

УДК 541.64:532.77:539.199

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИНЕНАСЫЩЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ. КОНТИНУУМ-МОДЕЛЬ

Дашевский В. Г., Рабинович А. Л.

На основе модели атом-атомных потенциальных функций предложен метод исследования конформационных свойств сложных полиненасыщенных молекул углеводородов и метиловых эфиров жирных кислот. Построен алгоритм генерирования цепей методом Монте-Карло в модели с непрерывным спектром конформаций с учетом подробностей стереохимического строения, корреляции и заторможенности внутренних вращений, а также исключенного объема.

Теоретическому изучению конформационных свойств макромолекул в растворе посвящено значительное количество работ; в большинстве из них рассматриваются «невозмущенные» полимерные цепи [1—3]. Одним из направлений подобных исследований в настоящее время является прямая имитация цепей на ЭВМ методом Монте-Карло. Интерес представляет моделирование дальних взаимодействий в цепях [4], так как наиболее адекватными являются модели, учитывающие как стереохимическую структуру конкретных молекул, взаимозависимость вращений вокруг связей и их заторможенность в реальных цепях, так и влияние растворителя на свойства молекул. Существующие расчетные методы обычно основаны на поворотно-изомерном приближении, не всегда удовлетворительном (например, в случаях достаточно широких и несимметричных потенциальных ям [4, 5]).

В настоящей работе предложен метод учета непрерывного спектра конформаций молекул, в том числе цепей с исключенным объемом. Метод применен к молекулам сложных полиненасыщенных углеводородов и метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) [5]. Двойные связи в соединениях указанного ряда предполагаются метиленпрерывающимися, количество их и характер чередования конфигураций *цис*- и *транс*-произвольны; разветвления в цепях отсутствуют.

Статистический интеграл Z молекулы, содержащей N атомов в основной цепи, должен учитывать изменение углов вращения, валентных углов и связей. Последние два типа деформаций не столь существенны, поэтому обычно используют модельный интеграл

$$Z = \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp[-U(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2})/RT] d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_{N-2}, \quad (1)$$

зависящий лишь от углов вращения $\varphi_2, \dots, \varphi_{N-2}$, которыми определяется конформация молекулы. Здесь U — потенциальная энергия системы, T — температура и R — газовая постоянная. Роль кинетической энергии в этом интеграле изучалась в нескольких работах (например, в работах [6—8]). Расчеты, проведенные для частных случаев, показали, что эквивалентная поправка к U зависит от многих причин, в частности от T (увеличивается с ростом T) и от длины цепи. Вместе с тем учет поправки не приводит к качественно новым результатам; при экспериментальном же определении U следует, по-видимому, считать, что она уже учтена. Ограничимся поэтому рассмотрением интеграла вида (1).

Построим алгоритм Монте-Карло [9, 10], т. е. найдем оценку интеграла (1) при вычислении его методом статистических испытаний и укажем формулу для расчета случайной точки в пространстве углов вращения по стандартным случайным числам. Если заменить в интеграле (1) энергию

U , согласно работам [1–3], суммой энергий ближних и дальних взаимодействий $U_b + U_d$, а энергию U_b представить в виде суммы энергий фрагментов

$$U_b = U_b(\varphi_2, \varphi_3) + U_b(\varphi_3, \varphi_4) + \dots + U_b(\varphi_{N-3}, \varphi_{N-2})$$

и генерировать состояния p молекулы по углам φ в соответствии с плотностью распределения

$$F = \exp[-U_b(\varphi_2, \varphi_3)/RT] \exp[-U_b(\varphi_3, \varphi_4)/RT] \dots \exp[-U_b(\varphi_{N-3}, \varphi_{N-2})/RT],$$

то для конечного числа ω конформаций получим оценку интеграла (1) методом Монте-Карло

$$Z = A \frac{1}{\omega} \sum_{p=1}^{\omega} \exp[-U_d p/RT], \quad (2)$$

где нормировочный множитель A равен

$$\int_0^{2\pi} \dots \int_0^{2\pi} \exp[-U_b(\varphi_2, \varphi_3)/RT] \dots \exp[-U_b(\varphi_{N-3}, \varphi_{N-2})/RT] d\varphi_2 \dots d\varphi_{N-2}$$

Энергии $U_b(\varphi_i, \varphi_{i+1})$ вычисляются для фрагментов, составляющих данную цепь.

