

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 541.64:539.199

СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ЦЕПЕЙ МОЛЕКУЛ ФОСФОЛИПИДОВ (МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО)

© 2015 г. Д. В. Журкин*, А. Л. Рабинович**

*Петрозаводский государственный университет

**Российская академия наук, Карельский научный центр, Институт биологии, Петрозаводск

E-mail: zhurkin_dm@mail.ru

Поступила в редакцию 23.04.2014 г.

Методом Монте-Карло изучены свойства 65 цепных углеводородных молекул в невозмущенном состоянии при температуре 293, 303 и 313 К. Рассмотрены цепи общего строения $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$; количество атомов углерода в остоле $N = 16, 18, 20, 22$, количество *cis*-двойных связей $d = 0, 1, \dots, 6$. Генерирование конформаций осуществлено при непрерывном изменении углов внутреннего вращения вокруг простых С–С-связей в диапазоне 0–360 град, учтена взаимозависимость каждых трех углов вдоль по цепи, использован метод существенной выборки. Изучены различные свойства молекул: средние значения максимальных проекций углеводородных цепей на их главные оси инерции, средние значения квадрата радиуса инерции и его компонентов относительно осей инерции, относительные флуктуации квадрата радиуса инерции. Исследована зависимость вычисленных характеристик от параметров структуры цепей.

Ключевые слова: фосфолипиды, ненасыщенные углеводородные цепи, метод Монте-Карло, невозмущенное состояние, радиус инерции, форма.

DOI: 10.7868/S0044453715020387

Исследованию свойств различных углеводородных цепей, установлению связей между химическим строением цепей и физическими свойствами веществ посвящено много работ, особенно в последние годы. Среди этих цепей существует обширный класс молекул, имеющих особое значение для мембранных систем: основу природных мембран образует бислой, образованный молекулами фосфолипидов, в состав которых входят полярные головные группы и углеводородные цепи остатков жирных кислот. Последние могут иметь в остоле разное количество атомов углерода, быть как насыщенными, так и ненасыщенными (содержать двойные связи в разных положениях), – в итоге существует много десятков вариантов.

Экспериментальные данные о физических (химических) свойствах таких цепей весьма отрывочны, а понимание многих свойств мембран на молекулярном уровне едва ли может быть достигнуто без такой информации. В подобных условиях важную роль приобретают теоретические методы исследования. Одним из наиболее эффективных подходов является компьютерное моделирование, основную роль в котором играют методы Монте-Карло (МК) или молекулярной динамики (МД) [1]. В настоящей работе представлены результаты изучения методом МК геометрических свойств

различных неразветвленных углеводородных молекул общего строения $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_a-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_d-(\text{CH}_2)_b-\text{CH}_3$ (где a, b, d – целые), т.е. при моделировании концевая группа COO цепей остатков жирных кислот заменена группой CH_3 . Исследовано 65 таких молекул в невозмущенном состоянии (в θ -условиях [2]) при температурах 293, 303 и 313 К. Изучены цепи, количество N атомов углерода в остоле которых составляло 16, 18, 20 и 22, а количество d двойных связей – от 0 до 6 (все – конфигурации *cis*). Рассмотрены варианты различных положений этих двойных связей вдоль по цепи.

МОДЕЛЬ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчет среднего значения $\langle H \rangle$ какой-либо наблюдаемой характеристики H цепной молекулы осуществляли в NVT-ансамбле в рамках так называемой “классической гибкой модели” [3], согласно которой цепная молекула – это система взаимодействующих материальных точек (вариантов подобных моделей предложено несколько [4, 5]). При этом использовано выражение

$$\langle H \rangle = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} H(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}) \times \\ \times \exp[-U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})/k_B T] d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_{N-1} / \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \times \\ \times \exp[-U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})/k_B T] d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_{N-1}, \quad (1)$$

где N — количество атомов углерода в остоле цепи; $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}$ — углы внутреннего вращения (торсионные углы) вокруг С-С связей основной цепи; $H(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})$ — искомая характеристика, $U(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})$ — потенциальная энергия цепной молекулы в данной конформации; ва-

лентные углы и валентные связи предполагаются зафиксированными вблизи их равновесных значений; k_B — постоянная Больцмана, T — температура.

