

ДМИТРИЙ ВИКТОРОВИЧ ЖУРКИН

аспирант кафедры физики твердого тела физико-технического факультета, Петрозаводский государственный университет (Петрозаводск, Российская Федерация)
zhurkin_dm@mail.ru

АЛЕКСАНДР ЛЬВОВИЧ РАБИНОВИЧ

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории экологической биохимии, Институт биологии Карельского научного центра РАН (Петрозаводск, Российская Федерация)
rabinov@krc.karelia.ru

ИЗУЧЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ГИБКОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО*

Одна из главных задач физики конденсированного состояния – изучение взаимосвязей между химическим строением и физическими свойствами разных молекул. Углеводородные цепные молекулы играют важную роль в природных системах, широко используются в областях технологии. В настоящей работе методом Монте-Карло проведено моделирование 65 цепных углеводородных молекул вида $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$ (где a, b, d – целые). Изучены варианты $N = 16, 18, 20, 22$ (где $N = a + b + 3d + 2$ – количество атомов углерода), $d = 0, 1, \dots, 6$ – количество двойных связей (конфигурация *cis*-); температура $T = 293, 303$ и 313 К. Все исследованные молекулы рассматривали в невозмущенном состоянии, генерирование значений торсионных углов осуществляли методом существенной выборки в диапазоне $0-360^\circ$ и учетом взаимозависимости каждых трех из них вдоль по цепи. В итоге моделирования для каждой молекулы вычислены равновесная гибкость, конформационная теплоемкость, относительные флуктуации квадрата радиуса инерции и квадрата расстояния между концевыми атомами углерода. Проанализированы зависимости этих свойств от параметров строения молекул. Обнаружен ряд закономерностей, в том числе корреляция между величиной гибкости и относительными флуктуациями геометрических размеров молекул. Предложена интерпретация полученных зависимостей на основе данных эксперимента о характеристиках внутреннего вращения в цепях данного вида. Полученные данные способствуют углублению общего понимания взаимосвязей между структурой и свойствами рассмотренных молекул.

Ключевые слова: ненасыщенные углеводороды, метод Монте-Карло, равновесная гибкость, флуктуации, конформационная теплоемкость

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем физики конденсированного состояния является установление взаимосвязей между химическим строением и физическими свойствами разных молекул и молекулярных систем в различных условиях. Компонентами таких систем часто выступают молекулы цепного строения [6]. Типичный пример – углеводородные цепные молекулы. Информация об их физических и химических свойствах важна не только с научной точки зрения, но и для развития разных технологических отраслей, причем обе задачи тесно связаны между собой. А именно, обсуждаемые данные нужны для углубления знаний о структуре и функциях биологических систем, так как углеводородные цепи входят в состав молекул фосфолипидов мембран [1], [16]. С другой стороны, существование последних основано на эффектах самоорганизации, а принцип самоорганизации является одним из базовых принципов современных нанотехнологий. Несмотря на острую необходимость в данных по свойствам многих систем, они подчас скудны или

отсутствуют в литературе. В настоящей работе методом Монте-Карло (МК), алгоритм которого был разработан ранее [5], при температурах $T = 293, 303, 313$ К проведено моделирование 65 углеводородных цепных молекул с двойными связями *cis*, вида $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$ (где a, b, d – целые), в невозмущенном состоянии (в Θ -условиях [6]), с количеством N атомов углерода (где $N = a + b + 3d + 2$), равным 16, 18, 20, 22, и количеством двойных связей $d = 0, 1, 2, \dots, 6$. В работе [3] при моделировании перечисленных выше молекул этим методом были исследованы характеристики их формы, а в настоящей работе изучены равновесная гибкость, конформационная теплоемкость, относительные флуктуации квадрата радиуса инерции и квадрата расстояния между концевыми атомами углевода молекул.

Модель цепной молекулы и расчет средних характеристик

« Θ -условия», при которых вычисляли свойства всех молекул, примерно отвечают условиям

в жидком или аморфном состояниях вещества [6], [10], [22]. Основные этапы расчета состояли в следующем (математические основы модели и алгоритма МК описаны в [3], [5]). Моделировали конформационное поведение одиночных цепей, среднее значение $\langle H \rangle$ любой характеристики цепной молекулы вычисляли в NVT-ансамбле, причем оценку H этой величины $\langle H \rangle$ получали методом МК. Генерировали углы внутреннего вращения (торсионные углы), определяющие конформацию молекулы, с использованием метода существенной выборки и учетом взаимозависимости каждых трех углов вдоль по цепи; при этом предполагали, что они могут принимать значения в диапазоне $0-360^\circ$. Конформационную энергию цепи рассчитывали с помощью атом-атомных потенциальных функций с параметрами силового поля CHARMM27 [11], [14], учитывали взаимодействия только тех атомов, которые расположены в пределах фрагментов вдоль по цепи (ближние взаимодействия). Фрагменты точно передавали детали химического строения и были выбраны так, чтобы учесть взаимозависимость изменения каждых трех последовательных торсионных углов молекулы. Любая пара смежных фрагментов перекрывалась: два их торсионных угла были общими. Выборка значений углов внутреннего вращения осуществлялась с плотностью вероятностей, учитывающей энергию ближних взаимодействий молекулы. В итоге вычисляли средние характеристики каждой молекулы. В частности, вычислены средние значения $\langle S^2 \rangle$ квадрата радиуса инерции:

$$S^2 = \frac{1}{\sum_{i=1}^{n_a} m_i} \cdot \left[\sum_{i=1}^{n_a} m_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{R}_c)^2 \right],$$

