dice que son Interacciones de primer orden. Interacciones entre grupos separados por cuatro enlaces en la cadena principal, como en el pentano, se conocen como interacciones de segundo orden y sus pesos estadísticos están representados como una matriz de 3×3.

Efecto de sustitución simétrica. En las polimerizaciones en emulsión, los polímeros se sintetizan habitualmente a través de monómeros de vinilo sustituidos, que crecen añadiendo unidades monoméricas. Como el tratamiento RIS descrito previamente no tiene en cuenta los sustituyentes, su aplicación se limita a monómeros del tipo $CX_2 = CX_2$, como polietileno o poli

(tetrafluoroetileno); sin embargo, este tipo de monómeros no se polimeriza comúnmente en sistemas de emulsión. Para el caso de los polímeros obtenidos a partir de monómeros vinílicos del tipo $CX_2 = CX_2$, el modelo RIS debe corregirse para tener en cuenta las diferentes posibilidades del efecto pentano. Para ejemplificar esto, en la Figura 4, se muestran dos fragmentos de cinco carbonos de poli (fluoruro de vinilideno). Allí, se puede notar que, mientras que un átomo de carbono tiene hidrógenos como sustituyentes, el siguiente tiene átomos de flúor. Por lo tanto, para agregar un nuevo átomo de carbono a la cadena principal, el modelo RIS necesita identificar qué tipo de carbono se está agregando, $-CH_2-$ o, $-(CF_2)-$, para seleccionar la matriz correspondiente de pesos estadísticos a ser utilizada. En la Figura 4a) se muestra una interacción estérica entre dos grupos $-CH_2-$, mientras que en la Figura 4b) se presenta la interacción entre dos grupos $-CF_2-$. Por lo tanto, en este caso se requiere considerar dos matrices con ponderaciones estadísticas. Ambas matrices tienen la forma dada por la ecuación (9), y difieren solo en el valor de ω .

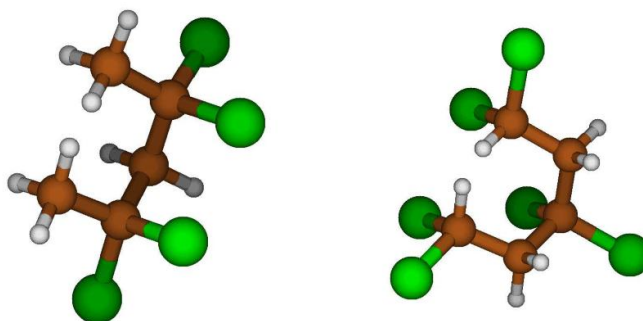


Figura 4. Tipos de conformaciones de $g+tg-$ para los dos posibles efectos pentano que se producen en el poli(fluoruro de vinilideno): a) interacción $-CH_2-CH_2-$; b) interacción $-CF_2-CF_2-$.

Efecto de la sustitución no simétrica. En esta sección, se considera el caso de polímeros con monómeros sustituidos no simétricos, es decir, polímeros con la siguiente unidad: $-CH_2-CXY$. Este tipo de macromoléculas incluye varios polímeros comercialmente importantes sintetizados mediante polimerización en emulsión (por ejemplo, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), poli (acetato de vinilo), poli (acrilato de metilo), poli (acrilato de butilo), etc.). En este caso, hay tres posibilidades para la ocurrencia del efecto pentano, el primero corresponde a la adición de la unidad CH_2 , mientras que los otros dos se aplican a la adición de un carbono sustituido. Con respecto a la adición $-CXY-$, se produce un efecto cuando el siguiente grupo X se coloca en el mismo lado de la cadena principal del anterior (polímero isotáctico), y el otro ocurre cuando dos los sustituyentes subsecuentes están ubicados en lados opuestos (polímero sindiotáctico). Por lo tanto, inicialmente es necesario identificar si el átomo que va a ser

considerado esta sustituido o no. Si está sustituido, debe definirse si la configuración local es isotáctica o sindiotáctica. Los polímeros atácticos también pueden ser simulados, considerando una selección aleatoria de configuraciones isotácticas o sindiotácticas. La Figura 5 muestra las configuraciones para fragmentos isotácticos y sindiotácticos de poli (cloruro de vinilo).

