

Виртуальные миры науки на пути в метавселенную

Е.Ф. Шека

Институт физических исследований и технологии Российского университета дружбы народов

efsheka@mail.ru

Абстракт. Будущее никогда не случается внезапно. Оно возвращается долго и незаметно в массиве сегодняшнего дня, зароня в нем зернышки, которые становятся истоками новых ростков. Таким новым ростком видится автору состоявшаяся в результате обширного виртуального эксперимента виртуальная свободно-радикальная полимеризация виниловых мономеров. Поддерживающая её цифровизация достигла высокого уровня, позволяющего начать разговор о создании виртуального мира полимеров, первого из огромного множества виртуальных научных миров, знаменующих собой переход науки под юрисдикцию метавселенной.

Ключевые слова: метавселенная; виртуальный мир; цифровые двойники; виртуальный эксперимент; виртуальная свободно-радикальная полимеризация; спиновая теория радикалов

Содержание

1. Введение – метавселенная и виртуальные миры науки
2. Цифровые двойники как основа построения виртуального мира
 - 2.1. Изменение концепции моделирования
 - 2.2. Вычислительная платформа
3. Основы виртуального эксперимента свободно-радикальной полимеризации
 - 3.1 Концепция эксперимента
 - 3.2. Состав участников эксперимента
 - 3.3. Элементарные реакции
 - 3.4. Виртуальное устройство
 - 3.5. ЦД дескрипторы виртуальной полимеризации
 - 3.6. Переходное состояние
 - 3.7. Цифровые паспорта полимеризации
4. Виртуальная свободно-радикальная полимеризация виниловых мономеров
 - 4.1. Инициация свободно-радикальной полимеризации и рост цепи
 - 4.2. Обрыв цепи и остановка полимеризации
5. Виртуальная свободно-радикальная сополимеризация виниловых мономеров со стабильными радикалами
 - 5.1. Краткий обзор эмпирических наблюдений
 - 5.2. Краткий экскурс в спиновую теорию фуллеренов
 - 5.2.1. Истоки радикальности фуллерена C_{60}
 - 5.2.2. Алгоритм спиновой плотности для виртуальной реакции присоединения
 - 5.3. Виртуальная СРСП виниловых мономеров со стабильными радикалами
 - 5.3.1. Анализ экспериментальных данных с точки зрения основных концепций
 - 5.3.2. Анализ виртуальной СРСП виниловых мономеров с фуллереном C_{60}
 - 5.4. Звездчато-разветвленные полимеры фуллерена C_{60}
6. Размышления апостериори
Цитированная литература

1. Введение – метавселенная и виртуальные миры науки

«За весь 2020 год слово «метавселенная» было набрано в поисковой строке Яндекса меньше 5000 раз, однако в ноябре 2021 года российский поисковик зафиксировал почти 76 000 таких запросов. Всплеск был связан с анонсом проекта Meta, стартовавшего с платформы Facebook. Многие комментаторы обозначили это событие словом «ребрендинг», обесценив его истинное значение. На самом деле греческое слово Meta дало символический старт технологическому этапу, пока мало кем осмысленному». Так начинается первый раздел книги Владимира Шабасона и Сергея Малайкина «Разумная метавселенная. От цифровых приложений к новой среде обитания» [1]. Ей вторит и вторая книга на эту тему – книга Мэтью Болла «Метавселенная. Как она меняет наш мир» [2]. Обе книги вышли в июле 2022 года с разностью в неделю и сразу же стали бестселлерами. В конце 2021 года было объявлено о создании двух новых научно-просветительских журналов - Journal of Metaverse and Metaverse. Процесс организации этих средств оказался чрезвычайно быстрым, и уже в 2023 году первый из них регулярно работал в статусе журнала Q1. Сегодня библиометрика состояния исследований метавселенной растет экспоненциально [3].

И русские, и американские авторы названных выше книг убедительно показывают, что приход метавселенной неизбежен и что в отличие от прежних технологических этапов развития сообществ, метавселенная не очередной этап развития, она о **НОВОМ СМЫСЛЕ** существования человеческих сообществ, который можно было бы охарактеризовать словом «гиперреализация» [1]. Метавселенная – пространство, создающее возможности для *гиперреализации* (самореализации сообществ). Как полагают авторы, в метавселенной исчезнет граница между виртуальной и физической реальностями, а информация приобретет энергетический эквивалент. Метавселенной пока не существует. Она если и появится, то в единственном числе. Авторы считают [1,2], что ее возникновение – вопрос следующих 25–30 лет.

Чтобы проследить, какое отношение имеет приведенное выше вступление к заявленной теме, последуем вместе с авторами книги [1] цепочку событий, предшествующих установлению метавселенной. Несмотря на ее отсутствие, метавселенная уже анонсирована. Однако то, что сегодня принято называть этим словом, метавселенной еще не является. Авторы предлагают отнести Facebook, Microsoft, NVIDIA, Roblox и так далее к квазивселенным, прологу к появлению метавселенной. Это отдельные островки **нового способа быть**, медленно поднимающиеся из уходящих вод старого мира. Новая среда существования мира, обеспечивающая новый способ самоорганизации сообществ

Квазивселенным предшествуют цифровые экосистемы, ставшие повседневной реальностью [1]. Пожалуй, каждый сможет назвать 2–3 больших бизнеса, решивших выйти за привычные рамки для активного освоения смежных территорий при помощи цифровых технологий. Цифровые экосистемы – это результат объединения цифровых продуктов в большие сущности. Они про **новый образ жизни**. Цифровые экосистемы стали привычной частью современного бизнес-ландшафта. Их счет идет на многие тысячи.

Анализ истории развития науки убедительно приводит нас к заключению, что в этой цепочке от объекта применения цифровых технологий до метавселенной она может

претендовать на место экосистемы [4]. Действительно, как прикладная наука, мало отличимая от реального бизнеса, так и чистая наука – антибизнес по целеполаганию, адресованы большому числу пользователей и на протяжении всего своего развития активно выходят за привычные рамки и осваивают смежные территории при помощи цифровых технологий от простейшего «бухгалтерского» учета до цифровых двойников [5,6]. Достаточно взглянуть на структурную химию и кристаллографию. Обе эти ветви науки о материалах направлены на изучение атомарной структуры реальных веществ и первый выход обеих за реальные пределы был ознаменован записью химической формулы, отвечающей составу исследуемых веществ. В реальности не существуют молекула C_6H_6 или корпускула с составной формулой SiO_2 . В реальности мы имеем дело с бесцветной жидкостью с резким запахом в первом случае и любимым песочком на морских пляжах во втором. Но сегодня материаловеды всего мира знают, что при упоминании приведенных выше формул речь идет о бензоле и кремнеземе. Так химические формулы стали первыми цифровыми двойниками вещества. По мере совершенствования аналитических методик, формулы постепенно заменялись таблицами, содержащими определенную цифровую информацию о веществе, включающую номера составляющих вещество атомов по таблице Менделеева, число атомов каждого сорта, геометрию расположения атомов в трехмерном пространстве. Цифровой двойник матерел и постепенно превращался в яркие красивые изображения, такие как, например, усеченный икосаэдр, представляющий молекулу фуллерена C_{60} . Так рождался виртуальный мир визуальных изображений соответственных цифровых двойников. И сегодня структурный химик или кристаллограф, получив набор цифровых данных, отвечающих взаимодействию, например, пучка какого-либо типа элементарных частиц с интересующим его веществом, погружается в пучину цифр, из которой нет выхода при отсутствии цифровых двойников этого вещества. На заре структурной химии и кристаллографии никто не мог предположить, что химические формулы и построенные на них еще единичные цифровые двойники означают собой первые шаги науки о материалах в метавселенную.

Философско-аналитический взгляд на метавселенную В.Шабасона и С.Милейкина [1] под взглядом высокопрофессионального практика информационных технологий М. Болла получает мощную поддержку. Как пишет М. Болл, «метавселенная – это масштабируемая и совместимая сеть 3D-виртуальных миров, визуализируемых в реальном времени, которые могут быть доступны синхронно и постоянно практически неограниченному числу пользователей с индивидуальным ощущением присутствия и непрерывностью данных, таких как личность, история, права, объекты, коммуникации и платежи» [2]. И несмотря на то, что книга Болла уводит нас далее в проблемы технологического осуществления метавселенной и оценки порождаемых ею расходов для человека на коммерческой основе, Болл, так же, как и Шабасон и Милейкин говорит о виртуальных мирах, которые лежат в основе метавселенной и без которых она невозможна. «Стилистически виртуальные миры, - продолжает М. Болл, - могут точно воспроизводить реальный мир (быть так называемыми цифровыми двойниками) или представлять собой художественно домысленную версию реальности". Так, рисуя будущее мира как осуществление 3D версии интернета и информационных технологий как таковых (М.Болл) или как среды обитания *homo informaticus* – нового человеческого вида, способного решать недоступные для *homo sapiens* задачи (В.Шабасон и С.Милейкин), все авторы согласно указывают на виртуальные миры как основу грядущего преобразования. В иерархии стадий развития метаверса созданию виртуальных миров отведено место в экосистемах, ставя их на место главной задачи. В свете этого становится очевидным и главное направление, по

которому пойдет современная наука – создание виртуальных миров каждой из ее ветвей. И хотя такая постановка вопроса сегодня может показаться нереальной, отменить приход метаверса и объективные законы его развития невозможно. Поэтому иного пути для науки просто нет.

Нельзя не согласиться с авторами книги [1], что метаверс – это ребенок, который уже родился и что *homo informaticus* уже есть. Да и приведенный выше пример структурной химии и кристаллографии показывает, что развитие этих ветвей науки неуклонно следовало задаче создания виртуальных миров структуры вещества. Развитие новых технических возможностей, облегчающих освоения смежных территорий при помощи цифровых технологий, сопровождается увеличением сложности создаваемых виртуальных миров, а, значит, порождает новые научные задачи и новые виртуальные миры. Логикой развития виртуальных миров предусмотрены тупиковые ситуации [1], в которых виртуальные миры становятся неустойчивыми. Обязательное следование объективным законам развития приведет эту систему или к самоуничтожению, или к преобразованию в не свойственных ей ранее формах.

В настоящем обзоре приведены первые результаты построения виртуального мира цифровой экосистемы - химии полимеров. В качестве цифровой технологии используется одна из вычислительных платформ квантовой химии. Предметом рассмотрения является свободно-радикальная полимеризация винильных мономеров.

2. Цифровые двойники как основа построения виртуального мира

2.1. Изменение концепции моделирования

Цифровые двойники (ЦД) ворвались в нашу жизнь в 2002 году с трибуны конференции Общества инженеров-производственников голосом Майкла Гривза [7]. Хотя сам термин был предложен гораздо раньше [8], именно Гривз наполнил его новым содержанием, которое представляет ЦД сегодня. Гривз предложил ЦД в качестве концептуальной модели, лежащей в основе управления жизненным циклом продукта. Восемь лет спустя Джон Викерс реализовал эту концепцию [9], которая с тех пор в значительной степени развилась [10]. С этого момента началось широкое шествие этой концепции в промышленности, здравоохранении, строительстве, бизнесе, образовании, общественной жизни и т. д. [6]. Эта книга широко представляет успехи концепции ЦД, достигнутые в различных областях человеческой деятельности.

Отличаясь нюансами, общее представление концепции ЦД касается триединства физического объекта, виртуального/цифрового объекта и связи между ними. Связи обеспечиваются данными, которые перетекают от физического объекта к цифровому/виртуальному, и информацией, которая доступна от цифрового/виртуального объекта к физической среде. Эта концепция, которая является новой для больших массивных областей человеческой деятельности, широко использовалась в академических исследованиях с тех пор, как стал доступен первый компьютер. Известная как симуляции или моделирование, концепция обеспечила радикальное развитие академических исследований, связанных с естественными науками, в частности.

Сегодня невозможно представить себе современную физику, химию (а также их же, но с приставками био- и гео-) и материаловедение без моделирования. Огромный скачок в развитии вычислительных программ и средств вычислений, произошедший за последние полвека, привел к тому, что многие ранее преимущественно эмпирические науки стали виртуально-эмпирическими, а некоторые из них, такие, например, как наука о

графене, преимущественно виртуальными. Несмотря на столь бурное развитие, связь между реальным объектом и его моделью, устанавливаемая как подчиненная для модели, до недавнего времени не менялась. Как оказалось, это обстоятельство существенно ограничивает дальнейшее развитие науки в случае ее преимущественно виртуальной природы. И вот тут на сцену выходит понятие ЦД в приведенной выше формулировке. Действительно, физические и виртуальные объекты составляют основу как моделирования, так и понятия ЦД. Различие между этими двумя подходами заключается в разном смысле, который заложен в понимании связи между ними. Используя грамматический термин, это различие можно представить как различие между сложноподчиненным предложением (главное-подчиненное) в первом случае и сложносочиненное (равное-равное), во втором. В каждом языке замена одного предложения другим меняет смысл устной речи. То же верно и в случае науки. Именно это изменение смысловой речи, которое вносит в науку концепция ЦД, превращает объяснительно подчиненное моделирование в свободный легитимный виртуальный эксперимент. Первые виртуальные эксперименты в качестве легитимных участников исследовательского процесса состоялись и заняли свое особое и значимое место в технологической сфере [11-29]. Однако пионер концепции ЦД, Гривз, в одном из своих интервью, данных в 2018 году, сказал [7]: «Это не обязательно должен быть проект «все или ничего». Существует широкий спектр информации, которую я могу собрать и обработать с помощью двойника. Цифровые двойники также могут использоваться в очень конкретных, очень ограниченных сценариях». С таких ограниченных сценариев начинается путь легитимных виртуальных экспериментов в науке [30-42]. Но уже эти первые шаги показали, что противопоставление концепции сложносочиненного ЦД эксперимента сложноподчиненному моделированию выявляет высокую эффективность первого для решения сложных задач.

2.2. Вычислительная платформа

Общий алгоритм ЦД эксперимента применительно к одному из ограниченных сценариев научного исследования можно схематически представить как [6]

Цифровые двойники → Виртуальное устройство → ИТ-продукт.

Схема 1

Здесь ЦД являются изучаемыми цифровыми моделями, виртуальное устройство является носителем выбранной цифровой технологии, ИТ-продукт охватывает большой набор вычислительных результатов, связанных с ЦД при различных воздействиях на него в рамках используемых вычислительных программ. Качество ИТ-продукта во многом зависит от того, насколько широко и глубоко выбранные ЦД охватывают знания об исследуемом объекте и насколько адекватно виртуальное устройство особенностям этого объекта. Жесткость первого требования может быть существенно сглажена большим набором соответствующих ЦД. Цифровые двойники полностью свободны от статистических и случайных ошибок, которые сопровождают реальные эксперименты, и благоприятствуют любой модификации. Отданные в распоряжение виртуального устройства, ЦД закладывают основу свободного независимого виртуального эксперимента, касающегося интересующего нас процесса.

Очевидно, что выбор виртуального устройства должен быть согласован с набором выбранных ЦД и должен обеспечивать их надежную математическую обработку с целью получения достоверного ИТ, отвечающего на поставленные перед экспериментом вопросы. Что касается последнего, то он представляет собой один из вариантов наборов Big Data (BD), сравнительный анализ которых предполагает определение закономерных тенденций в поведении объекта исследования. Естественно, что предметное содержание выбранных ЦД, виртуального устройства и BD набора ИТ продукта зависит от объекта исследования и поставленных к нему вопросов, что хорошо представлено в экспериментах по виртуальной молекулярной динамике [30-33], виртуальной графенике [34-36] и виртуальной полимеризации [37-42]. Ниже в этом обзоре этот вопрос будет детально рассмотрен применительно к свободно-радикальной полимеризации.

3. Основы виртуального эксперимента свободно-радикальной полимеризации

3.1. Концепция эксперимента

Вычислительная химия полимеров началась как классическое моделирование более 60 лет назад и в настоящее время является одной из наиболее развитых областей химической виртуальности. За эти годы был пройден большой путь в моделировании полимеров от микромасштабного представления проблемы до промежуточного масштаба, мезомасштаба и макроскопического масштаба, которые были базовыми моделями для квантовой химии полимеров (QC) [43-58], молекулярной динамики [59], крупнозернистых [60] и континуальных концепций [53,60] соответственно. Радикально различаясь по содержанию, все концепции, тем не менее, основаны на общем представлении о полимерах, которые непосредственно моделируются как последовательность точек в трехмерном пространстве. Упомянутые обзоры и ссылки в них дают надежное представление о современном состоянии виртуальной полимерной химии. В настоящее время они должны быть дополнены концепцией ЦД [12,16,26] и квантовых вычислений [61].

Несмотря на солидный вклад вычислительной химии в полимерную науку, по-настоящему решенных вопросов не так уж и много. Высокая стоимость расчетов на моделях, сопоставимых с реальными системами, ограниченные возможности имеющихся вычислительных программ и отсутствие сложных программ, обеспечивающих одновременный учет детерминированных подходов, таких как термодинамика, кинетика и механика жидкости, несомненно, являются серьезными причинами для такого упрека. Однако исключительная сложность полимерного объекта, являющегося конечным продуктом многогранного и многомерного межмолекулярного взаимодействия, включающего большое количество участников, представляет конечный материальный продукт как результат выбора из большого числа возможностей. Современная традиционная вычислительная химия не в состоянии предсказать этот выбор. В лучшем случае совокупность всех подходов от микро- до макро- позволяет объяснить выбор, сделанный либо Природой, либо магическими химиками благодаря огромному опыту и интуиции. Однако, как оказалось, не только глобальная концепция ЦД, но даже ее частичная модификация в рамках традиционной квантовой химии (КХ) позволяет решать ряд проблем, которые ранее были не доступными [34-36]. Это обстоятельство побудило автора обратиться к КХ полимеров с точки зрения концепции ЦД. Вполне логично, что первая апробация этой новой парадигмы была сделана в пользу вопроса, хорошо изученного экспериментально и многократно рассмотренного виртуально традиционной

вычислительной химией, а именно свободно-радикальной полимеризации (СРП) виниловых полимеров.

Настоящий обзор представляет первое описание виртуального мира свободно-радикальной полимеризации, составленное на основе обширного виртуального эксперимента [37-42], состоящего из отдельных экспериментов, выполненных в одинаковых условиях. Общий дизайн эксперимента базируется на ряде фундаментальных концепций, среди которых следующие. Пилотная концепция заключается в представлении процесса полимеризации как цепной реакции [62,63], включающей набор элементарных реакций. Последние рассматриваются как независимые и суперпозиционные, что позволяет использовать весь накопленный опыт КХ рассмотрения индивидуальных химических реакций [64-66]. Как исходные реагенты, так и конечные продукты реакций образуют пул ЦД, являющихся основными объектами виртуального эксперимента. Для превращения последних в инструменты цифровизации вводятся два типа дескрипторов — термодинамические и кинетические, которые в равной степени характерны для всех элементарных реакций. Унификация дескрипторов позволяет осуществить введение паспортов полимеризации, которые являются «персональным идентификационным документом» для каждого виртуального реакционного раствора (ВРР) и обеспечивают потенциальное сопоставление всех виртуальных характерных признаков изучаемого акта полимеризации с эмпирической реальностью.

