

Д. В. Журкин, А. Л. Рабинович (Петрозаводск, ПетрГУ, ИБ КарНЦ РАН). **Изучение равновесной гибкости, термодинамических и геометрических характеристик углеводородных цепных молекул. Моделирование методом Монте–Карло, непрерывный спектр конформаций.**

Методом Монте–Карло проведено моделирование конформационного поведения совокупности линейных цепных углеводородных молекул с метилен-прерывающимися двойными связями cis; всего рассмотрено 65 молекул при температуре $T = 293, 303$ и 313 К. Параметры, идентифицирующие строение каждой молекулы: количество N атомов углерода ($N = 16, 18, 20$ и 22), количество d двойных связей ($d = 0, 1, 2, \dots, 6$) и положение X центра двойных связей в цепи — среднее арифметическое номеров атомов углерода, участвующих в образовании двойных связей. Все торсионные углы φ непрерывно изменяли в диапазоне 0–360 град. Генерировали их значения с учетом взаимозависимости вдоль по цепи каждых трех углов: $\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2}$. При этом использовали существенную выборку по энергии U_{short} ближних взаимодействий, представленной в виде суммы энергий U_{m_i} молекулярных фрагментов: $U_{short} = \sum_{i=1}^{N-3} U_{m_i}(\varphi_i, \varphi_{i+1}, \varphi_{i+2})$. Индекс m_i фрагмента содержит номер m (идентифицирующий его строение) и номер i в общей последовательности фрагментов вдоль по цепи.

Для каждой молекулы было вычислено несколько характеристик: конформационная теплоемкость $C_V = ((\langle U_{short}^2 \rangle) - (\langle U_{short} \rangle)^2) / (k_B T^2)$, относительные флуктуации $Q_S = (\langle S^4 \rangle - \langle S^2 \rangle^2) / \langle S^2 \rangle^2$ и $Q_h = (\langle h^4 \rangle - \langle h^2 \rangle^2) / \langle h^2 \rangle^2$, параметр равновесной гибкости $\langle h \rangle / L$. Здесь $\langle h \rangle$, $\langle h^2 \rangle$ и $\langle h^4 \rangle$ — средние значения расстояния между концевыми атомами углерода, его квадрата и четвертой степени, соответственно; $\langle S^2 \rangle$ и $\langle S^4 \rangle$ средние значения квадрата и четвертой степени радиуса инерции молекулы; L — ее контурная длина; k_B — постоянная Больцмана.

Показано, что мононенасыщенная ($d = 1$) молекула, независимо от значения X , является более гибкой, чем насыщенная ($d = 0$) с равным N . При $N = \text{Const}$ и $d > 1$ наблюдается тенденция: увеличение d приводит к росту гибкости цепи. Однако 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 величины X . Чем ближе X к середине цепи (при $d = \text{Const}$ и $N = \text{Const}$), тем больше ее гибкость. Возможны ситуации, когда при $N = \text{Const}$ более ненасыщенная молекула оказывается менее гибкой, чем менее ненасыщенная молекула. При смещении X к середине цепи наблюдается рост флуктуаций Q_h , Q_S для всех молекул, у которых d равно 1 или 2. Обнаружено, что зависимости $\langle h \rangle / L$ и Q_h от X , d или N всех молекул антибатны. Теплоемкость C_V в расчете на один угол вращения вокруг простой связи $C - C$, соседней с двойной в ненасыщенных цепях, оказалась меньше, чем таковая для простой связи $C - C$ в насыщенном участке цепи. Причина — более высокая плотность высокоэнергетических состояний в насыщенной цепи по сравнению с ненасыщенной.

Большинство выявленных тенденций в зависимостях «строение–свойства» можно объяснить на основе экспериментальных данных об особенностях внутреннего вращения в рассмотренных цепях. Результаты моделирования способствуют совершенствованию методов прогноза разных характеристик молекул в тех случаях, когда соответствующие экспериментальные значения отсутствуют.

Работа выполнена при поддержке программы Президента РФ — Ведущие научные школы (НШ-1410.2014.4).