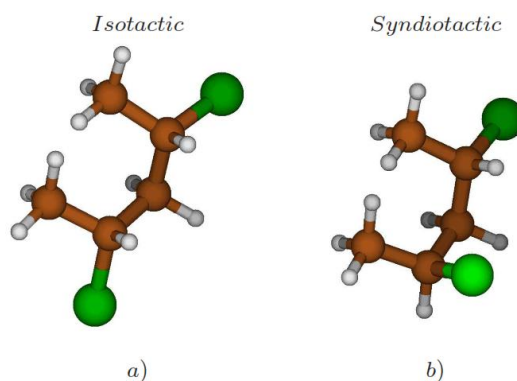


Figura 5. Conformaciones $g+g-$ para a) poli(cloruro de vinilo) isotáctico y b) poli (cloruro de vinilo) sindiotáctico.

Parametrización de RIS utilizando ATDF. Con ADFT es posible calcular propiedades de sistemas moleculares que tienen cientos de átomos. Sin embargo, hoy en día, su uso para simular macromoléculas con más de diez mil átomos sigue siendo inviable. En los sistemas de proteínas en los que el interés se centra en un dominio pequeño o en un sitio activo específico, es aconsejable utilizar métodos QM/MM [29]. Sin embargo, para homopolímeros (o copolímeros), como los sintetizados por procesos de emulsión, la alta repetitividad de la cadena de polímero simplifica la simulación global, especialmente cuando el interés se centra en la posición espacial de los átomos de carbono de la cadena principal. Por lo tanto, los enfoques prácticos para calcular las energías conformacionales necesarias para la parametrización del modelo RIS han sido reportados en la literatura por *Møller–Pleßet* (MP2) [30] y DFT [31, 32].

RESULTADOS

En este trabajo, las matrices estadísticas de ponderación requeridas para parametrizar el modelo RIS se calculan con ADFT. Se construyeron las estructuras de pentano requeridas (como las que se muestran en la Figura 5) y se escanearon exhaustivamente sus respectivas superficies de energía potencial, cambiando gradualmente ambos ángulos diedros (φ_1 y φ_2), usando un paso incremental de 5° . Al usar este procedimiento, los mínimos se localizaron aproximadamente como

se muestra en la Figura 2. Después mediante inspección visual, las estructuras energéticas más bajas se determinaron y se aproximaron aún más mediante una optimización de la geometría local.

Todos estos cálculos se realizaron con el software de *Mon2k* [33]; este programa resuelve las ecuaciones de *Kohn–Sham* [7] para moléculas que utilizan una combinación lineal de funciones de base gaussianas centradas en átomos para representar orbitales moleculares. Se han propuesto muchos conjuntos diferentes de funciones atómicas para los cálculos orbitales, en este trabajo utilizamos el conjunto llamado TZVP [34] porque se ha demostrado que produce resultados confiables. En ADFT, se debe especificar otro conjunto de funciones básicas, llamadas funciones auxiliares. En nuestros cálculos, hemos utilizado el conjunto generado automáticamente GEN–A2 [35, 36].

Mientras que las funciones básicas determinan la calidad en la representación de los orbitales y la densidad electrónica, la función de correlación de intercambio determina las aproximaciones físicas realizadas para recuperar las interacciones cuánticas. Para estos cálculos, hemos seleccionado el método PBE funcional [37], ya que es ampliamente aceptado, debido a que en la mayoría de los casos hace una descripción adecuada del sistema. Los polímeros simulados fueron polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(acrilato de butilo) (PBA) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA). En los cálculos, la longitud del enlace se mantuvo en un valor constante de 1,54 angstroms, valor que está muy cerca de los valores reportados para polímeros similares [38–40]. Los ángulos planos fueron: 112° (para el vértice en el carbono sustituido) y 114° (para el vértice en el carbono no sustituido). El escaneo de la superficie de energía potencial con ADFT produjo, como se esperaba, nueve estados isoméricos (estructuras de energía mínimas locales) como los que se muestran en la matriz de estructuras en la Figura 3.

