



УДК 544.04+544.183

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ОЛИГОМЕРОВ $C_nH_{2n+2}$

### QUANTUM-CHEMICAL MODEL OF THE DESTRUCTION OF THE MECHANICALLY ACTIVATED OLIGOMERS $C_nH_{2n+2}$

**Флягина Ирина Сергеевна**

Ph.D., научный сотрудник,  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН

**Долин Сергей Петрович**

доктор химических наук,  
заведующий лабораторией,  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С Курнакова РАН

**Малкин Александр Игоревич**

доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией,  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН

**Савенко Владислав Ильич**

кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН  
visavenko@rambler.ru

**Аннотация.** Методами квантово-химического моделирования исследовано влияние механоактивации путем предварительного растяжения олигомеров – линейных углеводородных молекул алканов  $C_nH_{2n+2}$ , на энергетические и силовые характеристики процесса разрыва центральных С-С связей в этих молекулах. Обнаружено, что в процессе деформирования С-С связей происходит поэтапная перестройка соответствующей электронной подсистемы молекулы. Показано, что предварительная механоактивация олигомерных молекул путем их однородного растяжения уменьшает энергию разрыва центральных С-С связей в соответствующей молекуле, что на качественном уровне согласуется с экспериментальными наблюдениями поведения олигомерных макросистем подобного рода.

**Ключевые слова:** квантово-химический анализ, механоактивация, олигомеры, остаточные деформации, разрушение, межатомные связи.

**Flyagina Irina Sergeevna**

Ph.D., Research Associate,  
Frumkin Institute of physical chemistry  
and electrochemistry, RAS

**Dolin Sergey Petrovich**

Doctor of Chemistry,  
Head of the Laboratory,  
Frumkin Institute of physical chemistry  
and electrochemistry, RAS,  
Kurnakov Institute of general  
and inorganic chemistry, RAS

**Malkin Alexander Igorevich**

Doctor of Physical  
and Mathematical Sciences,  
Head of the Laboratory,  
Frumkin Institute of physical chemistry  
and electrochemistry, RAS

**Savenko Vladislav Ilyich**

Candidate of Physical  
and Mathematical Sciences,  
Leading Researcher  
Frumkin Institute of physical chemistry  
and electrochemistry, RAS  
visavenko@rambler.ru

**Annotation.** By the methods of quantum-chemical modeling the investigation has been made of the influence of mechanical activation upon the energy and force characteristics of the process of breaking oligomeric molecules in materials with linearly oriented fibers. It has been found that during the process of deformation of interatomic bonds in the hydrocarbon molecules stepwise rearrangement has been taking place of their electron subsystem. It has been shown that preliminary mechanical activation of the oligomer chains by their uniform stretching reduces the breaking strength and rupture energy of the C-C bonds in the material, which data on a qualitative level consistent with experimental observations.

**Keywords:** mechanical activation, residual deformation, fracture, oligomers, quantum-chemical analysis, interatomic bonds.

## ВВЕДЕНИЕ

Механоактивация полимерных материалов – сложный, многоаспектный процесс [1]. Его результатом является изменение микроструктурных, а, следовательно, и физико-механических свойств материала. В частности, помимо естественных конформационных изменений, наблюдающихся в механоактивированном полимерном материале, в его олигомерных составляющих – молекулах алканов, появляются значительные остаточные механические деформации и напряжения, влияющие на прочностные характеристики продукта [2–6].

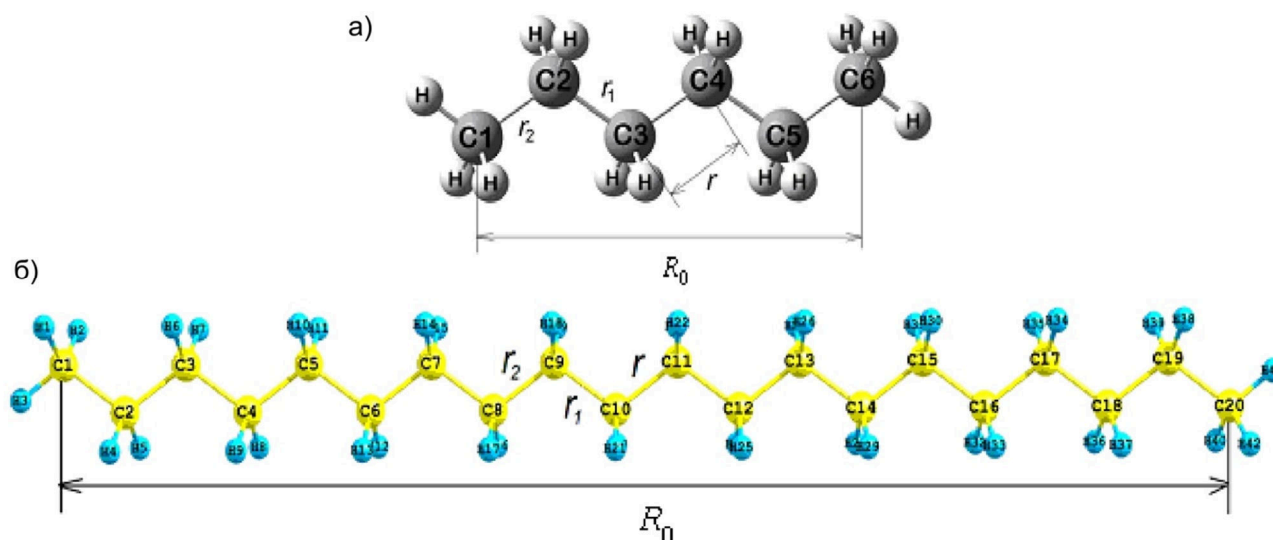


Экспериментальные исследования прочностных характеристик полимерных материалов требуют значительных материальных и временных затрат и не всегда обеспечивают достаточно высокий прогностический уровень поведения материала в реальных условиях его эксплуатации. Поэтому во многих конкретных случаях целесообразно обратиться к теоретическому моделированию поведения соответствующих объектов. В связи с этим в данной работе влияние предварительных (остаточных) растягивающих деформаций (напряжений) на энергосиловые аспекты процессов разрушения олигомерных компонент линейных полимеров – молекул алканов  $C_nH_{2n+2}$ , было изучено методами расчетной химии в рамках квантово-химического приближения.

