

УДК 541.64:539.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКО- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ПОЛИ(*n*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМ-АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ: ВОЗМОЖНОСТЬ РЕОРИЕНТАЦИОННОГО ДВИЖЕНИЯ¹

© 1996 г. Н. В. Лукашева*, А. Сарибан **, Т. Мозел**, Ю. Брикман**

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

** Институт физической химии I, Технический университет,
Дармштадт, Германия

Поступила в редакцию 01.03.95 г.

С помощью метода атом-атомных потенциалов исследованы укладки цепей поли(*n*-гидроксибензойной) кислоты во всех экспериментально наблюдавшихся кристаллических модификациях. Процедура расчета структур, отвечающих минимуму энергии, включала два этапа: сканирование пространства параметров и минимизацию энергии с использованием метода Монте-Карло. Расчеты показали, что для фаз I, III и IV антипараллельное взаимное расположение цепей в кристаллической ячейке является наиболее выгодным. Рассчитанные параметры кристаллической ячейки для структуры, отвечающей самому глубокому минимуму в случае фазы I, оказываются значительно меньше, чем экспериментальные. Показано существенное увеличение конформационной гибкости основной цепи и вращательной свободы фенильных циклов в высокотемпературных фазах поли(*n*-гидроксибензойной) кислоты. Сделан вывод о том, что во всех кристаллических модификациях должен наблюдаться полиморфизм. В рамках модели идеального кристалла рассмотрена возможность некоторых типов движений в слоях фенильных циклов, ортогональных к осям цепей. Сделан вывод о возможности реориентационного движения кранкштафтных фрагментов цепи в высокотемпературных фазах поли(*n*-гидроксибензойной) кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Поли(*n*-гидроксибензойная кислота) (ППГК) (рис. 1) является основным компонентом целого ряда термотропных ЖК-сополиэфиров. Для ППГК экспериментально наблюдаются четыре различных кристаллических модификации. При комнатной температуре стабильны так называемые фаза I и фаза II: первая характерна для образцов с высокой степенью полимеризации, вторая – для олигомерных образцов [1]. С повышением температуры регистрируются два фазовых перехода. На основе экспериментальных данных по диэлектрической релаксации [2] и ЯМР [3] в высокотемпературных модификациях (фазы III и IV) предполагаются конформационный беспорядок и реориентационная подвижность фрагментов полимерной цепи.

В настоящей работе исследованы укладки полимерных цепей во всех экспериментально наблюдавшихся кристаллических модификациях ППГК. Энергию упаковки рассчитывали в атом-

атомном приближении. Процедура расчета включала сканирование пространства параметров на первом этапе и последующую минимизацию энергии с использованием метода Монте-Карло. Цель данной работы – определение конформаций молекул и их взаимной укладки в кристаллических ячейках и выяснение возможности реориентационной подвижности фрагментов цепи.

МОДЕЛЬ

Полимерные цепи располагаются в кристаллической ячейке так, что их оси направлены параллельно кристаллографической оси *c*. В расчетах укладок варьировали двугранные углы τ_1 – τ_6 (рис. 1).

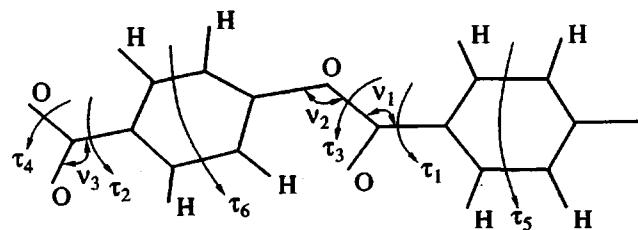


Рис. 1. Димерный повторяющийся фрагмент молекулы ППГК.

¹ Работа представлена на Международном симпозиуме “Молекулярная подвижность и порядок в полимерных системах” (Санкт-Петербург, 3–6 октября 1994 г.).

Валентные углы v_1-v_3 менялись как функции двугранных углов (согласно результатам работы [4]). Рассматривали спиральные структуры. Расчеты проводили для фрагментов цепей, включающих не менее шести мономеров.

