

УДК 541.64;536.4+539.192+541.63

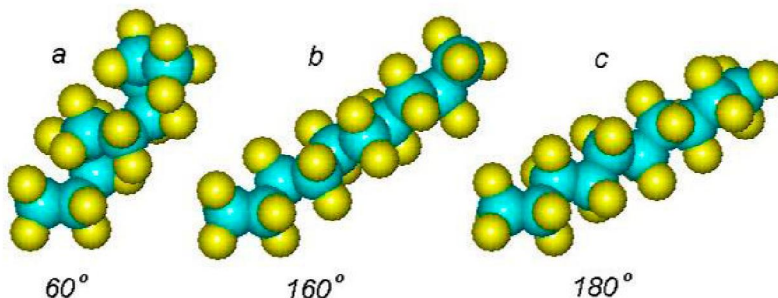
К. Б. ТЛЕБАЕВ, В. З. ГАБДРАКИПОВ, С. П. ПИВОВАРОВ

КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

Квантовомеханическим методом исследованы процессы распада в ПТФЭ под действием γ -излучения. Показано, что в возбужденном триплетном состоянии, катион-радикалах и анион-радикалах разрыв молекул или тенденция к разрыву происходит в середине цепи. Заряд и спин локализуются в точке разрыва.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) вследствие своих уникальных свойств, широко используется в промышленности, приборостроении и в быту. ПТФЭ используется также в космических исследованиях. Следовательно, необходимо изучение поведения ПТФЭ под действием γ -излучения. Для этого использовался модельный подход, т.е. молекула полимера моделировалась достаточно

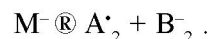
длинным фрагментом, в качестве которого была выбрана молекула $C_{10}F_{22}$, точнее, три ее стабильных конформера с торсионными углами в $\gg 60^\circ$, $\gg 162^\circ$ и $\gg 180^\circ$ (рис. 1). Все расчеты проводились полуэмпирическим квантово-химическим методом RM3 [1]. Экспериментально ПТФЭ исследовался неоднократно, большой обзор приведен в [2, 3].

Рис. 1. Стабильные конформеры $C_{10}F_{22}$

Основными первичными процессами при взаимодействии γ -излучения с энергией до 0,5 МэВ с веществом являются комптоновское рассеяние, ионизация и электронное возбуждение молекул. При этом выбиваются электроны, которые, в свою очередь, могут вызывать каскадную ионизацию. После термализации электроны захватываются нейтральными молекулами с образованием анион-радикалов, пространственными ловушками и рекомбинируют со сформировавшимися катион-радикалами.



Катион-радикалы M^+ и анион-радикалы M^- могут распадаться на более мелкие фрагменты, состоящие из свободного радикала и диамагнитных катиона или аниона соответственно.



Возбужденное синглетное состояние либо высвечивается и возвращается в основное состояние, либо тоже высвечивается и переходит в более долгоживущее триплетное состояние. Триплетное состояние может также привести к диссоциации.

Квантовохимические расчеты систем с нулевым спином проводились по схеме RHF, а с ненулевым – по UHF-схеме [1, 4, 5]. Если UHF схему применять к системам – замкнутыми оболочками, то и энергетические характеристики и электронное распределение будут тождественными полученным по RHF-схеме. В табл. 1 приведены энергетические характеристики для трех конформеров $C_{10}F_{22}$ в основном и нижнем триплетном состояниях. Из табл. 1 можно найти энергии адиабатических электронных

Таблица 1. Энергетические параметры конформеров $C_{10}F_{22}$ (теплота образования – ΔH_f ; полная энергия – E_{tot} ; потенциал ионизации – IP) в основном и нижнем триплетном состояниях

Конф.	Характеристики	Основное состояние	Возбужденный триплет	Катион-радикал	Анион-радикал
60°	ΔH_f ккал/моль E_{tot} , эВ IP, эВ	-1088,99152 -10877,02347 14,14	-1053,80087 -10875,49750 11,58	-797,67708 -10864,39113 16,98	-1151,21006 -10879,72148 3,78
160°	ΔH_f ккал/моль E_{tot} , эВ IP, эВ	-1091,95745 -10877,15208 13,60	-1045,81592 -10875,15124 11,47	-802,69583 -10864,60876 16,75	-1146,24186 -10879,50603 3,04
180°	ΔH_f ккал/моль E_{tot} , эВ IP, эВ	-1087,50479 -10876,95900 13,60	-1041,77066 -10874,97583 11,43	-802,76361 -10864,61170 16,53	-1143,09596 -10879,36962 3,15

синглет – триплетных переходов как разности полных энергий: $DE(60^\circ) = 1,526$ эВ, $DE(160^\circ) = 2,001$ эВ, $DE(180^\circ) = 1,893$ эВ.