La Tabla 1 enumera los ángulos diedros optimizados obtenidos para polietileno. Observe que algunos de los diedros resultantes difieren apreciablemente de los valores de referencia de 180° (t), 60° (g+) y 300° (g–). La determinación de los ángulos diedros adecuados mediante optimizaciones geométricas de primeros principios, utilizando ADFT, constituye solo el primer paso en el proceso de parametrización de RIS. Para mantener la simplicidad del enfoque de RIS, los parámetros geométricos que aparecen en la Tabla 1 deben promediarse para producir solo tres valores para los ángulos diedros t, g + y g. Para obtener los valores promedio se decidió tener en cuenta todas las filas y columnas de la Tabla 1 donde cada diedro aparece seis veces, y todas ellas se consideran para obtener los valores promedio.

Tabla 1 Ángulos diedros optimizados (en grados) obtenidos para el polietileno.

	t	g^+	g^-
t	179.9, 180.0	176.2, 68.7	182.0, 290.4
g^+	69.6, 176.9	72.6, 72.4	72.7, 290.7
g^-	291.0, 182.4	291.0, 72.6	289.0, 288.6

Los ángulos diedros reportados en la Tabla 2 corresponden a los promedios donde se tomaron en cuenta todos los pares análogos a los presentados en la Tabla 1. Por lo tanto, los ángulos diedros enumerados en la Tabla 2 representan la parte estructural de la parametrización RIS. Observe que para polímeros con tacticidad diferente a la del PE se obtienen valores diferentes diedros óptimos como se discutió anteriormente. Observe también que cada fila en la Tabla 2 representa el resultado final de más de mil cálculos en un nivel de primeros principios. Esta es la razón para proponer el uso de ADFT para la parametrización de RIS.

Tabla 2 Ángulos diedros efectivos calculados con ADFT.

Polymer	Tacticity	t	g^+	g^-
PE	None	179.6	71.4	290.1
PS	None	178.2	57.6	284.6
	Iso	173.2	55.9	279.6
	Syn	168.4	85.8	309.8
PBA	None	174.7	89.4	280.6
	Iso	190.2	85.3	282.1
	Syn	197.6	66.6	262.4
PMMA	None	182.8	67.2	309.9
	Iso	185.3	57.3	314.7
	Syn	183.2	56.0	314.1

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos para las energías relativas de los mínimos locales donde el valor de energía más bajo ha sido seleccionado como cero. Dado que los pesos

estadísticos como σ y ω dependen de la temperatura, preferimos tabular las energías relativas como parámetros que conectarán ADFT al modelo RIS porque son de aplicación más general.

En la Figura 6, se ilustra la geometría de los fragmentos isotácticos. Con la excepción del poliestireno, todas las cadenas sustituyentes también son susceptibles de cambios conformacionales. Se permitió la relajación de las cadenas laterales para obtener estructuras energéticas mínimas más realistas. La parametrización de RIS es sensible debido a todos estos grados de libertad en los sustituyentes. Las imágenes en la Figura 6 son una herramienta útil para racionalizar los valores energéticos en la Tabla 3. Por ejemplo, el estado isotáctico más estable del poliestireno es el *trans-trans*, de acuerdo con la interacción de atracción $\pi - \pi$ de los anillos aromáticos. Es muy importante notar que los valores energéticos como los que se muestran en la Tabla 3 pueden ser sensibles al muestreo de las conformaciones de los sustituyentes. Todavía es una pregunta abierta si los sustituyentes deben estar completamente optimizados o no. Un promedio sobre la conformación también podría ser utilizado. La decisión final dependerá de la aplicación ya que en algunos fenómenos no habrá tiempo para la relajación óptima de las cadenas laterales.