3.2. Состав участников эксперимента

СРП виниловых мономеров [67,68] лежит в основе производства преобладающего большинства современных полимерных продуктов. Как правило, участники этого процесса довольно многочисленны, главными из которых являются мономеры, M , инициирующие полимеризацию свободные радикалы, R^\bullet , радикал-мономеры, RM^\bullet , постоянно растущие радикал-олигомеры, $RM_n^{\bullet\Box}$ и растворитель. Все вместе эти продукты определяют реальный реакционный раствор, в котором происходят указанные реакции. Все участники связаны межмолекулярным взаимодействием «всех со всеми», что приводит к образованию большого количества различных межмолекулярных комплексов. Так, взаимодействие мономера со свободным радикалом приводит к образованию радикал-мономера, взаимодействие которого с мономером лежит в основе роста радикал-олигомеров, представляющих полимерную цепь (распространение полимеризации). Взаимодействие радикал-олигомеров друг с другом или с радикал-мономером, а также со свободным радикалом определяет прекращение роста полимерной цепи. Взаимодействие терминированных цепей определяет формирование основной массы полимерного материала. На результат каждого из этих элементарных процессов большое влияние оказывает взаимодействие их компонентов с молекулами растворителя [69].

Реальный полимерный продукт определяется свершением всех этих событий одновременно. В соответствии с этим объектом исследования в виртуальном эксперименте становится виртуальный реакционный раствор (ВРР) как контейнер ЦД. Поскольку концепция ЦД лучше всего работает при выявлении тенденций, виртуальный эксперимент рассматривает большое разнообразие ВРР. Большое количество эмпирических данных, относящихся к СРП виниловых мономеров [67,68], а также к их свободно-радикальной сополимеризации (СРСП) со стабильными радикалами, такими как *ТЕМРО* и фуллерен C_{60} [69-88], значительно облегчает моделирование ВРР. Как оказалось, реальные реакционные растворы во всех случаях состоят из похожего набора

ингредиентов, включающего растворитель, мономер, инициатор как источник свободных радикалов и небольшие добавки стабильных. Очевидно, что каждый из ингредиентов может значительно варьироваться, дополнительно усиливая вариацию различной концентрацией. Поэтому вариация возможных ВРР велика. Это обстоятельство существенно затрудняет выбор ограниченного числа составов, достаточного для достоверности выявленных трендов, с одной стороны, и проверку этих трендов при сравнении с экспериментальными данными, с другой. В свете этой проблемы при реализации виртуального эксперимента [37-42] было обращено внимание на группу реальных экспериментов по СРП виниловых мономеров и их СРСР со стабильными радикалами [85-87]. В этих исследованиях особое внимание уделялось кинетике начальных стадий процесса, которая была представлена в терминах зависящего от времени процентного расходования мономера $x(t)$. Эксперименты проводились в одних и тех же растворителях, при одинаковой температуре, в одном и том же реакторе, то есть, практически, в одинаковых условиях, включая мономеры, инициаторы и стабильные радикалы, при этом концентрации этих ингредиентов жестко фиксировались. На основании этих экспериментов был построен набор ВРР [37-42], в которых мономером является один из трех винилов, а именно, стирол, метилметакрилат или N-изопропилакриламид (NIPA); инициатором является или алкилнитрил 2,2'-азобисизобутиронитрил (AIBN) или бензоилпероксид (BP), а примесным стабильным радикалом является либо *TEMPO*, либо фуллерен C_{60} , либо оба вместе.

3.3. Элементарные реакции

Игровое поле в обсуждаемом эксперименте представляет полимеризацию как хорошо прослеживаемую последовательность суперпозиционных элементарных реакций. С вычислительной точки зрения такое видение полимеризации является наиболее благоприятным для использования КХ методов для ее виртуального рассмотрения, сводя его к рассмотрению отдельных элементарных реакций [64-66]. Теория элементарных реакций и их КХ рассмотрение существует уже много десятилетий [89-91], и единственной претензией к определенной ограниченности этих исследований может быть тот факт, что весьма желанные КХ расчеты наборов однотипных реакций не получили широкого распространения. Основная новизна концепции ЦД касается именно этого ключевого момента, поскольку большой массив элементарных реакций, являющийся игровым полем в проведенном эксперименте, позволяет четко различать однотипные реакции, проведенные в одинаковых условиях, с последующим сравнительным анализом их результатов, сопровождающимся установлением достоверных тенденций. Статус «те же условия» подразумевает использование одного и того же КХ метода, абсолютный нуль температуры и вакуумную среду.

Достаточно полный список элементарных реакций, связанных с изучаемыми событиями, представлен в Таблице 1. Номинации, представленные в таблице, касаются одновременно как реакций, так и их конечных продуктов. Как видно, число последних довольно велико, так что цифровизация рассматриваемого химического процесса представляется достаточно убедительной. Общей характеристикой перечисленных в таблице реакций является их радикальный характер. Рассмотрим представленные реакции подробнее. Реакции (1) и (2), объединяющие свободный радикал с мономером RM^* и его олигомерами RM_n^* , очевидно, управляют СРП мономера. Первая является краеугольным камнем всего процесса полимеризации, определяя его осуществимость как таковую. Выбирая наиболее успешных участников этой реакции эмпирическим путем,

исследователи остановились на свободных радикалах $AIBN^*$ и BP^* , полученных в ходе термического разложения инициаторов $AIBN$ и BP , соответственно, в то время как стабильные радикалы, например, $TEMPO$ оказались для этой роли не подходящими, поскольку аналогичная реакция (1) реакция SM (3) всегда завершается образованием обычного нерадикального межмолекулярного комплекса $TEMPO$ -мономер. Только фуллерен C_{60} занимает в ряду стабильных радикалов особое место. Реакция FM (4) аналогична реакции SM (3), однако образующийся при этом монофуллеренил FM в отличие от SM также является стабильным радикалом. Помимо этого, первая волна исследователей, которые, будучи уверенными в радикальной природе фуллерена, ввели его в полимеризацию, предприняла неоднократные попытки обнаружить реакцию FM^* (5), сопровождающуюся образованием мономер-радикала и последующим ростом полимерной цепи, инициированной и присоединенной к фуллерену (реакция FM_n^* (6)). Хотя существование реакции (5) в ряде случаев предполагалось, однозначный вывод сделан не был, и эта реакция, как и реакция (6), была отнесена к категории маловероятных. Обсуждаемый виртуальный эксперимент позволил пересмотреть экспериментальные данные и надежно установить наличие обеих реакций при определенном составе ВРР [41].

Таблица 1. Номинация элементарных реакций и/или цифровых двойников, относящихся к начальной стадии свободно радикальной сополимеризации виниловых мономеров со стабильными радикалами

Номер реакции	Уравнение реакции ¹⁾	Константа скорости реакции	Описание реакции
(1)	$R^* + M \rightarrow RM^*$	k_i	генерация мономер-радикала
(2)	$RM^* + (n-1)M \rightarrow RM_n^*$	k_p	генерация олигомер-радикала полимерной цепи
(3)	$S + M \rightarrow SM$	k_{1m}^S	однодентантное связывание
(4)	$F + M \rightarrow FM$	k_{2m}^F	двудентантное присоединение
(5)	$F + M \rightarrow FM^*$	k_{1m}^F	однодентантное присоединение генерация мономер-радикала
(6)	$FM^* + (n-1)M \rightarrow FM_n^*$	k_p^F	генерация олигомер-радикала C_{60} , рост полимерной цепи
(7)	$F + RM^* \rightarrow FRM$	k_{rm}^F	цепка мономер-радикала
(8)	$S + RM^* \rightarrow SRM$	k_{rm}^S	захват мономер-радикала стабильным радикалом
(9)	$F + R^* \rightarrow FR$	k_R^F	цепка свободного радикала
(10)	$S + R^* \rightarrow SR$	k_R^S	захват свободного радикала стабильным радикалом

¹⁾ M, R^*, F , обозначают ЦД, относящиеся к виниловым мономерам, иницирующему свободному радикалу, фуллерену C_{60} и другому стабильному радикалу, соответственно. Верхний индекс в виде черной точки означает радикальную молекулу.

В отличие от неактивного мономера, захват его мономерного радикала RM^* , описываемый реакциями FRM (7) и SRM (8), традиционно высоко ожидается для обоих стабильных радикалов. Эти реакции имеют особое значение,

поскольку обладают возможностью полной остановки процесса полимеризации. Затем следуют реакции FR (9) и SR (10), представляющие захват свободных радикалов R^{\bullet} стабильными. Обе реакции, очевидно, влияют на полимеризацию мономера, уменьшая количество иницирующих свободных радикалов. Реакция FS (11) учитывает взаимодействие стабильных радикалов между собой, тогда как реакции RFM (12) и SFM (13) описывают захват мономер-радикала FM^{\bullet} стабильными. Этот набор элементарных реакций оказался вполне полным для рассмотрения начальной стадии как СРП виниловых мономеров, так и их СРСП со стабильными радикалами. Соответствующие ЦД их конечных продуктов вместе с исходными ингредиентами образуют большой пул ЦД, вполне достаточный для цифровизации рассматриваемого химического процесса. Список реакций Таблицы 1 не включает полимеризацию ни самого фуллерена C_{60} , ни его фуллеренилов. Этот вопрос, подробно рассмотренный в другом месте [39], показал свою численную несущественность для виртуального эксперимента, обсуждаемого выше.

3.4. Виртуальное устройство

Все квантовые химики, работавшие с СРП виниловых мономеров, осознавали радикальность её участников, и дискуссии о выборе соответствующих программных средств были на первом месте на протяжении всего многолетнего развития вычислительной химии полимеров (см. обзоры [43-60] и ссылки в них). Специфика КХ-описания стабильных радикалов и электронных систем с открытыми оболочками не раз поднималась применительно к виртуальной полимерной науке [92-95]. Тем не менее, сегодняшние обстоятельства таковы, что доля расчетов с использованием методов конфигурационного взаимодействия (CI) даже первого уровня сложности, в виртуальной полимерике сравнительно невелика. Оправдывая себя длительными сроками и высокими финансовыми затратами таких расчетов, практикующие квантовые химики выбрали в качестве основного метода расчетов различные версии метода DFT, в том числе и неограниченные. К сожалению, алгоритмы DFT и UDFT не работают в системах с открытыми электронными оболочками (см. подробное обсуждение проблемы в [96,97]). Соответственно, регулярно появляющиеся многочисленные статьи, посвященные виртуальной СРП на основе DFT, не продвигают нас по пути действительно значимых результатов в этой области науки. В виртуальном эксперименте [37-42] эта сторона СРП впервые рассмотрена самосогласованно. Спиновая теория радикалов [98] была положена в основу примененной цифровой технологии. Виртуальное устройство представляло собой пакет вычислительных программ электронных свойств молекул с открытыми оболочками, реализующих КХ расчет на основе двухдетерминантного (неограниченного) приближения Хартри-Фока (UHF). Каждая элементарная реакция рассматривалась через призму алгоритма спиновой плотности пошагового рассмотрения последовательных межмолекулярных химических реакций присоединения [98], позволяющего уверенное определение целевых атомов реагентов, участвующих в реакции. Компетенция КХ охватывает при этом несколько стадий радикальной полимеризации, включая первичное иницирование процесса, первые шаги роста линейной полимерной цепи и акт прекращения этого роста.

Виртуальное устройство в проведенном эксперименте представлено программным обеспечением CLUSTER-Z1 [99,100], реализующим AM1 версию полуэмпирического UHF [101]. Программа показала себя высокоэффективной в отношении электронных систем с открытой оболочкой, таких как фуллерены [102], молекулы графена [103] и стабильные радикалы [104].

3.5. ЦД дескрипторы виртуальной полимеризации

Основной целью цифровизации полимеризации является оценка свойств химического процесса в цифрах. Для реализации этого желания необходимо построить *in silico* модели, устанавливающие математическую связь между структурами молекул и рассматриваемыми свойствами. Молекулярные дескрипторы играют фундаментальную роль в решении этой задачи, поскольку именно они формально являются числовым представлением молекулярной структуры [105]. В концепции цепной реакции каждый процесс полимеризации является результатом жесткой конкуренции между бимолекулярными элементарными реакциями, определяемыми их скоростями. Обремененный большим количеством таких реакций не только на начальной стадии процесса, представленных в Таблице 1, но и многими другими на протяжении всего его развития, любой итог этой конкуренции напоминает решение типа «ананаса-на-плантации». Судьбу мономера (см. рисунок 1), попавшего в поле взаимодействия многочисленных участников, можно образно представить как состояние ананаса на плантации, окруженной мечевидными листьями. Каждый лист — это реализованный путь развития в соответствующем направлении. Помимо используемых возможностей, под

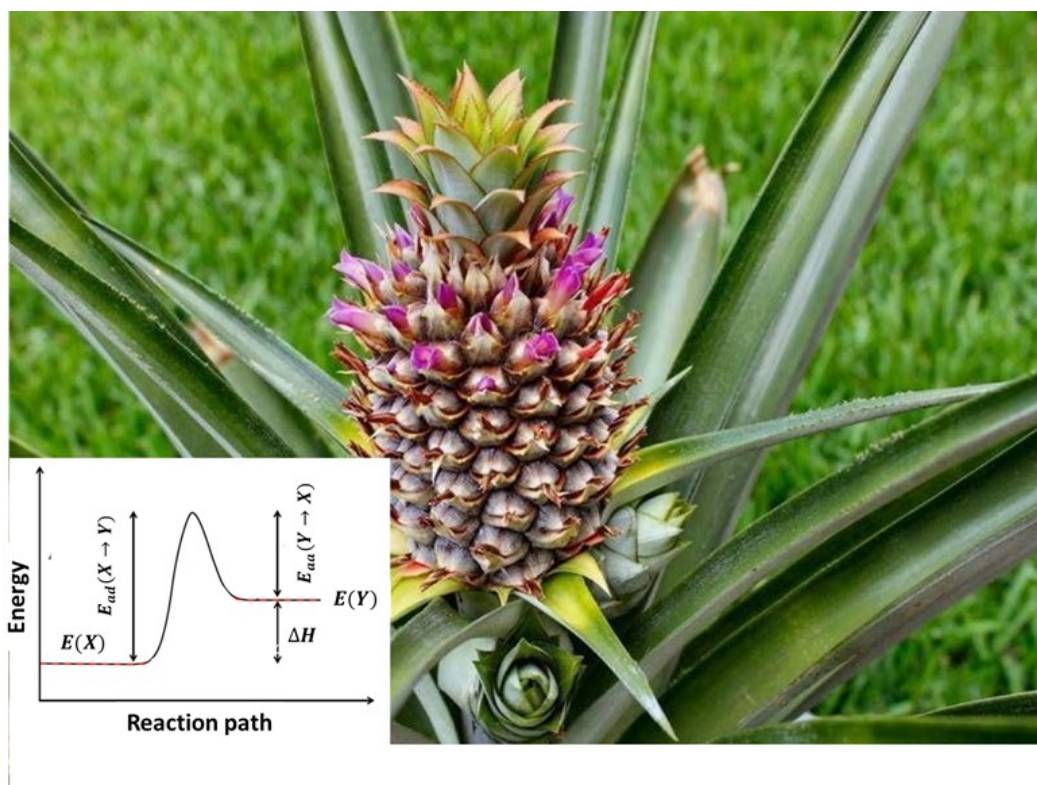


Рисунок 1. Универсальный энергетический граф парного межмолекулярного взаимодействия в системе многих возможностей. Для оформления рисунка использована фотография из свободно доступной коллекции pro-dachnikov.com.

отдельными чешуйками коры плода скрывается еще большое количество других. Каждый шаг на этом пути подчинен общеизвестному энергетическому графу, приведенному на рисунке. Согласно графу, каждая элементарная реакция протекает между парой реагентов, энергия межмолекулярного взаимодействия между которыми $E(R)$ следует

типичному формату по мере их сближения в выбранном направлении R , представляющим собой координату реакции. Как видно из рисунка, приведенный граф связывает между собой полную энергию реагентов исходной пары Y , $E(Y)$, энергию конечного продукта взаимодействия компонентов пары X , $E(X)$, и энергию переходного состояния рассматриваемого межмолекулярного комплекса, $E_{TS}(X \leftrightarrow Y)$, которая определяет высоту энергетического барьера реакции. Еще один важный энергетический параметр – энтальпия реакции, ΔH , или энергия связи, $E_{cpl}=E(X)-E(Y)$. Обе величины напрямую связаны с атомной структурой объекта и имеют полное право рассматриваться как молекулярные дескрипторы. В проведенном эксперименте [37-42] такую роль виртуального термодинамического дескриптора выполняет E_{cpl} .

Осуществление каждого из мечей, окружающих ананас на рисунке 1, и открытие окон на его коре контролируются кинетикой соответствующих реакций, причем победителем оказывается самая быстрая из них. Таким образом, константы скорости реакций $k(T)$ являются несомненными виртуальными дескрипторами химических реакций. Стандартное описание константы скорости $k(T)$ обычно задается соотношением Аррениуса [89-91]

$$k(T) = A e^{\left(\frac{-E_a}{kT}\right)}. \quad (1)$$

Здесь A — комплексный частотный фактор, а E_a представляет собой энергию активации, которая является либо энергией диссоциации продукта X , E_{ad} , либо энергией ассоциации молекулярной пары Y , E_{aa} . Основная трудность в оценке величины $k(T)$ заключается в весьма сложной природе частотного фактора A [106]. Его определение затрагивает сложные проблемы вращательно-колебательной динамики многоатомных молекул, отягощенные большим числом как колебательных, так и вращательных степеней свободы, а также ангармонизмом движения. Однако для однотипных элементарных реакций ожидается, что A изменяется слабо [64-66], так что энергия активации становится определяющей при их сравнительном анализе. Ее значение можно определить, построив графы $E(R)$, или профили барьеров, соответствующие либо ассоциации компонентов молекулярных пар Y , либо диссоциации конечного продукта X . Альтернативный подход к получению энергии активации обеспечивается приближенным уравнением Эванса-Полани-Семенова (EPS), которое линейно связывает энергию E_a с энтальпией реакции ΔH или энергией связи E_{cpl} [48,49,55]

$$E_a = M + \alpha E_{cpl}. \quad (2)$$

Здесь M и α являются статистическими параметрами, приблизительно постоянными для определенного набора реагентов, но разными для разных наборов. Энергии активации, определенные указанным образом, играют роль виртуальных кинетических дескрипторов в проведенном эксперименте.

3.6. Переходное состояние

Требуемые для определения E_a профили барьеров $E(R)$ рассчитывались для диссоциативной реакции, начиная с энергии $E(X)$ на равновесной длине ковалентной связи между участниками реакции и продолжая до разрыва этой связи, следуя её регулярному удлинению. В качестве примера одного из многочисленных расчетов

эксперимента [37-42] на рисунке 2 показаны профили барьеров, соответствующие реакции инициации СРП RM^{\bullet} (1) мономеров стирола ($M1$) и NIPA ($M3$), стимулированных свободным радикалом $AIBN^{\bullet}$ [37]. Вставки на рисунке представляют равновесные структуры соответствующих продуктов X в основном и переходном состояниях. Координата реакции в обоих случаях связывает атом углерода виниловой группы мономеров с атомом углерода свободного радикала $AIBN^{\bullet}$.