где $\vec{R}_c$ – радиус-вектор центра масс рассматриваемой цепи:

$$\vec{R}_c = \sum_{i=1}^{n_a} m_i \vec{r}_i / \sum_{i=1}^{n_a} m_i.$$

Здесь m_i ($i = 1, 2, \dots, n_a$) – массы атомов; $\vec{r}_i$ (где $i = 1, 2, \dots, n_a$) – радиус-векторы атомов в данной конформации; n_a – общее количество атомов. Вычислены средние квадраты расстояний $\langle h^2 \rangle$ между концевыми атомами углерода молекул. Исследованы относительные флуктуации (ε_{S^2} и ε_{h^2}) величин S^2 и h^2 соответственно:

$$\varepsilon_{S^2} = \left(\langle S^4 \rangle - \langle S^2 \rangle^2 \right) / \langle S^2 \rangle^2,$$

$$\varepsilon_{h^2} = \left(\langle h^4 \rangle - \langle h^2 \rangle^2 \right) / \langle h^2 \rangle^2.$$

Изучена равновесная гибкость молекул; в качестве меры гибкости использовано отношение $\langle h \rangle / L$ [4], где $\langle h \rangle$ – среднее расстояние между концевыми атомами углерода, L – контурная

длина молекулы [6]. Величину L данной молекулы вычисляли как сумму длин максимально вытянутых конформаций участков цепи без двойных связей и с двойными связями. Очевидно, $0 \leq \langle h \rangle / L \leq 1$, и чем меньшим у данной молекулы оказывается отношение $\langle h \rangle / L$, тем более гибкой она является. Наконец, были вычислены величины конформационной теплоемкости $C_v = \partial \langle U \rangle / \partial T = (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2) / (k_B \cdot T^2)$ [2; 80] и «удельной» конформационной теплоемкости C_v / N_ϕ . Здесь U – потенциальная энергия ближних взаимодействий молекулы, T – температура, k_B – постоянная Больцмана, $N_\phi = (N - d - 3)$ – количество углов внутреннего вращения вокруг простых С-С связей цепи, содержащей N атомов углерода и d двойных связей; 2 угла, отвечающие вращениям концевых CH_3 -групп вокруг связей $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, исключены, поскольку их изменение почти не влияет на энергию U .

Описание строения молекул

Полное описание строения любой из рассматриваемых здесь углеводородных молекул требует указания общего количества атомов углерода (N) в ней, количества двойных связей (d), а также их положения в цепи. Последнее в общем случае требует указания еще d чисел. Однако перечислять положения каждой двойной связи не обязательно, поскольку химическое строение этих молекул специфично: между каждой парой двойных связей расположена только одна группа CH_2 , и положение всех двойных связей легко вычисляется, если известно, например, местоположение только первой двойной связи. Для этого можно задать параметр Δ [17] – номер атома углерода, ближайшего к заданному концу цепи и участвующего в образовании первой (от данного конца цепи) двойной связи. Атомы углерода при этом имеют номера от 1 до N подряд вдоль по цепи, начиная от одного из концевых. Положение всех двойных связей с помощью одного параметра можно описать и другим способом: указать местоположение X их «центра» [17], которое равно среднему арифметическому номеров атомов углерода, участвующих в образовании всех двойных связей. Например, если молекула содержит одну двойную связь, расположенную между 9-м и 10-м атомами углерода, то $\Delta = 9$, а $X = (9 + 10)/2 = 9,5$; если молекула содержит 2 двойные связи, расположенные между 6-м и 7-м, 9-м и 10-м атомами углерода, то $\Delta = 6$, а $X = (6 + 7 + 9 + 10)/4 = 8$, и т. д. В зависимости от обстоятельств в настоящей работе использован 1-й или 2-й вариант идентификации молекул (N, d, Δ или N, d, X). Параметры N, d, Δ в обозначениях молекул указаны сокращенной формулой $N:d\omega\Delta cis$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Численные значения ряда полученных в настоящей работе характеристик ($\langle S \rangle$, $\langle S^2 \rangle$, $\langle h \rangle$,

$\langle h^2 \rangle$) для некоторых молекул и соответствующие данные литературы [8], [9], [10], [12], [13], [15], [17], [18], [19], [20] представлены в таблице; в целом они согласуются между собой. Важно отметить, что в большинстве работ приведены данные лишь для отдельных молекул или неболь-

ших групп, а в настоящей работе в идентичных условиях исследована большая их совокупность (65 молекул). Это позволяет выявить взаимосвязь между химическим строением молекул и свойствами веществ. При этом следует учесть, что на результаты могут оказывать влияние избранная

Характеристики* размеров углеводородных цепных молекул, полученные в эксперименте или при компьютерном моделировании (в расплаве или Θ -условиях). Параметры N , d , Δ в обозначениях молекул указаны сокращенной формулой $N:d\omega\Delta cis$