При анализе возможности реориентационной подвижности фрагментов цепи была рассмотрена упрощенная модель, в которой оценивали только вклад межмолекулярного взаимодействия в барьер, поскольку внутримолекулярные барьеры считались известными [4]. На рис. 2 приведено схематическое изображение слоя, ортогонального к осям молекул. Конфигурацию цепи описывали двумя параметрами – углом θ , определяющим ориентацию молекулы как целого относительно кристаллографической плоскости $a-c$, и угла вращения фенильного цикла относительно плоскости основной цепи Ψ .

Межмолекулярные взаимодействия моделировали с помощью потенциала "exp-6" с коэффициентами Дащевского [5]. В случае более детального анализа (при расчетах укладок) учитывали также кулоновское взаимодействие. Величину зарядов на атомах брали из работы [4], диэлектрическую постоянную считали зависящей от расстояния [6], а внутримолекулярные потенциалы строили на основе результатов работы [4].

ПРОЦЕДУРА РАСЧЕТА

На первом этапе исследования упаковки молекул в кристаллических ячейках различных структурных модификаций ППГК проводили сканирование с шагом 10° по двум основным параметрам – углу вращения фенильного цикла и углу ориентации молекулы в ячейке. Были рассчитаны энергии для возможных комбинаций значений углов вращения двух фенильных циклов τ_5 , τ_6 в повторяющемся фрагменте цепи при различных значениях угла θ . Конформации основной цепи (*цик* или *транс*) и параметры кристаллических ячеек брали из экспериментальных данных.

Рассматривали различные типы упаковок (объемно центрированную, а для фазы II также гранецентрированную) и возможность как параллельного, так и антипараллельного взаимного расположения молекул в ячейке. Кроме того, в случае фазы I для значений углов τ_5 и τ_6 , отвечающих минимуму энергии упаковки, варьировали параметры ячейки a и b .

Полученные в результате сканирования значения параметров рассматривали как параметры для исходных конфигураций в процедуре минимизации энергии с использованием метода Монте-Карло. Окрестности всех минимумов, определенных на первом этапе, исследовали в пределах $\pm 10^\circ$ ($\pm 30^\circ$ для фаз III и IV) для параметров $\tau_1-\tau_6$, θ и $\pm 0.5 \text{ \AA}$ для параметров ячейки A и B . Все девять переменных выбирали независимо. Если на первом этапе учитывали только вклад ближайших соседей в энергию упаковки, то на втором расчет проводили с учетом трех оболочек. Для каждой

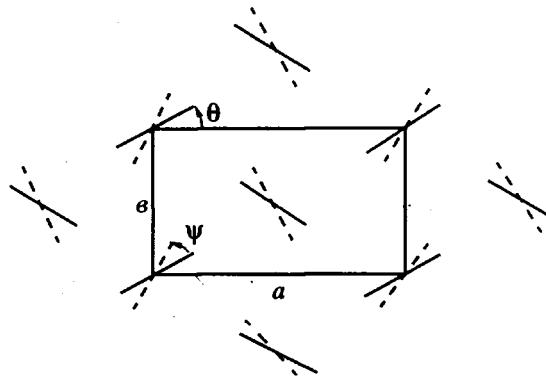


Рис. 2. Схематическое изображение упаковки молекул в кристаллической ячейке в плоскости, ортогональной к осям цепей. Штриховые линии обозначают пересечение с плоскостью основной цепи, а сплошные – с фенильными циклами. Ψ – угол между плоскостью фенильного цикла и плоскостью эфирных групп (основной цепи) и θ – угол между плоскостью основной цепи и кристаллографической плоскостью $a-c$.

