

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ГИБКОСТИ, ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

¹Рабинович А.Л., ²Журкин Д.В.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Карельского научного центра Российской академии наук, г. Петрозаводск

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петрозаводский государственный университет", г. Петрозаводск

¹Рабинович А.Л.
²Журкин Д.В.
¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биологии Карельского научного центра Российской академии наук
²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Петрозаводский государственный университет"

Одна из главных задач физики и химии макромолекул, физики конденсированного состояния, биофизики - изучение взаимосвязей между химическим строением разных молекул и физическими свойствами соответствующих веществ. Важную роль в природных системах играют углеводородные цепные молекулы, они также широко используются в разных областях технологии. Несмотря на острую необходимость в данных по свойствам многих систем, они подчас скудны или отсутствуют в литературе.

В настоящей работе методом Монте-Карло (МК) моделировали цепные неразветвленные углеводородные молекулы с метилепрерывающимися двойными связями *cis*. Основные этапы расчета состояли в следующем. Среднее значение $\langle H \rangle$ любой характеристики цепной молекулы вычисляли в *NVT*-ансамбле, оценку величины $\langle H \rangle$ получали методом МК. Генерировали значения торсионных углов для непрерывного их изменения в полном диапазоне 0 – 360 град, с учетом взаимозависимости каждых трех из них вдоль по цепи, используя существенную выборку по энергии ближних взаимодействий. Эту энергию рассчитывали в полноатомном приближении с помощью атом-атомных потенциальных функций. Учитывали только атомы, расположенные в пределах фрагментов вдоль по цепи, точно передающих детали химического строения. Всего рассмотрено 65 молекул при температуре $T=293, 303$ и 313 К.

В итоге моделирования для каждой молекулы вычислены равновесная гибкость $\langle h \rangle / L$, конформационная теплоемкость $C_V = (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2) / (k_B \cdot T^2)$, относительные флуктуации $\epsilon_S = (\langle S^4 \rangle - \langle S^2 \rangle^2) / \langle S^2 \rangle^2$ и $\epsilon_h = (\langle h^4 \rangle - \langle h^2 \rangle^2) / \langle h^2 \rangle^2$. Здесь $\langle h \rangle$, $\langle h^2 \rangle$, $\langle h^4 \rangle$ - средние значения расстояния между концевыми атомами углерода, его квадрата и четвертой степени, соответственно; $\langle S^2 \rangle$, $\langle S^4 \rangle$ - средние значения квадрата и четвертой степени радиуса инерции; L - контурная длина молекулы, U - ее энергия, k_B - постоянная Больцмана. Проанализированы зависимости этих свойств от параметров строения молекул: количества N атомов углерода, количества d двойных связей и положения X центра двойных связей.

Показано, что мононенасыщенная ($d=1$) молекула, независимо от X , является более гибкой, чем насыщенная ($d=0$) с одинаковым N (для $N = 16, 18, 20, 22$). При $N=Const$ и $d \geq 1$ наблюдается тенденция: увеличение d приводит к росту гибкости цепи, но не все диеновые молекулы являются более гибкими, чем моноеновые, не все триеновые молекулы – более гибкие, чем диеновые, и т.д., поскольку результат зависит и от X . Чем ближе X к середине цепи при $d = Const$ и $N = Const$, тем больше ее гибкость. Возможны ситуации, когда при $N=Const$ более ненасыщенная молекула является менее гибкой, чем менее ненасыщенная молекула. При смещении X к середине цепи наблюдается рост флуктуаций геометрических размеров для всех молекул, у которых $d = 1, 2$. Обнаружена корреляция между величиной гибкости и относительными флуктуациями ϵ_S , ϵ_h геометрических размеров молекул.

На основе экспериментальных данных о характеристиках внутреннего вращения в рассмотренных цепях предложена интерпретация ряда полученных зависимостей "структура - свойства". Результаты способствуют углублению общего понимания этих связей, разработке методов прогноза свойств по молекулярной структуре.

Работа выполнена при поддержке программы Президента РФ "Ведущие научные школы" НШ-1410.2014.4.