Молекула	T, K	$\langle S^2 \rangle$, Å	$(\langle S^2 \rangle)^{1/2}$, Å	$\langle S^2 \rangle$, Å ²	$\langle h \rangle$, Å	$(\langle h^2 \rangle)^{1/2}$, Å	$\langle h^2 \rangle$, Å ²	Метод**	Ссылка
16:0	298	4.9±0.2		22±2				НР	[10]
	298			26.02±0.03				МК	[12]***
	298			23.10±0.04				МД-а	[15]
	298						189.3±0.6	МД-б	[15]
	303	5.04±0.01			14.67±0.01			МК	[8]
	303	4.909±0.001		24.26±0.01	13.95±0.01		199.9±0.1	МК	Наст. раб.
	313	4.903±0.001		24.20±0.01	13.92±0.01		199.2±0.1	МК	Наст. раб.
	318	4.8±0.2						НР	[13]
	323			25.34±0.02			217.5±0.2	МД-а	[15]
	323			22.66±0.02			183.7±0.3	МД-б	[15]
	373			24.49±0.02			206.8±0.3	МД-а	[15]
	373			21.94±0.02			175.1±0.3	МД-б	[15]
18:0	278	5.10±0.01	5.406±0.001	26.54±0.02	14.16±0.01		214.6±0.2	МК	[17], [18]****
	298	5.3±0.1						МК	[12]***
	303	5.05±0.01		26.06±0.01	13.95±0.01		208.8±0.2	МК	[17], [18]****
	303	5.391±0.001		29.30±0.01	15.28±0.01		241.3±0.1	МК	Наст. раб.
	313	5.384±0.001		29.22±0.01	15.25±0.01	15.51±0.01	240.5±0.1	МК	Наст. раб.
	323				15.84±0.07		МК	[20]****	
	497.5			4.92±0.01		13.52±0.07		БД	[19]
18:1ω9cis	313		5.010±0.001			14.09±0.01		МК	Наст. раб. [19]
	497.5		4.80±0.01			13.18±0.04		БД	
18:2ω6cis	278	4.52±0.01	4.769±0.001	20.91±0.1	11.99±0.04	13.31±0.01	157.9±0.8	МК	[17], [18]****
	313	4.745±0.001		22.74±0.01	12.92±0.01		177.1±0.1	МК	Наст. раб. [19]
	497.5			4.47±0.01				БД	
18:3ω3cis	278	4.39±0.04	4.678±0.001	19.73±0.3	11.34±0.2	12.94±0.01	141.2±3.0	МК	[17], [18]****
	313	4.655±0.001		21.88±0.01	12.59±0.01		167.4±0.2	МК	Наст. раб. [19]
	497.5			4.32±0.01				БД	
18:4ω3cis	278	4.10±0.02		17.20±0.2	10.16±0.1		116.0±2.0	МК	[17], [18]****
	313	4.446±0.001		19.94±0.01	11.91±0.01		150.3±0.2	МК	Наст. раб.
18:5ω3cis	278	3.96±0.01		16.06±0.01	9.46±0.01		101.4±0.2	МК	[17], [18]****
	303	3.95±0.01		16.05±0.01	9.47±0.01		101.5±0.2	МК	[17], [18]****
	313	4.369±0.002		19.26±0.02	11.60±0.02		141.9±0.4	МК	Наст. раб.
20:0	298	5.7±0.1						МК	[12]***
	303	5.856±0.001		34.61±0.01			284.1±0.1	МК	Наст. раб. Наст. раб.
	313	5.848±0.001		34.52±0.01			283.0±0.1	МК	
	318	5.1±0.3						НР	[13]
	500			36.17±0.01			312.7±0.1	МК	[9]
	500			36.18±0.01			313.6±0.1	МК	[9]
	500			36±1			311±15	МД	[9]

Примечание. * T – температура; $\langle S^2 \rangle$, $\langle S^2 \rangle$, $(\langle S^2 \rangle)^{1/2}$ – среднее значение радиуса инерции, его квадрата и значение корня квадратного из среднего квадрата; $\langle h \rangle$, $\langle h^2 \rangle$, $(\langle h^2 \rangle)^{1/2}$ – среднее значение расстояния между концевыми атомами углерода, его квадрата и значение корня квадратного из среднего квадрата.

** Методы: МК – Монте-Карло; МД – молекулярная динамика; НР – нейтронное рассеяние; БД – броуновская динамика; МД-а, МД-б – молекулярная динамика с разными вариантами параметров силового поля (варианты а, б) – для молекул 16:0 в условиях расплава из работы [15].

*** Для молекул в газовой фазе; получено численной аппроксимацией графика рисунка 4(а) из работы [12].

**** Для молекул 18:0 в условиях расплава из работы [20].

***** Данные для молекул в Θ -условиях получены по методике, описанной в работах [17], [18].

модель цепи и метод моделирования. В этой связи уместно привести данные специального исследования [7]: с помощью метода МК, в рамках модели объединенных атомов (CH_2 - или CH_3 -группы считали единым атомом), при разных вариантах расчета энергии ближних взаимодействий были вычислены средние характеристики насыщенных молекул из 2, 3, ..., 51 атомов в невозмущенном состоянии; $T = 373$ К. Авторами работы [7] рассмотрено 5 вариантов: ближними считали взаимодействия пар атомов, разделенных не более чем 3, 4, 5, 7 или 10 валентными связями, то есть в пределах фрагментов, содержащих 1, 2, 3, 5 или 8 последовательных торсионных углов соответственно. Компоненты энергии фрагментов (энергии валентных связей и валентных углов, торсионная энергия и энергия невалентных взаимодействий) во всех 5 вариантах были одинаковыми. Оказалось, что выбор варианта расчета ближних взаимодействий существенно влияет на величины $\langle S^2 \rangle$, $\langle h^2 \rangle$ [7]. Например, величина $\langle h^2 \rangle$ молекулы 22:0 при учете взаимозависимости 5 торсионных углов по сравнению с учетом 2 торсионных углов отличалась на ~11 %, а учет 8 торсионных углов увеличил разницу до ~18 %.