структур было выполнено не менее 10^6 итераций. Все расчеты в настоящей работе были сделаны для модели идеального кристалла, в которой параметры для цепей во всех узлах ячейки варьировали одновременно. Вращение молекул в объемно центрированной и гранецентрированной укладках задавали либо синхронным, либо асинхронным. Поскольку модель идеального кристалла не может дать корректного описания реориентационного процесса, была рассмотрена применимость такого подхода для исследования механизмов реориентации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты структуры

В качестве примера на рис. 3 приведены результаты сканирования по углам вращения фенильных циклов τ_5 , τ_6 для наиболее предпочтительной ориентации молекул относительно осей кристаллической ячейки, когда плоскость основной цепи лежит в кристаллографической плоскости ac ($\theta = 90^\circ$), и для наиболее выгодной – антипараллельной взаимной ориентации цепей в кристаллической ячейке фазы I. Расчеты показали, что структуры с $\tau_5 = \tau_6 = 30^\circ$ или $\tau_5 = \tau_6 = 150^\circ$ на $\sim 2.6 \text{ кДж/моль}$ более выгодны, чем структуры с $\tau_5 = 30^\circ(150^\circ)$, $\tau_6 = 150^\circ(30^\circ)$ и антипараллельная взаимная укладка цепей на $\sim 17 \text{ кДж/моль}$ более выгодна, чем параллельная. Зависимость энергии упаковки фазы I от параметров кристаллической ячейки a и b приведена на рис. 4. Параметры кристаллической ячейки для структуры, отвечающей минимуму энергии, существенно меньше, чем экспериментальные значения ($a = 7.47$ и $b = 5.67-5.72 \text{ \AA}$ [7-9]). Кроме того, расчеты показали, что антипараллельная взаимная укладка цепей и в фазах III и IV также более выгодна, а в

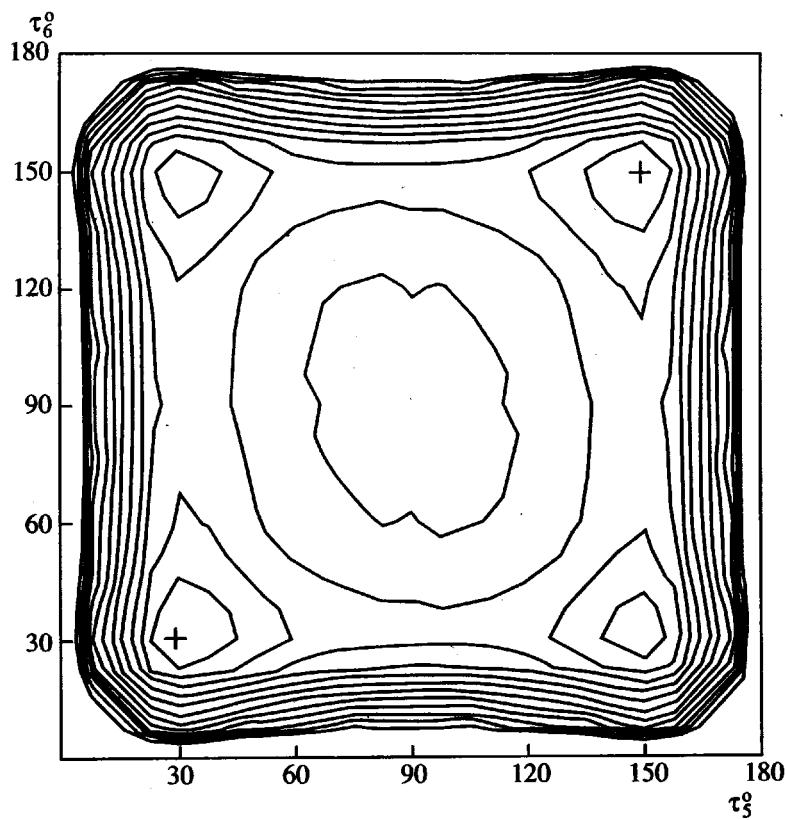


Рис. 3. Контурная карта, представляющая зависимость энергии упаковки от t_5 , t_6 для низкотемпературной фазы I. Энергии двух ближайших контурных линий различаются на 8.54 кДж/моль. Положения минимумов помечены крестиками.