Везде в формулах в качестве пар взаимозависимых углов для определенности указаны последовательные углы φ_i, φ_{i+1} , что в общем случае не является обязательным. Здесь и далее в соответствующих формулах более корректно подразумевать пары углов φ_i, φ_r .

Подобное разделение для молекул полиненасыщенных углеводородов и МЭЖК проведено в работе [5]. За основу принято представление о попарных корреляциях внутренних вращений в цепи. Учет особенностей этих корреляций для пар связей, примыкающих с обеих сторон к цис- (или транс-) двойным связям, приводит к необходимости исследования 20 фрагментов, содержащих пять – семь атомов в главной цепи. Конформационные карты этих фрагментов приведены и обсуждаются в работе [5].

Метод расчета. Для эффективной реализации выборки по состояниям p в формуле (2) в предположении непрерывного спектра конформаций поступали следующим образом. Рассчитывали карты распределения плотности вероятностей $\exp[-U_b(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT]$ при данной температуре для каждого фрагмента. При этом для ускорения процедуры использовали значения энергии $U_b(\varphi_i, \varphi_{i+1})$, протабулированные с шагом 3° по углам вращения при построении конформационных карт. Затем каждую из полученных карт вероятностей «разрезали» на n^2 «состояний» (ячеек), вероятности осуществления которых одинаковы, таким образом, чтобы границы ячеек по осям φ_i, φ_{i+1} в совокупности образовывали некое подобие «кирпичной кладки». Такая структура, по-видимому, обеспечивает простейший способ идентификации «кирпичика» — по номеру полосы и номеру сегмента в ней. Например, разбиение при $n=10$ для фрагмента 2 [5] представлено на рис. 1 (здесь $\varphi^{(1)} = \varphi_i, \varphi^{(2)} = \varphi_{i+1}$).

Процедура разбиения такова. Интеграл

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \exp[-U_b(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT] d\varphi_i d\varphi_{i+1} = W_{0i}$$

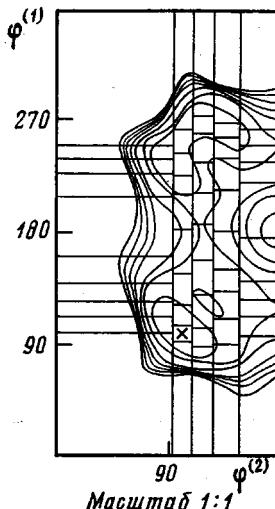


Рис. 1. Сетка конформационной карты

представляет собой, очевидно, некоторый «объем» (объем карты). Интегрирование проводили численно с помощью двукратного применения квадратурной формулы

Симпсона [11] для протабулированных через 3° [5] значений $\exp[-U_6(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT]$. Тогда «объем» полосы равен $W_{1i} = W_{0i}/n$. Далее разбивали конформационную карту на n полос равного объема W_{1i} . Рекуррентным соотношением для определения φ_{i+1}^k ($k=1, 2, \dots, n+1$) — границ полос по углу φ_{i+1} — очевидно, является

$$\int_0^{2\pi} \int_{\varphi_{i+1}^k}^{\varphi_{i+1}^{k+1}} \exp[-U_6(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT] d\varphi_i d\varphi_{i+1} = W_{1i}$$

Для нахождения границы очередной полосы постепенно увеличивали ее ширину от предыдущей границы с одновременным вычислением ее объема W_n , накапливая объемы «элементарных» полосок шириной 3° . При этом задавались определенной поправкой ΔW определения объема W_n . Основным критерием служили неравенства

$$W_{1i} - \Delta W \leq W_n \leq W_{1i} + \Delta W \quad (3)$$

Если объем очередной элементарной полоски приводил к превышению верхней границы (3), то ширину этой полоски уменьшали вдвое, вычисляли объем и вновь проверяли соблюдение условий (3). В зависимости от того, какое из этих неравенств в дальнейшем не выполнялось, проводили последовательное деление на 2 ширины очередной правой или левой «половинки» до удовлетворения критерия (3).

