

УДК 541.64:539.199

**РАСЧЕТ КОНФОРМАЦИИ И УКЛАДКИ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ
ПОЛИАРИЛЕНИМИДОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ,
КОМБИНИРУЮЩИЙ МЕТОДЫ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ
И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА**

Лукашева Н. В., Милевская И. С., Ельяшевич А. М.

Критерием правильности выбора оптимальной конформации молекулы в кристаллической области является совпадение рассчитанной и экспериментальной дифракционных картин, однако из-за малого количества рефлексов на рентгенограммах полимеров такое соотнесение становится неоднозначным; оптимизация по энергии тоже не всегда надежна из-за неточности вычисляемых по приближенным формулам абсолютных значений энергии. Предложен метод, в котором к искомой конформации молекулы в кристаллической области предъявляются два требования; достаточно низкая энергия, не обязательно минимальная; совпадение рентгеноструктурных картин. В разработанном для решения этой задачи алгоритме использованы идеи метода, предложенного И. М. Соболем для решения задач оптимального проектирования.

Традиционный подход к решению задачи поиска модели оптимальной конформации и укладки полимеров состоит в разбиении задачи на ряд последовательных этапов. На первом этапе исследовали изолированную молекулу, что позволило выбрать разумные ограничения области изменения внутримолекулярных параметров и отобрать модели, оптимальные по геометрии, периоду идентичности и энергии внутримолекулярного взаимодействия. Полученные таким образом модели используют в качестве исходных на втором этапе поиска. Второй этап заключается в анализе моделей по энергии межмолекулярного взаимодействия и в выборе моделей, оптимальных по энергии упаковки молекул в кристаллической решетке. На заключительном этапе поиска из моделей, построенных на предыдущем этапе, отбирали ту, которая дает лучшее согласие с экспериментом по интенсивности рентгеновского рассеяния.

Такие многостадийные расчеты широко представлены в литературе [1, 2]. Их основной недостаток связан с необходимостью перебора огромного количества возможных конформаций полимерной молекулы. На каждом этапе расчета существует несколько вариантов решений, каждый из которых необходимо исследовать в дальнейшем. На последнем этапе проверка на совпадение рассчитанной и экспериментальной дифракционных картин показывает, что многие из этих вариантов на самом деле не реализуются и, таким образом, оказывается, что значительная часть работы была посвящена анализу не реализующихся вариантов решений.

В данной работе ставится задача нахождения более быстрого способа расчета реализующихся укладок. Мы предлагаем подойти к задаче построения реальной структуры полимерного кристалла, как к задаче поиска оптимального решения многокритериальной задачи. Идея метода заключается в том, что сначала методом случайного поиска ищутся области значений параметров, в которых можно выделить конформацию, отвечающую в общих чертах и условию минимума энергии и условию

совпадения дифракционных картин. Это сразу же избавляет от необходимости в дальнейшем анализировать те конформации, которые не удовлетворяют условию совпадения дифракционных картин, хотя они могут удовлетворять условию минимума энергии. Затем в выделенной таким образом области уточняли значения параметров искомой структуры.

Развитый в работах [3–5] Соболем с сотр. метод для решения задач оптимального проектирования позволяет проводить одновременный анализ всего пространства параметров. Согласно этому методу, область, выделенная в пространстве параметров, покрывается равномерно распределенными неслучайными точками. В качестве таких точек используются точки ЛП_τ-последовательности, которая обладает наилучшими характеристиками равномерности [6] и достаточно легко вычисляется. Для расчета точек Q_i ЛП_τ-последовательности существуют таблицы направляющих чисел: для числа параметров $n \leq 13$ таблица приведена в работе [6], для $n \leq 16$ – в работе [7] и для $n \leq 51$ – в работе [8].

Все n параметров считаются одной точкой $A = (\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ в n -мерном пространстве параметров. Для каждого параметра задается область возможных значений

$$\alpha_j^{*} \leq \alpha_j \leq \alpha_j^{**} \quad j=1, \dots, n \quad (1)$$

Ограничения, накладываемые на параметры, выделяют в пространстве параметров некоторую область, которую необходимо исследовать.

Вычисление точки Q_i ЛП_τ-последовательности заключается в вычислении ее декартовых координат $q_{i,1}, \dots, q_{i,n}$ в единичном кубе пространства параметров.