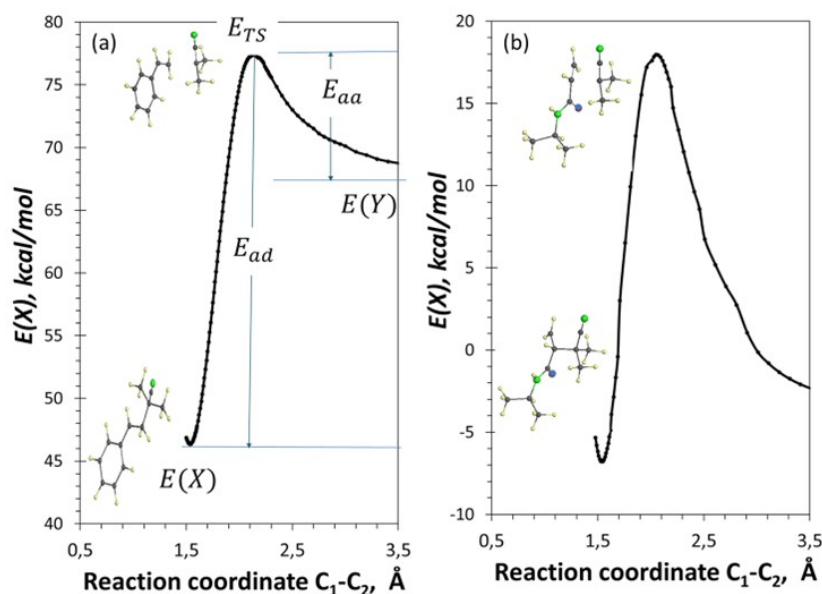


Рисунок 2. Барьерные профили виртуальной диссоциации мономер-радикалов $RM1^{\bullet}$ (a) и $RM3^{\bullet}$ (b). Расчеты UHF AM1.

Как видно из рисунка, значения E_{ad} , довольно близки по значениям в обоих случаях. Это означает, что кинетика диссоциации обоих радикал-мономеров должна быть похожей. Напротив, E_{aa} сильно различаются, показывая более чем двукратное уменьшение в случае $RM1^{\bullet}$ по сравнению с $RM3^{\bullet}$. Эта особенность, очевидно, связана с разницей в значениях E_{cpl} этих веществ и представляет особый интерес, указывая на то, что иницирование свободных радикалов RM^{\bullet} кинетически более благоприятно для виниловых полимеров с группой $sp^2C=C$ связей чем для полимеров с одной такой связью. Этот вывод хорошо коррелирует с экспериментальными данными, указывающими на ту же тенденцию, регулярно наблюдаемую в отношении кинетических констант скорости реакций иницирования СРП [67,68].

Внимательный анализ переходных состояний в обоих случаях позволил выявить определенную общую закономерность поведения последних, несмотря на кардинально разную кинетику. Во-первых, обращает на себя внимание координата реакции R_{TS} , соответствующее максимуму барьерного профиля. В обоих случаях значения R_{TS} располагаются *вблизи* $2,1\text{Å}$. Последнее близко к значению $R_{crit}^{C-C} \approx 2,11\text{Å}$, определяющему начало разрыва связи sp^3C-C в этане [107]. Известно, что значение R_{crit}^{C-C} варьируется довольно заметно, реагируя на изменение атомной конфигурации вокруг связи [103] и обеспечивая весьма выраженную дисперсию, которая составила $\sim 0,10\text{Å}$ для участников эксперимента [37]. Этот факт заставил внимательно присмотреться к межмолекулярным контактам в мономер-радикалах RM^{\bullet} , которые в случае виниловых мономеров представлены связующей межмолекулярной sp^3C-C связью и соседствующей с ней внутримолекулярной $sp^2C=C$ связью виниловых звеньев мономеров. Как оказалось, длины этих связей тесно взаимосвязаны. На рисунке 3, красная линия изображает диссоциацию

sp^3C-C связи, которая начинается в точке (x,y) (1,535;1,471), что указывает на то, что межмолекулярный контакт в радикал-мономере представляет собой совокупность sp^3C-C связи стандартной длины и удлинненной $sp^2C=C$ связи виниловой группы. Из-за удлинения $sp^2C=C$ связь радикализуется [107], тем самым обеспечивая появление неспаренных электронов общим числом $N_D = 1,925$ е, что приводит к образованию атома-мишени C_3 с $N_{DA} = 0,67$ е. Значение N_D согласуется с общим законом, который управляет постепенной радикализацией sp^2C-C связей, представленной на вставке рисунка. Аналогично sp^3C-C связям, началу радикализации $sp^2C=C$ связи отвечает $R_{crit}^{C=C} \cong 1,395$ Å для этилена, значение которого также диспергируется, реагируя на изменение окружения связи. Для виниловых мономеров величина дисперсия оценивается как $\sim 0,02$ Å. Зоны дисперсии для значений R_{crit} для обеих связей представлены вертикальными и горизонтальными светло-серыми полосами, относящимися к связям sp^3C-C и $sp^2C=C$, соответственно.

Диссоциация $RM1^*$ завершается в точке (4,203;1,342) (не показано), проходя через переходное состояние в точке R_{TS} (2,129;1,387). Как видно из рисунка, R_{TS} располагается в области, где длины обеих связей близки к своим R_{crit} . Судя по значениям N_{DA} в этой точке и ссылаясь на вставку, можно сделать вывод, что переходное состояние соответствует началу радикализации обеих связей. При этом $sp^2C=C$ связь находится только в самом начале своего долгого пути к разрыву, тогда как начавшаяся радикализация sp^3C-C связи означает начало ее разрыва. Поэтому энергетический пик, обозначенный как E_{TS} , указывает на координату реакции, соответствующую началу разрыва связующей sp^3C-C связи при диссоциации мономер-радикала. Резкий пороогообразный переход, проявляющийся на энергетических графиках вокруг R_{TS} , обеспечивается спиновой плотностью объекта и знаменует либо выход спиновой плотности из нулевых значений (диссоциация), либо обнуление спиновой плотности при образовании стандартной одинарной связи (ассоциация). Было предположено, что именно спиновая природа управления переходным состоянием делает его столь универсально значимым для любой химической реакции [106]. Очевидно, что описанное выше переходное состояние, основанное на одинарной sp^3C-C связи, является одновременно и простейшим, которое существенно усложняется в случае координат реакции, представленных двойными или тройными связями.

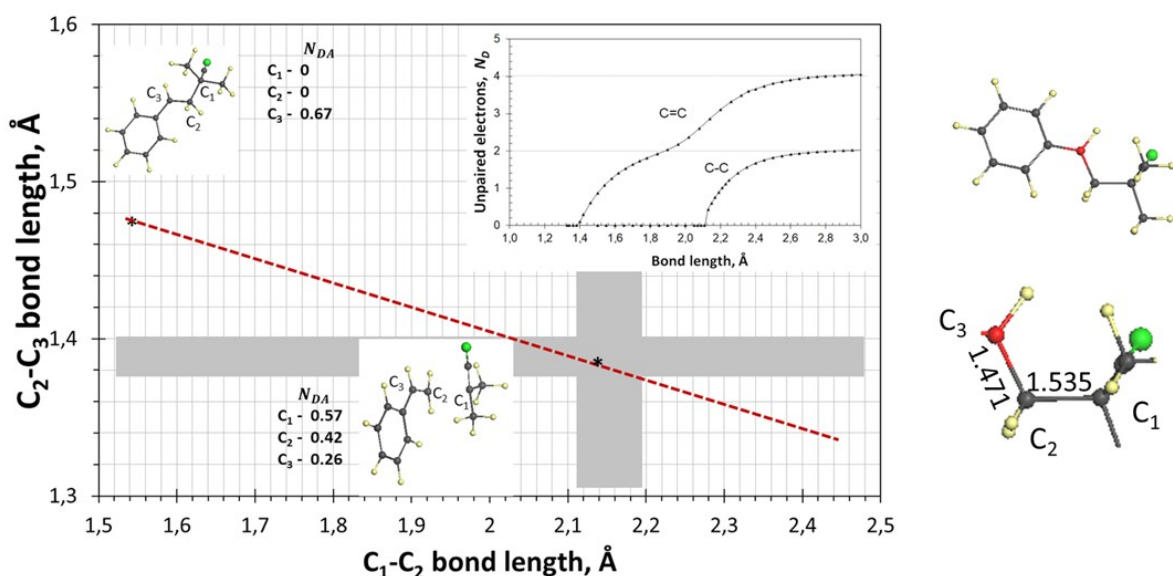


Рисунок 3. Взаимосвязь между $sp^2C=C$ и sp^3C-C связями, образующими межмолекулярный контакт в радикал-мономере $RM1^*$ (стирол). На вставке представлена диссоциация $sp^2C=C$ связи этилена и

sp^3C-C связи этана. Изобразительные вставки представляю равновесные структуры мономер-радикала в основном и переходном состояниях. Справа приведена детализация структуры межмолекулярного контакта в RM_1^{\cdot} . Желтым, тёмно-серым и зеленым цветом маркированы атомы водорода, углерода и азота, соответственно. Красным цветом отмечен атом-мишень следующего шага реакции. Расчеты UHF AM1.

Сказанное выше о том, что координата переходного состояния R_{TS} определяется R_{crit} связи, обеспечивающей межмолекулярный контакт в продукте реакции X , нашло свое подтверждение в расчетах многочисленных барьерных профилей, выполненных в течение эксперимента [37-42]. Рисунок 4 суммирует выявленные тенденции [37,40]. Профили RM_2^{\cdot} и SRM описывают диссоциацию димер-радикала метилметакрилата и захват его мономер-радикала стабильным радикалом $TEMPO$, соответственно. Связующими связями межмолекулярных контактов в этом случае являются связи sp^3C-C и sp^3C-O . На нижней панели рисунка приведены кривые диссоциации этих связей в этане и этилен гликоле, соответственно. Из рисунка отчетливо видно, что изменение в положении R_{TS} в рассматриваемых профилях повторяет тенденцию в положении R_{crit} соответствующих связей. Если положение R_{TS} , отвечающее sp^3C-C связи на профиле RM_2^{\cdot} , остается практически неизменным при смене мономера, оно резко меняется при замене мономера фуллереном C_{60} в профиле FR , демонстрируя тем самым влияние топохимии мономера F на его реакцию с иницирующим свободным радикалом.

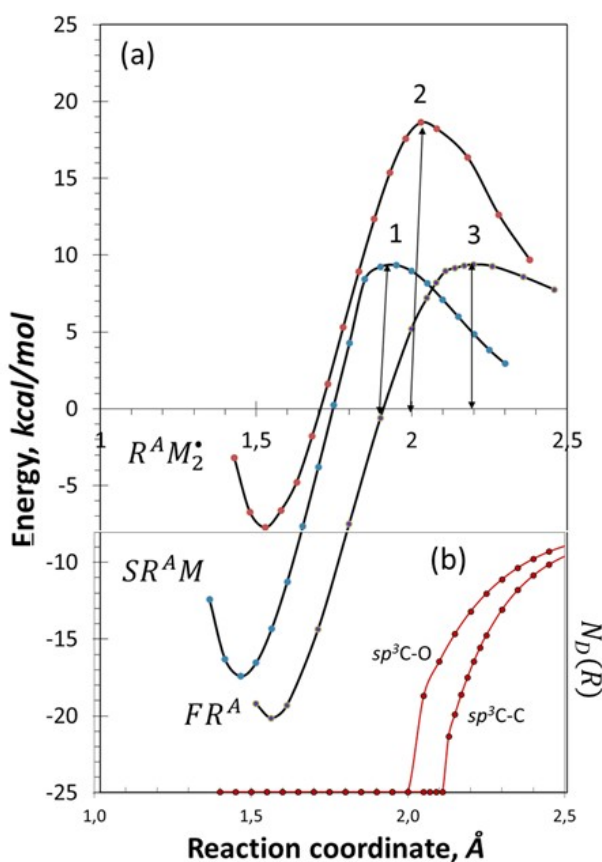


Рисунок 4. (а) Барьерные профили виртуальной диссоциации продуктов SRM (1), димер-радикала RM_2^{\cdot} (2) и FR (3) (см. текст); (б) графики $N_D(R)$, описывающие удлинение sp^3C-C связи этана и sp^3C-O связи этиленгликоля. Расчеты UHF AM1.

3.7. Цифровые паспорта полимеризации

Представление результатов обсуждаемого виртуального эксперимента [37-42] произведено в матрично-табличном формате. Этот формат позволил осуществить выдачу универсального «цифрового полимеризационного паспорта» (ЦПП) исследуемого ВРР. Доступность, высокая эффективность и сравнительная простота использованного КХ вычислительного метода позволяет выдавать такой паспорт практически любому ВРР, относящемуся к СРП и/или СРСРП виниловых мономеров. Сами паспорта, с одной стороны, строго индивидуальны по отношению к любому из ингредиентов ВРР. С другой стороны, они представляют собой информативный источник знаний об исследуемом процессе. Первое применение такого документа имело место для СРП метилметакрилата и его СРП с фуллереном C_{60} и стабильным радикалом $TEMPO$ [40]. Затем последовали аналогичные исследования для стирола [41] и $NIPAA$ [42]. Представленные в этих экспериментах ЦПП состоят из двух страниц. Первая из них содержит текстовую информацию, касающуюся рассматриваемого ВРР, которая включает номинацию элементарных реакций и соответствующих ЦД, дополненную термодинамическими и кинетическими дескрипторами E_{cpl} и $E_a = E_{aa}$, соответственно. Вторая страница показывает изображения равновесных структур рассматриваемых ЦД. Такая форма ЦПП оказалась вполне удобной для проверки оцифрованных предсказаний с помощью имеющихся эмпирических данных. В этой же форме представлены ниже основные результаты обсуждаемого виртуального эксперимента.

4. Виртуальная свободно-радикальная полимеризация виниловых мономеров

Из большого множеств ВРР, рассмотренных в течение проведенного эксперимента, для представления его основных результатов выбраны только те, виниловые мономеры в которых представлены стиролом ($M1$), метилметакрилатом ($M2$), и $NIPAA$ ($M3$). Выбор мономеров был подчинен количеству винилов или $sp^2C=C$ связей в мономере. Так мономер $M1$ содержит в своем составе 7 $sp^2C=C$ связей, тогда как в мономерах $M2$ и $M3$ такая связь единственная и представлена она виниловой группой. Было показано, что спиновая плотность и энергетические характеристики этих двух типов мономеров существенно различаются. Эти различия оказались настолько характерными, что позволили представить достаточно полную картину рассматриваемого процесса. Представление полученных результатов начинаем с простейших ВРР, имеющих в своем составе только указанные выше мономеры и инициатор $AIBN$. Представленное ниже описание касается инициации СРП, роста полимерной цепи и, частично, обрыва этого роста. Первые два процесса описываются элементарными реакциями RM^{\cdot} (1) и $R(M)_n^{\cdot}$ (2) Таблицы 1. Обрыв цепи иллюстрируется конечными продуктами реакций $RM^{\cdot} + R^{\cdot}$, $RM^{\cdot} + RM^{\cdot}$ и $R(M)_n^{\cdot} + RM^{\cdot}$.

4.1. Инициация свободно-радикальной полимеризации и рост цепи

Подробное описание виртуальных реакций с участием трех вышеуказанных мономеров в рамках элементарных реакций RM^* (1) и $R(M)_n^*$ (2) и составленные на их основе ЦПП соответствующих ВРР содержатся в работах [37, 40-42]. Основная часть КХ расчетов касалась линейных цепей олигомер-радикалов с числом звеньев цепи n и общей длиной 'бельевой веревки', объединяющей мономеры в них, L . В эксперименте [37-42] число звеньев достигло 8, а соответствующая длина L составила ~ 30 Å. Это оказалось возможным благодаря высокой эффективности полуэмпирического приближения УНФ, лежащего в основе используемого виртуального устройства.

Анализ полученных результатов позволил выявить следующие закономерности.

Олигомерные радикалы $R(M)_n^*$, начиная с мономер-радикала, образуют последовательные звенья мономеров. Первое звено RM^* образуется на стадии иницирования полимеризации, а все остальные возникают в ходе постепенного распространения последней. Все изученные виниловые мономеры образуют устойчивые олигомер-радикалы, характеризующиеся значительным E_{cpl} . Параметры спиновой плотности и энергии хорошо различают мономеры по числу задействованных $sp^2C=C$ связей, тем самым разделяя последние на одnogрупповые и многогрупповые.

Структурный состав всех n -олигомер-радикалов подчинен одному и тому же алгоритму образования и выстраивается вокруг базовой 'бельевой веревки', состоящей из n межмолекулярных соединений, каждое из $n-1$ которых образуется последующим добавлением мономера через связующую sp^3C-C связь, что, в свою очередь, вызывает удлинение его остающейся $sp^2C=C$ связи с радикальной атакующей мишенью. Последовательное $sp^2 \rightarrow sp^3$ преобразование ковалентных связей в области межмолекулярного контакта, сопровождающееся удлинением бельевой веревки, в сочетании с сопротивлением возникающим стерическим препятствиям приводит к причудливому, не прямолинейному контуру веревки.

Переходное состояние, характеризующееся E_{TS} , является центральной точкой, позволяющей напрямую определить E_a . Полученные данные собраны в Таблице 2, представляющей собой фрагменты ЦПП соответствующих ВРР, касающихся кинетических дескрипторов исследованных ВРР. Соответствующие паспортные фотоизображения, относящиеся к этим растворам, представлены на рисунке 5. E_{TS} были определены при построении профилей барьера для двух олигомер-радикалов, отмеченных жирным шрифтом в Таблице 2. Остальные величины получены с использованием соотношения ЭПС.

Полученные профили четко различают одnogрупповые и многогрупповые мономеры, что указывает на различную кинетику последних. На фоне этого различия переходное состояние обнаруживает определенную общую черту, связанную с одинаковым положением максимума профиля R_{TS} на оси координаты реакции, которая является межмолекулярной sp^3C-C связью межмолекулярного контакта, совпадающим с $R_{crit}^{C-C} \approx 2,1$ Å во всех случаях. Одновременно с критическим поведением этой sp^3 связи, длина соседствующей с ней внутримолекулярной $sp^2C=C$ связи виниловой группы принимает значение 1,387 Å, что совпадает с $R_{crit}^{C=C}$, фиксирующим начало радикализации sp^2 связей при удлинении. Обрамление энергетического параметра E_{TS} двумя критическими значениями, относящимися к ковалентным sp^3 и sp^2 связям, одновременно указывает на спин-определяющую природу переходного состояния виниловых радикал-олигомеров.

Подводя итог этой части, касающейся энергии активации в реакциях радикального присоединения, полученные данные были сопоставлены со следующими важными

факторами, которые, как было объявлено, играют определяющую роль в формировании барьера [49,66].

Экзотермичность реакции. Чем больше $|\Delta H|$, другими словами, чем больше $|E_{cpl}|$, тем ниже E_a . Этот фактор, действительно, имеет место на всех этапах проведенного виртуального эксперимента.

Синглетно-триплетная энергетическая щель, E_{ST} , алкена. Чем меньше E_{ST} , тем ниже E_a . Расчетные характеристики исследованных мономеров хорошо коррелируют с этим фактором.