Некоторые геометрические параметры оптимизированных катион-радикалов, анион-радикалов и триплетных состояний приведены в табл. 2.

Таблица 2. Оптимизированные геометрические параметры конформеров $C_{10}F_{22}$. R(C–C) – усредненная длина связи C–C (кроме C_5-C_6); R' – длина той связи C–C, которая при ионизации и возбуждении претерпевает наибольшее возмущение; Θ – интервал, в котором лежат торсионные углы

Конф.	Характеристики	Основное состояние	Возбужденный триплет	Катион-радикал	Анион-радикал
60°	R(C-C) А R'(C ₅ -C ₆) А Θ , град	1,61 1,61 56:59	1,52 : 1,61 3,67 50:57	1,59:1,62 2,39 53:60	1,59:1,60 1,82 56:59
160°	R(C-C) А R'(C ₅ -C ₆) А Θ , град	1,60 1,60 161:165	1,52:1,60 3,48 151:176	1,57:1,61 2,26 158:165	1,60 1,64 162:163
180°	R(C-C) А R'(C ₅ -C ₆) А Θ , град ???	1,60:1,61 1,60 164:175	1,53:1,60 3,14 179:180	1,57:1,61 2,28 161:178	1,60:1,62 1,64 179:180

Примечание. Сумма ковалентных радиусов для простой связи C–C составляет 1,54 А.

На рис. 2–4 приведены оптимизированные структуры конформеров в триплетном, катион-радикальном и анион-радикальном состояниях. При возмущении молекулы изменяются ее длины связей, валентные и торсионные углы. Можно определить два типа критериев, произошла ли диссоциация молекулы. Грубый критерий – геометрический, по нему диссоциация определяется, если расстояние между атомами, образующих связь, увеличилось на 20% или более. Тонкий критерий показывает, что электронная система разделилась на две почти независимые части. При этом суммарные заряды и спины каж-

дого из вновь образовавшихся фрагментов должны быть близки к целочисленным значениям. Они могут несколько отличаться от целых за счет переноса заряда (образование комплекса с переносом заряда). По значениям R(C₅-C₆) из табл. 2 и рис. 2–4 видно (по геометрическому критерию), что при оптимизации до нормы градиента Θ 0,5 ккал/А диссоциируют все конформеры в триплетном состоянии (кроме 180°) и в состоянии катион-радикалов. В анион-радикалах одна из связей C–C существенно удлиняется, но не рвется. Во всех случаях возмущение локализуется на центральной связи молекулы.

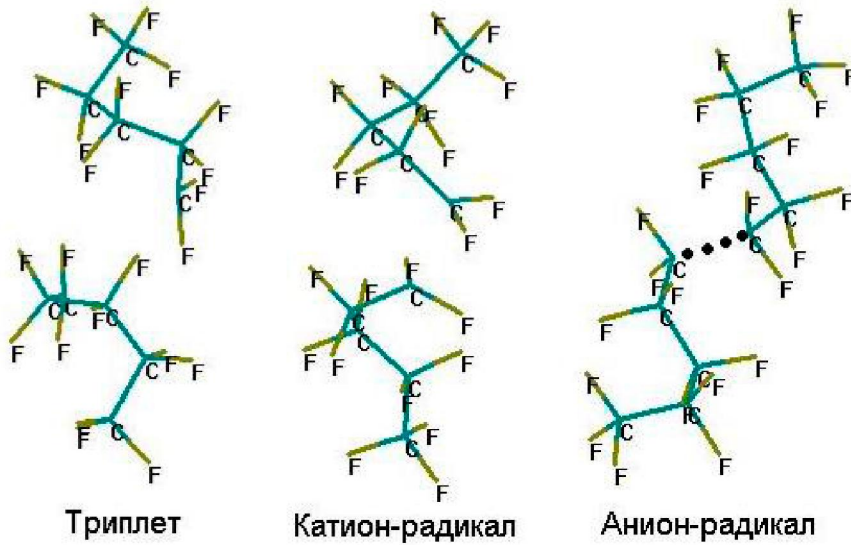


Рис. 2. Оптимизированные конфигурации конформера 60° в возбужденном триплетном, катион-радикальном и анион-радикальном состояниях $C_{10}F_{22}$