Единообразным состоянием для изучения свойств всех углеводородных цепей избрано невозмущенное состояние [2], поэтому вместо полной потенциальной энергии U данной цепи вычисляли энергию ее ближних взаимодействий U_{short} , т.е. энергию взаимодействия ее атомов в пределах фрагментов вдоль по цепи. Среднее значение $\langle H_\Theta \rangle$ искомой характеристики H вычисляется из выражения

$$\langle H_\Theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} H(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}) \exp[-U_{\text{short}}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})/k_B T] d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_{N-1}}{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp[-U_{\text{short}}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})/k_B T] d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_{N-1}}. \quad (2)$$

Нижний индекс Θ в обозначении $\langle H_\Theta \rangle$ выражения (2) введен для обозначения Θ -условий. В настоящей работе разделение цепи на фрагменты проведено таким образом, чтобы учесть взаимозависимость каждых трех последовательных углов внутреннего вращения $\varphi_\gamma, \varphi_{\gamma+1}, \varphi_{\gamma+2}$ вокруг простых С-С-связей остола этой цепи. Соседние фрагменты в цепи имели два общих торсионных угла. Конформационная энергия U_{short} каждой цепи представлена в виде суммы энергий этих последовательных фрагментов. Все торсионные углы, определяющие конформацию данной цепи, изменялись непрерывно в полном диапазоне 0—360 град. Для конструирования любой из цепей указанного выше строения достаточно использовать надлежащее количество фрагментов из 16-ти следующих типов: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCHCH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{—CHCHCH}_2$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{—CHCHCH}_2$, $\text{CH}_2\text{CHCHCH—CH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CHCHCH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CHCH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, $\text{CHCH}_2\text{—CHCHCH—CH}_2\text{—CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CHCHCH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

В каждом фрагменте символом “—” указаны три связи, взаимозависимость углов внутреннего вращения вокруг которых рассматривали при моделировании. Для расчета величины $\langle H_\Theta \rangle$ из (2) использован метод МК (основные принципы описаны, напр., в [6]), т.е. определялась оценка $\bar{H}_\Theta$. Для этого выбирали случайные точки $(\varphi_1^i, \varphi_2^i, \dots, \varphi_{N-1}^i)$ в пространстве торсионных углов с заданной плотностью вероятностей $p(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})$, т.е. использовали метод существенной выборки. Был разработан алгоритм (описанный в работе [7]), позволяющий при генерировании конформаций достигнуть следующей плотности вероятностей:

$$p(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1}) \approx \\ \approx \exp[-U_{\text{short}}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})/k_B T] / \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \times \\ \times \exp[-U_{\text{short}}(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{N-1})/k_B T] d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\varphi_{N-1} \quad (3)$$

В работе [7] было показано, что при таком подходе для получения оценки $\bar{H}_\Theta$ величины $\langle H_\Theta \rangle$ методом МК следует использовать выражение

$$\bar{H}_\Theta = \sum_{v=1}^{\omega} \left\{ H(\{\phi\}^v) \exp[-U_{\text{short}}(\{\phi\}^v)/k_B T] [(L_1)_{m_1, \lambda_{1,1}^v} (L_2)_{m_1, \lambda_{2,1}^v} (L_3)_{m_1, \lambda_{3,1}^v} \prod_{\gamma=2}^{N-3} [(L_3)_{m_\gamma, \lambda_{3,\gamma}^v}]] \right\} /$$

$$\sum_{v=1}^{\omega} \left\{ \exp[-U_{\text{short}}(\{\phi\}^v)/k_B T] [(L_1)_{m_1, \lambda_{1,1}^v} (L_2)_{m_1, \lambda_{2,1}^v} (L_3)_{m_1, \lambda_{3,1}^v} \prod_{\gamma=2}^{N-3} [(L_3)_{m_\gamma, \lambda_{3,\gamma}^v}]] \right\},$$

где v — номер текущей конформации, ω — объем выборки конформаций, $\{\phi\}^v$ — координаты случайной точки в пространстве торсионных углов, выбираемой с плотностью вероятностей $p(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{N-1})$ из (3). Пространство трех торсионных углов каждого молекулярного фрагмента в данном методе разбивали на 1000000 равновероятных состояний (“параллелепипедов”), и фигурирующие здесь величины $(L_1)_{m_\gamma, \lambda_{1,\gamma}^v}$, $(L_2)_{m_\gamma, \lambda_{2,\gamma}^v}$, $(L_3)_{m_\gamma, \lambda_{3,\gamma}^v}$ — это длины сторон, в угловых единицах, того параллелепипеда, который был выбран случайно в процедуре МК в конформации номер v во фрагменте номер γ типа m . Потенциальную энергию исследуемых молекул вычисляли с использованием параметризации силового поля CHARMM27 [8–11] и учетом поправок [12]. Для большинства исследованных цепных молекул при вычислении оценок интегралов с заданной точностью были использованы выборки в 129600000000 конформаций. Для пентаеновых и гексаеновых цепей, у которых, как оказалось, поверхности потенциальной энергии почти всех фрагментов характеризуются наиболее пологими минимумами, выборки были в 10 раз больше, 1296000000000 конформаций.