### МОДЕЛИ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Олигомерный материал был представлен простейшими элементарными звеньями различной длины – молекулами  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  (рис. 1). Остаточная механическая деформация молекул  $\epsilon$ , полученная ими в результате механоактивационного растяжения олигомера, задавалась посредством увеличения исходной длины  $R_0$  индивидуальной молекулы с последующим закреплением ее концов на различных расстояниях ( $R$ ). Процесс разрыва углеродной цепи молекулы моделировался путем введения в систему концентратора деформации – последовательного увеличения расстояния  $r$  между соседними центральными углеродными атомами C-C в углеродной цепи при заданной исходной деформации  $\epsilon = \Delta R/R_0$ .

Для получения равновесной геометрии молекул в каждом эксперименте была проведена полная энергетическая оптимизация всех параметров соответствующих систем при различных фиксированных расстояниях  $R$ . В случае молекулы  $C_6H_{14}$  величина  $R$  варьировалась от его невозмущенного значения  $R_0 = 0,646$  нм вплоть до деформированного  $R_\epsilon = 0,696$  нм с шагом 0,005 нм (что соответствует деформациям  $\epsilon = \Delta R/R_0$ , лежащим в интервале значений  $\epsilon$  от 0,77 % до 7,7 %), а в случае молекулы  $C_{20}H_{42}$  – от соответствующего равновесного расстояния  $R_0 = 2,438$  нм до значения  $R_\epsilon = 2,498$  нм с шагом 0,005 нм (при деформациях  $\epsilon$ , лежащих в интервале значений 0,205 %...2,46 %).



**Рисунок 1** – Статические равновесные структуры молекул (а)  $C_6H_{14}$  и (б)  $C_{20}H_{42}$ ; обозначены начальные расстояния между концевыми атомами углерода ( $R_0$ ), между углеродными атомами центральной разрываемой связи ( $r$ ), а также длины двух ближайших к ней C-C связей ( $r_1$  и  $r_2$ )

Для моделирования процесса разрыва центральной связи C-C в обеих молекулах была использована процедура сканирования расстояния  $r$  от его равновесного значения (0,153 нм) с фиксированными значениями шага ( $\Delta r = 0,03; 0,1; \text{или } 0,2 \text{ \AA}$ ) до предельного значения  $r \approx 0,75$  нм, соответствующего полному разрыву деформируемой связи в молекуле. На каждом шаге сканирования также проводилась полная энергетическая оптимизация всех остальных геометрических параметров каждой системы (при фиксированных значениях параметров  $R$  и  $r$ ). Энергии  $E_a$  разрыва молекул были вычислены как разности между конечными значениями полной энергии системы при разрыве молекулы ( $E_{dis}$ ) и значениями энергии этой же системы в точках энергетического минимума ( $E_{eq}$  при  $\Delta r = 0$ ) на энергетических кривых  $E = f(r)$ , описывавших изменение ее состояния в процессе удлинения центральной связи C-C:  $E_a = E_{dis} - E_{eq}$ .

Значения силы ( $F$ ), действующей в молекулярных системах  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  при разрыве центральной связи C-C, вычислялись как отношение разности энергий системы ( $\Delta E$ ) между двумя последовательными шагами к соответствующему приращению межатомного расстояния ( $\Delta r$ ):  $F = -\Delta E/\Delta r$ .



Дополнительно были рассчитаны распределения электронной плотности в заданных геометрических точках систем при различных значениях  $\epsilon$  и  $r$ , а также теоретические колебательные спектры молекулы  $C_6H_{14}$  и продуктов ее разрушения. Эти данные по спектральным распределениям позволили получить оценки изменений теплоемкости и энтропии в полимерной системе в результате деструкции составляющих ее молекул.

### МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Расчеты электронного и геометрического строения обеих молекул были выполнены с помощью вычислительного комплекса Gaussian 09 [7] и визуализированы с помощью программ GaussView 5.0 [8] и Chemcraft 1.7 [9]. Расчеты деформационного поведения энергосиловых характеристик обеих молекул были выполнены в рамках метода функционала плотности B3LYP, при этом в случае молекулы  $C_6H_{14}$  использовался базисный набор 6-311++G(d,p), а в случае молекулы  $C_{20}H_{42}$  – более экономичный базис 6-31G(d,p). Вычисления колебательных частот в системе с получением соответствующих спектральных распределений, а также оценки величин эффективных зарядов на атомах также были выполнены с применением программы Gaussian 09 в рамках модели невозмущенных атомных орбиталей [10]. Численные значения электронной плотности в критических точках разрываемой центральной C-C связи (определенных по методу Бейдера [11]) для молекулы  $C_6H_{14}$  были получены с помощью программы AIMALL [12].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