Совокупности молекул, по объемам аналогичные тем, которые исследованы в настоящей работе, изучали только авторы работ [4], [17], [18]. Модель цепи и алгоритм МК настоящей работы существенно отличаются от таковых в работах [4], [17], [18]; в частности, здесь учтена взаимозависимость каждого трех торсионных углов вдоль по цепи, а в [4], [17], [18] – попарная корреляция. Кроме того (в отличие от вариантов работы [7]), здесь и в работах [4], [17], [18] различны и параметры атом-атомных потенциальных функций, определяющих силовое поле. Это является причиной разницы в расчетных значениях одних и тех же характеристик. Действительно, несмотря на приемлемое согласие в данных, приведенных в таблице, имеются количественные различия (~6–14 %) между характеристиками $\langle S \rangle$, $\langle S^2 \rangle$, $\langle h \rangle$, $\langle h^2 \rangle$, вычисленными в настоящей работе и в работах [17], [18]. Относительная разница в численных значениях $\langle h \rangle / L$ по сравнению со значениями работы [4] (в таблицу не включены) составляет ~8–10 %, в отдельных случаях (для полиненасыщенных молекул с $N = 22$) она достигает ~18–20 %. Учитывая существование этих различий (которые отвечают и выводам работы [7]), а также недостаток экспериментальных данных для сравнения, в настоящей работе при анализе расчетных характеристик наибольшее внимание уделено не абсолютным их значениям, а взаимным корреляциям и тенденциям изменения при изменении химического строения молекул.

Рассчитанные свойства молекул удобно представлять в зависимости от одного из структурных параметров при фиксировании двух других.

На рис. 1, 3, 4 приведены зависимости от параметра X оценок величин $\langle h \rangle / L$, ε_{h^2} и C_v / N_ϕ соответственно, а на рис. 2 – зависимости оценок величины $\langle h \rangle / L$ от параметра d ; температура $T = 293$ К.

Равновесная гибкость. Рис. 1 свидетельствует о том, что мононенасыщенная ($d = 1$) молекула, независимо от местоположения (X) двойной связи, является более гибкой, чем насыщенная ($d = 0$) с тем же N , для рассмотренных значений $N = 16, 18, 20, 22$. Физическая причина состоит в том, что зависимости энергии фрагментов, содержащих двойные связи *cis*, от торсионных углов, то есть поверхности энергии, имеют области минимумов, соответствующие более свернутым конформациям по сравнению с вытянутыми конформациями, отвечающими минимуму энергии во фрагментах насыщенных цепей [2], [6]. Они являются также и более пологими, то есть торсионные углы могут изменяться в значительно более широких пределах [2], [6]. Молекулярные основы возникновения такой разницы в поверхностях энергии – особенности химического строения (значений валентных углов и связей) и внутренних вращений в подобных цепях. В частности, согласно экспериментальным данным, барьер внутреннего вращения вокруг С-С связи в насыщенной цепи равен ~3 ккал/моль, а глобальный минимум энергии отвечает транс-конформации. При этом барьеры вращения вокруг двух С-С связей, примыкающих с двух сторон к двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в ненасыщенной цепи, меньше (~2 ккал/моль) [2], [6], а минимум энергии отвечает заслоненной конформации. Барьер вращения вокруг двойной связи, как известно [2; 185], весьма велик, ~60 ккал/моль. Поэтому, несмотря на то что при переходе от насыщенной к мононенасыщенной цепи вместо «гибкого» элемента (связи С-С, вокруг которой возможно вращение) присутствует «жесткий» элемент (двойная связь $\text{C}=\text{C}$, вокруг которой вращение практически отсутствует), низкоэнергетические конформации мононенасыщенной цепи за счет особенностей вращений вокруг двух С-С связей, примыкающих с двух сторон к двойной связи, (а) являются более свернутыми и (б) отвечают более широкому диапазону изменения торсионных углов. В итоге уменьшается $\langle h \rangle$, то есть увеличивается гибкость молекулы. Далее, при $N = \text{Const}$ и $d \geq 1$ увеличение количества d двойных связей в молекуле тоже, как правило, приводит к уменьшению значений параметра $\langle h \rangle / L$ (физические причины этого перечислены выше), но уже не во всех случаях (см. рис. 1, 2). Не все диеновые молекулы являются более гибкими, чем моноеновые; не все триеновые молекулы – более гибкие, чем диеновые, и т. д., поскольку результат зависит еще и от местоположения X двойных связей в цепи. Чем ближе к середине цепи расположены двойные связи в молекуле при