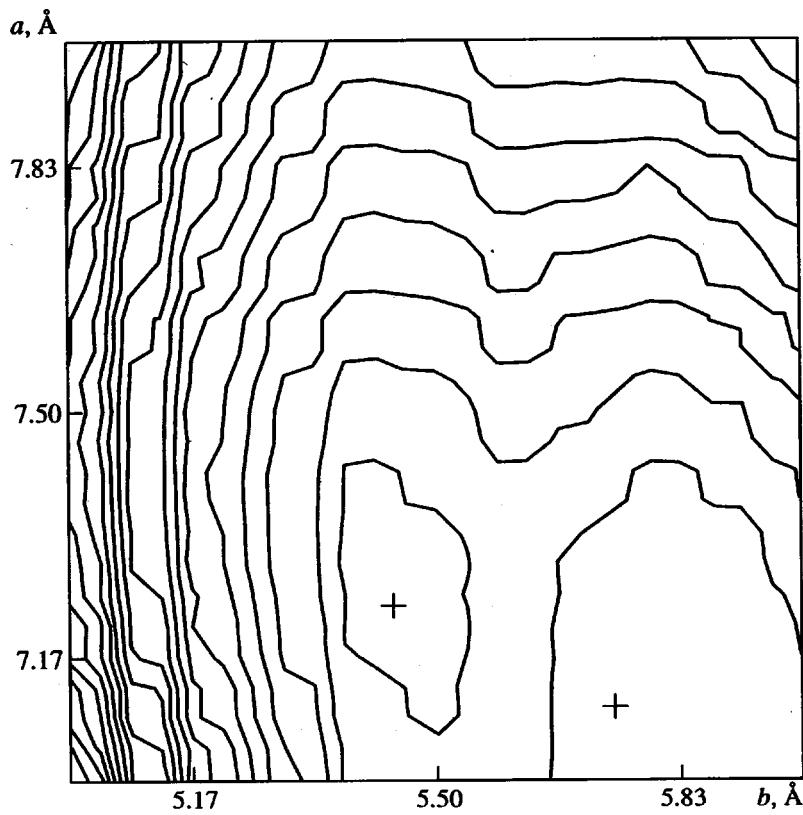


Рис. 4. Контурная карта для зависимости энергии упаковки от параметров кристаллической ячейки a и b . Энергии двух ближайших контурных линий различаются на 4.27 кДж/моль. Положения минимумов помечены крестиками.

Таблица 1. Структуры, отвечающие наименее низким значениям энергии упаковки для фаз I и II

Фаза	Цепи*		τ_1°	τ_2°	τ_3°	τ_4°	τ_5°	τ_6°	θ°	a (Å)	b (Å)	c (Å)	E , кДж/моль
	упаковка	ориентация											
I	оц	ап	189.1	180.5	-3.7	-2.3	28.1	30.7	93.3	7.47	5.16	12.64	-132.6
II	оц	п	-5.1	3.7	1.0	-2.0	32.7	31.5	5.0	3.71	11.08	12.68	-120.8
	гц	ап	0.2	-2	-4.9	4.3	27.2	27.3	-3.3	3.7	11.01	12.67	-119.1
	гц	п	-0.2	-1.4	0.6	-0.5	28.3	32.9	-1.2	3.73	11.01	12.68	-119.4

* оц и гц – объемно центрированная и гранецентрированная укладки молекул, п и ап – параллельная и антипараллельная взаимная ориентации молекул в ячейке.

олигомерной фазе II как антипараллельная, так и параллельная укладки одинаково стабильны.