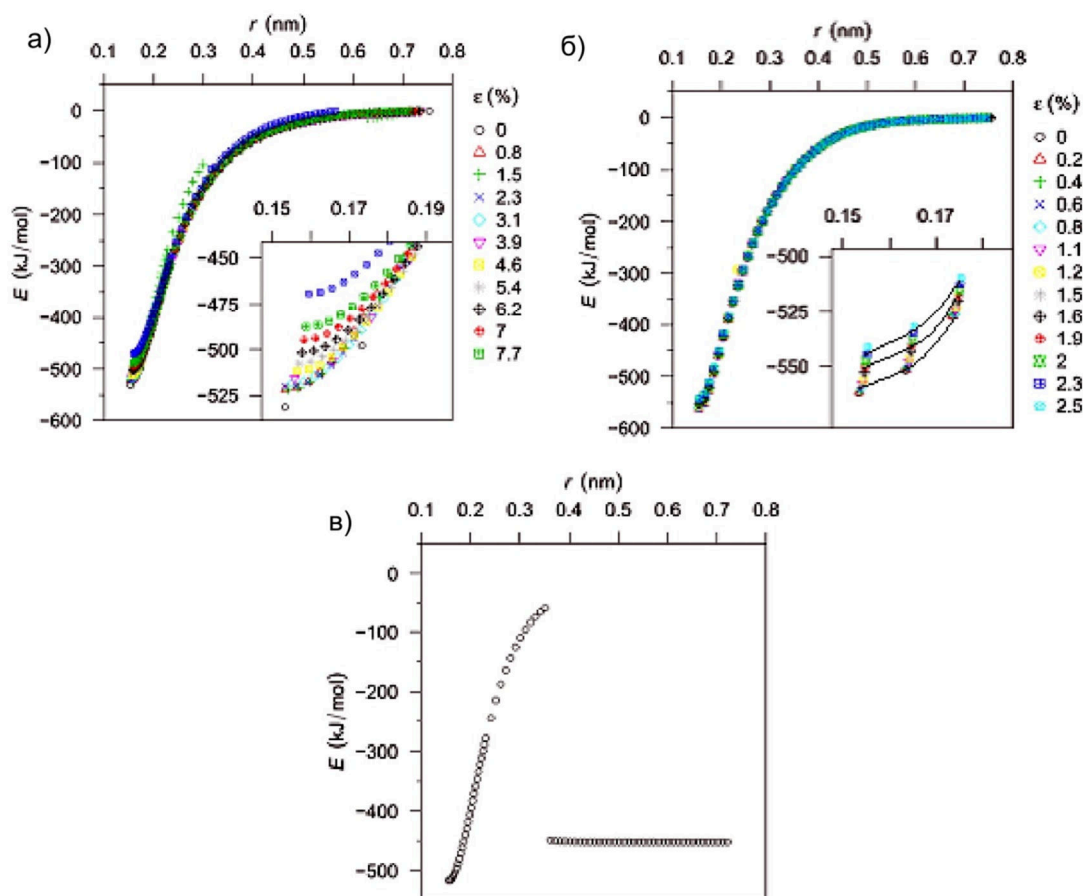
#### *Энергетические характеристики систем*

Расчеты зависимостей полной энергии  $E$  систем  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  от расстояния  $r$  при различной остаточной деформации  $\epsilon$  в системе показывают следующее. В подавляющем большинстве случаев разрыв центральной C-C связи происходит по гомолитическому механизму. При растяжении центральной C-C связи энергия системы увеличивается по закону, близкому к параболическому, стремясь в пределе к одной и той же величине для различных значений  $\epsilon$ , а именно, к так называемому диссоциационному пределу, с образованием слабосвязанного комплекса из двух фрагментов-радикалов  $C_3H_7\cdot$  и  $C_{10}H_{21}\cdot$ , соответственно (см. рис. 2, а, б). Однако при расчетах энергетического поведения системы  $C_6H_{14}$  при  $\epsilon = 3.9\%$  в некоторых случаях реализуется иной механизм расщепления указанных C-C связей, который можно условно назвать квазигетеролитическим. Соответствующая кривая демонстрирует резкий скачок в область малых энергий  $E$ , вызванный диспропорционированием системы с образованием молекул  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  (см. рис. 2, в).

Более детализированные расчеты энергетического поведения системы с учетом возможности изменения в процессе разрыва молекул спиновой составляющей соответствующих волновых функций показали, что энергия  $E_a$  разрыва центральной связи в молекуле  $C_6H_{14}$  с образованием двух одинаковых фрагментов-радикалов  $C_3H_7\cdot$  равна  $E_a = 355$  кДж/моль (ср. с данными [13]). При образовании молекул  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  она заметно уменьшается:  $E_a = 314$  кДж/моль. Этот результат указывает на возможность перескока атома H от одного фрагмента  $C_3H_7\cdot$  к другому по «каналу» водородной связи C-H...C (или «мостика»), который реализуется при условии достаточного самопроизвольного сближения соседствующих углеродных атомов. Расчеты показывают, что перескок атома H происходит при межмолекулярном расстоянии C...C, равном 0,325 нм, которое оказывается «подходящим» для образования водородной связи такого типа с реализацией низкороторного двухъямного потенциала переноса протона. Подчеркнем, что необходимым условием переноса протона является указанное сближение не любых атомов углерода разных фрагментов, а только концевых атомов одного фрагмента с центральным атомом соседнего.

В отличие от молекулы  $C_6H_{14}$ , для молекулы  $C_{20}H_{42}$  реализуется лишь гомолитический вариант разрыва C-C связи и сколько-нибудь заметных разрывов на энергетических зависимостях  $E = f(r)$  не наблюдается (рис. 2,б) Это связано с отсутствием случайных большеугловых относительных поворотов частей этой молекулярной системы при разрыве центральной C-C связи благодаря значительной вращательной жесткости ее длинной углеродной цепи.