В итоге моделирования вычислены характеристики формы и размеров углеводородных цепей. В частности, средние значения $\langle S^2 \rangle$ квадрата радиуса инерции:

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

где $\mathbf{R}_c$ — радиус-вектор центра масс рассматриваемой цепи: $\mathbf{R}_c = \sum_{i=1}^{n_a} m_i \mathbf{r}_i / \sum_{i=1}^{n_a} m_i$. Здесь m_i ($i = 1, 2, \dots, n_a$) — массы атомов; $\mathbf{r}_i$ (где $i = 1, 2, \dots, n_a$) — радиус-векторы атомов в данной конформации. Изучены также относительные флуктуации ε_{S^2} радиуса инерции цепи S^2 : $\varepsilon_{S^2} = (\langle S^4 \rangle - \langle S^2 \rangle^2) / \langle S^2 \rangle^2$. Кроме того, вычислены средние значения компонентов $\langle S_1^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$ квадрата радиуса инерции относительно главных осей инерции цепи ($\langle S_1^2 \rangle + \langle S_2^2 \rangle + \langle S_3^2 \rangle = \langle S^2 \rangle$). Для этого в каждой конформации цепи выбирали систему координат с началом в центре масс и такими базисными векторами $\mathbf{e}_1'$,

$\mathbf{e}_2'$, $\mathbf{e}_3'$, чтобы тензор инерции конформации имел диагональный вид. Эту задачу решали следующим образом. В исходной системе координат вычисляли координаты атомов текущей конформации цепи и координаты ее центра масс, затем осуществляли параллельный перенос исходной системы, совмещая начало с центром масс. В этой системе вычисляли компоненты тензора инерции рассматриваемой конформации и проводили диагонализацию тензора, в результате чего определяли направления главных осей инерции данной конформации. Надлежащим поворотом осей координат совмещали их с осями инерции, переходя в итоге в искомую систему. Номера собственным векторам тензора (осям инерции) присваивали одинаково в каждой конформации: $\mathbf{e}_1'$ соответствовал главному моменту инерции с наибольшим значением (ось минимальной протяженности конформации), а $\mathbf{e}_3'$ — главному моменту инерции с наименьшим значением (ось максимальной протяженности конформации). Компоненты S_1^2 , S_2^2 , S_3^2 квадрата радиуса инерции в каждой конформации цепи были вычислены согласно

$$S_1^2 = \left(\sum_{i=1}^{n_a} m_i \right)^{-1} \sum_{i=1}^{n_a} m_i (x_i')^2, \quad S_2^2 = \left(\sum_{i=1}^{n_a} m_i \right)^{-1} \sum_{i=1}^{n_a} m_i (y_i')^2,$$

$$S_3^2 = \left(\sum_{i=1}^{n_a} m_i \right)^{-1} \sum_{i=1}^{n_a} m_i (z_i')^2,$$

где x_i' , y_i' , z_i' — координаты i -го атома в системе координат с базисом $\mathbf{e}_1'$, $\mathbf{e}_2'$, $\mathbf{e}_3'$.

Для оценки “формы” цепей вычисляли также максимальные проекции g_1, g_2, g_3 исследуемых цепей на главные оси инерции. Величины g_1, g_2, g_3 — это размеры ребер минимального параллелепипеда, в который данная конформация молекулы может поместиться целиком. Средние величины $\langle g_1 \rangle$, $\langle g_2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ дают представление о размерах исследуемой молекулы, если ее форма аппроксимирована параллелепипедом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По итогам компьютерных экспериментов построены зависимости средних характеристик от положения двойных связей в цепи и от их количества. Для указания положения двойных связей в цепи использовали два параметра: X и Δ (табл. 1).