Существенным в изложенной процедуре является выбор ΔW . Слишком малое ΔW приводит к чрезмерному увеличению количества итераций без видимого уточнения результата, слишком большое — к невозможности проведения до конца процедуры разделения карты. Для предварительной оценки ΔW использовали экстраполяционный переход к пределу (при вычислении объема W_{0i} по формуле Симпсона), предложенный Ричардсоном [12].

Для нахождения промежуточных значений величин $\exp[-U_6(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT]$ проводили параболическую интерполяцию по формуле Лагранжа [11]. Разделив карту на полосы, вычисляли $W_{2i} = \tilde{W}_{1i}/n = W_{0i}/n^2$ — объем ячейки («кубика»). Для определения границ кубиков φ_i^{kg} ($g=1, 2, \dots, n+1$) в k -й полосе использовали рекуррентное соотношение

$$\int_{\varphi_i^{kg}}^{\varphi_i^{(g+1)}} \int_{\varphi_{i+1}^k}^{\varphi_{i+1}^{k+1}} \exp[-U_6(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT] d\varphi_i d\varphi_{i+1} = W_{2i}$$

Дальнейшая процедура разделения полос на ячейки вполне аналогична описанной выше для разделения карты на полосы с соответствующей заменой численных значений величин в неравенствах (3).

Отметим некоторые особенности метода и ряд встречающихся трудностей. В процессе разрезания карты на полосы сумма нескольких первых полос объема W_{1i} (или на втором этапе сумма нескольких кубиков W_{2i} в полосе) вследствие накопления погрешностей (округления, ограничения) может оказаться настолько большой, что объема оставшейся области карты (или затем полосы) будет недостаточно для образования заданного количества n полос (или ячеек). Основная причина этого состоит в том, что величины W_{0i}, W_{1i}, W_{2i} получены интегрированием по некоторой кусочно-параболической поверхности, подразумеваемой в формуле Симпсона и «привязанной» к протабулированным точкам экспонент, тогда как при интерполяции (в процессе разрезания карты на полосы и полос на ячейки) и вычислении объемов фактически тех же участков карты указанная поверхность, вообще говоря, может оказаться другой. Это вносит дополнительные неучтенные ошибки. Поэтому, однажды заменив точную поверхность $\exp[-U_6(\varphi_i, \varphi_{i+1})/RT]$ ее приближением, важно и в дальнейших операциях придерживаться этой же интерполяционной поверхности. В программе был предусмотрен алгоритм, позволявший при интерполяции пользоваться теми же значениями экспонент, которые ранее входили в формулу Симпсона, причем в тех же комбинациях, что и обеспечило «удерживание» на первоначально выбранной поверхности. В частности, благодаря такому способу процедура разбиения карты успешно завершается и при достаточно большом числе n .

Дополнительное затруднение (вследствие накопления погрешностей) возникает, если объемы почти всех полос W_n случайно оказываются близкими к правой границе неравенств (3): $W_{1i} + \Delta W$ (что для некоторых карт работы [5] приводит к срыву процедуры). Переход от неравенств (3) к условиям

$$W_{1i} - \Delta W \leq W_n \leq W_{1i},$$

т. е. к более узким полосам, позволяет провести процесс до конца. Аналогичную замену неравенств производили в таких же случаях на этапе деления полос на ячейки.

В итоге операции для каждой конформационной карты получаем сетки значений углов — границ ячеек. Для дальнейшего оказывается удобным представить их в виде массивов чисел φ_{mkl} . Здесь l — номер карты (для

молекул МЭЖК [5] $l=1, 2, \dots, 20$; $\Phi_{ikl}, \Phi_{(k+1)l}$ — границы k -й полосы l -й карты, т. е. границы интервалов по оси $\varphi^{(2)}$ (рис. 1), $k=1, 2, \dots, n$; $\Phi_{mkl}, \Phi_{m(k+1)l}$ — границы k -й ячейки ($k=1, 2, \dots, n$) в $(m-1)$ -й полосе ($m=2, 3, \dots, n+1$) l -й карты, т. е. границы интервалов по оси $\varphi^{(1)}$. Принципиальных ограничений на число n нет. Предлагаемое разбиение обеспечивает существенный вклад в конформационный интеграл (2) большинства выборок (стоянний) (рис. 1). В областях минимумов границы ячеек сгущаются, а «запрещенные зоны» приходятся в основном на края карт. Доля