Tabla 3. Energía conformacional en kcal/mol.

Polymer	WS			Isotactic			Syndiotactic			
	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	<i>t</i>	<i>g</i> ⁺	<i>g</i> ⁻	
PE	<i>t</i>	0.0	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-
	<i>g</i> ⁺	1.0	2.1	4.0	-	-	-	-	-	-
	<i>g</i> ⁻	1.0	4.0	2.1	-	-	-	-	-	-
PS	<i>t</i>	0.0	0.4	3.2	0.0	3.1	7.3	2.1	0.0	3.0
	<i>g</i> ⁺	9.3	4.0	13.5	3.1	2.1	5.5	6.8	6.0	15.9
	<i>g</i> ⁻	0.1	2.4	2.7	7.4	5.7	15.4	0.0	0.0	4.4
PBA	<i>t</i>	0.0	0.4	1.5	14.9	26.4	14.4	27.1	0.0	9.7
	<i>g</i> ⁺	1.3	2.7	8.0	0.0	13.0	34.7	52.0	28.8	13.1
	<i>g</i> ⁻	0.7	0.7	2.9	26.5	25.7	14.4	15.9	14.2	21.2
PMMA	<i>t</i>	0.4	0.0	1.6	23.0	23.5	10.1	23.0	23.5	10.1
	<i>g</i> ⁺	3.0	2.1	8.7	0.0	7.6	14.1	0.0	7.6	14.1
	<i>g</i> ⁻	1.1	6.8	2.6	19.2	18.1	8.8	19.2	18.1	8.8

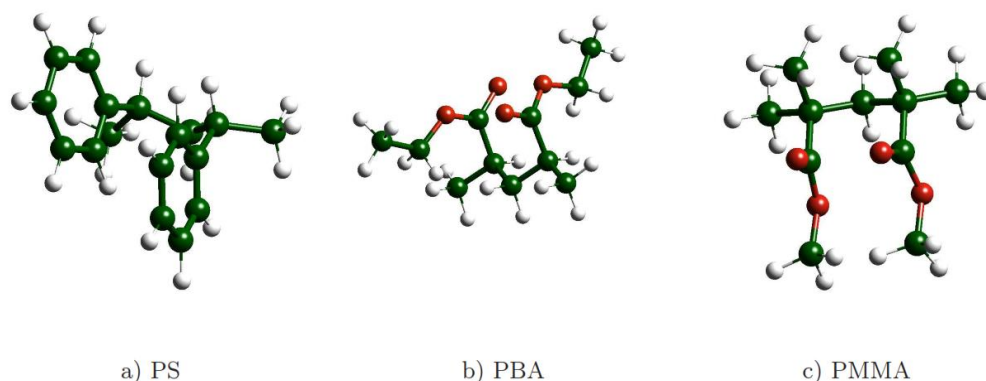


Figura 6. Posición de los grupos sustituyentes en fragmentos isotácticos.

Algoritmo. El propósito de esta implementación del modelo RIS es construir un conformero aleatorio de una macromolécula que corresponda a una distribución geométrica confiable de átomos en la cadena principal. A continuación, enumeramos los pasos globales seguidos por nuestro algoritmo:

1. Inicializa el generador de números aleatorios. Esto tiene que hacerse solo una vez para activar la generación de números pseudoaleatorios.

2. Evalúa las matrices estadísticas de ponderaciones usando los datos de energía de la Tabla 3 y la temperatura especificada. Para este propósito se emplean las ecuaciones (4) y (10).