Полярные эффекты. Эти эффекты понижают E_a , когда $[I(R) - EA(A)]$ или $[I(A) - EA(R)] < 9-9,5$ эВ (или 7-8 эВ с поправкой на экспериментальные данные). Рассчитанные данные по потенциалам ионизации I и сродству к электрону EA всех исследованных алкенов и радикалов заметно превышают указанные значения, что полностью оправдывает игнорирование поляризационных эффектов в проведенном исследовании.

Таблица 2. Элементарные реакции и цифровые двойники их финальных продуктов, дополненные виртуальными кинетическими дескрипторами, относящимися к начальной стадии СРП виниловых мономеров, kcal/mol ¹⁾

	M	RM^\bullet	$RM_n^{\bullet\bullet}$
Набор цифровых двойников			
R^\bullet	RM^\bullet	RMR	RM_nR
RM^\bullet	$R(M)_n^\bullet$	$(RM)_2$	RM_nRM
Виртуальный реакционный раствор стирола (St)			
R^\bullet	8.50 (1) ²⁾	RMR	
RM^\bullet	12.06 (2) ²⁾ 6.12 - 16.49 (2-6) ^{2,3)}	$(RM)_2$	RM_6RM
Виртуальный реакционный раствор метилметакрилата (MMA)			
R^\bullet	12.28 (1) ²⁾		
RM^\bullet	10.46 (2) ²⁾		RM_8RM
Виртуальный реакционный раствор N-изопропил-акриламида (NIPA)			
R^\bullet	19.09 (1) ²⁾		
RM^\bullet	8.39 (2) ²⁾ 7.74 (3) ^{2,3)} 8.49 (4) ^{2,3)}		

¹⁾ Жирным шрифтом отмечены цифровые данные, полученные при исследовании барьерных профилей [40-42] и набор цифровых двойников продуктов, останавливающих рост полимерной цепи.

²⁾ Цифры в скобках означают число мономеров в олигомерной цепи.

³⁾ Данные получены при использовании соотношения Эванс-Полани-Семенова (см. [37]).

4.2. Обрыв цепи и остановка полимеризации

Обсуждаемые тенденции связаны со стадиями инициирования и распространения СРП, тогда как выявление аналогичных тенденций для актов обрыва полимерной цепи также требует формирования определенного алгоритма. В случае рассмотренных ВРР виниловых мономеров без дополнительных добавок, этот алгоритм связан с рассмотрением простейших реакций $RM^* + R^*$, $R(M)_n^* + R^*$, $RM^* + RM^*$ и $R(M)_n^* + RM^*$, соответственно, ЦД RMR , RM_nR , $RMRM$ и RM_nRM (см. Таблицу 2). На рисунке 6 приведены несколько примеров ЦД такого типа. Образованные сочетанием радикалов, новые межмолекулярные комплексы представляют собой нейтральные молекулы с закрыто-оболочечной электронной системой, полностью лишённые каких-либо радикальных свойств, свидетельствуя таким образом, что каждая из перечисленных элементарных реакций, действительно останавливает как саму полимеризацию, так и рост полимерной цепи. Влияние добавочных стабильных радикалов на эти процессы будет рассмотрено в следующем разделе. Представленные на рисунке межмолекулярные комплексы отражают лишь малую часть возможных структур в ВРР. Для них характерен значительный разброс значений E_{cpl} от 4 до 45 ккал/моль и, соответственно, E_a в диапазоне от 23 до 2 ккал/моль. Значительную часть дисперсии этих энергий следует отнести на счет стерических эффектов. Однако не вызывает сомнений, что путь победителей в этих сложных процессах не прост, и поэтому требуется разработка специального алгоритма, позволяющего предвидеть этот путь. Решение этой задачи требует дальнейших исследований с использованием не только концепции ЦД, но и квантовых вычислений.

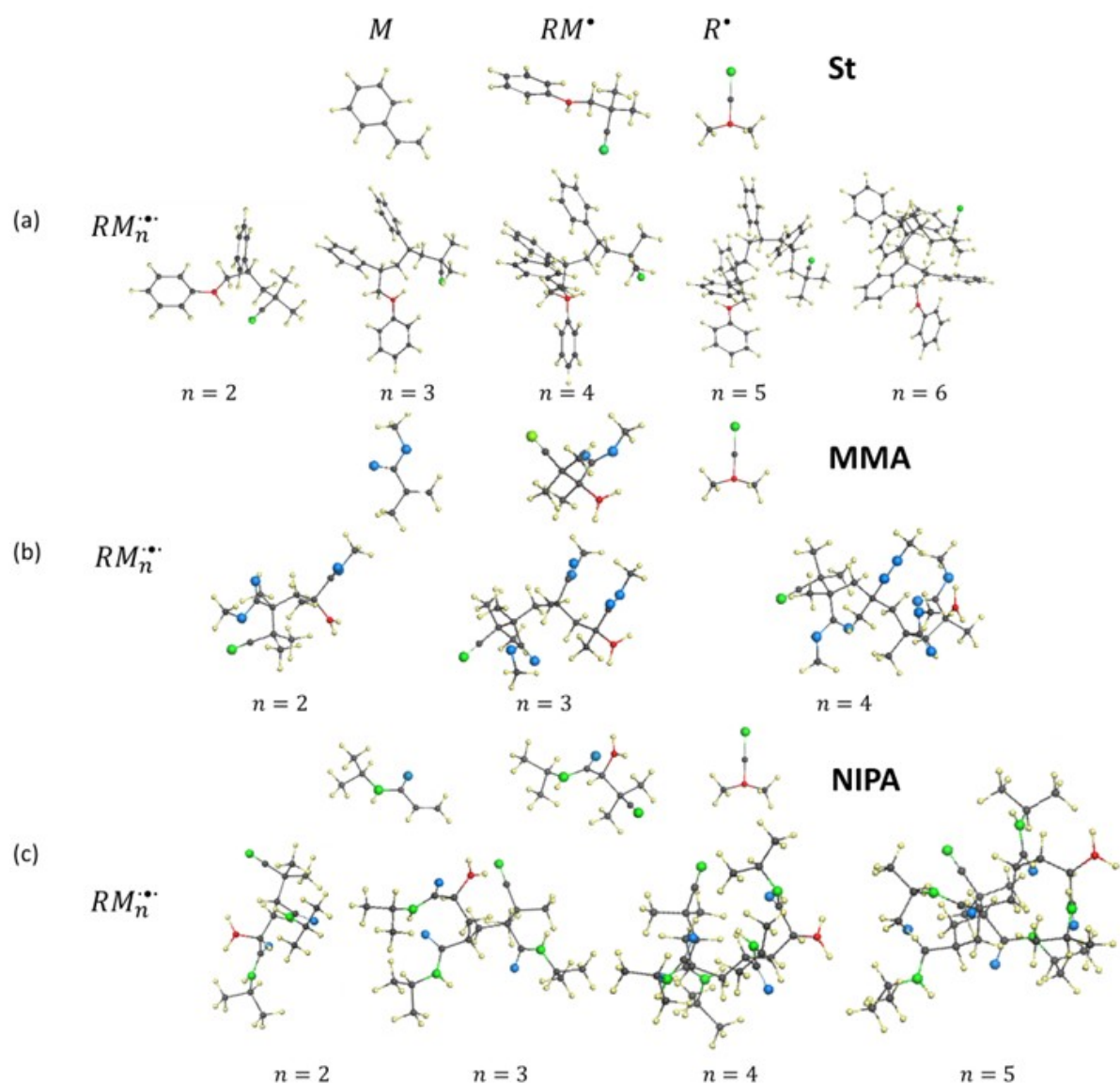


Рисунок 5. Равновесные структуры цифровых двойников участников СРП: стирол (а), метилметакрилат (б) и NIPA (с). Названия ЦД следуют Таблице 1. Маленькие желтые и серые шарики обозначают атомы водорода и углерода, соответственно. Большие зеленые и синие шарики обозначают атомы азота и кислорода. Красные шарики обозначают атомы углерода-мишени. Расчеты UHF AM1.

Изложенное выше представляет собой результаты первой части виртуального эксперимента [37-42], касающейся СРП виниловых мономеров как таковых. Как и его реальный аналог, виртуальный эксперимент оказался очень информативным, предоставив исследователям новый набор понятий и характеристик, позволяющих составить цельное представление о процессах, управляющих поляризацией. Оценивая достоверность виртуальных результатов, необходимо обратиться к экспериментальным. Последние, касательно трех изученных ВРР, свидетельствуют о том, что СРП рассмотренных виниловых мономеров совершается безотказно в широком диапазоне изменений концентраций участвующих ингредиентов, растворителей и температурного режима. Это полностью согласуется с полученным набором термодинамических виртуальных дескрипторов E_{cpl} , свидетельствующих об энергетической устойчивости всех полученных мономер- и олигомер-радикалов. Кинетические дескрипторы Таблицы 2

говорят о том, что временные характеристики инициализации полимеризации в рассмотренных ВРР в значительной степени похожи, так что различие можно было бы ожидать лишь в небольших частностях. Однако это различие в реальной кинетике процесса в разных ВРР растворах остается пока не замеченным. Со своей стороны, данные, представленные в таблице, приобретают статус реперных, удостоверяющих осуществление полимеризации виниловых мономеров, на основе которых можно заметить изменение кинетики полимеризации, вызванное введением добавок в рассмотренные ВРР.

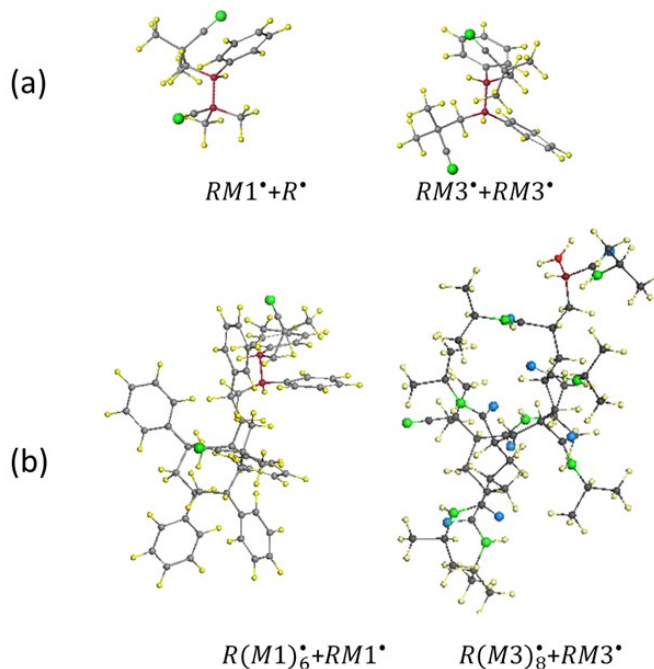


Рисунок 6. Равновесные структуры цифровых двойников межмолекулярных комплексов, обеспечивающих прекращение роста полимерной цепи. Комплексы $RM^* + R^*$ (a) и $R(M)_n^* + RM^*$ (b) для многогруппных (слева) и одnogруппных (справа) мономеров, соответственно. Маленькие желтые и серые шарики обозначают атомы водорода и углерода. Большие зеленые и красные шарики изображают атомы азота и кислорода. Расчеты UHF AM1.

5. Виртуальная свободно-радикальная сополимеризация виниловых мономеров со стабильными радикалами

5.1. Краткий обзор эмпирических наблюдений

Естественно, что как реальные РР, так и ВРР с проходящей в них СРП оказываются не безучастными к добавкам стабильных радикалов. Наибольшей популярностью у практикующих исследователей пользуются два из них – монотаргетный *ТЕМРО* и политаргетный фуллерен C_{60} [69-87]. В первом случае вся радикальная мощь радикала сосредоточена на единственном атоме кислорода, во втором - радикальная активность распределена по всем атомам углерода. Как и следовало ожидать, эти стабильные радикалы по-разному соучаствуют СРП виниловых мономеров, так что относящаяся к ним свободно-радикальная сополимеризация (СРСП) этих мономеров происходит по-разному. В рамках концепции цепной реакции, поддерживаемой в настоящем обзоре, эта разность определяется различием элементарных реакций, принимающих участие в СРСП. Как

видно из Таблицы 1, участие *TEMPO* в процессе стимулирует реакции (3), (8) и (11), в то время как присутствие фуллера C_{60} вызывает реакции (4)-(7), (9) и (12). Экспериментальные наблюдения полностью оправдывают эти ожидания и представляют богатый материал для детального исследования. Наилучшим образом это проявляется в исследованиях кинетики начальной стадии СРСП виниловых мономеров в присутствии этих двух радикалов. Большое количество эмпирических данных, относящихся к СРСП виниловых мономеров, [69-87], позволяет предложить системное представление этого химического процесса, представленное в виде нескольких графов на рисунке 7.

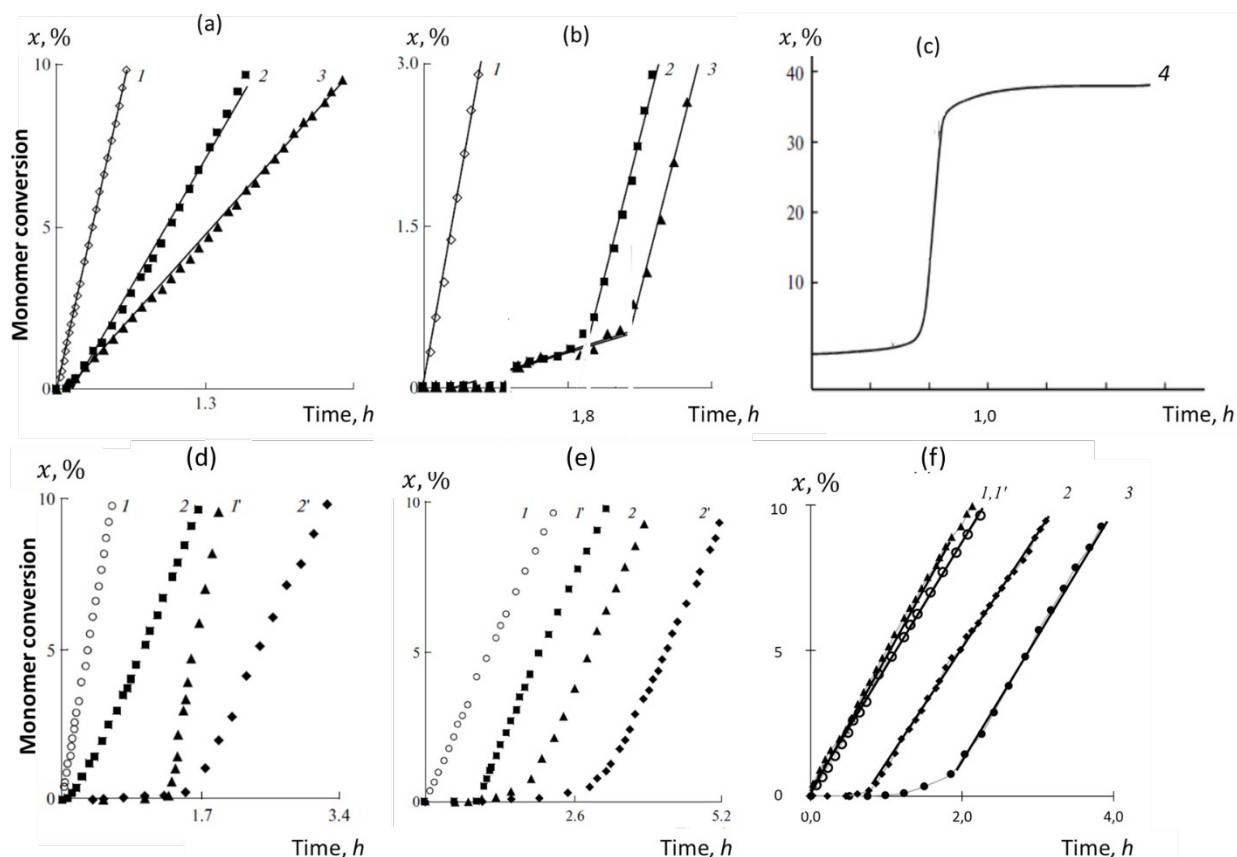


Рисунок 7. Эмпирическая кинетика начальных стадий СРП виниловых мономеров и их СРСП с *TEMPO* и фуллереном C_{60} . $AIBN^{\bullet}$ -иницированное превращение метилметакрилата (а), стирола (b) и N-изопропилакриламида (NIPA) (c) в присутствии различных $[C_{60}]$: 0 (графы 1); $1,0 \times 10^{-3}$ (графы 2); $2,0 \times 10^{-3}$ моль/л (графы 3); $6,7 \times 10^{-3}$ моль/л (графы 4). То же метилметакрилата (d) и стирола (e), но с $[TEMPO]$ (C_{60}) 0 (граф 1); $[TEMPO]$ $1,0 \times 10^{-3}$ моль/л и $[C_{60}]$ 0 (граф 1'); $[TEMPO]$ 0 и $[C_{60}]$ $1,0 \times 10^{-3}$ моль/л (граф 2); $[TEMPO]$ (C_{60}) $1,0 \times 10^{-3}$ моль/л (граф 2'). (f) Превращение стирола, инициированное $AIBN^{\bullet}$ - (графы 1' и 3) и BP^{\bullet} - (графы 1 и 2) в отсутствие (1' и 1) и в присутствии (3 и 2) фуллера $[C_{60}] = 2,0$ моль/л. $T = 600C$; растворитель o-DCB; $[MMA(St)] = 2,0$ моль/л; $[NIPA] = 0,73$ моль/л; $[AIBN (BP)] = 2,0 \times 10^{-2}$ моль/л. Оцифрованные данные работ [86,87].

Рисунок аккумулирует эмпирические данные, представленные зависящими от времени общей конверсии $x(t)$ мономера, что хорошо отражает кинетику начальной стадии СРП виниловых мономеров и их СРСП с фуллереном C_{60} и *TEMPO* при инициировании свободными радикалами $AIBN^{\bullet}$ и BP^{\bullet} [86,87]. Панорама представляет комплекс экспериментов, проведенных в одинаковых условиях относительно температуры, растворителя, содержания мономера, химического содержания свободных и стабильных радикалов. Кривые 1 на всех панелях представляют референтные графы СРП соответствующего мономера. Рисунки 7а-7с демонстрируют влияние малых добавок C_{60}

на референтный СРП метилметакрилата (ММА), стирола и NIPА. Как видно, эффект различен для разных мономеров, от простого уменьшения наклона референтного графа 1 для ММА и до возникновения задержки начала СРП стирола и NIPА из-за появления на их графах малоинтенсивных фракций. До недавнего времени эти фракции, наблюдаемые и в других случаях, обозначали единым образом, относя их к индукционным периодам. На рисунках 7г и 7д показано влияние совместного действия C_{60} и $TEMPO$ на СРП ММА и стирола. Как видно из рисунков, присутствие $TEMPO$ проявляется одинаково в обоих случаях, обеспечивая появление довольно длительных индукционных периодов. Эффект дополнительного введения C_{60} полностью аналогичен наблюдаемому в отсутствие $TEMPO$ (рисунки 7г и 7д), но задержанный по отношению к началу СРП соответствующего мономера на длительность индукционного периода, обеспеченного присутствием $TEMPO$. Анализ данных, представленных на рисунках 7а, 7б, 7г и 7д, показывает, что стабильные радикалы $TEMPO$ и C_{60} действуют на поляризуемую среду суперпозиционно. Рисунок 7е демонстрирует, что способ воздействия C_{60} на СРП мономера зависит не только от мономера, но и от типа инициирующего свободного радикала, участвующего в реакции. Так, в случае замены $AIBN^*$ на BP^* , СРП стирола в присутствии C_{60} сопровождается существенной перестройкой малоинтенсивной части полного графика $x(t)$, что как раз и указывает на изменение кинетики процесса. Обсуждаемые эффекты хорошо выражены и достаточно интенсивны, чтобы стимулировать настойчивое желание разобраться в их тонкостях с точки зрения спиновой теории радикалов вообще и фуллерена, в частности.

