

УДК 541.64:539(3+199)

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МОЛЕКУЛ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНАЛОГОВ ЗВЕНЬЕВ *цис-* И *транс*-ПОЛИИЗОПРЕНА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ ЗА КОНЦЕВЫЕ АТОМЫ

© 2006 г. М. Е. Соловьев, И. В. Шумилов

Ярославский государственный технический университет  
150023 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 21.02.2006 г.  
Принята в печать 30.05.2006 г.

Полуэмпирическим квантово-химическим методом РМ3 исследовано изменение электронной структуры и влияние силы на деформацию молекул *цис*- и *транс*-3-метил-гекса-3-ена при растяжении их посредством приложения гармонического потенциала к концевым атомам углерода. Оценено максимальное усилие, при котором происходит разрыв молекулы; показано, что оно мало зависит от конфигурации двойной связи. В результате молекулярно-динамического моделирования выяснено, что в процессе разрушения локальная температура молекулы может повыситься до 1000 К.

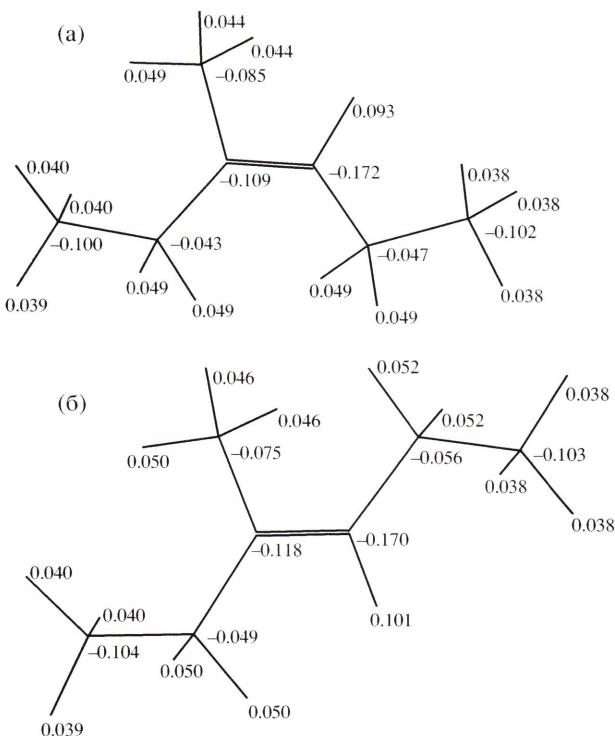
Квантово-химическое моделирование разрушения молекул – низкомолекулярных аналогов высокомолекулярных соединений позволяет оценить теоретическую прочность соответствующих полимеров и может быть использовано при построении молекулярной теории прочности. В работе [1] проведена оценка теоретической прочности *цис*-полибутадиена на основании моделирования разрушения *цис*-гекса-3-ена. В настоящей работе в качестве модели звеньев цепей *цис*- и *транс*-полиизопрена, исследованы молекулы *цис*- и *транс*-3-метил-гекса-3-ена, растягиваемые внешней силой, приложенной к концевым атомам углерода.

Энергию молекулы в потенциальном поле растягивающего гармонического потенциала рассчитывали полуэмпирическим неограниченным методом Хартри–Фока в параметризации РМ3 [2]. В процессе вычислений проводили оптимизацию геометрии молекулярной модели при различных значениях параметров потенциала, посредством чего изменяли величину силы, действующей на концевые атомы молекулы. Для оптимизированной модели вычисляли составляющие полной энергии молекулы и параметры ее электронной структуры (распределение электронной и спиновой плотности, электростатиче-

ского потенциала, заряды на атомах, форма молекулярных орбиталей).

Характеристики молекул в конформации с минимальной потенциальной энергией в отсутствие внешней силы показаны на рис. 1. При приложении внешней растягивающей силы к концевым атомам углерода равновесные длина связей и валентные углы начинают увеличиваться. Сначала это увеличение происходит однородно по всем связям молекулы. Затем, при определенной нагрузке, электронная плотность перераспределяется, что сопровождается разрывом углерод–углеродной связи. Характерно, что, независимо от пространственной конфигурации двойной связи, разрыв происходит по связи, включающей концевой атом углерода (рис. 2). Для высокомолекулярного соединения это означает, что разрываться будут связи между звеньями с образованием первичных радикалов типа  $R-\text{CH}_2^{\cdot}$ . Как видно из приведенных данных, конфигурация двойной связи достаточно мало влияет на распределение зарядов на атомах молекул как в недеформированном состоянии, так и при разрушении. Отсюда следует, что прочность молекул также не должна существенно зависеть от конфигурации двойной связи. Это действительно имеет место. Максимальное усилие, при котором происходит разрыв

E-mail: me\_s@mail.ru (Соловьев Михаил Евгеньевич).