Таблица 1. Соответствие положений метиленпрерывающихся двойных связей (d — их количество) в углеводородных цепях значениям параметров Δ и X

$N' (d=1)$	Δ	X	$N' (d=2)$	Δ	X	N'	Δ	X
3, 4	3	3.5	3, 4, 6, 7	3	5	3, 4, 6, 7, 9, 10 ($d=3$)	3	6.5
4, 5	4	4.5	4, 5, 7, 8	4	6	4, 5, 7, 8, 10, 11 ($d=3$)	4	7.5
5, 6	5	5.5	5, 6, 8, 9	5	7	5, 6, 8, 9, 11, 12 ($d=3$)	5	8.5
6, 7	6	6.5	6, 7, 9, 10	6	8	6, 7, 9, 10, 12, 13 ($d=3$)	6	9.5
7, 8	7	7.5	7, 8, 10, 11	7	9	7, 8, 10, 11, 13, 14 ($d=3$)	7	10.5
8, 9	8	8.5	8, 9, 11, 12	8	10	...		
9, 10	9	9.5	9, 10, 12, 13	9	11	3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13 ($d=4$)	3	8
10, 11	10	10.5	10, 11, 13, 14	10	12	4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14 ($d=4$)	4	9
11, 12	11	11.5	11, 12, 14, 15	11	13	5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15 ($d=4$)	5	10
12, 13	12	12.5	12, 13, 15, 16	12	14	...		
13, 14	13	13.5	13, 14, 16, 17	13	15	3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16 ($d=5$)	3	9.5
14, 15	14	14.5	14, 15, 17, 18	14	16	4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17 ($d=5$)	4	10.5
15, 16	15	15.5	15, 16, 18, 19	15	17	5, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 17, 18 ($d=5$)	5	11.5
16, 17	16	16.5	16, 17, 19, 20	16	18	6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19 ($d=5$)	6	12.5
17, 18	17	17.5	...			...		
18, 19	18	18.5				3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 15, 16, 18, 19 ($d=6$)	3	11
19, 20	19	19.5				4, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 17, 19, 20 ($d=6$)	4	12
...						...	...	

Обозначения: N' — номера атомов С, участвующих в образовании двойных связей.

Параметр X вычисляли как среднее арифметическое номеров всех атомов углерода, участвующих в образовании двойных связей в цепи (атомы углерода нумеровали вдоль по цепи, начиная от одного из концевых), т.е. X характеризует “центр” двойных связей в цепи. Параметр Δ — это номер атома углерода, ближайшего к заданному концу цепи и участвующего в образовании первой (от данного конца цепи) двойной связи. На рис. 1–4 приведены полученные в настоящей работе при

293 К зависимости оценок величин $\langle S^2 \rangle$, $\langle S_1^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, ϵ_{S^2} , $\langle g_1 \rangle$, $\langle g_2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ от параметра X , а на рис. 5 — зависимости оценок величин $\langle S_1^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$ от количества d двойных связей в цепи. Доверительные интервалы на всех представленных графиках (они меньше размеров символов) отвечают 95%-ной надежности согласно t -распределению Стьюдента. Отметим ряд закономерностей:

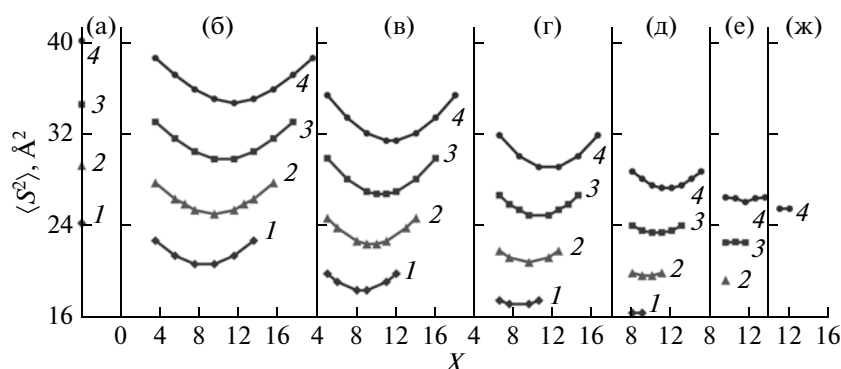


Рис. 1. Зависимости среднего квадрата радиуса инерции $\langle S^2 \rangle$ невозмущенной углеводородной цепи от параметра X (“центра” двойных связей, табл. 1) для цепей с количеством N атомов углерода 16 (1), 18 (2), 20 (3) и 22 (4), по группам цепей с одинаковым количеством d двойных связей *cis* (насыщенные (а), $d=0$; моноены (б), $d=1$; диены (в), $d=2$; триены (г), $d=3$; тетраены (д), $d=4$; пентаены (е), $d=5$ и гексаены (ж), $d=6$); температура $T=293$ К.