5.2. Краткий экскурс в спиновую теорию фуллеренов

5.2.1. Истоки радикальности фуллерена C_{60}

Цифровой двойник бакминстерфуллерен C_{60} непрерывной симметрии $C_i \hat{=} I_h \hat{=} [109]$ представляет собой замкнутую каркасную структуру ковалентных связей $sp^2C=C$, каждая из которых динамически нестабильна. Связь является обычной ковалентной до тех пор, пока ее длина не становится больше критического значения $R_{crit}^{C=C} = 1,395 \text{ \AA}$ (см. рисунок 8а) [108]. Выше этого значения она превращается из обычной ковалентной связи, объединяющей два атома, в ковалентную связь между постепенно радикализирующимися атомами. Удлинение связи сопровождается нарушением спиновой симметрии, поскольку спины α и β находятся на разных электронных орбиталях [110-114]. Эта особенность порождает ненулевую матрицу спиновой плотности, действительная и мнимая части которой представляют спиновую плотность и плотность спинового тока, ответственные за спиновые эмердженты [97], среди которых особое место занимает полное, N_D , и парциальное по отношению к каждому атому, N_{DA} , число эффективно неспаренных электронов [98]. Обе величины представляют количественные меры радикализации атомов, тем самым определяя молекулярную химическую восприимчивость (MCS) молекулы в целом и атомную химическую восприимчивость (ACS) отдельных атомов, соответственно. Обе величины поддаются вычислительной и экспериментальной проверке, выполненной многократно [115].

Рисунок 8 суммирует сказанное и показывает, что при учете радикализации атомов длинные и короткие связи молекулы значительно дисперсны (панель b) и составы длин связей обеих групп заметно изменяется (панель c). Наличие ограниченного числа групп длин связей тесно связано с особым распределением спиновой плотности по атомам молекулы, значение которой в терминах N_{DA} , представлено на рисунке 8d, а ее многоцветное изображение представлено на вставке. Как видно из этого рисунка, ЦД C_{60}

региоселективен к межмолекулярному взаимодействию при попадании в поле химических атак. Взаимодействие тем сильнее, чем выше N_{DA} атома, подвергающегося атаке, вследствие чего ACS распределение является не только спиновым портретом фуллерена, но и наилучшим дескриптором, лежащем в основе алгоритма его виртуальной дериватизации [107]. Рисунок 8 демонстрирует также глубокое концептуальное различие между ЦД фуллерена C_{60} с точки зрения спин-симметричных RHF и DFT-подходов в отличие от спин-несимметричного UHF.

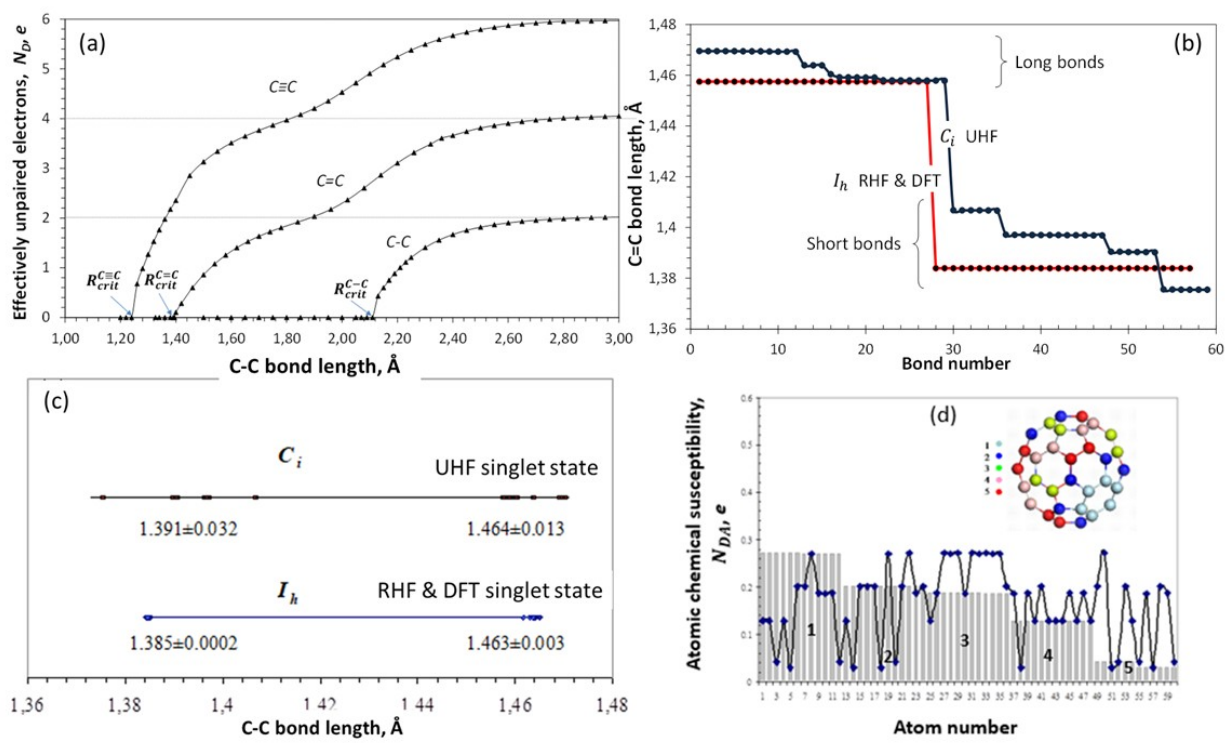


Рисунок 8. Динамическая неустойчивость $sp^2C=C$ связей фуллерена C_{60} . а. Диссоциация ковалентных связей этана, этилена и пропина (а); дисперсия (b) и распределение по длинам (c) коротких и длинных связей фуллерена C_{60} ; атомная химическая восприимчивость фуллерена C_{60} (d). Цифры на вставке и гистограмме нумеруют одни и те же атомы.

5.2.2. Алгоритм спиновой плотности для виртуальной реакции присоединения

Первое применение спиновой теории к одному из основных событий молекулярной химии – дериватизации молекулы – раскрывает следующую уникальность C_{60} , касающуюся неизбежной $sp^2 \rightarrow sp^3$ трансформации атакованных атомов молекулы. Это преобразование затрагивает не только все ковалентные связи данного атома, но и других атомов ближайшего окружения. Сопrotивляясь навязанной деформации структуры и минимизируя ее влияние, чреватое раскрытием замкнутой структуры молекулы, вся сеть ковалентных связей приходит в движение, расслабляясь в новом равновесном положении всех своих атомов. На рисунке 9 представлен один из примеров таких событий. Представленное в виде двумерного графика, показанное на рисунке, не отражает в полной

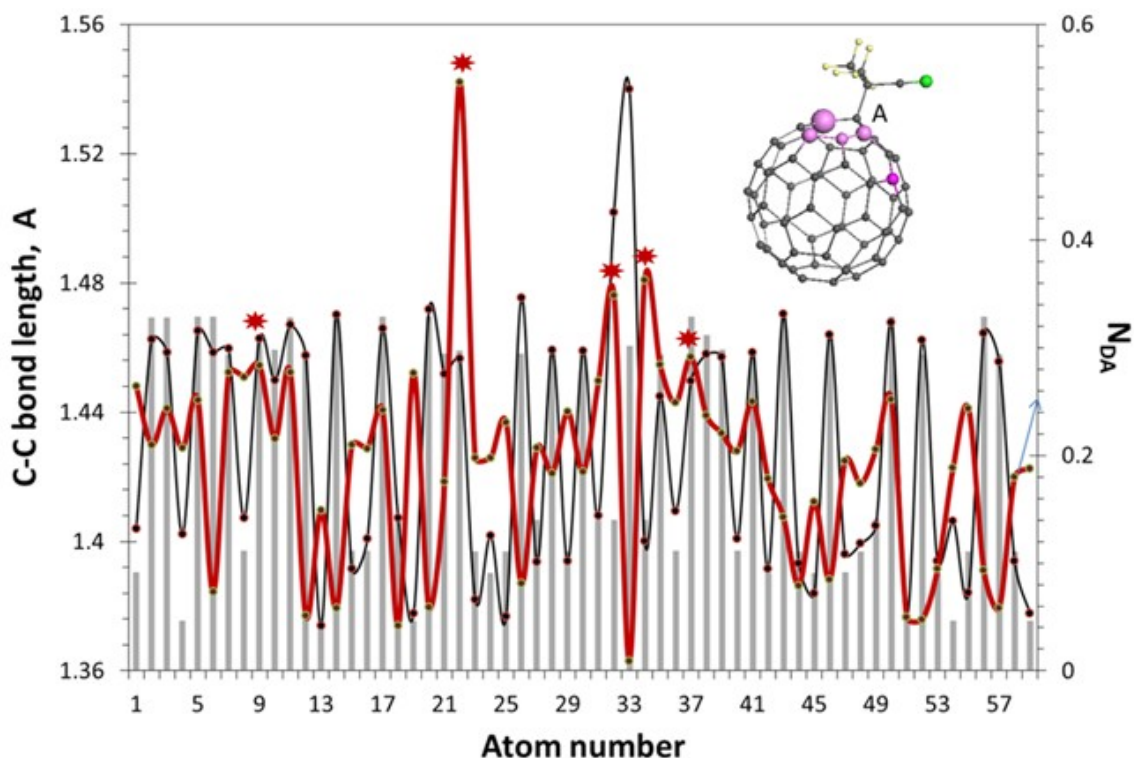


Рисунок 9. Распределение длин ковалентных $sp^2C=C$ связей в фуллерене C_{60} (гистограмма). То же (темно-серая кривая с точками) и ACS распределение (красная кривая) в фуллерениле FR , показанном на вставке. Красными звездочками отмечены атомы, визуализированные сиреневой маркировкой на изображении. Структурно-паспортный набор связей для C_{60} и FR одинаков. Расчеты UNF AM1.

мере структурное изменение валентных связей молекулы, а касается только их структурно-паспортной части. Атом ЦД C_{60} под номером 33 подвергается атаке свободным радикалом,

$AIBN^{\bullet}$, что является наиболее часто ожидаемым событием при СРП виниловых мономеров при добавлении C_{60} к ВРР (см. [87] и ссылки в ней). Воздействие приводит к образованию монофуллеренила FR , показанного на рисунке. В результате число валентных связей атома 33 увеличивается до 4, а их тип меняется с sp^2 на sp^3 , из-за чего увеличивается длина всех связей. Однако только последняя, наглядно представленная на рисунке, соединяет фуллерен с радикалом. Что касается остальных трех связей, то они остаются в системе sp^2 -связей других атомов, становясь, таким образом, связями смешанного типа. Эта особенность проявляется в том, что на концевых атомах связей (атомы 24, 32 и 34) спиновая плотность не исчезает, как на атоме 33, а принимает другие значения, что выражается в значениях N_{DA} 0,20, 0,36 и 0,55 е в фуллерениле вместо 0,20, 0,27 и 0,27е в исходном фуллерене. Каждый атом рассматриваемой тройки является концевым из еще двух связей, в каждом случае различных, так что значения N_{DA} представляют собой суммарный эффект сложной структурно-спиновой перестройки молекулы, вызванной присоединением одного адденда через одну sp^3C-C связь. Таким образом, каждый акт дериватизации молекулы сопровождается сильным коллективным возмущением, что объясняет исключительную лабильность структурной, электронной и спиновой систем молекулы, являющейся уникальностью фуллерена C_{60} .

Сиреневые шарики разного размера на изображении FR отмечают первые пять атомов в верхней части ACS $Z \rightarrow A$ списка значений N_{DA} от 0,55 до 0,29 е. Эти атомы образуют набор мишеней для следующих атак, находясь на расстоянии одной, двух, трех

и четырех связей от атома А. Какой из этих атомов участвует в следующем шаге дериватизации, зависит от структуры адденда из-за обязательного требования избегать стерические препятствия при связывании с фуллереновым ядром. Каждый адденд является индивидуальным случаем, тем самым завершая алгоритмический выбор верхнего списка ACS с расстоянием в число связей от места предыдущего закрепления. Так, в случае второго связывания радикала $AIBN^*$ с фуллеренилом FR этот акт происходит на пятом атоме-мишени, расположенном на расстоянии четырех связей от атома А. Оставшиеся четыре атома в этом случае «химически спят». Третье расположение $AIBN^*$ на ядре C_{60} произойдет на атоме из верхнего ACS списка фуллеренила FR_2 на расстоянии четырех связей от второго якоря, и дальнейшая дериватизация будет продолжена аналогичным образом. Очевидно, максимальное число радикалов $AIBN^*$, связанных с ядром C_{60} , составляет 12. Этот алгоритм спиновой плотности использовался в виртуальном эксперименте [37-42] во всех случаях для определения положения атома-мишени рассматриваемой реакции.

5.3. Виртуальная СРСП виниловых мономеров со стабильными радикалами

5.3.1. Анализ экспериментальных данных с точки зрения основных концепций

Рассмотрим совокупность приведенных экспериментальных данных на рисунке 7 с точки зрения элементарных реакций и их конечных продуктов, представленных в Таблице 1. Реакции (1) и (2), объединяющие свободный радикал с мономером в мономер-радикал RM^* и олигомер-радикал RM_n^* , управляют СРП мономеров (графики 1 на рисунках 7a-7d). Реакция (3) завершается образованием нейтрального продукта SM , обнаружение которого в конечном продукте мало вероятно из-за исключительно низкой концентрации радикала $TEMPO$. Если в случае $TEMPO$ возможно образование единственного продукта SM , то в случае фуллерена C_{60} возможны два аналогичных продукта, описываемых дублетом реакций (4) и (5). Этот дублет отражает одну из уникальностей фуллерена, касающуюся конфигурации межмолекулярных контактов между ним и виниловым мономером. Этот контакт образуется двумя $sp^2C=C$ связями, одна из которых принадлежит фуллерену, а другая представляет собой виниловую группу мономера. Соответственно, соединение может быть как двухдентантным, так и однодентантным. Если первая конфигурация приводит к образованию [2x2] циклоприсоединенного моноаддукта, стабильного радикала FM , подобного исходному C_{60} , то вторая приводит к образованию иницированного фуллереном мономер-радикала FM^* , подобного RM^* и способного вести дальше полимеризацию винила. Равновесные структуры этих двух ЦД, относящиеся к метилметакрилату, на рисунке 10 дополнены ACS распределениями, раскрывающими радикальные свойства обсуждаемых фуллеренилов, представленные числом эффективно не спаренных электронов N_{DA} . Картина является общей для всех представителей винилов. ACS графики обоих ЦД располагаются на фоне, представляющем ACS распределение исходного фуллерена C_{60} . Как видно из рисунка, оба фуллеренила сохраняют политаргетный тип радикализации. Появление новых мишеней с повышенной радикальностью в ядре фуллерена (см. наиболее заметные атомы 35, 22 и 11 на рисунке 10a и дополнительные атомы 37 и 35 на рисунке 10б) является ожидаемым следствием реконструкции системы $sp^2C=C$ связей фуллерена, вызванной образованием фуллеренилов, обсуждавшимся ранее в разделе 5.2.2. Сиреневые шарики отмечают углеродные атомы с тремя самыми большими значениями N_{DA} . Яркие алые шарики отмечают атомы-мишени аддукта, расположенные на расстоянии трех связей от атомов

первого закрепления. Появление новой мишени фуллеренила FM^* , атома 62, связанного с виниловой связью мономера (см. рисунок 10б), с преобладающим значением $N_{DA} = 0,97e$ демонстрирует несомненную готовность последнего продолжать ассоциацию с другими молекулами мономера, подобно тому, как это наблюдается в случае стандартной СРП [38]. Соответственно, реакция (2) описывает рост полимерной цепи RM_n^* , инициированный свободным радикалом, а реакция FM_n^* (5) описывает полимеризацию мономера, первоначально привитого к фуллерену. Хотя существование реакции (5) и предполагалось ранее в ряде случаев, уверенного вывода о ее существовании сделано не было, и эта реакция, как и реакция (3), была отнесена к категории маловероятных. Первое доказательство полимеризации стирола, инициируемой фуллереном, было получено именно в течение обсуждаемого виртуального эксперимента [41].

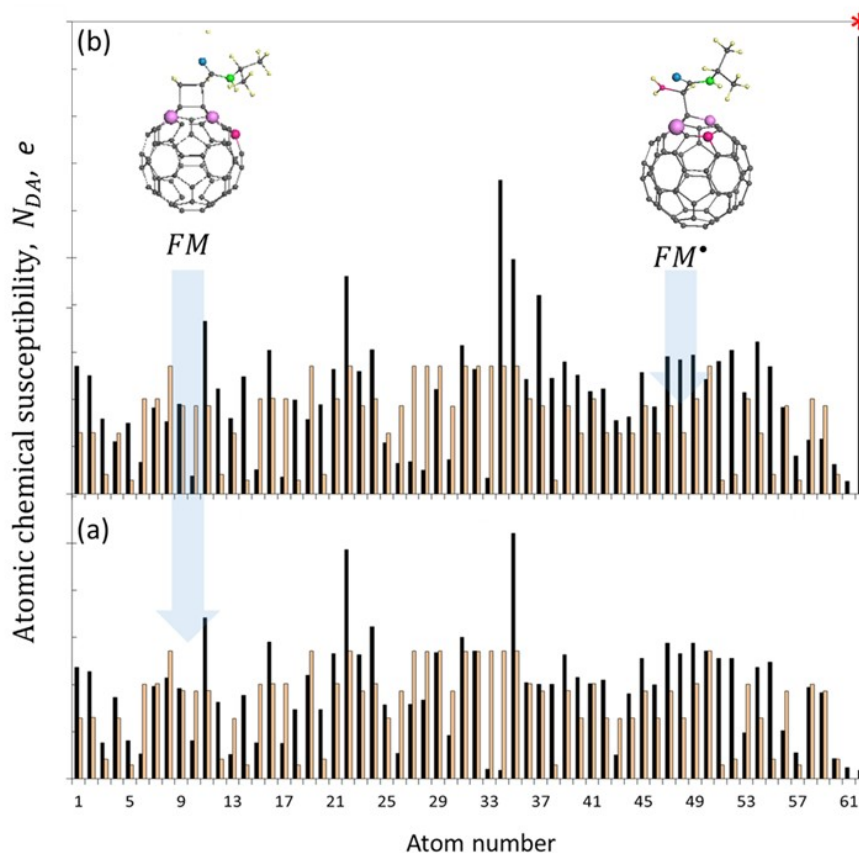


Рисунок 10. Равновесные структуры и ACS распределения в цифровых двойниках метил-метакрилатных фуллеренилов FM (а) и FM^* (б) (черные гистограммы). Розовым цветом отмечена ACS гистограмма фуллерена C_{60} . Нумерация углеродных атомов фуллерена и его фуллеренилов одинакова. Расчеты UHF AM1.