Учитывая найденную флуктуационную неоднозначность формы рассчитанных потенциальных кривых для молекулы  $C_6H_{14}$ , для проверки устойчивости решений, выполненных с применением выбранной вычислительной схемы, а также достоверности полученных результатов, расчеты энергосилового поведения этой молекулы были повторены для четырех значений  $\epsilon = 0, 0; 1,54; 2,32; 7,73\%$  с измененным шагом расстояния  $r$  ( $\Delta r = 0,1\text{Å}$  и  $\Delta r = 0,2\text{Å}$ ). Результаты таких расчетов показали, что изломы на соответствующих энергетических кривых, несмотря на их случайный характер, наблюдаются тем чаще, чем больше величина шага  $\Delta r$ , задаваемого расчетной схемой. Появление таких изломов может быть связано как с алгоритмом поиска минимумов энергии используемой вычислительной программы, так и с величиной выбранного шага  $\Delta r$ . При большем шаге геометрия молекулы  $C_6H_{14}$  при переходе между шагами изменяется сильнее, и поэтому найденные локальные энергетические минимумы системы также различаются сильнее. Возникающие при этом разрывы на энергетических кривых происходят, как правило, при таком изменении геометрии системы, которое включает повороты фрагментов молекулы вокруг разрываемой связи. При многочисленных повторных расчетах с наименьшим шагом  $\Delta r = 0,1$  отмеченное выше изменение взаимного расположения продуктов диссоциации происходило достаточно редко (не более 5 % случаев), что указывает на малую вероятность его реализации.



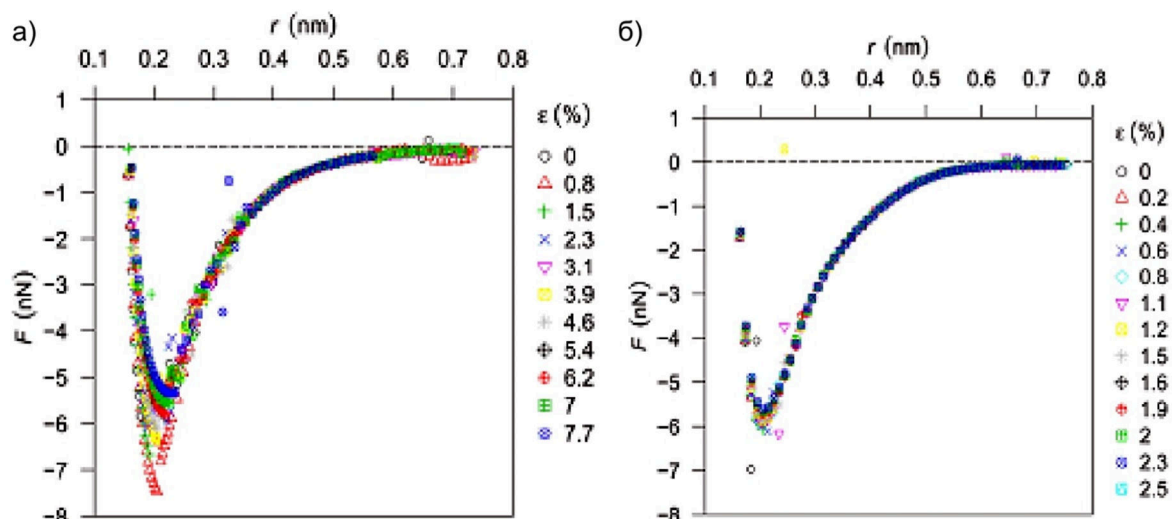
**Рисунок 2** – Зависимости полной энергии молекул  $C_6H_{14}$  (а,б) и  $C_{20}H_{42}$  (в) от расстояния  $r$  при различных фиксированных значениях  $\epsilon$  (а,б) и при значении  $\epsilon = 3,9\%$  для  $C_6H_{14}$  (в).  
 Во врезках показаны начальные участки энергетических зависимостей в увеличенном масштабе

Расчеты значений энергии разрыва центральной С-С связи в молекулах  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  в зависимости от остаточной деформации  $\epsilon$  показали, что энергия разрыва этой связи, и, следовательно, полимерной системы как целого, во всех случаях понижается с ростом величины деформации  $\epsilon$  по закону, близкому к квадратичному. Из этих расчетов также следует, что при остаточной деформации молекулы  $C_6H_{14}$ , равной  $\epsilon = 8\%$  энергия  $E_a$  ее разрыва уменьшается на 8,1 %, а при деформации молекулы  $C_{20}H_{42}$ , равной  $\epsilon = 2,4\%$  энергия  $E_a$  уменьшается на 3,7 %. Эти величины достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными при наблюдениях процессов разрушения реальных полимерных систем [2–6]. Вместе с тем, сопоставление соответствующих значений  $E_a$  для рассмотренных двух молекулярных моделей показывает, что величины энергии разрыва центральных С-С связей в них заметно различаются. Чтобы обнаружить возможное влияние длины молекулярной цепи на энергию разрыва ее центральной связи, дополнительно были проведены аналогичные серии расчетов для молекулярных моделей  $C_2H_6$ ,  $C_6H_{14}$ ,  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{16}H_{34}$ ,  $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{30}H_{62}$  и  $C_{40}H_{82}$ . Было найдено, что влияние остаточной деформации  $\epsilon$  на энергию разрыва центральной С-С связи в молекуле практически не зависит от длины ее углеродной цепи, начиная с молекул, содержащих в цепи более десяти атомов углерода. Близкие по физическому смыслу результаты были получены ранее авторами работы [13].