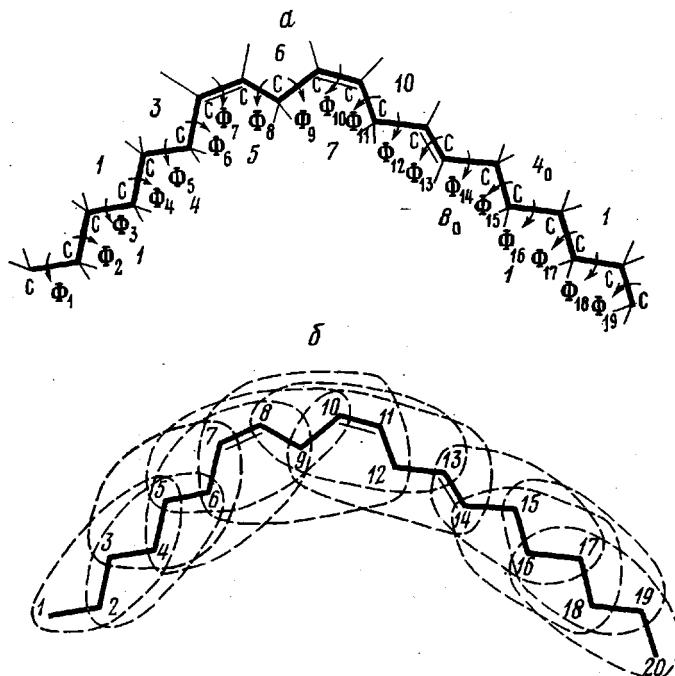


Рис. 2. Цепь, содержащая двойные связи *цис*-, *цис*-, *транс*-

их сравнительно невелика $\sim (n+n+(n-2)+(n-2))/n^2$. Таким образом, при $n=10$ это отношение равно $36/100$, при $n=20$ — $76/400$, при $n=30$ — $116/900$. Число $n=30$ (или 20) обеспечивает уже приемлемый процент «запрещенных» состояний при умеренном расходе объема оперативной памяти ЭВМ на размещение массива Φ_{mkl} . Отметим, что генерируя конформации в соответствии с плотностью вероятностей, вычисленной из энергии ближних взаимодействий, мы не учитывали на этом этапе влияния растворителя, полагая, что оно оказывается лишь на дальних взаимодействиях. Учет его и производили при вычислении U_d .

Генерирование конформации. Процедура получения последовательности углов $\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{n-2}$ конкретной молекулы методом Монте-Карло состоит в следующем. Определяются пары коррелирующих углов вращения и фрагменты, которым они соответствуют. Способ «случайного» выбора углов φ_i зависит от группы признаков (в различных комбинациях); а) очередной угол φ_i цепи коррелирует с предыдущим φ_{i-1} ; б) φ_i не коррелирует с φ_{i-1} ; в) φ_i соответствует оси $\varphi^{(1)}$ данной конформационной карты (предполагается, что $\varphi^{(1)}$ — ось ординат, а $\varphi^{(2)}$ — ось абсцисс, см. также работу [5]); г) φ_i соответствует оси $\varphi^{(2)}$ данной карты.