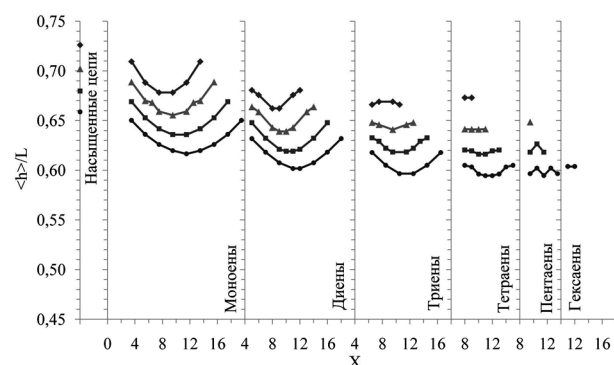


Рис. 1. Зависимости отношений $\langle h \rangle / L$ от параметра X. Здесь $\langle h \rangle$ – среднее расстояние между концевыми атомами углерода молекулы, L – ее контурная длина, X – местоположение в цепи «центра» метилепрерывающихся двойных связей. Исследованы невозмущенные углеводородные молекулы с количеством N атомов углерода 16 (—◆—), 18 (—▲—), 20 (—■—) и 22 (—●—). Результаты представлены по группам молекул с одинаковым количеством d двойных связей cis (насыщенные, d = 0; моноены, d = 1; диены, d = 2; триены, d = 3; тетраены, d = 4; пентаены, d = 5; гексаены, d = 6). Расчеты проведены методом МК при температуре T = 293 К. Доверительные интервалы отвечают 95%-ной надежности согласно t-распределению Стьюдента (они меньше размеров символов на графиках)

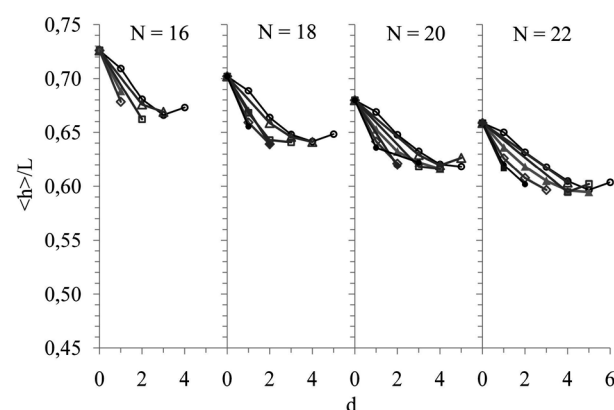


Рис. 2. Зависимости отношений $\langle h \rangle / L$ (где $\langle h \rangle$ – среднее расстояние между концевыми атомами углерода цепи, L – ее контурная длина) от количества d двойных связей cis для невозмущенных углеводородных молекул с параметром $\Delta = 3$ (—○—), 4 (—▲—), 5 (—■—), 6 (—□—), 7 (—◇—), 8 (—◆—), 9 (—●—), 11 (—■—) по группам молекул с одинаковым количеством N атомов углерода. Параметр Δ – номер атома углерода, участвующего в образовании первой двойной связи от конца цепи. Расчет методом МК при температуре T = 293 К. Доверительные интервалы, отвечающие 95%-ной надежности согласно t-распределению Стьюдента, меньше размеров символов на графиках

d = Const и N = Const, тем, как правило, больше ее гибкость (см. рис. 1). Этот эффект объясняется разной степенью влияния наиболее низкоэнергетических (свернутых) конформаций фрагментов, содержащих двойные связи. Если фрагмент с двойными связями расположен у конца цепи, свернутые конформации оказываются в известном смысле «локальными» по сравнению с вытянутыми низкоэнергетическими конформациями оставшегося (насыщенного) участка цепи. Нали-

чие такого фрагмента вблизи середины цепи разделяет насыщенную часть молекулы на 2 участка, низкоэнергетические конформации которых в общем случае вытянуты в разных направлениях, что уменьшает расстояние $\langle h \rangle$.

Конкурентное влияние на величину $\langle h \rangle / L$ количества двойных связей d и их местоположения X (или Δ) можно назвать «d – X – конкуренцией» или «d – Δ – конкуренцией». Вследствие такой конкуренции и могут возникнуть упомянутые выше ситуации, когда при N = Const молекула с большей степенью ненасыщенности (d_1 двойных связей) является менее гибкой, чем менее ненасыщенная молекула (d_2 двойных связей, $d_2 < d_1$). В случае реализации такой ситуации в первой молекуле d_1 двойных связей расположены, как правило, у одного из ее концов, а во второй молекуле d_2 двойных связей – вблизи середины цепи (см. рис. 1).

Наконец, при d = Const и X = Const гибкость молекулы растет ($\langle h \rangle / L$ уменьшается) с ростом N для всех рассмотренных N (см. рис. 1).

Обсуждаемые для $\langle h \rangle / L$ закономерности коррелируют с таковыми работы [4], несмотря на упомянутую выше разницу в моделях. Иными словами, использованный метод моделирования позволяет выявлять основные тенденции, определяющие влияние химического строения на свойства молекул.