3. Crecimiento de la cadena.

(a) Identifica si el átomo de carbono actual tiene sustituyentes o no. Si hay un sustituyente, entonces la diferencia energética entre las estructuras más estables de los fragmentos isotácticos y sindiotácticos se utiliza para el cálculo de las probabilidades que nos permiten elegir. Esto hace que la tacticidad de las macromoléculas se aleatorice.

(b) Una vez identificada la matriz, es posible evaluar el peso estadístico del vector, R , de acuerdo con la ecuación (6).

(c) Genera un número aleatorio, s , en el intervalo (0, 1).

(d) Selección aleatoria del estado isomérico, i , teniendo en cuenta que cada componente de R es proporcional a la probabilidad del estado isomérico correspondiente,

$$\frac{1}{z_N} \sum_{k=1}^{i-1} R_k < s \leq \frac{1}{z_N} \sum_{k=1}^i R_k \quad (11)$$

- (e) Guarda la etiqueta del estado isomérico: A para t , B para $g+$ o C para $g-$.
- (f) Si hay una colisión descarte la información y seleccione de nuevo.
4. Traducir la cadena de caracteres a la estructura molecular.
- (a) Construya las coordenadas internas de la matriz Z para la cadena principal de átomos de carbono.
- La referencia para el enlace siempre es un átomo de carbono anterior–
 - La longitud del enlace se toma constante (1,54 angstroms)
 - La referencia para el ángulo siempre está dos posiciones atrás.
 - El ángulo plano se toma como constante (112° grados del vértice sustituido o 114° de lo contrario)
 - La referencia para el diedro siempre es de tres posiciones atrás.
 - El valor dihedral se lee de la Tabla 2 de acuerdo con el estado isomérico y tacticidad.
- (b) Transforma las coordenadas internas a cartesianas

5. Calcula el radio de giro y otras propiedades usando algoritmos estándar de métodos de cálculo de estructura electrónica.

Este algoritmo fue codificado en lenguaje *Fortran* 90 y probado usando los parámetros presentados anteriormente. La inspección visual de las cadenas generadas con este código nos dio confianza en la exactitud de la implementación y sus resultados.

Cálculo de radios de giro. En este trabajo se usaron los datos de la Tabla 3 para probar la implementación del modelo RIS. Los parámetros RIS obtenidos se usaron para calcular el radio de giro para macromoléculas de los polímeros mencionados utilizando una temperatura de 60 grados Celsius. Se calculó el radio de giro cuadrado medio, r_g , usando la siguiente fórmula:

$$r_g = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2} \quad (12)$$

donde r_i es la posición del átomo i -ésimo de la cadena principal, n es el número de átomos de la cadena principal y r_{cm} es el centro de masa. Utilizando los parámetros de RIS presentados anteriormente, se calcularon los radios de giro para diferentes tamaños de cadena (1.000, 3.000, 10.000 y 30.000) de cada polímero, los resultados se muestran en la gráfica de registro frente a registro en la Figura 7. Los recuadros insertados en la Figura 7 corresponden a las comparaciones del r_g con los datos experimentales disponibles. La información experimental disponible para los

radios de giro se ajusta generalmente como proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular:

$$r_g = AM^{1/2} \quad (13)$$

donde A es un factor pre exponencial relacionado con la naturaleza del polímero. En la Tabla 4, las pendientes computadas y los factores pre-exponenciales, correspondientes a los gráficos de la Figura 7, se enumeran y se comparan con los datos experimentales cuando están disponibles. En la Figura 7 puede apreciarse que existe una clara tendencia de las líneas a comportarse como líneas rectas paralelas con una pendiente muy cercana a $1/2$, valor generalmente aceptado. Las desviaciones se atribuyen al efecto de los sustituyentes, especialmente los grupos éster, que, dependiendo de su orientación relativa, generarán dipolos paralelos u opuestos (ver Figura 6). Se puede observar en la Tabla 3 las diferencias energéticas sin estereoquímica WS son muy pequeñas para el caso del PMMA. Esto sugiere que se debe tener un cuidado especial durante la parametrización porque los grupos de sustituyentes afectarán los resultados del modelo RIS.