В отличие от нереакционноспособного мономера, захват его мономер-радикала RM^* , описываемый реакциями FRM (7) и SRM (8), традиционно ожидается в обоих случаях с высокой вероятностью. Эти реакции следует выделить особо, поскольку они обладают возможностью полной остановки и/или отсрочки полимеризации мономера, становясь причиной проявления индукционного периода на графе $x(t)$. Реакции FR (9) и SR (10), описывающий захват свободного радикала R^* стабильными также влияют на полимеризацию мономера, уменьшая количество инициирующих свободных радикалов и снижая тем самым наклон графов $x(t)$. Реакция RFM (12) и SFM (13) аналогичны реакциям (9) и (10), но относящимся к мономер-радикалу FM^* . Перечисленные реакции

качественно согласуются со всеми характерными изменениями, представленными экспериментальными данными. Количественное описание их кинетики и составило основную задачу проведенного виртуального эксперимента [37-42].

Таблица 3. Элементарные реакции и цифровые двойники их финальных продуктов, дополненные виртуальными кинетическими дескрипторами, относящимися к FRCP виниловых мономеров с фуллереном C₆₀, kcal/mol ¹⁾

	<i>M</i>	<i>R^AM[•]</i>	<i>AIBN[•]</i> (<i>R^A•</i>)	<i>C₆₀</i> (<i>F</i>)	
Набор цифровых двойников					
<i>M</i>	<i>M_n</i>	<i>R^AM_n^{••}</i>	<i>R^AM[•]</i>	2-dentant <i>FM</i>	1-dentant <i>FM[•]</i>
<i>R^AM[•]</i>	-	-	-	<i>FR^AM</i>	
<i>R^A•</i>	-	-	-	<i>FR^A</i>	
<i>FM[•]</i>	<i>FM_n^{••}</i>	-	-	-	
Виртуальный реакционный раствор метилметакрилата (MMA)					
<i>M</i>		10.46 (2)²⁾	12.28 (1)²⁾	> 20 (2) ³⁾	<i>E_{ad}</i> ≪ <i>E_{ac}</i>
<i>R^AM[•]</i>		-	-	11.58	
<i>R^A•</i>		-	-	9.40	
Виртуальный реакционный раствор стирола (St)					
<i>M</i>		12.06 (2)²⁾ 6.12 - 16.49 (2-6) ^{2,4)}	8.50 (1)²⁾	24.52 (2) ³⁾	8.38 (1)
<i>R^AM[•]</i>	-	-	-	9.73	
<i>R^PM[•]</i>	-	-	-	7.02⁵⁾	
<i>R^A•</i>	-	-	-	9.41	
<i>R^P•</i>	-	8.78 (2)^{2,5)}	2.79 (1)^{2,5)}	28.82⁵⁾	
<i>FM[•]</i>	11.25 (2)²⁾	-	-	-	
Виртуальный реакционный раствор N-изопропил акриламида (NIPA)					
<i>M</i>		8.39 (2)²⁾ 7.74 (3) ^{2,4)} 8.49 (4) ^{2,4)}	19.09 (1)²⁾	17.29 (1) ³⁾ 27.79 (2)	20.01
<i>R^AM[•]</i>		-	-	0.023	
<i>R^A•</i>		-	-	9.398	

¹⁾ Жирным шрифтом отмечены данные, полученные при исследовании барьерных профилей [38].

²⁾ Цифры в скобках означают число мономеров в олигомерной цепи.

³⁾ Цифры в скобках указывают на диссоциацию фуллеренила *FM*, осуществляемую поочередным разрывом одна за другой двух связующих sp³C-C связей или обеих вместе (см. детали в [40]).

⁴⁾ Данные были получены при использовании соотношения Эванс-Полани-Семенова (см. [37]).

⁵⁾ Данные получены при замещении свободного радикала *AIBN[•]* радикалом *BP[•]*.

Таблица 3 аккумулирует идентичные фрагменты текстовых страниц ЦПП, относящихся к различным ВРР. Содержание элементарных реакций ограничивается СРП мономеров, а также их СРСР с фуллереном C₆₀. На рисунке 11 представлены фрагменты изображения-страницы этих паспортов, относящиеся к элементарным реакциям, протекающим в рассматриваемых ВРР. Более полное содержание выданных ЦПП можно найти в [38]. При

композиции как таблицы, так и рисунка данные следуют порядку, предложенному представлением эмпирических данных на рисунке 7.

Коллекция ЦД, показанная на рисунке 11, составлена следующим образом. В первой строке представлены мономеры M и мономер-радикалы RM^\bullet , сгруппированные как пары для метилметакрилата (MMA), стирола (St) и N-изопропилакриламида (NIPA). Таким образом сформированные три столбца включают пары монофуллеренилов FM и FM^\bullet (вторая строка) и одиночные моноагрегаты FRM (третья строка). Все ЦД связаны с элементарными реакциями, где алкилнитрил $AIBN^\bullet$ действует как свободный радикал $R^{A\bullet}$. Четвертая строка включает три ЦД, связанных с реакциями RM^\bullet , FRM и FR , которые относятся к СРСП стирола с фуллереном C_{60} в случае, когда роль иницилирующего свободного радикала $R^{P\bullet}$ отдана бензоилпероксиду BP^\bullet . Полный список ЦД, рассмотренных в ходе проекта, можно найти в [38].

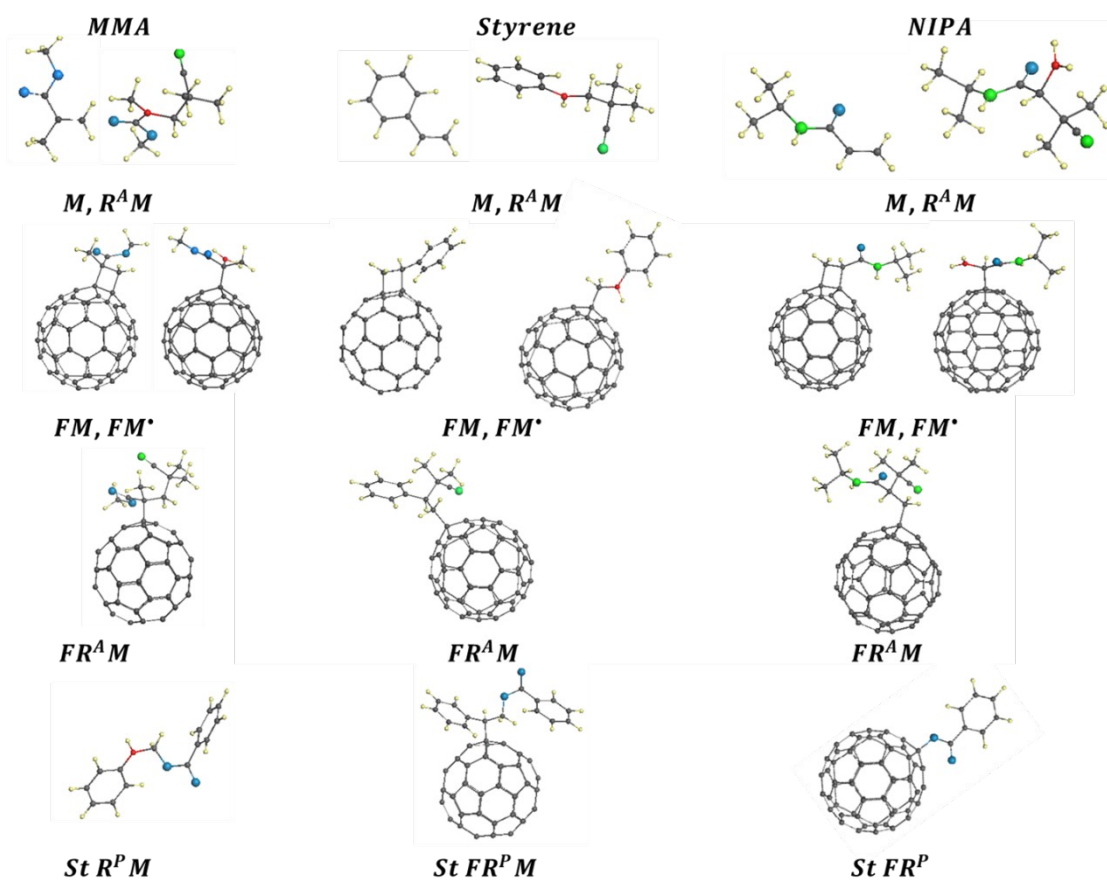


Рисунок 11. Равновесные структуры цифровых двойников продуктов СРСП метилметакрилата (MMA), стирола (St), и N-изопропил акридамина (NIPA) с фуллереном C_{60} . Обозначение ЦД следуют приведенным в Таблице 1. Маленькие серые и желтые шарики обозначают атомы углерода и водорода, соответственно. Большие зеленые и синие шары отмечают атомы азота и кислорода. Красным цветом отмечены атомы-мишени. Расчеты UHF AM1.

5.3.2. Анализ виртуальной СРСП виниловых мономеров с фуллереном C_{60}

Анализ данных, представленных в Таблице 3 и на рисунке 11, позволил заключить следующее.

1. Набор элементарных реакций, приносимых в ВРР фуллереном C_{60} , является общим для всех СРП виниловых мономеров и состоит, главным образом, из четырех

членов, представленных реакциями FM , FM^* , FRM ($FR^A M$ and $FR^P M$, инициированными свободными радикалами $AIBN^*$ или BP^* , соответственно) и $FR\dot{C}$ и FR^P , как в предыдущем случае). Рассмотренные фуллеренилы FM , FM^* , FRM и FR являются моноаддуктами, синтезированными виртуально в соответствии со спиновой теорией C_{60} при закреплении соответствующих аддендов на одном и том же атоме исходного фуллерена во всех случаях. Общий характер структуры фуллеренилов и доминирующая роль фуллерена в них позволяют говорить о схожем типе ассоциированных реакций, что дает возможность использовать кинетические дескрипторы, перечисленные в Таблице 3, для сравнительной оценки скоростей соответствующих реакций.

2. Согласно кинетическим дескрипторам ВРРА метилметакрилата, ассоциированные с фуллеренами реакции образуют следующий ряд относительно констант скорости:

$$k_R^F > k_{rm}^F \gg k_{1m}^F, k_{2m}^F. \quad (2)$$

Реакция захвата свободного радикала фуллереном возглавляет этот ряд и имеет все основания быть первой. Не затрагивая совокупность мономеров ММА, эта реакция не препятствует СРП последних, но снижает при этом текущую концентрацию инициирующих свободных радикалов, что должно сказаться на снижении скорости общей конверсии мономера при его полимеризации. Именно такая реакция графа $x(t)$ на наличие фуллерена в ВРРА ММА наблюдается экспериментально (см. рисунок 7а). Полностью ожидаемо, скорость конверсии зависит от концентрации фуллерена и снижается с ростом последней, что, как видно из рисунка, действительно имеет место экспериментально.

3. Ряд, упорядочивающий последовательность реакций, связанных с фуллереном в ВРРА стирола, кардинально отличается от рассмотренного выше и выглядит следующим образом:

$$k_{1m}^F \geq k_R^F > k_{rm}^F, \quad (3)$$

отдавая явное преимущество образованию мономер-радикала FM^* . Эта реакция уже затрагивает совокупность основного мономера и может конкурировать с реакцией MR^* (1). Конечный результат конкуренции зависит от соотношения констант скорости k_i и k_{1m}^F . Соотношение соответствующих кинетических дескрипторов, приведенных в Таблице 3, свидетельствует о сопоставимости обеих скоростей. Однако дополнительные рассуждения, представленные в [38] и касающиеся факторов A в уравнении (1), позволили заключить, что

$$k_{1m}^F \geq k_i, \quad (4)$$

так что полимеризация в ВРРА начинается со свободно-радикальной полимеризации стирола, инициированной фуллереном и происходящей на нем. Пока эта реакция не завершится, свободная от фуллерена СРП стирола не начинается. Таким образом, когда все содержание фуллерена на первом этапе полимеризации FM_n^* вырабатывается, наступает черед стандартной СРП стирола RM_n^* , инициированной свободным радикалом $AIBN^*$. Поэтому граф общей конверсии $x(t)$ должен состоять из двух участков, связанных с СРП стирола, стимулированной сначала фуллереном, а затем и $AIBN^*$. Поскольку в обычных условиях содержание $[C_{60}]$ ниже $[St]$ на три порядка, первый начальный участок графа $x(t)$ должен быть очень низким по амплитуде, что и наблюдается в реальности (см.

рисунок 7б). Очевидно, что длительность этого этапа увеличивается с ростом $[C_{60}]$, что полностью подтверждается приведенными на рисунке данными. Обращает на себя внимание сохранение наклона основной линейной части графа, который остается таким же, как и в референтном реакторе без добавления фуллерена.

Как видно из Таблицы 3, замена $AIBN^*$ на BP^* кардинально меняет ситуацию. Ряд (3) в случае ВРРБ принимает вид

$$k_{rm}^F > k_{1m}^F \gg k_R^F, \quad (5)$$

и на первое место выходит реакция FRM (7) поглощения фуллереном мономер-радикала RM^* . Естественно, эта реакция оказывает непосредственное влияние на полимеризацию стирола, вклиниваясь между двумя основными реакциями (1) и (2). Согласно таблице и детальному обсуждению фактора A [38], последовательность реакций следует упорядочению

$$k_i > k_{rm}^F > k_p, \quad (6)$$

так что образовавшийся мономер-радикал RM^* захватывается фуллереном, что препятствует СРП мономера, тем самым обеспечивая наличие графа конверсии $x(t)$ с нулевой амплитудой и выявляя классический индукционный период до полного опустошения содержания $[C_{60}]$. СРП стирола, начинающаяся в этой точке, полностью идентична реперной СРП. Именно такой тип графов конверсии представлен на рисунке 7ф.

4. Фуллерен-ассоциированная последовательность реакций в ВРРА NIPA образует серию

$$k_{rm}^F \gg k_R^F \gg k_{1m}^F, k_{2m}^F. \quad (7)$$

Реакция FRM (7), будучи безбарьерной, абсолютно доминирует, так что каждый из вновь образованных мономер-радикалов RM^* обречен на немедленный захват. Длительный индукционный период, определяющий полное опустошение $[C_{60}]$, становится отличительной чертой конверсионного графа $x(t)$ ВРРА NIPA, что наблюдается экспериментально (см. рисунок 7с).

5. Как видно из Таблицы 3, многообразие реакций, ассоциированных с фуллеренами, обеспечивает обоснованный выбор наиболее быстрых. Последние характеризуются кинетическими дескрипторами, значения которых не превышают 9-10 ккал/моль. Совершенно очевидно, что реакции с более высокими дескрипторами остаются за пределами процесса полимеризации. Это еще одно важное свидетельство отсутствия полимеризации фуллерена C_{60} и его органических фуллеренилов в практических условиях реакции, описанных в подписи к рисунку 7. Кинетический дескриптор полимеризации органофуллеренов E_a превышает 20 ккал/моль, что делает ее практически невозможной.

6. Важным результатом проведенного виртуального рассмотрения [38] является тот факт, что в отличие от большого разнообразия откликов на наличие фуллерена C_{60} в ВРР виниловых мономеров, одностаргетный стабильный радикал $TEMPO$ ведет себя гораздо скромнее. Разнообразие рассмотренных выше ВРР характеризуется единственной реакцией SRM (8), описывающей захват им мономер-радикалов RM^* . Как показано выше, эта реакция характеризуется четко выраженным графом конверсии $x(t)$ с нулевой амплитудой, приписываемым индукционному периоду. Полученные предсказания полностью подтверждаются в экспериментах, представленных на рисунках 7г и 7д. Поскольку, как было установлено в процессе виртуального эксперимента, радикалы

ТЕМРО и C_{60} не взаимодействуют, их действие в экспериментальных реакционных растворах полностью суперпозиционно, что наглядно видно на этих же рисунках.

5.4. Звездчато-разветвленные полимеры фуллерена C_{60}

Рассуждения, представленные в предыдущем разделе, касались начальной стадии химического превращения, происходящего в реакционном растворе. Впечатляющие разнообразные явления, вызванные присутствием фуллерена C_{60} , не ограничиваются только ими даже после сказанных слов о «полном использовании содержания $[C_{60}]$ к концу реакций (4), (6) и (8)». Дело в том, что эти три фундаментальные реакции начального периода в общем случае завершаются образованием не монофуллеренилов FM_n^* , FR и FRM , а m -полиаддуктов $F(M_n^*)_m$, FR_m и $F(RM)_m$. Радикальная активность полиаддуктов фуллеренила $F(X)_m$ постепенно уменьшается с ростом m . Это происходит не сразу, а через ряд последовательных стадий, так что в случае простейших аддендов, которыми являются атомарный водород и фтор, аддукты $F(X)_m$ перестают быть радикалами, когда m принимает значение 36 в случае водорода [116] и 48 в случае фтора [117]. Естественно, что при сложной структуре аддендов результат дериватизации намного скромнее, поскольку количество мест закрепления таких аддендов на углеродном ядре молекулы ограничено условием предотвращения стерических препятствий.

Анализ многочисленных экспериментальных данных по СРСП виниловых мономеров с фуллереном C_{60} показывает, что радикальная активность монофуллеренилов начального периода так же не погашена, вследствие чего последние принимают участие в последующем формировании полимерной массы исследуемого мономера как стабильные радикалы. Часто можно услышать, что фуллерен включается в полимерные цепи конечного продукта, становясь центром звездообразного разветвления. С точки зрения спиновой теории фуллеренов предположение представляется вполне обоснованным. Действительно, оставаясь радикалами, полифуллеренилы $F(X)_m$ активно взаимодействуют с другими радикалами, имеющимися в реакционном растворе, основная часть которых в период массивной полимеризации представлена олигомерами базового мономера RM_k^* , образуя сложные композиции типа $F(X)_m(RM_k^*)_m$. Разнообразие композиций огромно, что позволяет сделать надежный прогноз. Очевидно, что прогресс в этом направлении можно ожидать только после разработки общих алгоритмов полидериватизации фуллерена C_{60} , дополненных тщательным кинетическим анализом, что, в свою очередь, требует глубокой проработки как экспериментальных данных, так и теоретических концепций. Основная проблема касается определения чисел m и m' , а также выявления местоположения целевых атомов ядра фуллерена, позволяющих якорные сцепки X и RM_k^* с ядром. Трудности, с которыми приходится сталкиваться на этом пути, хорошо видны на рисунке 12. На рисунке показано подчиненное ACS алгоритму образование трех простейших звезд, основанное на знаниях о ВРР, обсуждавшихся в предыдущих разделах, при сохранении индивидуальности процессов СРСП во всех случаях [39].