Рис. 3. Оптимизированные конфигурации конформера 160° в возбужденном триплетном, катион-радикальном и анион-радикальном состояниях $C_{10}F_{22}$

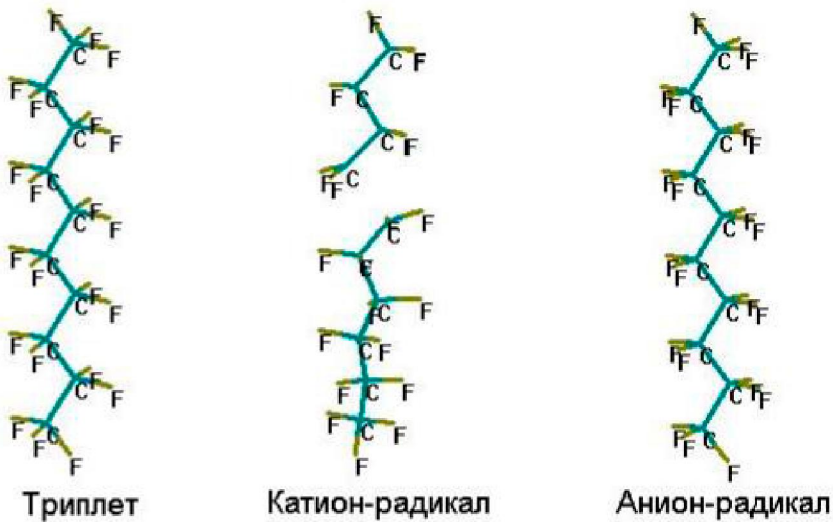
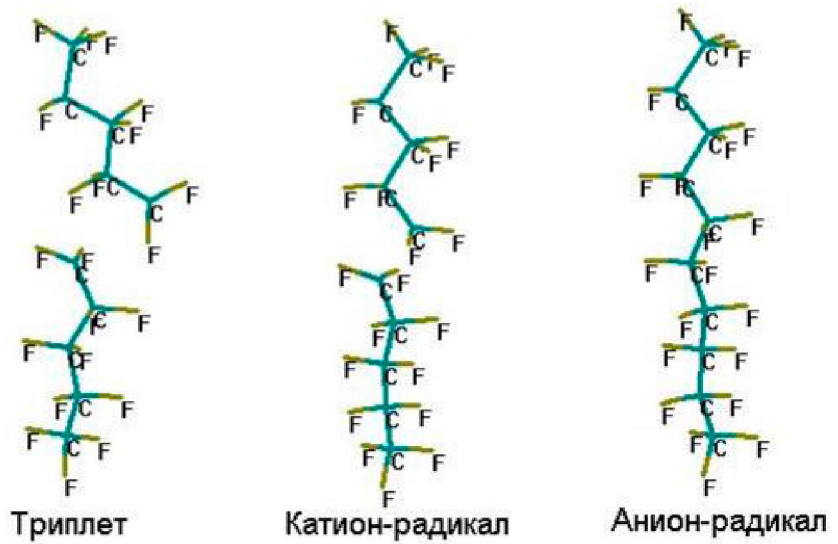


Рис. 4. Оптимизированные конфигурации конформера 180° в возбужденном триплетном, катион-радикальном и анион-радикальном состояниях $C_{10}F_{22}$

Из рис. 2–4 видно, что не диссоциируют триплет и анион-радикал у конформера с $\text{И} = 180^\circ$ и анион-радикал конформера с $\text{И} = 120$. В табл. 3 и 4 приведены результаты более тонкого анализа распределения электронной и спиновой плотностей в оптимизированных конформерах $\text{C}_{10}\text{F}_{22}$. В ряде случаев суммарный заряд делиться между фрагментами приблизительно поровну. Это означает, что несмотря на то, что визуальную связь разорвалась, т.е. по геометрическому критерию длина связи превышает сумму атомных радиу-

сов более чем на »20%, взаимодействие все еще достаточно сильное и валентные электроны образуют единую систему. Аналогичную информацию дают суммарные спиновые плотности на фрагментах. Если электронная система молекулы разделилась на две части, то на каждом из фрагментов должна быть целочисленная спиновая плотность.