Относительные флуктуации геометрических размеров. Наблюдается рост флуктуаций ϵ_{h^2} (рис. 3) для всех моноеновых и диеновых цепей (d = 1, 2), а также достаточно длинных (N = 18, 20, 22) триеновых и тетраеновых цепей (d = 3, 4) при смещении X от концов к середине цепи. Если количество двойных связей в цепи еще больше (d = 5 и 6), то величина ϵ_{h^2} зависит от параметра X немонотонно. Аналогично ведут себя относительные флуктуации ϵ_{s^2} (данные здесь не представлены), хотя их амплитуда значительно, примерно в 5 раз, меньше, чем амплитуда ϵ_{h^2} . Последнее вполне объяснимо: S^2 вычисляется с учетом взаимных положений всех атомов молекулы, тогда как h^2 – только двух концевых атомов углерода. Отметим, что общие тенденции, которые отражают зависимости величины ϵ_{h^2} от параметра X (см. рис. 3), качественно согласуются с тенденциями изменения от этого параметра величины гибкости, характеризуемой отношением $\langle h \rangle / L$ (см. рис. 1): чем более гибкой является молекула (то есть чем меньше $\langle h \rangle / L$), тем больше и флуктуации ее геометрических размеров (в этом смысле величина ϵ_{h^2} может служить своеобразной мерой гибкости). Увеличение флуктуаций ϵ_{h^2} (и ϵ_{s^2}) при смещении X от концов к середине цепи, при N = Const, d = Const, как и увеличение ее гибкости, связано с описанными выше особенностями строения молекул и внутренних вращений.

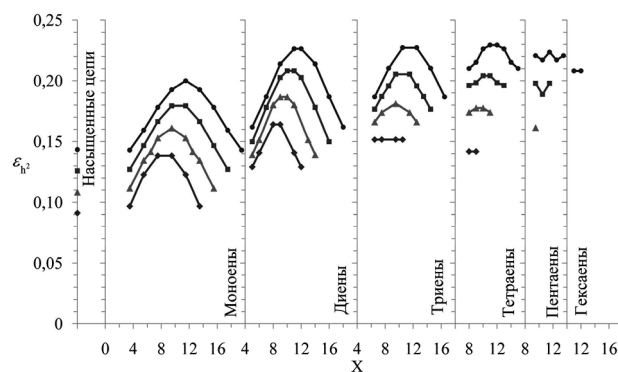


Рис. 3. Зависимости относительных флуктуаций ε_{h_2} квадратов расстояний между концевыми атомами углерода невозмущенных углеводородных молекул от параметра X . Условия и обозначения, как на рис. 1

Удельная конформационная теплоемкость. Конформационная теплоемкость, приходящаяся на один угол вращения вокруг простой связи C-C, соседней с двойной (в ненасыщенных цепях), меньше, чем вокруг простой связи C-C в насыщенном участке цепи. Этот вывод следует из сравнения данных, например, для цепей 16:0 и 22:6 ω 3cis (рис. 4). Для обеих молекул $N_\phi = 13$. Величина C_V/N_ϕ для цепи 16:0 приходится на угол вращения только вокруг простой связи C-C (углов другого типа N_ϕ не содержит). Для цепи 22:6 ω 3cis она почти полностью приходится на угол вращения вокруг связи C-C, соседней с двойной (таких углов 12 из 13). Различие между величинами C_V/N_ϕ вызвано тем, что, как упоминалось выше, первый торсионный барьер (~3 ккал/моль) больше, чем второй (~2 ккал/моль); минимумы поверхностей энергии в ненасыщенной цепи более пологие. В результате плотность высокоэнергетических состояний в насыщенной цепи оказывается больше, чем в ненасыщенной. С увеличением в молекуле количества двойных связей, то есть с ростом доли простых C-C

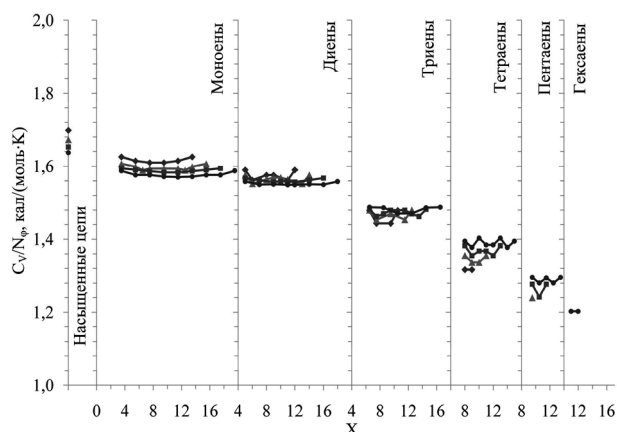


Рис. 4. Зависимости от параметра X удельных конформационных теплоемкостей C_V/N_ϕ , связанных с флуктуациями энергии ближних взаимодействий невозмущенных углеводородных молекул. Условия и обозначения, как на рис. 1

связей, соседних с двойными, величина C_V/N_ϕ молекулы постепенно уменьшается (см. рис. 4). Удельная теплоемкость в цепях с $N = \text{Const}$, $d = \text{Const}$ почти не зависит от X (см. рис. 4), поскольку при этом доля простых C-C связей, прилегающих к двойным, остается постоянной. Вклад внутреннего вращения в теплоемкость различных молекул цепного строения весьма важен; он обсуждается, например, в обзоре [21].

Итак, в работе установлена связь между химическим строением широко распространенных в природе цепных углеводородных молекул и относительными флуктуациями их геометрических размеров, а также конформационной теплоемкостью, связанной с флуктуациями энергии ближних взаимодействий, обобщен ряд тенденций изменения равновесной гибкости молекул. Полученные данные способствуют углублению общего понимания взаимосвязей между структурой и свойствами данного класса молекул.