По декартовым координатам точки Q_i единичного куба вычисляются декартовы координаты точки A^i , принадлежащей области пространства параметров, выделенной с помощью ограничения (1)

$$\alpha_j^{(i)} = \alpha_j^{*} + q_{ij}(\alpha_j^{**} - \alpha_j^{*}) \quad j=1, \dots, n$$

В каждой точке A^i вычисляются функции, описывающие систему: период идентичности, энергии внутримолекулярного взаимодействия, интенсивности рентгеновского рассеяния. Результаты вычислений систематизируются в виде таблиц испытаний, содержащих полную информацию о системе в каждой точке. Если среди точек есть хотя бы одна, для которой вычисленные характеристики в разумных пределах согласуются с экспериментальными, то далее проводится уточнение значений параметров, т. е. дальнейший поиск идет в более узкой области пространства параметров. Если таких точек нет, то либо увеличивают число точек, либо уточняют и расширяют область изменения параметров.

На языке АЛГОЛ-БЭСМ-6 разработана программа для построения моделей кристаллической структуры полимерных молекул. Основным блоком программы является вычисление точек равномерно распределенной последовательности чисел. Программу отлаживали на примере построения оптимальной упаковки и отбора соответствующей конформации для полиимida ПМ-ПФ (полипиромеллитимид-парафенилен).

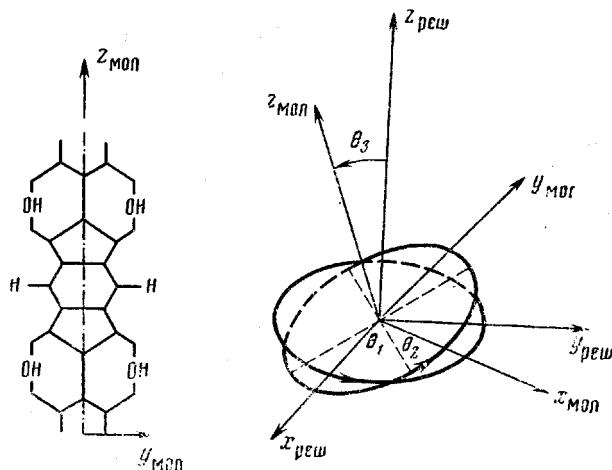
Разработанная программа позволяет одновременно проводить геометрический анализ молекулы, вычислять энергии внутри- и межмолекулярного взаимодействий, интенсивности рентгеновского рассеяния, отнесенные к интенсивности рефлекса, выбранного в качестве опорного. Для полиимida ПМ-ПФ имеются экспериментальные данные по рентгеноструктурному анализу [2], согласно которым ПМ-ПФ дает при кристаллизации упаковку, которая может быть представлена прямоугольной ячейкой с параметрами

$$a = (8,6 \pm 0,1) \text{ \AA}, \quad b = (5,5 \pm 0,1) \text{ \AA}, \quad c = (12,3 \pm 0,1) \text{ \AA}.$$

В данной работе расчет оптимальной упаковки проводили для повторяющегося звена молекулы ПМ-ПФ, представляющего собой фрагмент, изображенный на рисунке.

Расчеты проводили для двух видов объемно-центрированных упаковок: параллельной и паркетной (в соответствии с терминологией работы [2]). Анализ результатов показал, что только одна из упаковок отвечает экспериментальным данным — паркетная объемно-центрированная. Поэтому в дальнейшем результаты расчета и анализ приводятся для этого типа упаковки.

В рассматриваемой задаче варьировали шесть параметров: φ — угол поворота имидного цикла относительно плоскости фениленовых колец



Ориентация системы координат, связанной с молекулой, относительно системы координат прямоугольной решетки

(рисунок), a и b — параметры элементарной ячейки, θ_1 , θ_2 , θ_3 — углы Эйлера.

Области изменения параметров выбирали следующим образом: угол внутреннего вращения φ варьировали в пределах $0-180^\circ$, а не 90° , как, казалось бы, следует из симметрии фрагмента, поскольку при использовании данного метода теряются при анализе концы интервала, т. е. потеряли бы точку 90° ; с другой стороны, выбрав интервал $0-180^\circ$, имеем возможность вести контроль по симметрии; параметры a и b элементарной ячейки варьировали в соответствии с погрешностью эксперимента — $8,48 \leq a \leq 8,68$ и $5,38 \leq b \leq 5,58$ Å; углы θ_1 и θ_2 , соответствующие повороту молекулы как целого вокруг своей оси, варьировали в пределах $0-90^\circ$.

Угол θ_3 отвечает наклону оси молекулы относительно оси с прямоугольной ячейки.