Если выбор очередного угла осуществляется по оси $\varphi^{(2)}$ карты, то вне зависимости от характера корреляции по п.п. а и б с помощью датчика случайных чисел, равномерно распределенных на $[0, 1]$, извлекается пара случайных чисел $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}$. Первое из них определяет номер полосы k (при $m=1$) согласно равенству

$$k = \text{entier}(n\xi^{(1)}) + 1, \quad (4)$$

где entier — целая часть числа, а второе число — точное значение угла φ_i внутри интервала $[\varphi_{1kl}, \varphi_{1(k+1)l}]$ (т. е. в полосе)

$$\varphi_i = \varphi_{1kl} + (\varphi_{1(k+1)l} - \varphi_{1kl}) \xi^{(2)} \quad (5)$$

Если выбор угла φ_i осуществляется по оси $\varphi^{(1)}$ карты, причем вращение по φ_i не зависит от φ_{i-1} , то требуются три случайных числа $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}, \xi^{(3)}$, первое из которых определяет номер m полосы

$$m = \text{entier}(n\xi^{(1)}) + 2, \quad (6)$$

внутри которой следующие два позволяют найти номер k (в данном случае это номер ячейки в m -й полосе) и значение угла φ_i в интервале $[\varphi_{mkh}, \varphi_{m(k+1)h}]$ аналогично выражениям (4) и (5)

$$k = \text{entier}(n\xi^{(2)}) + 1; \quad \varphi_i = \varphi_{mkh} + (\varphi_{m(k+1)h} - \varphi_{mkh}) \xi^{(3)}$$

При генерировании угла φ_i , зависящего от предыдущего, по оси $\varphi^{(1)}$ карты требуются два случайных числа $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}$ для определения номера ячейки k и угла φ_i в полосе, номер m которой уже фиксируется конкретным значением предыдущего угла φ_{i-1} . Последовательность номеров l карт задается в соответствии со структурой исследуемой молекулы — олигомера или полимера.

Поясним эту технику. Рассмотрим, например, часть цепи, изображенную на рис. 2. Номера фрагментов (в соответствии с разбиением, проведенным в работе [5]) указаны между парами углов вращения, обозначенными здесь Φ_i . Фрагменты δ_0 и δ_0 отличаются от фрагментов δ и δ обратной последовательностью углов вращения $\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}$. Итак, фиксируем углы вращения вокруг двойных связей *цикло*-($\Phi_7 = \Phi_{10} = 0^\circ$) и *транс*-($\Phi_{13} = 180^\circ$). Конечные углы цепи Φ_1 и Φ_{18} также фиксируем в положении 180° . Затем генерируем остальные углы (слева направо). Значение Φ_2 выбирается независимо от предыдущего по оси $\varphi^{(1)}$ сетки карты фрагмента 1 с помощью описанного выше формализма с тремя случайными числами. Для получения $\Phi_3, \Phi_4, \Phi_5, \Phi_6, \Phi_8, \Phi_9, \Phi_{11}, \Phi_{12}$ требуется извлекать по два случайных числа, а углы выбираются по осям абсцисс карт 1, 1, 4, 3, 5, 6, 7, 10 соответственно (рис. 2 работы [5]). Корреляции вращений между углами Φ_{12} и Φ_{14} нет, поэтому выброс угла Φ_{14} должен осуществляться независимо по оси ординат карты δ_0 . В данном случае это эквивалентно выбору угла Φ_{14} по оси абсцисс карты δ с затратой двух случайных чисел, а угол Φ_{15} соответственно выбирается по оси ординат карты δ . Значение Φ_{15} зависит от Φ_{14} , а именно номером полосы m , в которой следует искать интервал k по оси $\varphi^{(1)}$ и затем точное значение Φ_{15} , является номер той полосы, в которую попал выбранный по оси $\varphi^{(2)}$ этой же карты угол Φ_{14} . Поэтому на получение Φ_{15} затрачивается пара случайных чисел. Аналогично угол Φ_{16} генерируется по оси $\varphi^{(1)}$ сетки карты 4 вместо оси $\varphi^{(2)}$ сетки карты δ_0 : определяем номер полосы m по сетке карты 4, в которой оказался предыдущий угол Φ_{15} , а затем с помощью пары случайных чисел $\xi^{(1)}, \xi^{(2)}$ находим в этой полосе точное значение Φ_{16} . Наконец, углы Φ_{17} и Φ_{18} генерируются по оси $\varphi^{(2)}$ сетки карты 1 с затратой двух пар случайных чисел.