* Работа выполнена при поддержке программ президента РФ «Ведущие научные школы» (гранты НШ-1642.2012.4, НШ-1410.2014.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Геннис Р. Биомембраны: Молекулярная структура и функции. М.: Мир, 1997. 624 с.
2. Дашевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 428 с.
3. Журкин Д. В., Рабинович А. Л. Оценка формы цепных углеводородных молекул методом Монте-Карло // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. Сер. «Естественные и технические науки». 2014. № 6 (143). С. 109–117.
4. Рабинович А. Л. Цепные молекулы как компоненты мембранных систем: компьютерное моделирование // Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. С. 410.
5. Рабинович А. Л., Журкин Д. В. Существенная выборка при моделировании непрерывного спектра конформаций макромолекул методом Монте-Карло // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. Сер. «Математическое моделирование и информационные технологии». 2013. Вып. 4. С. 96–111.
6. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
7. Baschnagel J., Qin K., Paul W., Binder K. Monte Carlo Simulation of Models for Single Polyethylene Coils // Macromolecules. 1992. Vol. 25. № 12. P. 3117–3124.
8. Bessi eres D., Piñeiro M. M., De Ferron G., Plantier F. Analysis of the orientational order effect on n-alkanes: Evidences on experimental response functions and description using Monte Carlo molecular simulation // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. 074507.

9. Brown D., Clarke J. H. R., Okuda M., Yamazaki T. A molecular dynamics study of chain configurations in n-alkane-like liquids // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. № 2. P. 1684–1692.
10. Dettenmaier M. Conformation of n-alkane molecules in the melt and in cyclohexane solution studied by small-angle neutron scattering // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. № 5. P. 2319–2322.
11. Feller S. E., Gawrisch G., MacKerell Jr. A. D. Polyunsaturated Fatty Acids in Lipid Bilayers: Intrinsic and Environmental Contributions to Their Unique Physical Properties // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. № 2. P. 318–326.
12. Ferguson A. L., DeBenedetti P. G., Panagiotopoulos A. Z. Solubility and Molecular Conformations of n-Alkane Chains in Water // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. № 18. P. 6405–6414.
13. Goodsaid-Zalduendo F., Engelman D. M. Conformation of liquid n-alkanes // Biophys. J. 1981. Vol. 35. P. 587–594.
14. Högborg C. J., Nikitin A. M., Lyubartsev A. P. Modification of the CHARMM Force Field for DMPC Lipid Bilayer // J. Comput. Chem. 2008. Vol. 29. P. 2359–2369.
15. Mondello M., Grest G. S. Viscosity calculations of n-alkanes by equilibrium molecular dynamics // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. № 22. P. 9327–9336.
16. Nelson D. L., Cox M. M. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th ed. N. Y.: Freeman W.H. and Co., 2008. Ch. 10. P. 343.
17. Rabinovich A. L., Ripatti P. O. Monte Carlo simulations of hydrocarbon oligomeric chains. Shape and dimension characteristics // Proc. SPIE. 2001. Vol. 4348. P. 225–236.
18. Rabinovich A. L., Ripatti P. O. Monte Carlo simulations of hydrocarbon oligomeric chains: carbon skeleton cross sectional areas // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4627. P. 118–128.
19. Rey A., Kolinski A., Skolnick J. Effect of double bonds on the dynamics of hydrocarbon chains // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. № 2. P. 1240–1249.
20. Sun L., Siepmann J. I., Schure M. R. Conformation and Solvation Structure for an Isolated n-Octadecane Chain in Water, Methanol, and Their Mixtures // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 10519–10525.
21. Wunderlich B. Phases of Amorphous, Crystalline, and Intermediate Order in Microphase and Nanophase Systems // Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 8: Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials. Thermal Physics, Analysis, Structure and Properties. Dordrecht etc.: Springer Science+Business Media B.V., 2011. P. 93.
22. Yoon D. Y., Flory P. J. Small angle neutron scattering by n-alkane chains // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. № 6. P. 2536–2538.

Zhurkin D. V., Petrozavodsk State University (Petrozavodsk, Russian Federation)

Rabinovich A. L., Institute of Biology of Karelian Research Centre of RAS (Petrozavodsk, Russian Federation)

MONTE CARLO STUDY OF GEOMETRIC, THERMODYNAMIC PROPERTIES AND FLEXIBILITY OF HYDROCARBON CHAIN MOLECULES

One of the main problems of condensed matter physics is investigation of interconnections between chemical structures and physical properties of various molecules. The hydrocarbon chain molecules play an important role in natural systems. They are widely used in different fields of technology. In this paper, Monte Carlo simulation of 65 hydrocarbon chain molecules $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$ (where a, b, d are integer) was carried out. Sets of $N = 16, 18, 20, 22$ (where $N = a + b + 3d + 2$ is carbons number), $d = 0, 1, \dots, 6$ (where d is cis double bonds number) are studied; temperature $T = 293, 303$ and 313 K. All studied molecules were treated in unperturbed state, torsion angles were generated using importance sampling technique in $0 - 360$ deg range and three-wise interdependence of torsions along the chain. As a result, the equilibrium flexibility, conformational heat capacity, relative fluctuations of square radius of gyration, and square end-to-end distance of each molecule were calculated in the simulations. Dependencies of the properties on the molecule structure parameters were analyzed. The set of regularities, including correlations between flexibility and relative fluctuations of geometric dimensions, were found. An interpretation of obtained dependencies based on experimental data of characteristics of internal rotation in the chains, was proposed. The obtained data provide further insight into interconnections between the structure and properties of considered molecules.