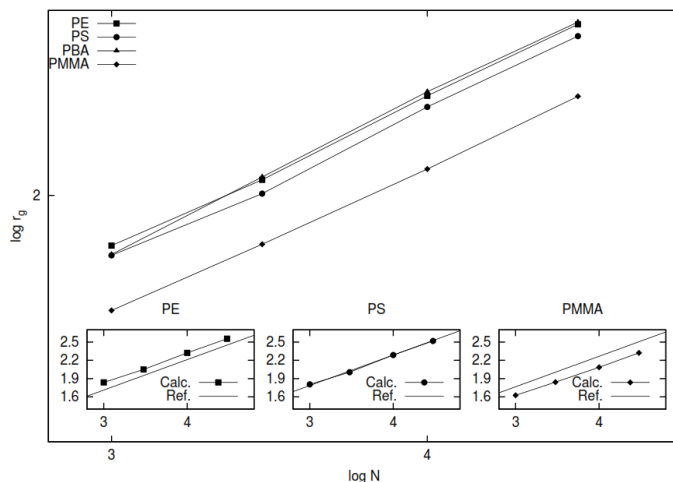


Figura 7. Radio de giro.

Tabla 4. Comparación de pendientes y factores pre exponenciales.

Polymer	Slope	Prefactor A (angstroms)	
		This work	Lit.
PE	0.490	0.628	0.435 [41]
PS	0.488	0.310	0.268 [42]
PBA	0.513	0.223	
PMMA	0.470	0.258	0.261 [41]

CONCLUSIONES

El método RIS es una alternativa simple pero poderosa para calcular las propiedades conformacionales de las macromoléculas. Aquí se propone el uso de ADFT para la parametrización del modelo RIS para cualquier polímero. Los detalles de la estrategia para la determinación de los parámetros RIS se presentaron y se aplicaron a varios polímeros obteniendo parámetros tanto geométricos como energéticos. Se encontró que las orientaciones de las cadenas de sustituyentes juegan un papel central en el proceso de parametrización y la calidad de los resultados cuando los parámetros correspondientes se emplean en los cálculos del modelo RIS. La implementación del modelo RIS en un código *Fortran* 90 fue descrita y utilizada para probar los parámetros RIS. Para este propósito, los radios de giro se calcularon y se compararon con los datos experimentales reportados previamente en la literatura. La similitud con los valores experimentales y, más importante, el hecho de que los radios de giro simulados siguen la tendencia $M^{1/2}$ indica la fiabilidad del algoritmo y de la estrategia de parametrización.

Agradecimientos. Se agradece al *CONACYT* por la beca de doctorado de uno de los autores (FJC, N° 295.706).