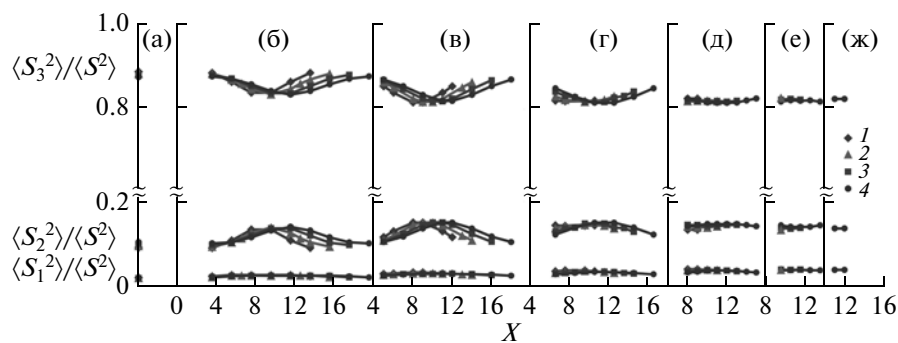


Рис. 2. Зависимости отношений средних компонент $\langle S_1^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$ квадрата радиуса инерции к его среднему значению $\langle S^2 \rangle$ невозмущенной углеводородной цепи от параметра X . Условия и обозначения см. рис. 1.

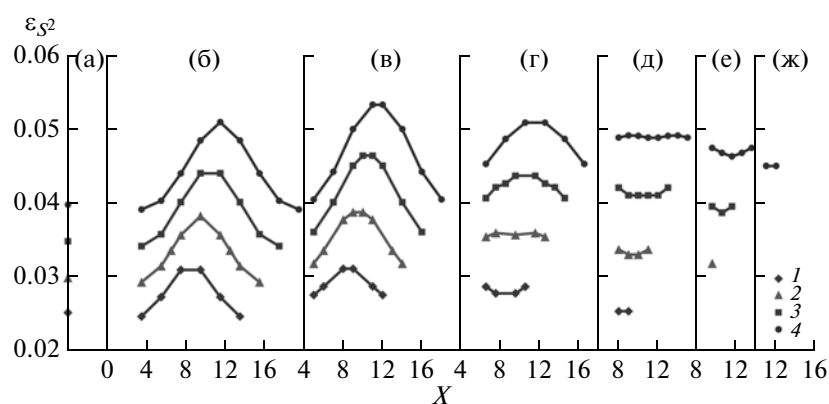


Рис. 3. Зависимости относительных флуктуаций квадрата радиуса инерции ϵ_{S^2} невозмущенной углеводородной цепи от параметра X . Условия и обозначения см. рис. 1.

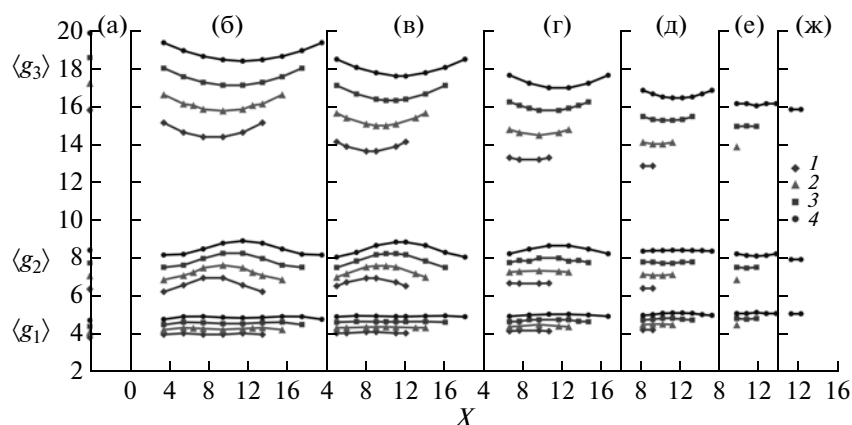


Рис. 4. Зависимости средних проекций $\langle g_1 \rangle$, $\langle g_2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ [Å] невозмущенной углеводородной цепи от параметра X . Условия и обозначения см. рис. 1.