#### Силовые характеристики систем

Более наглядное описание влияния степени растяжения центральной связи С-С на состояние полимерной системы можно получить из совместного анализа поведения функции  $E(r)$  и ее производной  $F(r)$ . Последняя имеет размерность силы и в духе теоремы Фейнмана-Гельмана ее можно охарактеризовать как эффективную обобщенную силу, действующую на все (не только углеродные) атомы рассматриваемой цепочки. Вид этой функции для молекул  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  при некоторых значениях  $\epsilon$  показан на рисунке 3.

Эти зависимости качественно аналогичны полученным ранее авторами работы [14], в которой обобщенные силы также были использованы для обсуждения механических свойств углеводородных молекул с различной длиной углеродной цепи.



**Рисунок 3** – Сопоставление силовых зависимостей  $F(r)$  для молекул (а)  $C_6H_{14}$  и (б)  $C_{20}H_{42}$ , рассчитанных при разных фиксированных значениях  $\epsilon$  (см. легенду)

Анализ данных, приведенных на рисунке 3, показывает, что на любой силовой кривой  $F(r)$  можно выделить две характерные области ее изменения как функции расстояния  $r$ . Первая из них описывает увеличение (по модулю) силы, возвращающей систему в равновесное состояние, а вторая – ее уменьшение с монотонным приближением к нулю, поскольку при  $r \geq 0,5$  нм связь С–С постепенно ослабляется, что соответствует гомолитическому расщеплению системы на два фрагмента  $C_3H_7^{\cdot}$  (в пределе – на соответствующие радикалы). Эти области разделяет критическая точка  $A^*$ , в которой сила притяжения  $F(r^*)$  максимальна.

Согласно расчетам для обеих молекул критической точке  $A^*$  соответствует критическое расстояние  $r^* \approx 0,2$  нм, которое варьирует в довольно узком интервале (0,04 нм), оставаясь в любом случае близким к значению Ван-дер-Ваальсова радиуса атома углерода (0,18 нм) [15]. Это означает, что в первой области значений  $r$  преобладают валентные взаимодействия, а во второй – межмолекулярные. Из расчетов также следует, что, несмотря на отмеченные выше флуктуации энергии, связанные с изменениями валентных и торсионных углов при деформировании молекулы, а также с вариациями взаимной ориентации фрагментов при разрыве центральной связи, можно говорить о средней энергетической характеристике системы в критической точке, которая для обеих молекул составляет примерно 150 кДж/моль.

Рисунок 3 также иллюстрирует изменения в положении и глубине силовых минимумов, т.е. характеристик соответствующих силовых критических точек под влиянием остаточной деформации  $\epsilon$ . По мере роста величины  $\epsilon$  силовые минимумы смещаются в сторону больших расстояний  $r^*$ , а их глубина имеет тенденцию к уменьшению. Объяснить это можно следующим образом. На каждом шаге расчетов величины  $\epsilon$  и  $r$  фиксированы, а геометрия остальной части цепи при минимизации энергии системы может релаксировать с заметными изменениями длин межядерных расстояний и углов между связями. При этом оказывается, что наиболее значительно изменяются длины двух связей, соседних с разрываемой связью. При этом с ростом величин  $R$  и  $\epsilon$ , растет и первоначальная длина связи С–С. На последующих шагах расчета расстояние между углеродными атомами разрываемой связи увеличивается при заданном постоянном значении общей остаточной деформации  $\epsilon$ , в то же время длина прилегающих связей, локальные деформация и напряжение в них уменьшаются. Максимальная величина релаксации остальных связей С–С в системе, а также состояние системы, соответствующее критической точке на силовых кривых, с ростом величины  $\epsilon$  достигается на более поздних стадиях деформирования центральной С–С связи, т.е. при более значительных расстояниях  $r$  в системе. Уменьшение абсолютной величины силового минимума связано с тем, что полная энергия системы оказывается тем больше, чем больше остаточная деформация  $\epsilon$  связей в молекуле (и напряжение в ней). Из рисунка 3 также видно, что при переходе к гомологу с более длинной углеродной цепью эти эффекты ослабевают.

#### *Изменение длин нецентральных С–С связей в системе*

Для обеих молекул были проанализированы полученные из расчетов изменения длин связей  $r_1$  и  $r_2$  в зависимости от длины разрываемой связи  $r$  при различных значениях длины  $R$  углеродной цепи. Найдено, что при увеличении расстояния  $r$  в молекуле  $C_6H_{14}$  величины  $r_1$  и  $r_2$  сначала одновременно плавно уменьшаются вплоть до области критической точки  $A^*$  на силовых кривых, а затем происходит скачкообразное удлинение связи  $r_2$ . При дальнейшем увеличении расстояния  $r$  связь  $r_1$  укорачивает-