REFERENCIAS

1. Chorn–Shyan C “*Principles and Applications of Emulsion Polymerization*”, volume 1. Wiley, Hoboken, 2008
2. Smith W, Ewart RH, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948). doi: 10.1063/1.1746951.
3. Lovell PA, El–Aasser MS “*Emulsion polymerization and emulsion polymers*”, volume 1. John Wiley & Sons, Chichester, 1997
4. Roos BO, Taylor PR, Siegbahn PM, *Chem. Phys.*, **48**, 157 (1980)
5. Purvis GD, Bartlett R, *J. Chem. Phys.*, **76**, 1910 (1982)
6. Møller C, Plešbet M, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934)
7. Kohn W, Sham LJ, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
8. Parr RG, Yang W “*Density–Functional Theory of Atoms and Molecules*”. Oxford University Press, USA, 1994
9. Mattice WL, Suter UW “*Conformational theory of large molecules: the rotational isomeric state model in macromolecular systems*”. John Wiley & Sons, USA, 1994
10. Hinchliffe A “*Molecular Modelling for Beginners*”. John Wiley & Sons, UK, 2003
11. Kawakatsu T “*Statistical Physics of Polymers: An Introduction*”. Springer, Japan, 2004.
12. Köster AM, Reveles JU, del Campo JM, *J. Chem. Phys.*, **121**, 3417 (2004)
13. Calaminici P, Domínguez–Soria VD, Flores–Moreno R, Gamboa–Martínez GU, Geudtner G, Goursot A, Salahub DR, Köster AM “*Auxiliary density functional theory: From molecules to nanostructures*”. Springer, 2012. En “*Handbook of Computational Chemistry*”.
14. González–Ortiz LJ, Asua JM, *Macromolecules*, **28**, 3135 (1995)
15. González–Ortiz LJ, Asua JM, *Macromolecules*, **29**, 383 (1996)
16. González–Ortiz LJ, Asua JM, *Macromolecules*, **29**, 4520 (1996)
17. Flory PJ, *Macromolecules*, **7**, 381 (1974)
18. Volkenstein M, *Dokl. Akad. Nauk.*, **78**, 879 (1951)
19. Abe A, Jernigan RL, Flory PJ, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 631 (1966)
20. Williams AD, Flory PJ, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3111 (1969)
21. Yoon DY, Suter UW, Sundararajan PR, Flory PJ, *Macromolecules*, **8**, 784 (1975)
22. Jernigan RL, Flory PJ, *J. Chem. Phys.*, **50**, 4165 (1969)

23. Flory PJ, *Macromolecules*, **7**, 381 (1974)
24. Flory PJ, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1798 (1967)
25. Flory PJ, Abe A, Mark JE, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 639 (1965)
26. J. E. Mark “*Physical Properties of Polymers Handbook*”, volume 2. Springer, UK, 2007
27. McQuarrie DA “*Statistical Mechanics*”. University Science Books, Sausalito, CA, 2000
28. Krammers HA, Wannier GH, *Phys Rev.*, **60**, 252 (1941)
29. Salahub DR, Noskov SY, Lev B, Zhang R, Ngo V, Goursot A, Calaminici P, Köster AM, Alvarez-Ibarra A, Mejía-Rodríguez D, Rezac J, Cailliez F, de la Lande A, *Molecules*, **20**, 4780 (2015)
30. Zhi-jie Z, Yu-hua L, Zhong-yuan L, Ze-sheng L, *Chem. Res. Chinese Universities*, **25**, 108 (2009)
31. Blomqvist J “*Ab initio and DFT derived potential Energy functions in simulations of selected polyesters based on atomistic models*”. PhD thesis, University of Helsinki, 2001
32. Y. Sasanuma, *Macromolecules*, **42**, 2854 (2009)
33. M. Köster, G. Geudtner, P. Calaminici, M. E. Casida, Domínguez VD, Flores-Moreno R, Gamboa GU, Goursot A, Heine T, Ipatov A, Janetzko F, del Campo JM, Reveles JU, Vela A, Zúñiga-Gutiérrez B, Salahub DR, De Mon2k. 2011
34. Godbout N, Salahub DR, Andzelm J, Wimmer E, *Can. J. Chem.*, **70**, 560 (1992)
35. Andzelm J, Radzio E, Salahub DR, *J. Comput. Chem.*, **6**, 520 (1985)
36. Andzelm J, Russo N, Salahub DR, *J. Comput. Chem.*, **87**, 6562 (1987)
37. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
38. Mavrantzas VG, Boone TD, Zervopoulou E, Theodorou DN, *Macromolecules*, **32**, 5072 (1999)
39. Mansfield ML, *Macromolecules*, **21**, 126 (1988)
40. Zirkel A, Richter D, Pyckhout-Hintzen W, *Macromolecules*, **25**, 954 (1992)
41. Flerer G “*Polymers at Interfaces*”. Springer, Great Britain, 1993
42. Teraoka I “*Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*”, John Wiley & Sons, USA, 2002