1. При смещении центра X группы из d двойных связей от концов к середине цепи при $N = \text{const}$, $d = \text{const}$, величины $\langle S^2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ уменьшаются

для всех рассмотренных молекул с количеством $d = 1-5$. Величины $\langle S_3^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$ при этом уменьшаются (а $\langle S_2^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$ и $\langle g_2 \rangle$ — увеличиваются)

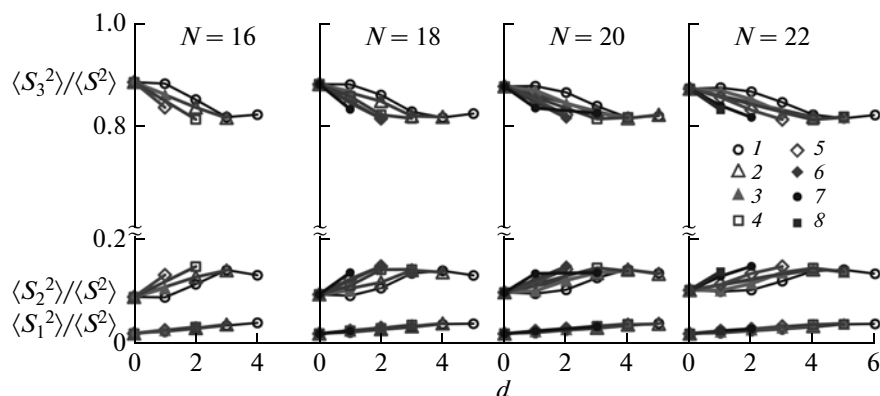


Рис. 5. Зависимости отношений средних компонентов $\langle S_1^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$ квадрата радиуса инерции к его среднему значению $\langle S^2 \rangle$ невозмущенной углеводородной цепи от количества d двойных связей *cis* для цепей с параметром $\Delta = 3$ (1), 4 (2), 5 (3), 6 (4), 7 (5), 8 (6), 9 (7), 11 (8); N – количество атомов углерода в остоле цепи; параметр Δ – номер атома углерода, участвующего в образовании первой двойной связи; $T = 293$ К.

для молекул, имеющих $d = 1, 2$ и 3 , а для $d = 4$ и 5 они почти не зависят от X . Величины $\langle S_1^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, $\langle g_1 \rangle$ при изменении X меняются незначительно для групп молекул с любым d .

2. При смещении X от концов к середине цепи наблюдается рост флуктуаций ε_{S^2} для всех мономерных и диеновых цепей ($d = 1, 2$), а также достаточно длинных ($N = 20, 22$) триеновых цепей ($d = 3$). Если количество двойных связей в цепи еще больше ($d = 4$ и 5), то величина ε_{S^2} зависит от параметра X незначительно.

3. С ростом d при $N = \text{const}$, $\Delta = \text{const}$ отношение $\langle S_3^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$ уменьшается, тогда как $\langle S_2^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$, $\langle S_1^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$ увеличиваются ($\langle S_2^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$ – в большей степени).

Причины таких зависимостей можно объяснить. Сравним наиболее низкоэнергетические конформации разных цепей. Для насыщенной цепи такой конформацией (наиболее вероятной в каноническом ансамбле), как известно [2, 13], является “транс-зигзаг”: цепь предельно вытянута, все атомы углерода лежат в одной плоскости. Из соображений симметрии ясно, что базисный вектор $\mathbf{e}_1'$ перпендикулярен плоскости остола цепи, а векторы $\mathbf{e}_2'$ и $\mathbf{e}_3'$ лежат в этой плоскости ($\mathbf{e}_3'$ направлен от одного концевых атома углерода к другому, а $\mathbf{e}_2'$ перпендикулярен $\mathbf{e}_1'$ и $\mathbf{e}_3'$). Проекция g_3 цепи в такой конформации максимальна, а проекция g_1 минимальна. Для цепей с $N = 16$ –22 будет $g_3 \gg g_1$, $g_3 \gg g_2$, т.е. минимальные параллелепипеды конформаций “транс-зигзаг” сильно вытянуты. Конформации, отвечающие минимумам потенциальной энергии участка, содержащего двойную связь *cis*, являются более свернутыми [2, 7, 13], атомы углерода одной плоскости не принадлежат.

При увеличении количества d метиленпрерывающихся *cis*-двойных связей насыщенный участок цепи (низкоэнергетические конформации которого вытянуты) уменьшается, а участок с высокими вероятностями свернутых конформаций увеличивается, так что g_3 сокращается, а g_1 и g_2 растут. В итоге и средние размеры $\langle g_1 \rangle$, $\langle g_2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$ минимального параллелепипеда (и, аналогично, средние компоненты $\langle S_1^2 \rangle$, $\langle S_2^2 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle$ квадрата радиуса инерции) несколько сближаются. Уменьшается и величина $\langle S^2 \rangle = \langle S_1^2 \rangle + \langle S_2^2 \rangle + \langle S_3^2 \rangle$, так как в более свернутых конформациях атомы в пространстве расположены более близко друг к другу.