Результаты рентгеноструктурного анализа не выявили моноклинности ячейки, но, поскольку чувствительность метода не превышает $5-10^\circ$, на первом этапе расчета угол θ_3 варьировали в небольшой области $0-20^\circ$.

Расчеты проводили для 64 точек.

На первом этапе расчета проверяли возможность отклонения элементарной ячейки от прямоугольной. В табл. 1 приведена часть результатов расчета, соответствующая самым низким значениям энергии упаковки. Энергия внутримолекулярного взаимодействия $E_{\text{вм}}$ рассчитана на одну отдельную молекулу, а энергия межмолекулярного взаимодействия — на пару молекул, приходящуюся на одну элементарную ячейку. Полная энергия $E_{\text{п}}$ поэтому вычисляется по формуле

$$E_{\text{п}} = E_{\text{вм}} + \frac{E_{\text{мм}}}{2}$$

Можно выделить ряд точек, которым отвечают наиболее низкие значения полной энергии системы (точки 6, 22 и 25 отмечены звездочкой).

Этим точкам соответствуют значения угла θ_3 , не превышающие 3° . Как показал расчет, ни в одной из отмеченных точек и ни в одной из остальных точек не наблюдали какого-либо согласия расчетных и экспериментальных интенсивностей. В дальнейшем угол θ_3 полагали равным 0° . В случае $\theta_3=0^\circ$ углы θ_1 и θ_2 совпадают (поворот молекулы как целого вокруг своей оси), поэтому варьируемым остается только один угол θ_1 .

Таблица 1

**Расчет паркетной объемно-центрированной упаковки фрагмента ПМ-ПФ
в моноклинной ячейке
($0^\circ \leq \theta_{1,2} \leq 90^\circ$, $0^\circ \leq \theta_3 \leq 20^\circ$)**

N_T	$E_{\text{эм}}$	$E_{\text{мм}}$	$E_{\text{П}}$	φ°	θ_1°	θ_2°	θ_3°	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$
18	-0,30	-21,36	-10,98	50,63	19,70	47,81	9,38	8,51	5,42
15	7,30	-24,81	-5,1	168,75	28,13	73,13	1,25	8,59	5,42
23	5,46	-26,15	-7,62	163,13	8,44	81,56	11,88	8,54	5,50
13	-0,43	-28,58	-14,72	123,75	5,63	5,63	6,25	8,64	5,57
6 *	-0,51	-29,89	-15,51	67,50	78,75	11,25	2,50	8,61	5,56
22 *	-0,51	-33,35	-17,19	73,13	53,44	36,56	1,88	8,64	5,40
31	8,70	-33,81	-8,21	174,38	14,06	53,44	3,18	8,67	5,54
25 *	-0,51	-37,8	-19,41	106,88	70,31	64,69	0,63	8,55	5,41

Таким образом, на втором этапе расчета оказалось достаточно варьировать только 4 параметра — φ , a , b , θ_1 .

Табл. 2 представляет собой усеченную таблицу испытаний для случая $0^\circ \leq \theta_1 \leq 90^\circ$. В данной таблице приведен ряд точек, которым соответствуют наиболее низкие значения энергии упаковки. Результаты расчета интенсивностей рентгеновского рассеяния приведены в относительных величинах

$$\frac{(I_{hkl}/I_{h_0k_0l_0})_p}{(I_{hkl}/I_{h_0k_0l_0})_{\text{эксп}}},$$

где $I_{h_0k_0l_0}$ — интенсивность опорного рефлекса, считающаяся максимальной.

Анализ табл. 2 показывает, что можно выделить ряд точек, которым соответствуют наиболее низкие значения полной энергии: это точки 51, 30, 50, 21, 18, 5 (точки расположены в порядке убывания величины полной энергии). Различия в величине полной энергии для отмеченных точек не превышают 1 ккал/моль и поэтому трудно отдать предпочтение какой-либо из этих конформаций.

Сравнение трех столбцов энергии свидетельствует о том, что конформации, особо выгодные с точки зрения межмолекулярного взаимодействия, оказываются невыгодными для внутримолекулярного, причем этот эффект не уничтожается при суммировании энергии (ср. точки 63, 64, 55). Но даже в том случае, когда такая компенсация есть (точка 51), интенсивности рассеяния оказываются далекими от экспериментальных.