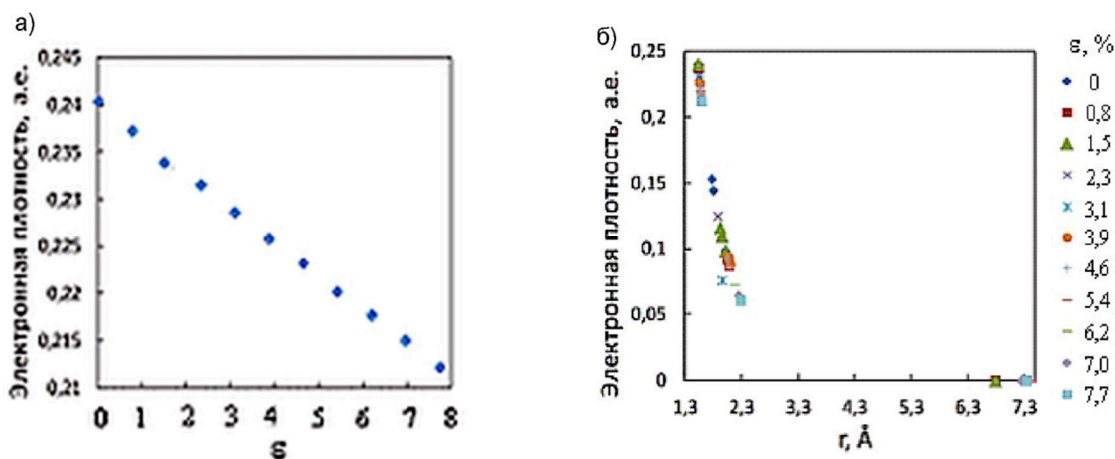


ся, а связь  $r_2$  продолжает удлиняться. При этом длины обеих связей стремятся к некоторому постоянному значению, равному значению длин этих связей в отдельных фрагментах после диссоциации исходной молекулярной системы. В молекуле  $C_{20}H_{42}$  имеет место аналогичный «дуализм» в поведении длин соседних связей, однако в этом случае в системе почти не наблюдаются энергетические и силовые скачкообразные флуктуации. Эти результаты подтверждают справедливость постулата о ключевой роли релаксации межатомных связей в энергосиловом поведении молекул полимеров в процессе их разрушения [4].

Изменения геометрии углеродной цепочки молекул  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  в процессе разрыва центральной С-С связи при различных остаточных деформациях  $\epsilon$  углеродной цепи можно объяснить в рамках вибронной модели гетеролигандных систем [16, 17]. Ради удобства структуру углеводородного олигомера можно рассматривать как совокупность гетеролигандных (квази)тетраэдрических систем состава  $CH_2XX'$ , где  $X, X' = CH_3$ - или  $CH_2$ -лиганды. В вибронной модели смещения атомов водорода в молекуле  $CH_4$  эквивалентны, и замещение атомов H группами с другой электроотрицательностью позволяет записать в аналитическом виде обобщенные силы, приводящие к смещению всех атомов относительно их исходных равновесных положений [16, 17], а, следовательно, найти взаимные атомные смещения в системе. Расчеты структурных характеристик молекул, проведенные для ряда систем с различной длиной цепи ( $CH_4, C_3H_8, C(CH_3)_4$ ) в рамках квантово-химических приближений разного уровня (B3LYP, MP2, QCISD) полностью подтверждают применимость вибронной модели к описанию структурных изменений в углеводородных олигомерах. Рассчитанные в рамках вибронной модели смещения атомов углеродной цепи в рассматриваемых нами молекулярных системах позволяют в аналитической форме описать вид и найти величину возвращающей силы, действующей на любой атом цепочки при ее деформировании.

**Электронная плотность**

При моделировании влияния остаточной деформации растяжения  $\epsilon$  на разрыв молекул  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  представляет интерес проанализировать изменения в распределении электронной плотности в этих молекулах при деформировании последних и установить взаимосвязь этих изменений с вариациями геометрических характеристик углеродной цепи. С этой целью расчеты электронной плотности были выполнены, прежде всего, в наиболее характерной точке системы – в точке симметрии разрываемой центральной С-С связи. Естественно, что для рассматриваемых случаев эта точка совпадает с серединой расстояния между соединенными этой связью соседними атомами углерода. Изменения электронной плотности в этой «симметричной» точке в зависимости от относительного удлинения  $\epsilon$  и расстояния  $r$ , рассчитанные для молекулы  $C_6H_{14}$ , приведены на рисунке 4. Видно, что электронная плотность в симметричной точке линейно уменьшается с ростом остаточной деформации  $\epsilon$  молекулы.



**Рисунок 4** – Электронная плотность в «симметричной» точке разрываемой С-С связи молекулы  $C_6H_{14}$  как функция от: (а) деформации молекулы  $\epsilon$  в равновесном состоянии (при  $\Delta r = 0$ ) и (б) от расстояния  $r$  при различных величинах деформации  $\epsilon$  (см. легенду)

Расчеты также показывают, что указанная электронная плотность почти линейно уменьшается при увеличении расстояния  $r$  вплоть до полного разрыва связи, при котором она приближается к нулю. Следует пояснить, что на рисунке 4(б), представлены результаты расчетов электронной плотности в симметричной точке не для всех возможных значений расстояния  $r$ , а лишь для тех его значений, которые соответствуют избранным характерным энергетическим состояниям молекулы  $C_6H_{14}$ : для равновесного состояния (первый шаг расчетов), для силовой критической точки  $A^*(r^*)$ , соответствующей минимуму на силовых кривых, для значений параметра  $r$ , соответствовавших диссоцион-



ному пределу (образование слабо связанных одинаковых фрагментов), а также для тех значений  $r$ , при которых фиксировались значительные флуктуации на силовых кривых. Наблюдающийся во всех изображенных на рисунке 4(б) случаях одинаковый квазилинейный характер уменьшения значений электронной плотности с ростом величины  $r$  указывает на то обстоятельство, что распределение электронной плотности в пространстве между разрываемыми атомами зависит только от длины разрываемой связи (точнее, от ее локальной деформации  $k\Delta r/r_0$ , где  $k$  – число шагов в процессе ее локального удлинения). Это распределение не зависит от других изменений в геометрии системы, таких как вариации значений валентных и двугранных углов в молекуле; оно также нечувствительно к изменениям величины ее общей остаточной деформации  $\epsilon$ .

Вычисления зарядов на атомах углеродной цепи методом невозмущенных орбиталей (ЛКАО) [10] показали, что в процессе разрыва центральной С-С связи отрицательный заряд, и, соответственно, эффективная электронная плотность, локализованная на атомах углерода, принадлежащих разрываемой связи, уменьшается, а на двух ближайших к ним соседних углеродных атомах возрастает (см. рис. 5).