Для сферически симметричного тела $\langle S_1^2 \rangle = \langle S_2^2 \rangle = \langle S_3^2 \rangle = \langle S^2 \rangle / 3$, но ситуация для любой из рассмотренных цепей иная. Так, если величину $\langle g_1 \rangle$ принять за единицу, то соотношение величин $\langle g_3 \rangle : \langle g_2 \rangle : \langle g_1 \rangle$ для цепи 22:0 оказалось равным 4.15 : 1.77 : 1, а для цепи 22:6(*n*-3)*cis* оказывается 3.09 : 1.56 : 1, т.е. хотя с ростом d компоненты размеров сближаются, форма обеих цепей далека от сферической. При смещении двойных связей, т.е. участка цепи с более вероятными “неплоскими” конформациями, от концов к середине цепи ее размеры сокращаются, что дает уменьшение величин $\langle S^2 \rangle$, $\langle g_3 \rangle$, $\langle S_3^2 \rangle / \langle S^2 \rangle$. Упомянутые причины вызывают и рост флуктуаций ε_{S^2} при смещении центра X моно- и диенов к середине цепи; здесь также важно, что вращение вокруг простых С–С-связей, примыкающих к двойной связи С=С, менее заторможено по сравнению с вращением вокруг любой простой С–С-связи в насыщенной цепи [13]. Для цепей с $d = 3$ –6 этот эффект уже менее выражен или отсутствует, поскольку чем больше

Таблица 2. Характеристики размеров углеводородных цепных молекул, полученные в эксперименте или компьютерном моделировании, в расплаве или θ -условиях

Цепь	T , К	$\langle S \rangle$, 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						МК	[18]*
	303	5.04 ± 0.01			14.67 ± 0.01			МК	[19]
	303	4.909 ± 0.000			13.95 ± 0.00			МК	Наст. раб.
	313	4.903 ± 0.000			13.92 ± 0.00			МК	Наст. раб.
	318	4.8 ± 0.2						НР	[14]
18:0	278	5.10 ± 0.00		26.54 ± 0.02	14.16 ± 0.01		214.6 ± 0.2	МК	[20, 21]***
	298	5.3 ± 0.1						МК	[18]*
	303	5.05 ± 0.00		26.06 ± 0.01	13.95 ± 0.01		208.8 ± 0.2	МК	[20, 21]***
	303	5.391 ± 0.000		29.30 ± 0.00	15.28 ± 0.00		241.3 ± 0.1	МК	Наст. раб.
	313	5.384 ± 0.000	5.406 ± 0.001	29.22 ± 0.00	15.25 ± 0.00	15.51 ± 0.01	240.5 ± 0.0	МК	Наст. раб.
	323				15.84 ± 0.07			МК	[17]**
	497.5		4.92 ± 0.01			13.52 ± 0.07		БД	[15]
18:1(<i>n</i> -9) <i>cis</i>	313		5.010 ± 0.001			14.09 ± 0.01		МК	Наст. раб.
	497.5		4.80 ± 0.01			13.18 ± 0.04		БД	[15]
18:2(<i>n</i> -6) <i>cis</i>	278	4.52 ± 0.01		20.91 ± 0.1	11.99 ± 0.04		157.9 ± 0.8	МК	[20, 21]***
	313	4.745 ± 0.001	4.769 ± 0.001	22.74 ± 0.01	12.92 ± 0.01	13.31 ± 0.01	177.1 ± 0.1	МК	Наст. раб.
	497.5		4.47 ± 0.01			11.66 ± 0.05		БД	[15]
18:3(<i>n</i> -3) <i>cis</i>	278	4.39 ± 0.04		19.73 ± 0.3	11.34 ± 0.2		141.2 ± 3.0	МК	[20, 21]***
	313	4.655 ± 0.001	4.678 ± 0.001	21.88 ± 0.01	12.59 ± 0.01	12.94 ± 0.01	167.4 ± 0.2	МК	Наст. раб.
	497.5		4.32 ± 0.01			10.60 ± 0.05		БД	[15]
18:4(<i>n</i> -3) <i>cis</i>	278	4.10 ± 0.02		17.20 ± 0.2	10.16 ± 0.1		116.0 ± 2.0	МК	[20, 21]***
	313	4.446 ± 0.001		19.94 ± 0.01	11.91 ± 0.01		150.3 ± 0.2	МК	Наст. раб.
18:5(<i>n</i> -3) <i>cis</i>	278	3.96 ± 0.00		16.06 ± 0.01	9.46 ± 0.01		101.4 ± 0.2	МК	[20, 21]***
	303	3.96 ± 0.00		16.05 ± 0.01	9.47 ± 0.01		101.5 ± 0.2	МК	[20, 21]***
	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	[18]*
	303	5.856 ± 0.001		34.61 ± 0.01			284.1 ± 0.1	МК	Наст. раб.
	313	5.848 ± 0.001		34.52 ± 0.01			283.0 ± 0.1	МК	Наст. раб.
	318	5.1 ± 0.3						НР	[14]
	500			36.17 ± 0.01			312.7 ± 0.1	МК	[16]
	500			36.18 ± 0.01			313.6 ± 0.1	МК	[16]
	500			36 ± 1			311 ± 15	МД	[16]