С другой стороны, различия в рентгеноструктурных данных, например для пар точек 51, 30 и 50, 21, очень велики, при разнице в величинах полной энергии всего в 0,05 ккал/моль. В то же время для точек 30, 50, 18 можно отметить удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных интенсивностей рентгеновского рассеяния. Лучшей по этому критерию является точка 30, и дальнейшее уточнение структуры проводили вблизи этой точки. Таким образом, анализ табл. 2 показал трудности выбора оптимальной конформации, основанного лишь на энергетических оценках. На втором этапе расчета удалось выделить точку, для которой соотношение расчетной и экспериментальной интенсивностей можно считать удовлетворительным, и дальнейший поиск оптимальной упаковки проводили уже в более узкой области изменения угла θ_1 .

На третьем этапе расчета угол θ_i варьировали в пределах 50–70°. В табл. 3 приведены результаты расчета для этого интервала углов. Анализ результатов показывает, что существует точка 1, для которой наблюдалось наиболее хорошее согласие расчетных и экспериментальных значений интенсивностей рентгеновского рассеяния. Точке 1 соответствуют

Таблица 2

**Расчет паркетной объемно-центрированной упаковки фрагмента ПМ-ПФ
в прямоугольной ячейке
($0^\circ \leq \theta_i \leq 90^\circ$)**

N_T	$E_{\text{ВМ}}$	$E_{\text{ММ}}$	$E_{\text{П}}$	hkl 110	hkl 200	hkl 212	hkl 002	hkl 310	φ°	θ_i°	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$
30	-0,5	-35,9	-18,45	1,0	1,86	1,36	1,39	0,99	84,4	59,0	8,57	5,44
39	4,5	-36,1	-13,55	1,0	0,0	0,05	0,47	0,45	160,3	60,5	8,65	5,4
21	-0,5	-36,7	-18,51	1,0	0,01	0,06	0,58	0,02	118,1	31,0	8,49	5,45
50*	-0,4	-36,8	-18,80	1,0	0,63	0,49	0,93	0,35	53,4	85,8	8,65	5,44
56	4,5	-37,2	-14,10	1,0	1,83	0,17	1,29	0,89	19,7	46,4	8,51	5,55
18*	-0,3	-37,2	-18,90	1,0	2,14	1,5	1,45	1,48	50,6	19,7	8,51	5,42
5	-0,51	-37,3	-19,16	1,0	0,05	0,02	0,6	0,4	112,5	11,3	8,56	5,51
29	-0,3	-37,4	-19,00	1,0	0,008	0,08	0,5	0,63	129,4	36,6	8,62	5,39
16	8,7	-37,4	-10,00	1,0	0,61	0,15	0,86	0,54	5,6	42,0	8,56	5,57
27	2,2	-37,5	-16,55	1,0	0,001	0,52	0,5	0,63	151,9	47,8	8,5	5,56
4	3,7	-37,6	-15,10	1,0	0,74	0,19	0,57	0,57	22,5	56,3	8,66	5,41
51	0,7	-38,2	-18,40	1,0	0,005	0,08	0,52	0,52	143,4	40,8	8,55	5,54
63	9,1	-41,7	-11,75	1,0	0,008	0,01	0,48	0,23	177,2	80,2	8,49	5,53
64	9,2	-42,4	-12,00	1,0	0,007	0,0	0,47	0,07	1,4	87,9	8,6	5,51
55	6,4	-42,8	-15,00	1,0	0,005	0,01	0,47	0,06	166,0	74,5	8,63	5,56

значения углов $\theta_i=60^\circ$ и $\varphi=90^\circ$, которые согласуются с результатами работы [2]: $\theta=50-60^\circ$ и $\varphi=90^\circ$.

Использование метода, позволяющего проводить одновременный анализ областей изменения всех параметров в задаче поиска оптимальной кристаллической упаковки, выявило его преимущества по сравнению с