Звезда ММА $C_{60}-F(R^A)_3(R^A MM A_5)_1$ на рисунке 12а аккумулирует симбиоз двух основных реакций, происходящие в этом реакционном растворе: захват фуллереном иницилирующих радикалов $AIBN^*$ и одновременное осуществление СРП ММА. Как следует из Таблицы 1, результатом первой реакции является образование набора фуллеренилов $F(R^A)_n$ (4), в то время как образование олигомер-радикалов $R^A MM A_m^*$ (2) является

естественным следствием СРП ММА [40]. При конструировании звезды выбор чисел m и n был произвольно ограничен 3 и 5, соответственно. Дизайн фуллеренилов $F(R^A)_n$ начинается образованием монофуллеренила $F(R^A)_1$, принцип которого представлен на рисунке 9. Как видно из рисунка, захват фуллереном иницирующего свободного радикала R^A сопровождается реконструкцией как набора $sp^2C=C$ связей, так и спиновой плотности на атомах фуллерена. Бледно-сиреневые шарики разного размера обозначают пять верхних

атомов из атомарного $Z \rightarrow A$ списка фуллеренила $F(R^A)_1$ со значениями N_{DA} от 0,55 до 0,29 е. Первые четыре атома образуют набор мишеней, вполне подходящих для следующего присоединения, но, находясь на расстоянии одной, двух и трех связей от атома А, они недоступны для радикального присоединения R^A из-за стерических препятствий, образуя таким образом четырехатомный набор «химически спящих» атомов. И только пятый ярко-сиреневый атом на расстоянии четырех связей от атома А готов принять присоединение второго радикала R^A . Это присоединение дополняет предыдущий четырехатомный набор спящих атомов $F(R^A)_1$ в фуллерениле $F(R^A)_2$ еще одним четырехатомным набором спящих атомов со значениями N_{DA} от 0,47 до 0,30 е, предоставляя возможность только девятому ярко-сиреневому атому, расположенному на расстоянии четырех связей от атома В, принять третий радикал R^A . Набор спящих атомов фуллеренила $F(R^A)_3$ увеличивается до 12 со значениями N_{DA} от 0,55 до 0,28 е, а 13-й атом с $N_{DA}=0,27$, расположенный на расстоянии четырех связей от атома С, готов служить мишенью для следующего прибавления. Аддендом этого следующего присоединения является олигомер-радикал $R^A MM A_5^\bullet$, в котором имеется единственный активный атом углерода, реакционная способность которого обеспечивается значением $N_{DA}=0,98$ е. Присоединение первого олигомер-радикала $R^A MM A_5^\bullet$ к фуллеренилу $F(R^A)_3$ обеспечивает образование первой ветви звезды ММА $C_{60}-F(R^A)_3(R^A MM A_5)_1$. Ярко сиреневый атом этого сложного фуллеренила указывает место присоединения второго олигомер-радикала или образование второй ветви звезды.

В случае звезды NIPA $C_{60}-F(R^A M)_1(R^A NIP A_8)_1$ на рисунке 12b основной реакцией начального периода является захват фуллереном мономер-радикала $R^A M^\bullet$ и образование фуллеренила $F(R^A M)_1$. Подобно предыдущему случаю, это присоединение сопровождается образованием четырехатомного спящего набора углеродных атомов со значениями N_{DA} от 0,55 до 0,29 е, в то время как пятый атом с $N_{DA}=0,29$ е является мишенью для следующего присоединения. Аддендом присоединения в этом случае является олигомер-радикал $R^A NIP A_8^\bullet$. Аналогичный анализ фуллеренила $F(R^A M)_1(R^A NIP A_8)_1$ позволяет обнаружить атом-мишень звезды NIPA $C_{60}-F(R^A M)_1(R^A NIP A_8)_1$, который готов к следующему добавлению либо $R^A M^\bullet$, либо $R^A NIP A_8^\bullet$.

Образование звезды стирола $C_{60}-F(St_6)_1(R^A St_6)_1$, представленное на рисунке 12.c, протекает аналогично двум предыдущим случаям. Первой реакцией в этом реакционном растворе является полимеризация привитого на фуллерене стирола, сопровождающаяся образованием фуллеренила $F(St_6)_1$. Несмотря на то, что состав St_6 более громоздкий, чем R^A^\bullet и $R^A M^\bullet$, реакция спиновой плотности фуллерена на присоединение олигомер-радикала St_6^\bullet практически идентична предыдущим случаям. Опять же, четыре из пяти N_{DA} -высших атомов углерода спят, в то время как пятый принимает присоединение олигомер-радикала $R^A St_6^\bullet$. Последний, в свою очередь, выявляет новые пять атомов-мишеней, один

из которых является мишенью либо для повторной полимеризации стирола на фуллере, либо присоединения второго олигомер-радикала.

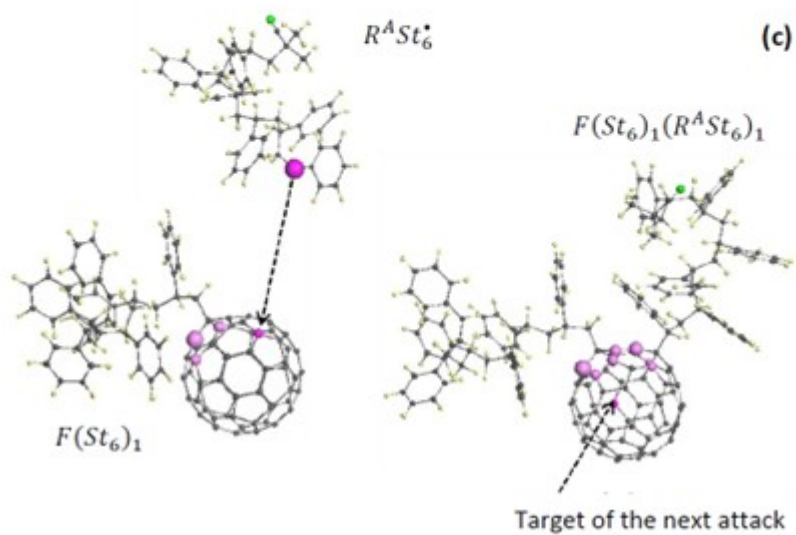
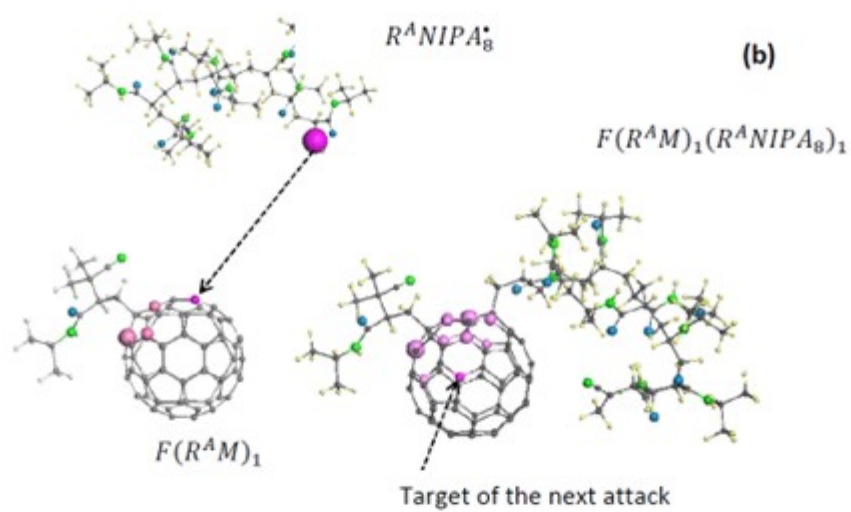
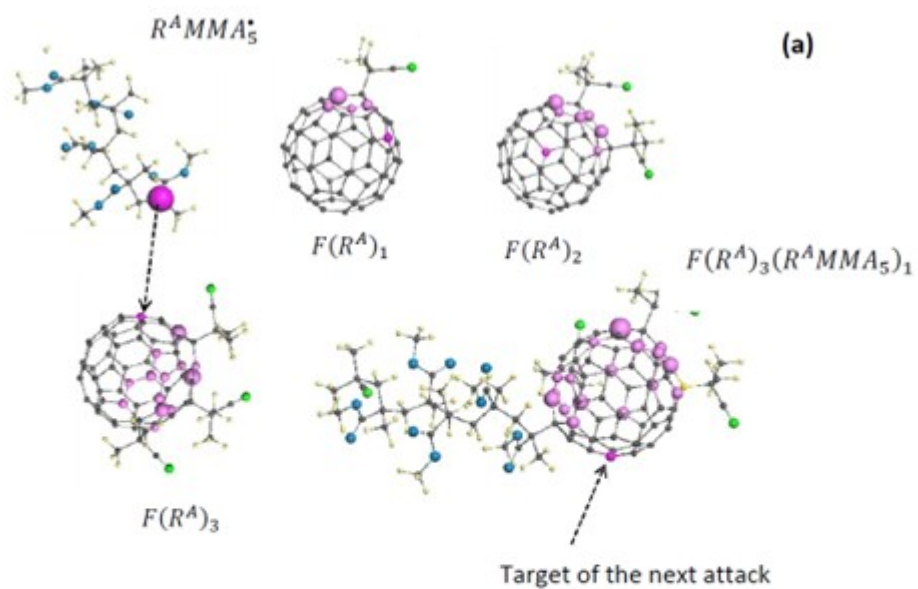


Рисунок 12. Первые шаги виртуального синтеза звездчато-разветвленных полимеров фуллерена C_{60} в виртуальных реакционных растворах метилметакрилата (а), NIPA (b), и стирола (с). Размер сиреневых шаров соответствует величинам N_{DA} на соответствующих атомах. Расчеты UHF AM1.

Естественно, вряд ли следует ожидать, что простой 'алгоритм четырех связей' всегда будет иметь место. Однако, он, действительно, выполняется при последовательных присоединениях радикала R^{\bullet} к фуллерену C_{60} , образуя полиаддукт $F(R^{\bullet})_n$ с наибольшим $n=12$. В случае больших громоздких олигомер-радикалов алгоритм, скорее всего, будет нарушаться из-за существенного усложнения пространственных конфигураций присоединяемых аддендов, усугубляемое требованием избежать стерические препятствия. Таким образом, число присоединяемых ветвей в C_{60} -звездах виниловых полимеров обычно не будет превышать 4-6 в зависимости от конкретной пространственной конфигурации присоединяемых аддендов.

5. Размышления апостериори

Новое видение роли цифровых технологий виртуализации различных процессов как составной части триединства физического объекта, виртуального/цифрового объекта и связи между ними возникло сравнительно недавно [9] и свое первое и наиболее уверенное воплощение получило в индустрии материалов [6,7,9-29]. В отрыве от знакомства с этими достижениями, естественное развитие цифрового компонента науки о материалах, как оказалось, также осуществлялось под эгидой этого триединства [30-42], начиная с первого введения в обиход представления о цифровых двойниках [30-32], развивая концепцию цифровых двойников как новую альтернативу моделирования, способную решать сложные проблемы материаловедения, не доступные прежним концепциям [33-36], и, наконец, завершая путь триединством физического объекта, цифрового объекта и связи между ними в химии полимеров [37-42]. Последний проект уже не занимался разработкой новой методологии виртуализации проблемы, и использовал разработанную ранее [30-36] концепцию цифровых двойников для решения конкретной химической задачи. Представленные в предыдущих разделах полученные результаты первого виртуального эксперимента такого рода не нуждаются в повторении, но позволяют сделать несколько важных заключений.

Первое состоит в том, что проектирование этого эксперимента, его выполнение и анализ полученных результатов убедительно представляют в совокупности реализацию обсуждаемого триединства. Понимание существа связи между физическим и цифровым объектом позволило оптимизировать параметры концепции цифровых двойников, наиболее подходящие для решения поставленной задачи. В свою очередь, обратная связь между цифровым и физическим объектом позволила использовать полученные результаты виртуального эксперимента для установления новых внутренних связей, касающихся физического объекта. И использованное виртуальное устройство, естественно, ограничивало круг общих точек соприкосновения между физическим и цифровым объектом. Тем не менее истоки этого ограничения прозрачны, что открывает возможность расширения области соприкосновения объектов сменой виртуального устройства.

Второе возвращает нас к заглавию обзора. Несомненно, что проведенный виртуальный эксперимент вызвал к жизни огромное число результатов, ранее не

характерное для традиционного моделирования. Конечно, этому числу еще далеко до Big Data, но, тем не менее, диалектический переход количества в качество состоялся, поскольку завершающее триединство перетекание информации от цифрового объекта к физической среде позволило ответить практически на все горячие вопросы последней. Уместно будет вспомнить сейчас замечание пионера концепции цифровых двойников Гривза о ее применимости к ограниченным сценариям [7]. Со своей стороны, наука как таковая является ограниченной экосистемой на пути перехода к метавселенной [4] и поэтому все ее проекты можно рассматривать как ограниченные сценарии. Это позволяет заключить, что сам виртуальный эксперимент и полученные в его процессе результаты являются первым весомым вкладом в виртуальный мир химии полимеров.

Когда этот обзор был уже закончен, автору стал известен многопрофильный обширный международный проект CompSafeNano [118]. Проект нацелен на разработку и внедрение вычислительной нанобезопасности и направлен на повышение безопасности и инновационного потенциала наноматериалов путем интеграции передовой наноинформатики, вычислительного моделирования и предиктивной токсикологии для обеспечения проектирования более безопасных материалов на самой ранней стадии их разработки. Следует ожидать, что число подобных проектов на стыке информационных технологий и научного исследования с каждым днем будет становиться все больше и больше.

Цитированная литература

1. В. Е. Шабасон, С.Н. Малайкин. *Разумная метавселенная. От цифровых приложений к новой среде обитания*. Литрес: Москва 19 июля 2022,
2. M. Ball. *The Metaverse: And How It Will Revolutionize Everything*. Liveright: New York, July 25, 2022. Болл М. *Метавселенная. Как она меняет наш мир*. Москва, Альпина Паблишер, 2023.
3. Li, H., Li, B. The state of metaverse research: a bibliometric visual analysis based on CiteSpace. *J Big Data* 11, 14 (2024). <https://doi.org/10.1186/s40537-024-00877-x>.
4. Sheka EF. Metaverse and virtual worlds of science. *Trends Comput Sci Inf Technol*. 2024. 9, 103-105.
5. M. Liu, S. Fang, H. Dong, C. Xu. Review of digital twin about concepts, technologies, and industrial applications. *J. Manufact. Syst.* 58 (2021) 346–361.
6. *Handbook of Digital Twins*. Ed. Lv, Zh, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, 2024. DOI: [10.1201/9781003425724](https://doi.org/10.1201/9781003425724)
7. S. Waffenschmidt. Digital twin in the Industry 4.0: interview with a pioneer. [t-systems.com>de/en/newsroom/best-practice/](https://www.t-systems.com/de/en/newsroom/best-practice/) issue 03, 2018.
8. D. H. Gelernter (1991). *Mirror Worlds: or the Day Software Puts the Universe in a Shoebox—How It Will Happen and What It Will Mean*. Oxford; New York: Oxford University Press. ISBN 978-0195079067. OCLC 23868481.
9. R. Piascik, et al., *Technology Area 12: Materials, Structures, Mechanical Systems, and Manufacturing Road Map*. 2010, NASA Office of Chief Technologist.
10. Tao, F.; Cheng, J.; Qi, Q.; Zhang, M.; Zhang, H.; Sui, F. Digital Twin-Driven Product Design, Manufacturing and Service with Big Data. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2018, 94 (9–12), 3563–3576. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0233-1>.

11. Rasheed, A.; San, O.; Kvamsdal, T. Digital twins: Values, challenges and enablers from a modeling perspective. *IEEE Access* 2020, doi: 0.1109/ACCESS.2020.2970143.
12. Lazzari, S.; Lischewski, A.; Orlov, Y.; Deglmann, P.; Daiss, A.; Schreiner, E.; Vale, H. Toward a digital polymer reaction engineering. *Adv. Chem. Eng.* 2020, *56*, 187-230.
13. Zobel-Roos, S.; Schmidt, A.; Uhlenbrock, L.; Ditz, R.; Köster, D.; Strube, J. Digital Twins in Biomanufacturing; 2020; pp 181–262. https://doi.org/10.1007/10_2020_146.
14. Gargalo, C. L.; de las Heras, S. C.; Jones, M. N.; Udugama, I.; Mansouri, S. S.; Krühne, U.; Gernaey, K. V. Towards the Development of Digital Twins for the Bio-Manufacturing Industry; 2020; pp 1–34. https://doi.org/10.1007/10_2020_142.
15. Sinner, P.; Daume, S.; Herwig, C.; Kager, J. Usage of Digital Twins Along a Typical Process Development Cycle; 2020; pp 71–96. https://doi.org/10.1007/10_2020_149.
16. Stanko, M.; Stommel, M. Digital Twin of the Polyurethane Rotational Moulding Process. In *Advances in Polymer Processing 2020*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2020; pp 324–335. https://doi.org/10.1007/978-3-662-60809-8_27.
17. Scheper, T.; Beutel, S.; McGuinness, N.; Heiden, S.; Oldiges, M.; Lammers, F.; Reardon, K. F. Digitalization and Bioprocessing: Promises and Challenges; 2020; pp 57–69. https://doi.org/10.1007/10_2020_139.
18. Hürkamp, A.; Lorenz, R.; Ossowski, T.; Behrens, B.-A.; Dröder, K. Simulation-Based Digital Twin for the Manufacturing of Thermoplastic Composites. *Procedia CIRP* 2021, *100*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2021.05.001>.
19. Andronas, D.; Kokotinis, G.; Makris, S. On Modelling and Handling of Flexible Materials: A Review on Digital Twins and Planning Systems. *Procedia CIRP* 2021, *97*, 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.08.005>.
20. Qi, Q.; Tao, F.; Hu, T.; Anwer, N.; Liu, A.; Wei, Y.; Wang, L.; Nee, A. Y. C. Enabling Technologies and Tools for Digital Twin. *J Manuf Syst* 2021, *58*, 3–21. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2019.10.001>.
21. Lo, C. K.; Chen, C. H.; Zhong, R. Y. A Review of Digital Twin in Product Design and Development. *Advanced Engineering Informatics* 2021, *48*, 101297. <https://doi.org/10.1016/j.aei.2021.101297>.
22. Lebedev, I. V.; Ivanov, S. I.; Safarov, R. R.; Men'shutina, N. V. Digital Twins for the Porous Structures of Aerogels with the Use of the Cellular Automation Approach and Bezier Curves. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2023, *57* (4), 482–488. <https://doi.org/10.1134/S0040579523040371>.
23. Wang, Y.; Tao, F.; Zuo, Y.; Zhang, M.; Qi, Q. Digital-Twin-Enhanced Quality Prediction for the Composite Materials. *Engineering* 2023, *22*, 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.08.019>.
24. Fernández-León, J.; Keramati, K.; Baumela, L.; González, C. A Digital Twin for Smart Manufacturing of Structural Composites by Liquid Moulding. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2024, *130* (9–10), 4679–4697. <https://doi.org/10.1007/s00170-023-12637-x>.
25. Isoko, K.; Cordiner, J. L.; Kis, Z.; Moghadam, P. Z. Bioprocessing 4.0: A Pragmatic Review and Future Perspectives. *Digital Discovery* 2024, *3* (9), 1662–1681. <https://doi.org/10.1039/D4DD00127C>.