Таким образом, структура конкретной молекулы задается последовательностями длин связей, величин валентных углов, номеров карт фрагментов для генерирования переменных углов внутреннего вращения, а также последовательностью условных кодов, несущих информацию о способах а, б, в, г выбора углов. Отметим, кроме того, что валентным углам и углам вращения вокруг двойных связей молекулы задавались случайные отклонения в пределах $3-5^\circ$ [3] от положений равновесия в предположении равновероятности их распределения во всем диапазоне; тем самым моделировали их тепловые колебания.

Дальние взаимодействия. При вычислении энергии дальних взаимодействий следует учесть и влияние растворителя на конформационное поведение исследуемой цепи; при этом ее стереохимия не столь существенна, как при вычислении энергии ближних взаимодействий, поэтому достаточно «эффективного» учета отдельных атомных групп цепи. Этим требованиям вполне отвечают потенциалы типа 12-6 (Леннард-Джонса) [13]. Применение их в отличие от потенциалов «р-б» на этой стадии расчетов приводит к значительной экономии машинного времени.

Таким образом, для описания энергии дальних взаимодействий U_d^P молекулы, содержащей N (квазисферических) атомных групп в главной

цепей, использовали потенциалы Леннард-Джонса U_{LD}^{jt}

$$U_{\pi}^p = \sum_{j=1}^{N-M_p} \sum_{i=j+M_j}^N U_{D}^{ji} \quad (7)$$

Целое однозначное число M_j ($j=1, 2, \dots, s$) для j -й атомной группы означает количество групп цепи (считая первой j -ю группу), взаимодействия с которыми были ранее учтены как «ближние» в соответствующем фрагменте.

Например, для атомных групп цепи, изображенной на рис. 2, б, M_j есть числа 5, 5, 5, 6, 6, 7, 6, 6, 5, 4, 3, 5, 5, 5. Ввиду того что в ближних взаимодействиях учтены пять и более атомных групп [5], а характер корреляции вращений в цепях различен, «дальними» оказываются взаимодействия групп, разделенных как большим, так и меньшим пятью числом связей. Числа 4 и 3 в данном примере отвечают контактам 11–15 и 12–15. Очевидно, если не учитывать тепловых колебаний, можно член взаимодействия пары 12–15 в соотношении (7) опустить.

Потенциал U_{LD}^{jt} выбран в виде

$$U_{LD}^{jt} = \varepsilon_{jt} \left[\left(\frac{r_0}{r_{jt}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{jt}} \right)^6 \right] \quad \text{при } D_1 \leq r_{jt} \leq D_2, \quad (8)$$

где r_{jt} – расстояние между эффективными квазисферическими атомными группами. Параметры r_0 , D_1 , D_2 потенциала (8) считали в первом приближении одинаковыми для всех групп: $r_0=0,42$, $D_1=0,30$ и $D_2=0,60$ нм. Представляется, что такое приближение не приведет к большим погрешностям (так как для разных пар групп CH_2 , CH , CO , O разница с принятыми значениями невелика). Это, однако, не относится к энергиям ε_{jt} (глубинам соответствующих потенциальных ям), отражающим и свойства растворителя. По физическому смыслу U_{LD}^{jt} есть разница в энергиях взаимодействия между группами j и t (или звеньями) собственно цепи и молекулами растворителя. Не конкретизируя природы этих взаимодействий, отметим, что с ростом полярности растворителя растворимость в нем «парафиновой» части молекулы, как правило, ухудшается, а полярной «головки» $\text{CO}-\text{O}$ улучшается. Поэтому разумно разделить ямы на два «сорта» и варьировать глубины их независимо, т. е. принять в интервале $D_1 \leq r_{jt} \leq D_2$ все ε_{jt} для пар CH_2-CH_2 , CH_2-CH , $\text{CH}-\text{CH}$ равными ($+\varepsilon_1$), а для пар CH_2-CO , $\text{CH}-\text{CO}$, CH_2-O , $\text{CH}-\text{O}$ равными ($+\varepsilon_2$). При $r_{jt} > D_2$ для всех пар полагали $U_{LD}^{jt}=0$, а при $r_{jt} < D_1$ $U_{LD}^{jt} \rightarrow \infty$ (соответствующая конформация отбрасывается).