Из табл. 3 и 4 видно, что по электронным критериям (заряду и спином) в точках с минимальной энергией распад произошел только в трип-

Таблица 3. Суммарные заряды на фрагментах Q и заряды на «разрывающейся» связи (на концах фрагментов Q_{tail}) в конформациях фрагментов триплетного (Т), катион-радикального (+1) и анион-радикального (-1) $\text{C}_{10}\text{F}_{22}$

	Фраг.	60°		160°		180°	
		номера	$Q (Q_{\text{tail}})$	номера	$Q (Q_{\text{tail}})$	номера	$Q (Q_{\text{tail}})$
Т	I	1-5	0,000 (0,062)	1-5	0,000 (0,055)	1-5	0,000 (0,055)
	II	6-10	0,000 (0,061)	6-10	0,000 (0,055)	6-10	0,000 (0,055)
+1	I	1-5	0,498 (0,288)	1-5	0,499 (0,273)	1-5	0,510 (0,281)
	II	6-10	0,502 (0,290)	6-10	0,501 (0,275)	6-10	0,490 (0,267)
-1	I	1-5	-0,500 (0,047)	1-10	–	1-10	–
	II	6-10	-0,500 (0,047)	–	–	–	–

Таблица 4. Суммарные спиновые плотности S на фрагментах и спиновые плотности на «разрывающейся» связи (на концах фрагментов S_{tail}) в конформациях фрагментов триплетного (Т), катион-радикального (+1) и анион-радикального (-1) $\text{C}_{10}\text{F}_{22}$

	Фраг.	60°		160°		180°	
		номера	$S (S_{\text{tail}})$	номера	$S (S_{\text{tail}})$	номера	$S (S_{\text{tail}})$
Т	I	1-5	1,000 (0,908)	1-5	0,000 (0,905)	1-5	0,000 (0,905)
	II	6-10	1,000 (0,908)	6-10	0,000 (0,905)	6-10	0,000 (0,905)
+1	I	1-5	0,502 (0,379)	1-5	0,501 (0,352)	1-5	0,490 (0,347)
	II	6-10	0,498 (0,376)	6-10	0,499 (0,350)	6-10	0,510 (0,347)
-1	I	1-5	0,500 (0,380)	1-10	–	1-10	–
	II	6-10	0,500 (0,380)	–	–	–	–

летных состояниях.

В блоке полимера молекулы находятся под давлением со стороны окружающих молекул, что способствует рекомбинации.

На основании приведенных данных можно сделать вывод, что молекулы ПТФЭ под воздействием γ -облучения молекулы полимера рвутся или имеют тенденцию к разрыву по середине полимерной цепи. Заряд в катион-радикалах и анион-радикалах не делокализуется, а концентрируется на одном из атомов разрывающейся свя-

зи. Аналогично ведет себя и неспаренный электрон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 384 с.
2. Subrahmanyam H.N. // J. Polymer Sci.; Part B: Polymer Physics. 1987. V. 25. P. 1549.
3. Фторполимеры. М.: Мир, 1975.
4. Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979. 296 с.

5. Жидомиров Г.М., Счастнев П.В., Чувылкин Н.Д. Квантово-химические расчеты магнитно-резонансных параметров. Новосибирск: Наука, 1978. 368 с.

Резюме

Квант-механикалық әдіс бойынша g-шағылысуындағы ПТФЭ-дағы ыдырау процесі зерттеледі. Триплетті жағдайда катион-радикалдары мен анион-радикалдары молекула-

лардың бөлшектенуі немесе бөлшектену тенденциясы жіктік ортасында жүзеге асады. Заряд пен спин бөлшектеу нүктесінде локализацияланады.

Summary

The degradation processes in PTFE under γ -radiation are investigated by using the quantum-mechanical method. It is shown that a scission of the molecules or trend to a scission in excited triplet state, cation-radical and anion-radical occurs in the middle of the chain. The charge and spin are localized in the point of a scission.

*Казахский национальный
университет КазНУ
им. Аль-Фараби, г. Алматы*

Поступила 12.01.07г.