Обозначения: T – температура; $\langle S \rangle$, $\langle S^2 \rangle$, $(\langle S^2 \rangle)^{1/2}$ – 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.

* Для цепей в газовой фазе; получено численной аппроксимацией графика рисунка 4(а) из работы [18].

** Для цепи 18:0 в условиях расплава из работы [17].

*** Данные для цепей в θ -условиях получены по методике, описанной в работах [20, 21].

количество двойных связей, тем меньший участок цепи остается для изменения их положения.

Полученные данные в целом согласуются с результатами работ других авторов [14–21] (табл. 2). Важно, однако, отметить, что в большинстве работ в литературе исследованы лишь отдельные цепи или небольшие группы, тогда как в настоящей работе проведено исследование в идентичных условиях целого класса молекул (рассмотрено 65 цепей), что позволяет выявить взаимосвязь между химическим строением молекул и свойствами веществ. Аналогичный подход применен и в работах [20, 21], но модель цепи и алгоритм МК, использованные в настоящей работе, являются более детальными. Количественные различия наших данных с таковыми из [20, 21] для приведенных в табл. 2 характеристик цепей составляют ~6–14%. В ряде случаев (особенно для полиенов) картина является более сложной, чем описанные здесь общие тенденции, но, так или иначе, полученные данные позволяют прогнозировать свойства большого количества молекул, для которых отсутствуют экспериментальные данные, и способствуют углублению понимания многих свойств мембранных систем.

Работа выполнена при поддержке программ президента РФ “Ведущие научные школы” (гранты НШ-1642.2012.4, НШ-1410.2014.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров / Отв. ред. В.А. Иванов, А.Л. Рабинович, А.Р. Хохлов. М.: Книжный дом ЛИБРОКОМ, 2009. 696 с.
2. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
3. Gö N., Scheraga H.A. // *Macromolecules*. 1976. V. 9. № 4. P. 535.
4. Flory P.J. // *Macromolecules*. 1974. V. 7. № 3. P. 381.
5. Echenique P., Cavaotto C.N., Garcia-Risueno P. // *Eur. Phys. J. Special Topics*. 2011. V. 200. P. 5.
6. Gould H., Tobochnik J., Christian W. *An Introduction to Computer Simulation Methods: Applications to Physical Systems*. San Francisco etc.: Pearson, 2007. 796 p.
7. Рабинович А.Л., Журкин Д.В. // Труды Карельского научного центра РАН. 2013. Сер. Математическое моделирование и информационные технологии. Вып. 4. С. 96.
8. Feller S.E., Yin D., Pastor R.W., MacKerell Jr. A.D. // *Biophys. J.* 1997. V. 73. P. 2269.
9. Feller S.E., MacKerell Jr. A.D. // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 7510.
10. Feller S.E., Gawrisch G., MacKerell Jr. A.D. // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 2. P. 318.
11. Yin D., MacKerell Jr. A.D. // *J. Comput. Chem.* 1998. V. 19. P. 334.
12. Högborg C.J., Nikitin A.M., Lyubartsev A.P. // *Ibid.* 2008. V. 29. P. 2359.
13. Дашевский В.Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 428 с.
14. Goodsaid-Zalduondo F., Engelman D.M. // *Biophys. J.* 1981. V. 35. P. 587.
15. Rey A., Kolinski A., Skolnick J. // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. № 2. P. 1240.
16. Brown D., Clarke J.H.R., Okuda M., Yamazaki T. // *Ibid.* 1994. V. 100. № 2. P. 1684.
17. Sun L., Siepmann J.I., Schure M.R. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 10519.
18. Ferguson A.L., DeBenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z. // *Ibid.* 2009. V. 113. № 18. P. 6405.
19. Bessières D., Piñeiro M.M., Plantier F., G. De Ferron // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 133. P. 074507.
20. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // *Proceedings of SPIE*. 2001. V. 4348. P.225.
21. Rabinovich A.L., Ripatti P.O. // *Ibid.* 2002. V. 4627. P. 118.