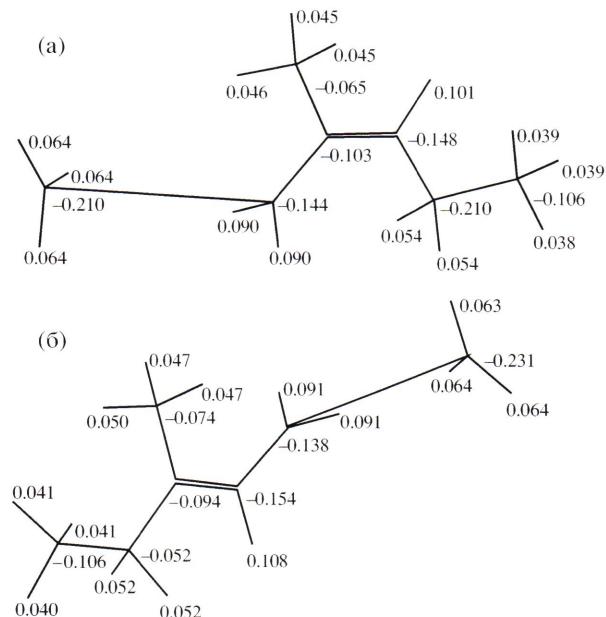


**Рис. 1.** Распределение зарядов на атомах в молекулах цис- (а) и транс-3-метил-гекса-3-ена (б) в недеформированном состоянии.

молекулы, мало зависит от конфигурации двойной связи (рис. 3).

Деформационные кривые молекул с разной конфигурацией двойной связи несколько различаются. Молекула с транс-конфигурацией двойной связи имеет несколько более высокую жесткость и разрушается при меньшей относительной деформации. Это объясняется более вытянутой формой транс-конфигурации двойной связи.

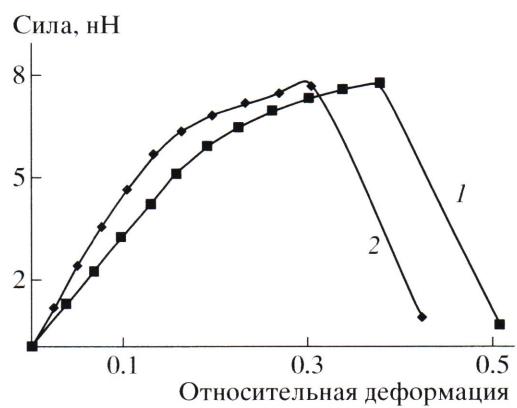
Сопоставляя распределение зарядов на атомах и абсолютные значения прочности молекул 3-метил-гекса-3-ена с аналогичными значениями, полученными для гекса-3-ена в ранее проведенных расчетах [1], можно сказать, что замена атома водорода у двойной связи на метильную группу не слишком сильно отражается на распределении электронной плотности на атомах концевой углерод-углеродной связи и соответственно мало влияет на прочность молекулы. Единственное принципиальное отличие состоит в том, что метильная группа нарушает симметрию молекулы. В результате этого в 3-метил-гекса-3-ене пропадает канал реакции разрушения по бирадикальному механизму — с одновременным отрывом двух кон-



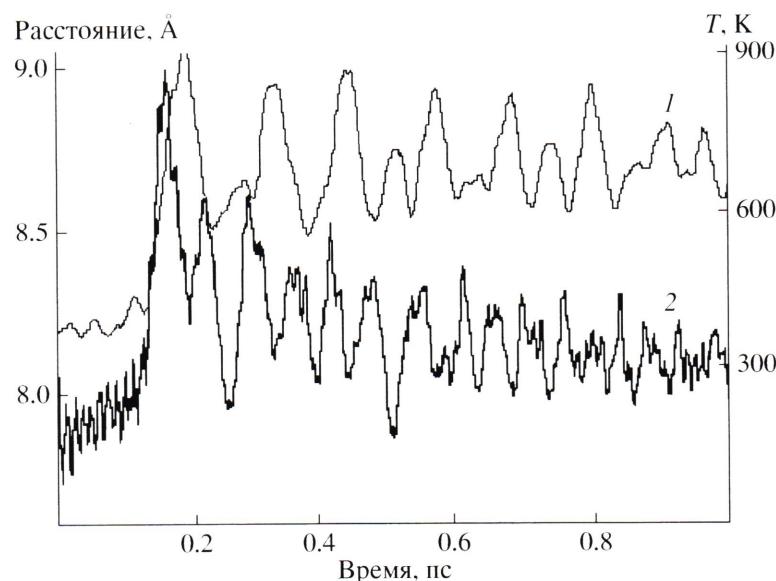
**Рис. 2.** Распределение зарядов на атомах в молекулах цис- (а) и транс-3-метил-гекса-3-ена (б) при разрыве углерод-углеродной связи.