Поиски структур, отвечающих наименее низкому значению энергии упаковки, на втором этапе расчетов показали, что конформации основной цепи для таких структур очень близки к плоским конформациям, как это можно видеть по результатам, приведенным в табл. 1 для фаз I и II, причем кристаллическая структура фазы I на ~12.7 кДж/моль более стабильна. Экспериментальные данные также свидетельствуют о меньшей стабильности фазы II [1]. Высокотемпературный структурный переход сопровождается резким увеличением параметров кристаллической ячейки в направлении, ортогональном к осям молекул [10], что должно приводить к увеличению конформационного набора для молекул, формирующих структуру высокотемпературных модификаций, по сравнению с низкотемпературными. Чтобы оценить такие изменения, были рассмотрены все структуры фаз I, II и III с энергиями упаковки, отличающимися не более чем на 4.27 кДж/моль от минимальных, и определены пределы изменения параметров для таких структур. Результаты расчетов – углы внутреннего вращения (τ_1 – τ_6) для структур, отвечающих минимуму энергии упаковки (параметры ячеек варьировали в экспериментальных пределах) и допустимые пределы изменения углов внутреннего вращения по отношению к структурам, отвечающим минимуму энергии – приведены в табл. 2. Размеры областей допустимых изменений двугранных углов τ_1 , τ_2 , τ_5 и τ_6 в высокотемпературных кристаллических модификациях увеличиваются почти в 2 раза по сравнению с низкотемпературной фазой I. Следовательно, конформационная гибкость основной цепи и вращательная свобода фенильных циклов существенно возрастают в высокотемпературных фазах III и IV. Для двугранных углов τ_3 и τ_4 , изменение которых сильно влияет на конформацию основной цепи, конформационный набор значительно увеличивается только после перехода к фазе IV.

Расчеты показали, что основной вклад в понижение энергии упаковки на втором этапе расчетов вносят как учет не только ближайших, но и вторых и третьих соседей, так и варьирование параметров

ячейки. В случае фазы I не выявлено какого-либо локального минимума для экспериментальных значений параметров ячейки. Кроме того, для фазы II расчеты показали существование целого ряда структур с очень близкими энергиями когезии. Таким образом, можно ожидать проявления полиморфизма в образцах ППГК на микроскопическом уровне.

Межмолекулярные взаимодействия в слое фенильных циклов

Зависимость дисперсионных взаимодействий от угла ориентации θ молекулы в кристаллической ячейке и угла вращения фенильного цикла Ψ для кристаллической структуры фазы I с параметрами ячейки, усредненными по экспериментальным значениям, приведена на рис. 5. Области низких энергий локализованы вблизи значений $\theta = 0^\circ$ и 90° . Для других значений θ вращение фенильных циклов в ячейке затруднено из-за сильных стерических ограничений. Таким образом, вращательная свобода цепей сильно ограничена. Ограничения по углу θ в случае фазы II аналогичны фазе I.

Напротив, анализ соответствующей потенциальной карты для фазы III (рис. 6) показывает возможность реориентационного движения цепи, при этом межмолекулярный барьер очень низкий (~8.5 кДж/моль) и основной вклад в энергетический барьер должны вносить внутримолекулярные взаимодействия [4]. В использованном подходе (модели идеального кристалла) предполага-

Таблица 2. Результаты Монте-Карло минимизации для фаз I, III и IV с экспериментальными значениями параметров a и b кристаллических ячеек

Фаза	τ_1°	τ_2°	τ_3°	τ_4°	τ_5°	τ_6°	E , кДж/моль
Структуры с минимальной энергией							
I	176.0	178.1	-2.9	-2.9	28.0	26.7	-119.8
III	176.3	175.5	1.2	2.0	29.4	28.8	-102.8
IV	179.8	176.5	1.7	2.5	27.2	27.4	-99.1
Допустимые пределы изменения							
углов внутреннего вращения							
I	5.0	5.0	4.0	4.0	5.0	5.0	–
III	10.0	10.0	4.0	4.0	10.0	10.0	–
IV	10.0	10.0	7.0	7.0	10.0	10.0	–