26. Alajmi, A. Twinning the Future: Implementing Digital Twin Technology in the Optimisation of Fibre-Reinforced Polymers. *MATEC Web of Conferences* **2024**, 401, 11005. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202440111005>.
27. Jaboviste, K.; Sadoulet-Reboul, E.; Teloli, R. O.; Chevallier, G. Characterizing the Nonlinear Behavior of Viscoelastic Materials: A Bayesian Approach Combining Oberst Beam Experiments and Digital-Twin Simulations. *Mech Syst Signal Process* **2024**, 208, 110978. <https://doi.org/10.1016/j.ymssp.2023.110978>.
28. CEN and CENELEC. *CEN and CENELEC Workshop Agreement: Methodology for the Data-Driven Management of Production*; 50751:2024; 2024. https://www.cencenelec.eu/media/CEN-CENELEC/CWAs/RI/2024/cwa50751_2024.pdf (accessed 2024-12-19).
29. Mitchell, A.; Wei, X.; Sun, R.; Yamamura, K.; Ye, L.; Corney, J.; Yu, N. Digital manufacturing for advanced manufacturing technologies: A review of successful implementation for plasma processing digital twin framework development. Available on 26 September 2024 at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4846321> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4846321>
30. E.F. Sheka, V.A. Popova. Virtual vibrational spectrometer for sp^2 carbon clusters. 2. Fullerene C_{60} and its isomers. *FNCN*, 29, No. 12, 974-981. DOI: 10.1080/1536383X.2021.1922393, 2021
31. E.F. Sheka and N. A. Popova. Virtual vibrational spectrometer for sp^2 carbon clusters and dimers of fullerene C_{60} . *FNCN*, 30, 777-786, DOI: 10.1080/1536383X.2022.2026331, 2022.
32. E.F. Sheka. [Virtual vibrational spectrometry of stable radicals—necklaced graphene molecules](https://doi.org/10.3390/nano12040597). *Nanomaterials* 2022, 12(4), 597; <https://doi.org/10.3390/nano12040597>
33. E.F. Sheka, N.A. Popova. Virtual vibrational analytics of reduced graphene oxide. *Int. Journ. Mol. Sci.* 2022, 23, 6978. <https://doi.org/10.3390/ijms23136978>.
34. E.F. Sheka. Digital Twins solve the mystery of Raman spectra of parental and reduced graphene oxides. *Nanomaterials*, 2022, 12, 4209. <https://doi.org/10.3390/>.
35. Е.Ф. Шека. Цифровые двойники в технологии графена. *РЭНСИТ: Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*, 2023, 15(1):59-80. DOI: 10.1725/rensit.
36. [E.F. Sheka](https://doi.org/10.1201/9781003425724). Digital Twins in graphene technology. Chapter 47 of *Handbook of Digital Twins*, Ed. Lv, Zh, CRC Press, Taylor and Francis, Boca Raton, 2024, 19 pages. DOI: [10.1201/9781003425724](https://doi.org/10.1201/9781003425724)
37. E.F. Sheka. Virtual free-radical polymerization of vinyl monomers in view of digital twins. *Polymers*, 2023, 15, 2999. <https://doi.org/10.3390/polym15142999>. Published .
38. E.F. Sheka. Digitalization of free-radical polymerization. arXiv:2312.14163 [physics.chem-ph], doi.org/10.48550/arXiv.2312.14163, 2023
39. [E.F. Sheka](https://doi.org/10.3390/ijms25021317). The triumph of the spin chemistry of fullerene C_{60} in the light of its free radical copolymerization with vinyl monomers. *Int. Journ. Mol. Sci.* 2024, 25, 1317. doi.org/10.3390/ijms25021317.
40. [E.F. Sheka](https://doi.org/10.1080/1536383X.2024.2399241). Digital twins' kinetics of virtual free-radical copolymerization of vinyl monomers with stable radicals. 1. Methyl methacrylate. *FNCN*, DOI: 10.1080/1536383X.2024.2399241, 2024.

41. [E.F. Sheka](#). Digital twins' kinetics of virtual free-radical copolymerization of vinyl monomers with stable radicals. 2. Styrol. arXiv:2311.02752 [cond-mat.mtrl-sci], doi.org/10.48550/arXiv.2311.02752.
42. [E.F. Sheka](#). Digital twins' kinetics of virtual free-radical copolymerization of vinyl monomers with stable radicals. 3. NIPA. arXiv:2311.06866 [cond-mat.mtrl-sci], doi.org/10.48550/arXiv.2311.06866.
43. Ladik, J., André, JM., Seel, M. (eds) *Quantum Chemistry of Polymers — Solid State Aspects*. NATO ASI Series, vol 123. Springer, Dordrecht, 1984.
44. J. Ladik, *Quantum Theory of Polymers as Solids*. Plenum Press, New York, 1988
45. C. Tosy (ed). *Proceedings of the First Donegani Scientific Workshop on Strategies for Computer Chemistry*. October 12–13, 1987. Kluwer Academic Publishing: New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 1989.
46. *Quantum Chemistry Aided Design of Organic Polymers: An Introduction to the Quantum Chemistry of Polymers and its Applications*. Eds. J.-M. Andre, J. Delhalle, J.-L. Bredas, World Sci. Publ.: Singapoure, 1991.
47. *Computational Modeling of Polymers*. Ed. [J. Bicerano](#). CRC Press: Boca Raton, 1992.
48. H. Fischer, L. Radom. Factors controlling the addition of carbon-centered radicals to alkenes. An experimental and theoretical perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1340 – 1371.
49. Heuts, J.P.A. Theory of radical reactions. In *Handbook of Radical Polymerization*, Eds. K. Matyjaszewski, T.P. Davis. John Wiley and Sons: Hoboken, 2002, pp. 1-76.
50. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Eds. C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim, G. Scuseria. Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005
51. J.-M. Andre. Computational quantum chemistry on polymer chains: aspects of the last half century. In *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*. Eds. C. Dykstra, G. Frenking, K. Kim, G. Scuseria. Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005, pp. 1011-1045.
52. M. L. Coote. Quantum-chemical modeling of free-radical polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, 18, 388–400.
53. D. Gigmes, D. Bertin, C. Lefay, Y. Guillaneuf. Kinetic modeling of nitroxide-mediated polymerization: Conditions for living and controlled polymerization. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, 18, 402–419.
54. P. Deglmann, I. Mueller, F. Becker, A. Schaefer, K.-D. Hungenberg, H. Weiß. Prediction of propagation rate coefficients in free radical solution polymerization based on accurate quantum chemical methods: Vinylic and related monomers, including acrylates and acrylic acid. *Macromol. React. Eng.* **2009**, 3, 496–515.
55. M. Dossi, G. Storti, D. Moscatelli. Initiation kinetics in free-radical polymerization: Prediction of thermodynamic and kinetic parameters based on ab initio calculations. *Macromol. Theory Simul.* **2010**, 19, 170–178.
56. E. Mavroudakis, D. Cuccato, D. Moscatelli. On the use of quantum chemistry for the determination of propagation, copolymerization, and secondary reaction kinetics in free radical polymerization. *Polymers* **2015**, 7, 1789-1819.
57. F. Ruipérez. Application of quantum chemical methods in polymer chemistry. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2019**, 38, 343-403.
58. Y. Hayashi, S. Kawachi. Development of a quantum chemical descriptor expressing aromatic/quinoidal character for designing narrow-bandgap π -conjugated polymers. *Polym. Chem.*, **2019**, 10, 5584–5593.

59. J. Gay. *Molecular Dynamics Studies of Polymer Systems*. Department of Chemical Engineering at Worcester Polytechnic Institute: Worcester, 2012.
60. T. E. Gartne, A. Jayaraman, Modeling and simulations of polymers: A roadmap. *Macromol.* **2019**, *52*, 755–786.
61. C. Micheletti, P. Hauke, P. Faccioli. Polymer physics by quantum computing, *Phys.Rev. Letts* **2021**, *127*, 080501.
62. H.W. Starkweather, H.W.; Taylor, G.B. The kinetics of the polymerization of vinyl acetate. *JACS* 1930, **52**, 4708-4714.
63. Semenov, N.N. *Tsepnyie Reakcii* (Chain Reactions) Goschimizdat: Moskva, 1934 (in Russian).
64. A.Bagdasar'yan, Kh.S., *Teoriya radikal'noi polimerizatsii* (Free_Radical Polymerization Theory), Moscow: Nauka, 1966. (in Russian).
65. Gol'dfein, M.D.; Kozhevnikov, N.V.; Trubnikov, A.V. *Kinetika i mekhanizm regulirovaniya protsessov obrazovaniya polimerov* (Kinetics and Control of Polymerization Processes), Saratov: Saratov. Gos. Univ., 1989.
66. Pross, A. *Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity*, Wiley, New York, 1995.
67. *Handbook of Radical Polymerization*, Eds. K. Matyjaszewski, T. P. Davis. John Wiley & Sons, Inc. 2002.
68. *Handbook of Vinyl Polymers 2: Radical Polymerization, Process, and Technology*, New Edition. Eds. M. Mishra, Y. Yagci. CRC Press: Boca Raton, 2019.
69. Loy, D.A.; Assink, R.A. Synthesis of a C₆₀-p-xylylene copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 3977 – 3978 .
70. Bunker, C.E.; Lawson, G.E.; Sun, Y.P. Fullerene-styrene random copolymers. novel optical properties. *Macromolecules* 1995, **28**, 3744 – 3746.
71. Cao, T.; Webber, S.E. Free-radical copolymerization of fullerenes with styrene. *Macromolecules* 1995, **28**, 3741 – 3743 .
72. Cao, T.; Webber, S.E. Free radical copolymerization of styrene and C₆₀. *Macromolecules* 1996, **29**, 3826 – 3830.
73. Camp, A. G.; Lary, A.; Ford, W. T. Free-radical copolymerization of methyl methacrylate and styrene with C₆₀. *Macromolecules* 1995. **28**, 7959–7961.
74. Sun, Y.P. ; Lawson, G.E.; Bunker, C.E.; Johnson, R.A.; Ma, B.; Farmer, C.; Riggs, J.E.; Kitaygorodskiy, A. Preparation and characterization of fullerene–styrene copolymers. *Macromolecules* 1996, **29**, 8441 – 8448.
75. Cao, T.; Webber, S.E. Radical copolymerization of styrene and C₆₀. *Macromolecules* 1995, **28**, 3741–3743.
76. Geckeler, KE; Arsalani, N. Synthesis and properties of hydrophilic polymers. 4. Preparation and characterization of poly (oxyethylene) telechelics with different aromatic termini. *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.* 1996, **33**, 1165-1179.
77. Steward, D.; Imrie, C. T. Role of C₆₀ in the free radical polymerisation of styrene. *Chem. Commun.* 1996, **13**, 1383-1384.
78. Chen, Y.; Lin, K.C. Radical polymerization of styrene in the presence of C₆₀. *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* 1999, **37**, 2969 – 2975.
79. Ford, W. T.; Graham, T. D.; Mourey, T. H. Incorporation of C₆₀ into poly(methyl methacrylate) and polystyrene by radical chain polymerization produces branched structures. *Macromolecules* 1997, **30**, 6422–6429.

80. Ford, W. T.; Nishioka, T.; McCleskey, S. C.; Mourey, T. H.; Kahol, P. Structure and radical mechanism of formation of copolymers of C₆₀ with styrene and with methyl methacrylate. *Macromolecules*, 2000, 33, 2413–2423.
81. Nayak, P.L.; Yang, K.; Dhal, P.K.; Alva, S.; Kumar, J.; Tripathy, S.K. Polyelectrolyte-containing fullerene I: synthesis and characterization of the copolymers of 4-vinylbenzoic acid with C₆₀. *Chem. Mater.* 1998, **10**, 2058 – 2066.
82. Jiang, G.; Zheng, Q. Synthesis and application of new fullerene derivative. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **97**, 2182 – 2185.
83. Kurmaz, S.V.; Pyryaev, A.N.; Obratsova, N.A. Effect of fullerene on the radical homo_ and copolymerization of n_vinylpyrrolidone and (di)methacrylates. *Polym. Sci., Ser. B*, 2011, **53**, 497–504.
84. Atovmyan, E.G.; Grishchuk, A.A.; Estrina, G.A.; Estrin, Ya.I. Formation of star-like water-soluble polymeric structures in the process of radical polymerization of N-isopropyl acrylamide in the presence of C₆₀. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2016, **65**, 2082—2088.
85. Atovmyan, E. G. On the relationship between the fullerene reactivity and degree of substitution. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2017, **66**, 567-570.
86. Yumagulova, R. Kh.; Kuznetsov, S. I.; Diniakhmetova, D. R.; Frizen, A. K.; Kraikin, V. A.; Kolesov, S. V. On the initial stage of the free-radical polymerizations of styrene and methyl methacrylate in the presence of fullerene C₆₀. *Kinetics and Catalysis* 2016, **57**, 380–387.
87. Yumagulova, R. Kh.; Kolesov, S.V. Specific features of reactions between fullerene C₆₀ and radicals stabilized by conjugation in the process of radical polymerization. *Bullet, Bashkir University* 2020, **25**. 47-51. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.8
88. Martin, N.; Giacalone, F. (Eds.) *Fullerene Polymers. Synthesis, Properties and Applications*. Wiley-VCH: Weinheim, 2009.
89. Denisov, E. T. *Constanty skorosni gomolitcheskikh zhidkofaznykh reakciy* (Rate constants of homolytic liquid-phase reactions) Moskwa: Nauka. 1971.
90. Denisov, E. T.; Sarkisov, O. M.; Likhtenshtein, G. I. *Chemical Kinetics: Fundamentals and Recent Developments*, Elsevier, Amsterdam, 2003.
91. E.T. Denisov, I.B. Afanas'ev. *Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology*. Boca Raton, Florida: CRC Press. Taylor and Francis Group, 2005.
92. H. Zipse. Radical stability—a theoretical perspective. *Top Curr. Chem.* **2006**, 263: 163–189 DOI 10.1007/128_028.
93. A.I. Krylov. The quantum chemistry of open-shell species. In *Reviews in Computational Chemistry*. Eds, A. L. Parrill, K. B. Lipkowitz. Vol. 30, First Edition. John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2017, pp. 151-224.
94. Y. Huang, E. Egap. Open-shell organic semiconductors: an emerging class of materials with novel properties. *Polym. Journ.*, **2018**, 50, 603–614. doi.org/10.1038/s41428-018-0070-6.
95. Z.X. Chen, Y. Li, F. Huang. Persistent and stable organic radicals: Design, synthesis, and applications. *Chem* **2021**, 7, 288–332.
96. I. G. Kaplan. Symmetry properties of the electron density and following from it limits on the KS-DFT applications. *Mol. Phys.* **2018**, 116, 658-665.

97. Sheka E F, Popova N A, Popova V A. [Physics and chemistry of graphene. Emergentness, magnetism, mechanophysics and mechanochemistry](#) *Phys. Usp.* **2018**, 61, 645-691.
98. E.F. Sheka, Chemical susceptibility of fullerenes in view of Hartree-Fock approach. *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, 107, 2803-2816.
99. Zayets, V. A. *CLUSTER-Z1: Quantum-Chemical Software for Calculations in the s,p-Basis*. Inst. Surf. Chem. Nat. Ac. Sci. of Ukraine: Kiev, **1990**; (in Russian).
100. Berzigiyarov, P.K.; Zayets, V.A.; Ginzburg, I.Ya.; et al. NANOPACK: Parallel codes for semiempirical quantum chemical calculations of large systems in the *sp*- and *spd*-basis. *Int. J. Quantum Chem.* 2002, **88**, 449-462.
101. Dewar M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healey, E.F.; Stewart, J.J.P. AM1: A new general-purpose quantum mechanical molecular model. *J.Amer.Chem.Soc.* 1985, **107**, 3902-3909.
102. Sheka, E.F. *Fullerenes. Nanochemistry, Nanomagnetism, Nanomedicine, Nanophotonics*. CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2011.
103. Sheka, E.F. *Spin Chemical Physics of Graphene*; Pan Stanford: Singapore, 2018.
104. Sheka, E. F. [Virtual vibrational spectrometry of stable radicals—necklaced graphene molecules](#). *Nanomat.* 2022, 12, 597.
105. Mauri, A.; Consonni, V.; Todeschini, R. (2017). Molecular Descriptors. In: Leszczynski, J., Kaczmarek-Kedziera, A., Puzyn, T., G. Papadopoulos, M., Reis, H., K. Shukla, M. (eds) *Handbook of Computational Chemistry*. Springer, Cham.
106. E. T. Denisov, O. M. Sarkisov, G. I. Likhtenshtein, *Chemical Kinetics: Fundamentals and Recent Developments*, Elsevier, Amsterdam 2003.
107. Е.Ф. Шека. *Спиновая химия фуллерена*. Издательство РУДН, Москва, 2025.
108. E.F.Sheka Stretching and breaking of chemical bonds, correlation of electrons, and radical properties of covalent species, *Adv. Quant. Chem.* 2015, 70, 111-161.
109. Sheka, E.F.; Razbirin, B. S.; Nelson, D. K. Continuous symmetry of C₆₀ fullerene and its derivatives. *J. Phys. Chem. A* 2011, **115**, 3480-3490.
110. Löwdin, P-O. Quantum theory of many-particle systems. III. Extension of the Hartree-Fock scheme to include degenerate systems and correlation effects. *Phys. Rev.*1955, **97**, 1509-1520.
111. Löwdin, P-O Correlation problem in many-electron quantum mechanics. 1. Review of different approaches and discussion of some current ideas. *Adv. Chem. Phys.* 1958, **2**, 209-322.
112. Fucutome, H. Unrestricted Hartree-Fock theory and its applications to molecules and chemical reactions. *Int. J. Quant. Chem.*1981, 20, 955-964.
113. Takatsuka, K.; Fueno, T.; Yamaguchi, K. Distribution of odd electrons in ground-state molecules. *Theor. Chim. Acta* 1978, **48** 175-183.
114. Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. Distribution of effectively unpaired electrons. *Chem. Phys. Lett.* 2000, **330**, 161-168.
115. Sheka, E.F. Spin effects of sp² nanocarbons in light of unrestricted Hartree-Fock approach and spin-orbit coupling theory, in *Quantum Systems in Physics, Chemistry, and Biology: Advances in Concepts and Applications* (Tadger, A., Pavlov, R., Maruani, J., Brändas, E.J. and Delgado-Barrio, G., eds.) Progress in Theoretical Chemistry and Physics 30, Springer, Switzerland, pp. 39-63. 2017.

116. Sheka, E.F. 2011. Computational synthesis of hydrogenated fullerenes from C_{60} to $C_{60}H_{60}$. *J Mol Mod*: 17, 1973-1984.
117. Sheka, E.F. 2010. Step-wise computational synthesis of fullerene C_{60} derivatives. 1. Fluorinated fullerenes $C_{60}F_{2k}$. *JETP* 111, 395-412.
118. D. Zouraris (и еще 48 авторов). CompSafeNano project: NanoInformatics approaches for safe-by-design nanomaterials. *Compt. Struct. Biotech. J.* 2025, 29, 13-26. <https://doi.org/10.1016/j.csbj.2024.12.024>.