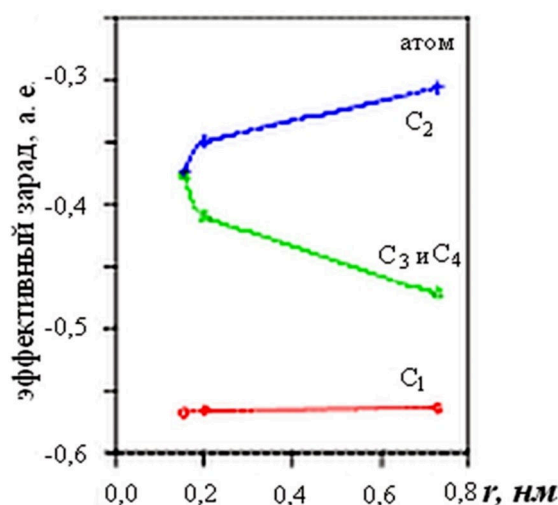


Рисунок 5 – Зависимость эффективной электронной плотности на углеродных атомах, соседствующих с центральным, от длины центральной связи  $r$

Последнее означает, что при разрыве молекул  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  часть заряда переходит от разрываемой связи на две соседние; при этом изменения в распределении заряда на двух последующих связях оказываются относительно небольшими. Вместе с тем, расчеты для системы  $C_{20}H_{42}$ , в которой углеродная цепочка достаточно длинна, показали, что распределение зарядов на атомах углерода, достаточно удаленных от разрываемых, практически не изменяются.

Таким образом, хотя обусловленное разрывом центральной С-С связи возмущение системы приводит к альтернированию длин связей углеродной цепочки, но оно затрагивает только две ближайших связи в каждом фрагменте. Этот вывод полностью согласуется с наблюдаемыми изменениями длин связей в цепочке и находит адекватное обоснование в рамках вышеуказанной вибронной модели [16, 17].

#### Колебательные спектры

Колебательные спектры для молекулы  $C_6H_{14}$  были получены в точках равновесия, силовых критических точках  $r^*$  и точках диссоционного предела для всех значений величины остаточной деформации  $\epsilon$ , а также для фрагмента  $C_3H_7$  и ионов  $C_3H_7^+$  и  $C_3H_7^-$ . Найдено, что колебательные спектры фрагментов  $C_3H_7$  и  $C_6H_{14}$  имеют 24 и 54 частоты, соответственно, 7 и 14 из которых соответствуют колебаниям валентных связей С-Н. Частоты (волновые числа  $\lambda$ ) колебаний С-Н связей в молекуле  $C_6H_{14}$  при ее деформировании имеют высокие значения, локализованные вблизи  $\lambda = 3000 \text{ см}^{-1}$  и практически не меняются, что отличает их от поведения частот колебаний С-С связей. Рассчитанные спектральные интенсивности колебаний аниона  $C_3H_7^-$  в среднем превышают соответствующие колебательные интенсивности нейтрального фрагмента  $C_3H_7$  и катиона  $C_3H_7^+$  не менее чем в 10 раз, что указывает на заметно более высокие значения колебательной теплоемкости и колебательной энтропии радикала  $C_3H_7^+$  по сравнению с двумя другими продуктами диссоциации молекулы  $C_6H_{14}$ .

Наибольший интерес представляют колебания разрываемой С-С связи, которым соответствуют несколько частот расчетного колебательного спектра молекулы  $C_6H_{14}$ . Частоты этих колебаний уменьшаются с увеличением деформации  $\epsilon$  и, соответственно, остаточных напряжений в молекуле.



Эти результаты позволяют приближенно оценены изменения колебательной теплоемкости и энтропии при однородной деформации и диссоциации молекулы  $C_6H_{14}$ . Для колебательной теплоемкости  $C_{vib}$  и энтропии  $S_{vib}$  при достаточно низких гомологических температурах  $T$ , при которых изменения в частотном спектре сказываются на термодинамических характеристиках системы наиболее ощутимо, справедливы соотношения [18]:

$$C_{vib} = R \left( \frac{hv}{kT} \right)^2 e^{-\frac{hv}{kT}} \quad \text{и} \quad C_{vib} = R \left( \frac{hv}{kT} \right) e^{-\frac{hv}{kT}},$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – колебательная частота,  $k$  – постоянная Больцмана. Тогда для частоты  $\nu_{5/6}$ , дающей наибольший вклад в колебательный спектр, максимальное относительное изменение связанной с ней теплоемкости системы  $(\Delta C/C)_{vib} \approx (\Delta \nu_{5/6})/(\nu_{5/6}) \approx 14\%$  и энтропии  $(\Delta S/S)_{vib} \approx (2\Delta \nu_{5/6})/(\nu_{5/6}) \approx 28\%$ . Для следующей по спектральной интенсивности частоты  $\nu_{4/5}$ , соответственно,  $(\Delta C/C)_{vib} \approx 12\%$  и  $(\Delta S/S)_{vib} \approx 24\%$

## ВЫВОДЫ

Установлено, что энергия разрыва межатомных С-С связей в молекулярных олигомерах, моделирующих компоненты линейных полимерных материалов, уменьшается с увеличением вызванной механоактивацией остаточной деформации (напряжения) в системе. При относительном удлинении молекул  $C_6H_{14}$  и  $C_{20}H_{42}$  на 8 % и 2,4 % расчетная энергия их разрыва уменьшается соответственно на 8,1 % и 3,7 %. Иными словами, механоактивация может ощутимо понизить разрывную прочность соответствующего линейного полимерного материала.

