КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗРУШЕНИЯ МОЛЕКУЛ ГЕКСЕНА И МЕТИЛ-ГЕКСЕНА

Шумилов И.В., Соловьев М.Е.
Ярославский государственный технический университет, г. Ярославль

Шумилов И.В.
Соловьев М.Е.
ЯГТУ

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 настоящей работе в качестве моделей звеньев цепей цис- и транс- полибутадиена и цис- и транс-полиизопрена, исследовались соответственно молекулы цис- и транс-гекса-3-ена и цис- и транс-3-метил-гекса-3-ена, растягиваемые внешней силой, приложенной к концевым атомам углерода.

Расчет энергии молекулы в потенциальном поле растягивающего гармонического потенциала производился полуэмпирическим неограниченным методом Хартри-Фока в параметризации PM3 [1]. В процессе вычислений производилась оптимизация геометрии молекулярной модели при различных значениях параметров потенциала, посредством чего изменялась величина силы, действующей на концевые атомы молекулы. Для оптимизированной модели вычислялись составляющие полной энергии молекулы и параметры ее электронной структуры (распределение электронной и спиновой плотности, электростатического потенциала, заряды на атомах, форма молекулярных орбиталей).

При приложении внешней растягивающей силы к концевым атомам углерода равновесные длины связей и валентные углы начинают увеличиваться. Сначала это увеличение происходит однородно по всем связям молекулы. Затем, при определенной нагрузке, происходит перераспределение электронной плотности, сопровождающееся разрывом углерод-углеродной связи. Характерно, что, независимо от пространственной конфигурации двойной связи, разрыв происходит по связи, включающей концевой атом углерода. Для высокомолекулярного соединения это означает, что разрываться будут связи между звеньями с образованием первичных радикалов типа $R\text{-}CH_2^{\bullet}$. Показано, что конфигурация двойной связи достаточно мало влияет на распределение зарядов на атомах молекул, как в не деформированном состоянии, так и при разрушении.

Сопоставляя распределение зарядов на атомах и абсолютные значения прочности молекул гекса-3-ена с аналогичными значениями, полученными для 3-метил-гекса-3-ена, 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 концевых атомов углерода, который имеется у гекса-3-ена.

Общей особенностью вида всех деформационных кривых является резкий спад усилия после достижения максимального значения, при котором происходит изменение электронной конфигурации молекулы (атомы разрываемой связи изменяют тип гибридизации). Этот процесс происходит не постепенно: связь в буквальном смысле рвется, при этом резко уменьшается потенциальная энергия системы. Следствием этого должно являться увеличение кинетической энергии и, соответственно, локальной температуры концевых звеньев макромолекул при разрушении. Для исследования данного процесса было проведено молекулярно-динамическое моделирование разрушения молекулы цис-3-метил-гекса-3-ена.

В качестве стартовой конфигурации системы использовалась равновесная конформация молекулы, деформированной на 25% силой, приложенной к концевым атомам. Далее параметры растягивающего потенциала увеличивались так, чтобы равновесная конформация молекулы отвечала деформации 35%. В равновесии эта конформация для данной молекулы устойчива. Однако в динамике, в результате

тепловых колебаний атомов устойчивость при определенной температуре будет теряться. В процессе молекулярно-динамического моделирования осуществлялось интегрирование уравнений движения атомов системы [2] с шагом 0.001 *пс*. При этом силы, действующие на атомы, на каждом шаге интегрирования вычислялись как антиградиент потенциальной энергии системы, рассчитанной квантово-химическим методом PM3 [3]. В процессе интегрирования уравнений движения производилась периодическая перенормировка скоростей атомов, так чтобы в нормальных условиях, в отсутствии внешней силы, температура системы (вычисляемая по формуле $T = 2\langle E_k \rangle / 3Nk$, 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 составляло около 0.1 *пс*. В начальный период времени до 0.1 *пс* расстояние между концевыми атомами соответствует исходной деформации молекулы и, флуктуируя, начинает постепенно увеличиваться. В это время температура, также флуктуируя, возрастает и достигает заданного значения 300 *К*. По истечении приблизительно 0.12 *пс* от начала интегрирования происходит резкий скачок расстояния между концевыми атомами до значения, отвечающего деформации около 40%, что отвечает началу разрушения. При этом температура системы также резко возрастает до 900 *К*. В процессе последующего интегрирования температура и расстояние, сильно флуктуируя, постепенно уменьшаются до заданных значений. Анализ конформации молекулы показывает, что по окончании интегрирования она отвечает разрушению концевой углерод-углеродной связи.

Литература

1. *Stewart, J. J. P.* Optimization of Parameters for Semiempirical Methods. I. Method // J. Comput. Chem. 1989. V. 10.
2. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. Пер. с англ. М.: Наука, 1990. С.176.
3. *Соловьев М.Е., Соловьев М.М.* Компьютерная химия. М.: Солон-пресс, 2005. С.536.