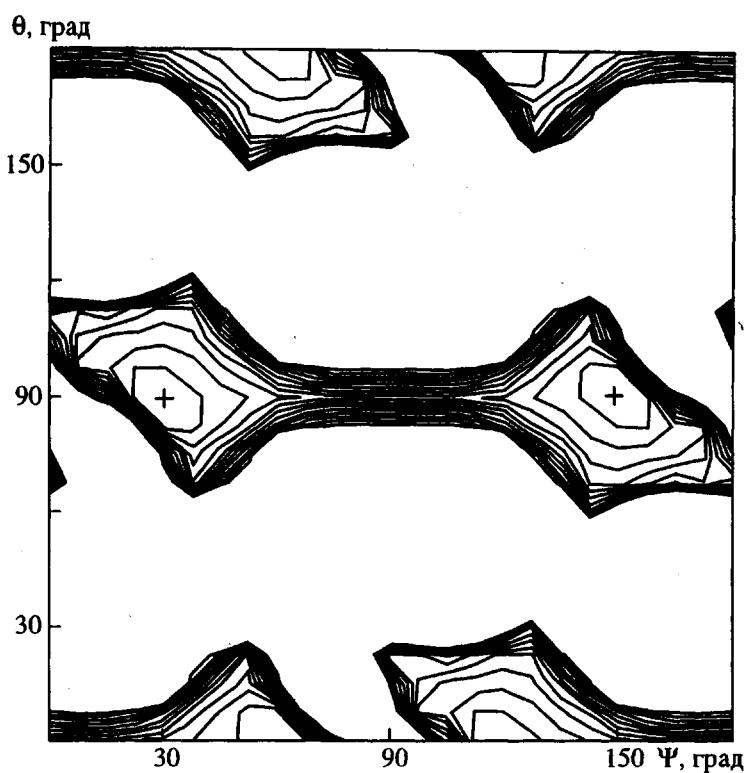


Рис. 5. Контурная карта для кооперативного вращения цепей в низкотемпературной фазе I. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов θ и Ψ . Энергии двух ближайших контурных линий различаются на 4.27 кДж/моль. Положения минимумов помечены крестиками.

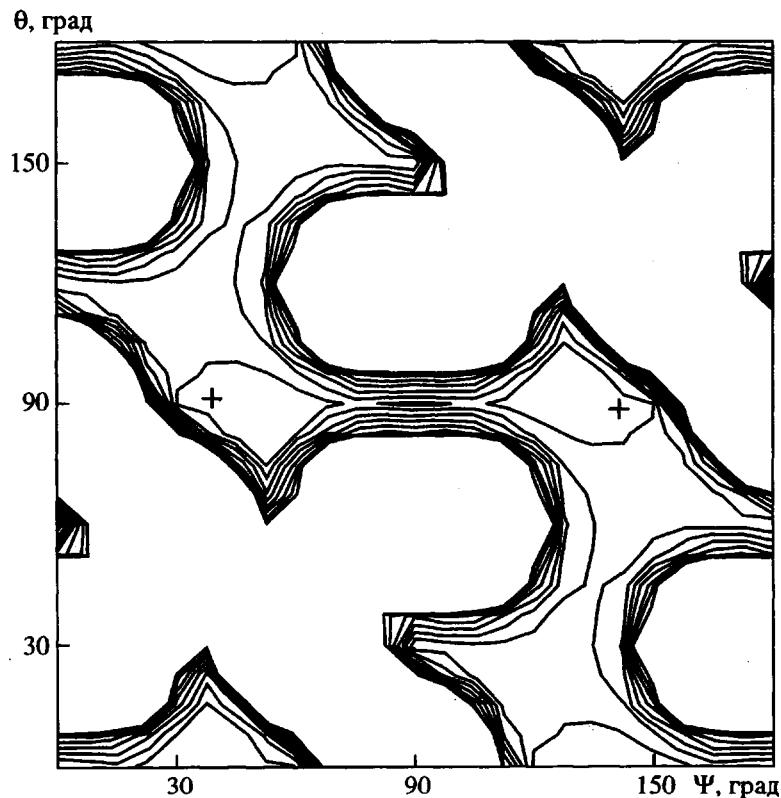


Рис. 6. Зависимость энергии межмолекулярного взаимодействия от углов θ и Ψ для кооперативного вращения цепей в высокотемпературной фазе III. Энергии двух ближайших контурных линий различаются на 4.27 кДж/моль. Положения минимумов помечены крестиками.