Таблица 3

**Уточнение кристаллической структуры ПМ-ПФ
($50^\circ \leq \theta_i \leq 70^\circ$)**

N_T	$E_{\text{ВМ}}$	$E_{\text{ММ}}$	$E_{\text{П}}$	hkl 110	hkl 200	hkl 212	hkl 002	hkl 310	φ°	θ_i°	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$
5	-0,51	-5,59	-3,31	1,0	0,01	0,19	0,49	0,15	112,5	52,5	8,56	5,51
3	-0,05	-20,77	-10,435	1,0	0,00	0,05	0,46	0,27	135,0	65,0	8,63	5,43
6	-0,51	-30,57	-15,795	1,0	8,18	0,15	3,33	0,15	67,5	67,5	8,61	5,56
2	-0,05	-31,48	-15,79	1,0	7,40	0,00	2,52	0,26	45,0	55,0	8,53	5,53
8	7,30	-34,10	-9,75	1,0	0,22	0,10	0,70	0,26	11,3	53,8	8,62	5,44
1*	-0,50	-35,29	-18,145	1,0	1,05	1,20	1,07	0,8	90,0	60,0	8,58	5,48
4	3,76	-35,79	-14,135	1,0	0,28	0,17	0,74	0,27	22,5	62,5	8,66	5,41
7	3,70	-37,40	-15,0	1,0	0,00	0,07	0,50	0,48	157,5	57,5	8,51	5,46

ранее использовавшимися схемами расчета. Главное преимущество заключается в возможности параллельного анализа всех вычисляемых величин. Результаты вычисления, сведенные в таблицы, позволяют достаточно быстро отобрать точки, которым соответствуют конформации, удовлетворяющие требованиям задачи, и провести уточнение пределов изменения параметров для дальнейшего поиска оптимального решения. Экономичность работы такого типа программы характеризуется тем, что расчет периода, энергий внутри- и межмолекулярного взаимодействий, интенсивностей рентгеновского рассеяния, упорядочение результатов рас-

чата (по убыванию для энергий), например в 64 точках для одного типа упаковки, требует только 30 мин машинного времени. Это значительно меньше времени, затрачиваемого при обычных методах расчета.

Еще раз отметим основные преимущества данного метода: возможность одновременного варьирования параметров внутри- и межмолекулярного взаимодействия; возможность получения полной информации о системе в каждой точке; возможность корректирования направления поиска на каждом этапе и использования качественной информации, полученной из эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hiroshi Kusanagi, Hiroyki Tadokoro, Yozo Chatani, Kaznaki Suehiro. Molecular and Crystal Structure of Poly(ethylene oxybenzoate): α -Form. — Macromolecules, 1977, v. 10, № 2, p. 405.
2. Баклагина Ю. Г., Милевская И. С., Ефанова Н. В., Сидорович А. В., Зубков В. А. Структура жесткоцепных полиимидов на основе диангидрида пиромеллитовой кислоты. — Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 6, с. 1235.
3. Соболь И. М., Статников Р. Б. ЛП- поиск и задачи оптимального конструирования. — В кн.: Проблемы случайного поиска. Рига: Зиннатне, 1972, № 1, с. 117.
4. Артоболевский И. И., Генкин М. Д., Крейнин Г. В., Сергеев В. А., Статников Р. Б. Поиск компромиссного решения при выборе параметров машины. — Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 1, с. 53.
5. Соболь И. М., Статников Р. Б. Постановка некоторых задач оптимального проектирования при помощи ЭВМ. М.: ИПМ АН СССР, 1977, № 24, с. 20.
6. Соболь И. М. Многомерные квадратурные формулы и функции Хаара. М.: Наука, 1969, с. 288.
7. Соболь И. М. Равномерно распределенные последовательности с дополнительным свойством равномерности. — Ж. вычисл. матем. и матем. физика, 1976, т. 16, № 5, с. 1332.
8. Соболь И. М., Левитан Ю. Л. Получение точек равномерно распределенных в многомерном кубе. М.: ИПМ АН СССР, 1976, № 40, с. 17.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
20.V.1980

THE CALCULATION OF CONFORMATION AND PACKING OF POLYMER
CHAINS OF POLYARYLENE IMIDES IN CRYSTALLINE REGIONS
BY MEANS OF THE COMBINATION OF ATOM-ATOMAR
POTENTIALS METHOD AND X-RAY ANALYSIS

Lukasheva N. V., Milevskaya I. S., Yel'yashevich A. M.

Summary

The criterium of the accuracy of the choice of the optimal conformation of a molecule in the crystalline region is the coincidence of calculated and experimental diffraction patterns. However because of the small amount of reflexes on X-ray patterns of polymers this approach becomes ambiguous. The optimization towards the energy is also not always valid because of the non-accuracy of absolute values of energy calculated with approximate equations. An approach is proposed including two demands to the conformation of a molecule in the crystalline region being searched: the rather low, but not certainly minimum energy and the coincidence of X-ray patterns. In the algorithm worked out for the solution of this problem some ideas of the method proposed by I. M. Sobol' for the solution of problems of design optimization are used.