Key words: unsaturated hydrocarbons, Monte Carlo simulation, equilibrium flexibility, fluctuations, conformational heat capacity

REFERENCES

1. Gennis R. Biomembranes. Molecular structure and functions. N. Y., etc: Springer, 1989. 533 p.
2. Dashevskiy V. G. *Konformatsii organicheskikh molekul* [Conformations of Organic Molecules]. Moscow, Khimiya Publ., 1974. 428 p.
3. Zhurkin D. V., Rabinovich A. L. Monte Carlo evaluation of shape of hydrocarbon chain molecules [Otsenka formy tsepnykh uglevodorodnykh molekul metodom Monte-Karlo]. *Uchenye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya "Estestvennye i tekhnicheskie nauki"* [Proceedings of Petrozavodsk State University. Natural and Engineering Sciences]. 2014. № 6 (143). P. 109–117.
4. Rabinovich A. L. Chain molecules as constituents of membrane systems: computer simulations [Tsepnye molekuly kak komponenty membrannykh sistem: komp'yuternoe modelirovanie]. *Metody komp'yuternogo modelirovaniya dlya issledovaniya polimerov i biopolimerov* [Computer Simulation Methods of Polymer and Biopolymer Researches]. Moscow, Knizhnyy dom "LIBROKOM", 2009. P. 410.
5. Rabinovich A. L., Zhurkin D. V. An importance sampling for Monte Carlo simulation of a continuous spectrum of conformations of macromolecules [Sushchestvennaya vyborka pri modelirovanii nepreryvnogo spektra konformatsiy makromolekul metodom Monte-Karlo]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk. Seriya "Matematicheskoe modelirovanie i informatsionnye tekhnologii"* [Proceedings of the Karelian Research Centre of the Russian Academy of Sciences. Mathematical modeling and information technologies]. 2013. Vol. 4. P. 96–111.
6. Flory P. J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. N. Y. etc.: Interscience Publ., 1969. 432 p.
7. Baschnagel J., Qin K., Paul W., Binder K. Monte Carlo Simulation of Models for Single Polyethylene Coils // *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. № 12. P. 3117–3124.
8. Bessières D., Piñeiro M. M., DeFeron G., Plantier F. Analysis of the orientational order effect on n-alkanes: Evidences on experimental response functions and description using Monte Carlo molecular simulation // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 133. 074507.

9. Brown D., Clarke J. H. R., Okuda M., Yamazaki T. A molecular dynamics study of chain configurations in n-alkane-like liquids // J. Chem. Phys. 1994. Vol. 100. № 2. P. 1684–1692.
10. Dettenmaier M. Conformation of n-alkane molecules in the melt and in cyclohexane solution studied by small-angle neutron scattering // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 68. № 5. P. 2319–2322.
11. Feller S. E., Gawrisch G., MacKerell Jr. A. D. Polyunsaturated Fatty Acids in Lipid Bilayers: Intrinsic and Environmental Contributions to Their Unique Physical Properties // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. № 2. P. 318–326.
12. Ferguson A. L., DeBenedetti P. G., Panagiotopoulos A. Z. Solubility and Molecular Conformations of n-Alkane Chains in Water // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. № 18. P. 6405–6414.
13. Goodsaid-Zalduondo F., Engelman D. M. Conformation of liquid n-alkanes // Biophys. J. 1981. Vol. 35. P. 587–594.
14. Höggberg C. J., Nikitin A. M., Lyubartsev A. P. Modification of the CHARMM Force Field for DMPC Lipid Bilayer // J. Comput. Chem. 2008. Vol. 29. P. 2359–2369.
15. Mondello M., Grest G. S. Viscosity calculations of n-alkanes by equilibrium molecular dynamics // J. Chem. Phys. 1997. Vol. 106. № 22. P. 9327–9336.
16. Nelson D. L., Cox M. M. Lehninger Principles of Biochemistry. 5th ed. N. Y.: Freeman W.H. and Co., 2008. Ch. 10. P. 343.
17. Rabinovich A. L., Ripatti P. O. Monte Carlo simulations of hydrocarbon oligomeric chains. Shape and dimension characteristics // Proc. SPIE. 2001. Vol. 4348. P. 225–236.
18. Rabinovich A. L., Ripatti P. O. Monte Carlo simulations of hydrocarbon oligomeric chains: carbon skeleton cross sectional areas // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4627. P. 118–128.
19. Rey A., Kolinski A., Skolnick J. Effect of double bonds on the dynamics of hydrocarbon chains // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 97. № 2. P. 1240–1249.
20. Sun L., Siepmann J. I., Schure M. R. Conformation and Solvation Structure for an Isolated n-Octadecane Chain in Water, Methanol, and Their Mixtures // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 10519–10525.
21. Wunderlich B. Phases of Amorphous, Crystalline, and Intermediate Order in Microphase and Nanophase Systems // Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 8: Glassy, Amorphous and Nano-Crystalline Materials. Thermal Physics, Analysis, Structure and Properties. Dordrecht etc.: Springer Science+Business Media B.V., 2011. P. 93.
22. Yoon D. Y., Flory P. J. Small angle neutron scattering by n-alkane chains // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69. № 6. P. 2536–2538.

Поступила в редакцию 28.07.2014