ется одновременная переориентация всех цепей. Однако кранкшарфная конфигурация цепей в фазе III позволяет выделить фрагменты, состоящие из фенильного цикла и двух эфирных групп, которые могут вращаться независимо от всей цепи. Кроме того, можно ожидать, что относительно небольшие нереориентационные движения фрагментов цепей, окружающих выделенный фрагмент, достаточны для осуществления вращения этого фрагмента. Таким образом, реориентация по такому механизму представляется возможной. Необходимо дальнейшее исследование реориентационной подвижности с использованием других методов (молекулярная динамика, Монте-Карло).

В результате перехода от фазы I к фазе III меняется тип ячейки от орторомбической к псевдогексагональной, что может быть связано с размноживанием дополнительной степени свободы, вращением кранкшарфных фрагментов, которые, вероятно, играют ведущую роль в формировании высокотемпературной фазы.

Результаты, полученные для фазы IV, очень близки к результатам, полученным для фазы III. Основное различие заключается в немного более низком вкладе межмолекулярных взаимодействий в энергетический барьер для реориентационного движения в фазе IV.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение сильно скоррелированных вращений, которые предполагаются в рамках модели идеального кристалла, показало наличие очень низкого межмолекулярного барьера и соответственно возможность реориентационного движения для кранкшарфных фрагментов цепи в высокотемпературных кристаллических модификациях. Можно считать, что такие движения являются причиной реориентационного беспорядка, наблюдавшегося экспериментально в высокотемпературных фазах ППГК.

Simulation of Low- and High-Temperature Crystalline Structures of Poly(*p*-hydroxybenzoic acid) Using Atom-Atom Potentials: Possibility of Reorientational Motion

N. V. Lukasheva, A. Sariban, T. Mosell, and J. Brickmann

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Institute of Physical Chemistry, Technical University, Darmstadt, Germany

Abstract—Packing modes of the chains of poly(*p*-hydroxybenzoic acid) in all experimentally observed crystalline modifications were simulated by the method of atom-atom potential. The calculation of structures with minimum energies involved two stages: (i) scanning over the space of parameters and (ii) energy minimization with the aid of the Monte Carlo method. According to the results of model calculations, antiparallel orientation of chains in the crystal lattice is the most favorable arrangement for phases I, III, and IV. The crystal cell parameters calculated for the structure corresponding to the deepest energy minimum are much smaller than the experimental values. It is shown that the conformational flexibility of the backbone and the rotational freedom of phenyl cycles increase markedly upon going to the high-temperature phases of poly(*p*-hydroxybenzoic acid). It is concluded that all crystal modifications must exhibit polymorphism. Within the framework of the model of an ideal crystal, the possibility of certain types of motions is analyzed for the layers of phenyl cycles orthogonal to the chain axes. It is suggested that reorientational motion of the crankshaft chain fragments is possible in the high-temperature phases of poly(*p*-hydroxybenzoic acid).

Результаты расчетов кристаллических структур для всех модификаций свидетельствуют о возможности существования целого ряда упаковок с близкой стабильностью, что предполагает полиморфизм на микроскопическом уровне. Для фазы I рассчитанные значения параметров кристаллической ячейки в сечении, ортогональном к осям молекул, существенно меньше экспериментальных значений. Это позволяет сделать вывод о том, что, возможно, в экспериментальных исследованиях не удается получить структуры, отвечающие наиболее низким значениям энергии упаковки.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn, за финансовую поддержку этого исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kricheldorf H.R., Schwarz G. // Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 475.
2. Kalika D.S., Yoon D.Y. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 3404.
3. Lyera J.R., Economy J., Maresch G., Muhlebach A., Yannoni C.S., Fyfe C.A. // Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.). 1989. V. 30. P. 354.
4. Van Ruiten J., Meier R.J., Hahn C., Mosell T., Sariban A., Brickmann J. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 1555.
5. Дащевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. С. 111.
6. Rutledge G.C., Suter U.W. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1921.
7. Lieser G. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 1611.
8. Giess R., Volksen W., Tsay J., Economy J. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1984. V. 22. P. 433.
9. Yoon D.Y., Masciochi N., Depero L., Viney C., Parrish W. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 1793.
10. Hanna S., Windle A.H. // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 236.