цевых атомов углерода, который имеется у гекса-3-ена. Но поскольку в реальных условиях из-за наличия тепловых колебаний этот канал маловероятен, можно сказать, что теоретические прочности 3-метил-гекса-3-ена и гекса-3-ена должны быть практически одинаковыми.

Общей особенностью всех деформационных кривых является резкий спад усилия после достижения максимального значения, при котором изменяется электронная конфигурация молекулы (атомы разываемой связи изменяют тип гибрид-



**Рис. 3.** Зависимость силы, действующей на концевые атомы молекул цис- (1) и транс-3-метил-гекса-3-ена (2) от относительной деформации.



**Рис. 4.** Зависимость расстояния между концевыми атомами (1) и температуры (2) от времени при молекулярно-динамическом моделировании разрыва молекулы *цис*-3-метил-гекса-3-ена.

дизации). Указанное изменение происходит не постепенно: связь в буквальном смысле рвется. При этом резко уменьшается потенциальная энергия системы, вследствие чего при разрушении должно произойти увеличение кинетической энергии и соответственно локальной температуры концевых звеньев макромолекул. Для исследования данного процесса было проведено молекулярно-динамическое моделирование разрушения молекулы *цис*-3-метил-гекса-3-ена.

В качестве стартовой конфигурации системы использовали равновесную конформацию молекулы, деформированной на 25% силой, приложенной к концевым атомам. Предварительные расчеты показали, что при этой деформации молекулярная система сохраняет устойчивость при молекулярно-динамическом моделировании при температуре 300 К в течение длительного времени. Далее параметры растягивающего потенциала увеличивали так, чтобы равновесная конформация молекулы отвечала деформации 35%. В равновесии, как видно из рис. 3, конформация для данной молекулы также устойчива. Однако в динамике в результате тепловых колебаний атомов устойчивость при определенной температуре будет теряться. В процессе молекулярно-динамического моделирования осуществляли интегрирование уравнений движения атомов системы [3] с шагом 0.001 пс. При этом силы, действующие на атомы, на каждом шаге интегрирования вычисля-

ли как антиградиент потенциальной энергии системы, рассчитанной квантово-химическим методом РМ3 [4]. В процессе интегрирования уравнений движения производили периодическую перенормировку скоростей атомов, так чтобы в нормальных условиях в отсутствие внешней силы температура системы (вычисляемая по формуле  $T = \frac{2\langle E_k \rangle}{3Nk}$ , где  $\langle E_k \rangle$  – средняя кинетическая энергия системы,  $N$  – количество атомов,  $k$  – постоянная Больцмана) составляла 300 К. Время тепловой релаксации системы к заданной температуре в нормальных условиях равно  $\sim 0.1$  пс. На рис. 4 представлены рассчитанные на основании молекулярно-динамической траектории за время 1 пс временные зависимости расстояния между концевыми атомами углерода молекулы и ее температуры. В начальный период времени (до 0.1 пс) расстояние между концевыми атомами соответствует исходной деформации молекулы и, флюктуируя, начинает постепенно увеличиваться. В это время температура, также флюктуируя, возрастает и достигает заданного значения 300 К. По истечении  $\sim 0.12$  пс от начала интегрирования происходит резкий скачок расстояния между концевыми атомами до значения, соответствующего деформации около 40%, что, как видно из рис. 3, отвечает началу разрушения. При этом температура системы также резко возрастает до 900 К. В процессе последующего интегрирования темпе-

ратура и расстояние, сильно флюктуируя, постепенно уменьшаются до заданных значений. Анализ конформации молекулы показывает, что по окончании интегрирования она отвечает разрушению концевой углерод-углеродной связи (аналогично рис. 2а).

Таким образом, в процессе разрушения макромолекул при комнатной температуре локальная температура концевых звеньев может достигать значений порядка 1000 К.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев М.Е. // Проблемы шин и резинокордных композитов. Материалы 15 симпозиума. М.: НИИШП, 2004. Т. 2. С. 150.
2. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 209, 221.
3. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990.
4. Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: Солон-пресс, 2005.

### Quantum-Chemical Study of Degradation during Stretching of Small-Molecule Analogs of *cis*- and *trans*-Polyisoprene Segments by Their End Atoms

**M. E. Solov'ev and I. V. Shumilov**

*Yaroslavl State Technical University,  
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150023 Russia*

*e-mail: me\_s@mail.ru*

**Abstract**—A change in the electronic structure and the influence of force on the deformation of molecules of *cis*- and *trans*-3-methylhex-3-ene under their stretching by application of a harmonic potential to the end carbon atoms was studied via the semiempirical quantum-chemical method PM3. The maximum force at which the molecule breaks was estimated; it was shown that this value is slightly dependent on the double bond configuration. With the use of molecular dynamics simulation, it was revealed that the local temperature of a molecule can rise to 1000 K during the degradation process.