Показано, что в процессе разрыва межатомных связей в углеводородных олигомерах происходит поэтапная перестройка их электронной подсистемы. На первом этапе, при малых деформациях разрываемых межатомных связей, в электронной подсистеме молекул возникают процессы перераспределения электронной плотности, препятствующие ее разрушению (правило Ле-Шателье – Брауна). На втором этапе, при относительно больших локальных деформациях разрываемых связей, преобладают изменения в электронной конфигурации молекулярной системы, ведущие к ее деструкции.

Теоретически рассчитанные колебательные спектры олигомерных молекулярных систем, моделирующих полимеры, показывают уменьшение частот колебаний разрываемой С-С связи по мере увеличения остаточной макродеформации системы в результате его механоактивации. Благодаря этому существенно меняются также и термодинамические характеристики соответствующих молекулярных систем. Можно полагать, что в результате механоактивации полимерного материала как целого его термодинамические свойства будут меняться таким же образом.

Результаты выполненных расчетов согласуются с многочисленными экспериментальными наблюдениями влияния механоактивации на физико-механические и термодинамические характеристики полимерных материалов [2–6].

## Литература:

1. Аввакумов Е.Г. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – Новосибирск : Наука, 2009. – 344 с.
2. Аскадский А.А. Деформация полимеров. – М. : Химия, 1973. – 448 с.
3. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. – М. : Химия, 1978. – 328 с.
4. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. – М. : Химия, 1984. – 280 с.
5. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. – М. : Химия, 1987. – 400 с.
6. Дубинская А.М. Превращения органических веществ под действием механических напряжений // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 8. – С. 708–724.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09 // Gaussian Inc. Wallingford, CT. – USA: 2009. revision D.01.
8. Dennington R.; Keith T.; Millam. *GaussView. Version 5.* // J. Semichem Inc. – Shawnee Mission Ks. – 2009.
9. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft (2015). – URL : [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com)
10. Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F. NBO 6.0 Program Manual. // NBO6 Website (2013). – URL : <http://nbo6.chem.wisc.edu>
11. Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М. : Мир, 2001. – 532 с.
12. Keith T.A. AIMALL (2015). – URL : <http://aim.tkgristmill.com>
13. Alkorta I., Elguero J. The carbon-carbon bond dissociation energy as a function of the chain length // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 425. – № 4–6. – P. 221–224.
14. Yushchenko V.S., Ponomareva T.P., Shchukin E.D. Environmental influence on the mechanical strength of chemical bonds in solids – ab initio quantum calculations // J. Mater. Sci. – 1992. – V. 27. – № 6. – P. 1659–1662.
15. Бацанов С.С. Ван-дер-Ваальсовы радиусы элементов // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – № 9. – С. 1031–1046.





16. Левин А.А., Долин С.П. МО теория влияния заместителей на основе анализа электронной энергии; межатомные расстояния и взаимное влияние в полном СТ-варианте теории // Координационная химия. – 1979. – Т. 5. – № 3. – С. 320–335.
17. Левин А.А., Дьячков П.Н. Электронное строение, структура и превращения гетеролигандных молекул. – М. : Наука, 1990. – 256 с.
18. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – М. : Физматлит, 2005. – 616 с.

#### References:

1. Avvakumov E.G. Fundamental bases of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies. – Novosibirsk : Science, 2009. – 344 p.
2. Askadsky A.A. Deformation of polymers. – М. : Chemistry, 1973. – 448 p.
3. Hull V.E. Struktura and durability of polymers. – М. : Chemistry, 1978. – 328 p.
4. Bartenev G.M. Durability and mechanism of destruction of polymers. – М. : Chemistry, 1984. – 280 p.
5. Narisava I. Durability of polymeric materials. – М. : Chemistry, 1987. – 400 p.
6. Dubinskaya A.M. Transformations of organic substances under the influence of mechanical tension // Achievements of chemistry. – 1999. – V. 68. – № 8. – P. 708–724.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., et al. Gaussian 09 // Gaussian Inc. Wallingford. CT. – USA: 2009. revision D.01.
8. Dennington R.; Keith T.; Millam. GaussView. Version 5. // J. Semicem Inc. – Shawnee Mission Ks. – 2009.
9. Zhurko G.A., Zhurko D.A. Chemcraft (2015). – URL : [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com)
10. Glendening E.D., Reed A.E., Carpenter J.E., Weinhold F. NBO 6.0 Program Manual. // NBO6 Website (2013). – URL : <http://nbo6.chem.wisc.edu>
11. Beyder R. Atoms in molecules. Quantum theory. – М. : World, 2001. – 532 p.
12. Keith T.A. AIMALL (2015). – URL : <http://aim.tkgristmill.com>
13. Alkorta I., Elguero J. The carbon-carbon bond dissociation energy as a function of the chain length // Chem. Phys. Lett. – 2006. – V. 425. – № 4–6. – P. 221–224.
14. Yushchenko V.S., Ponomareva T.P., Shchukin E.D. Environmental influence on the mechanical strength of chemical bonds in solids – ab initio quantum calculations // J. Mater. Sci. – 1992. – V. 27. – № 6. – P. 1659–1662.
15. Batsanov S.S. Wang-der-Vaalsovy radiuses of elements // Inorganic materials. – 2001. – V. 37. – № 9. – P. 1031–1046.
16. Levin A.A., Valleys S.P. MO the theory of influence of deputies on the basis of the analysis of electronic energy; interatomic distances and mutual influence in full ST option of the theory // Coordination chemistry. – 1979. – V. 5. – № 3. – P. 320–335.
17. Levin A.A., Dyachkov P.N. Electronic structure, structure and transformations of geteroligandny molecules. – М. : Science, 1990. – 256 p.
18. Landau L.D., Livshits E.M. Statistical physics. – М. : Fizmatlit, 2005. – 616 p.