Средние значения. Генерируя конфигурации молекул описанным способом и имея в виду формулу (2), можно представить среднее значение любой величины P для данной молекулы

$$\langle P \rangle = \frac{\int \int \dots \int P(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2}) \exp[-U(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2})/RT] d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_{N-2}}{\int \int \dots \int \exp[-U(\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_{N-2})/RT] d\varphi_2 d\varphi_3 \dots d\varphi_{N-2}}$$

в виде

$$\langle P \rangle' = \frac{\sum_{p=1}^{\omega} P(\varphi_2^p, \varphi_3^p, \dots, \varphi_{N-2}^p) \exp[-U_{\pi}^p/RT]}{\sum_{p=1}^{\omega} \exp[-U_{\pi}^p/RT]} \quad (9)$$

В частности, для потенциальной энергии цепи $U=U_6+U_d$ оценка методом Монте-Карло по формуле (9) дает

$$\langle U \rangle = \frac{\sum_{p=1}^{\omega} (U_6^p + U_d^p) \exp[-U_d^p/RT]}{\sum_{p=1}^{\omega} \exp[-U_d^p/RT]}$$

Здесь

$$U_6^p = U_6(\varphi_2^p, \varphi_3^p) + U_6(\varphi_3^p, \varphi_4^p) + \dots + U_6(\varphi_{N-2}^p, \varphi_{N-1}^p),$$

где

$$U_6(\varphi_q^p, \varphi_{q+1}^p) = \frac{\sum_{f=1}^t U_6^{0f} \exp[-U_6^{0f}/RT]}{\sum_{f=1}^t \exp[-U_6^{0f}/RT]} \quad (10)$$

($q=2, 3, \dots, N-3$) — средняя энергия ближних взаимодействий данного «состояния» (точное значение энергии в случайной точке на данной конформационной карте заменили его средним значением в соответствующей ячейке). Суммирование в формуле (10) ведется по точкам U_6^{0f} (протабулированным ранее точкам конформационной карты), которые расположены внутри данного «кубика». Матрицы средних значений энергий (10) в ячейках вычислены для каждой карты в процессе ее «разрезания».

Предложенный алгоритм реализован в специально составленных программах для ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волькенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 468 с.
 2. Бирштейн Т. М., Птицын О. Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964. 392 с.
 3. Флори П. Статистическая механика цепных молекул. М.: Мир, 1971. 440 с.
 4. Дащевский В. Г. В кн.: Органическая химия. Т. 1. Теоретические аспекты конформаций макромолекул. Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1975, с. 5.
 5. Рабинович А. Л., Дащевский В. Г. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с.
 6. Gō N., Scheraga H. A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, № 11, p. 4751.
 7. Балабаев Н. К., Шноль Э. Э. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1632.
 8. Svetogorsky D. A., Koynova R. D. Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 1979, v. 32, № 11, р. 1471.
 9. Бусленко Н. П., Голенко Д. И., Соболь И. М., Срагович В. Г., Шрейдер Ю. А. Метод статистических испытаний (метод Монте-Карло). М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. 332 с.
 10. Соболь И. М. Численные методы Монте-Карло. М.: Наука, 1973. 312 с.
 11. Березин И. С., Жидков Н. Н. Методы вычислений. Т. 1. 3-е изд. испр. и доп. М.: Наука, 1966, с. 53, 188.
 12. Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на ФОРТРАНе. 2-е изд. стереотип. М.: Мир, 1977, с. 217, 409.
 13. Дащевский В. Г. Конформации органических молекул. М.: Химия, 1974. 442 с.
- Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмиянова АН СССР
- Институт биологии Карельского
филиала АН СССР
- Поступила в редакцию 15.X.1981

CONFORMATIONAL ANALYSIS OF POLYUNSATURATED MACROMOLECULES IN SOLUTION. CONTINUUM MODEL

Dashevskii V. G., Rabinovich A. L.

Summary

The method of the study of conformational properties of polyunsaturated molecules of hydrocarbons and methyl esters of fatty acids is proposed basing on the model of atom-atom potential functions. The algorithm of the generation of chains by the Monte Carlo method for the model with the continuous spectrum of conformations is derived taking into account the details of the stereochemical structure, correlation and retardation of internal rotations and excluded volume.