

На правах рукописи

Крупина Мария Алексеевна

**КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ И МАКРОМОЛЕКУЛ С УЧЕТОМ
ЭЛЕКТРОННЫХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ**

Специальность: 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ-2010

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Мелькер Александр Иосифович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Санин Андрей Леонардович

доктор физико-математических наук, профессор
Овидько Илья Анатольевич

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Защита состоится "22" декабря 2010 г. в 16 часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.229.05 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29, II уч. корпус, ауд. 265.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет».

Автореферат разослан "___" _____ 2010 года

Ученый секретарь
диссертационного совета:
кандидат физико-математических наук

Воробьева Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Структура молекул и макромолекул, внутри- и межмолекулярные взаимодействия проявляются в колебательных спектрах. Современная физика, химия и биология широко используют колебательные спектры для решения многочисленных и разнообразных задач, которые относятся к изучению строения молекул и макромолекул и его изменению в физических, химических и биологических процессах. В основе применения колебательной спектроскопии лежит теория колебаний молекул, которой и посвящена эта диссертация.

Для практического применения колебательной спектроскопии главную роль играют характеристические колебания атомных групп, частоты которых мало зависят от наличия других групп в молекуле. По существу, колебательный спектр есть спектр колебательно-вращательный. Проблема взаимодействия колебаний и вращений представляет большой интерес, в частности, для микроволновой спектроскопии. При исследовании биологически функциональных соединений особое внимание уделяется конформационным свойствам молекул. Для электронных спектров поглощения и ряда явлений молекулярной оптики существенны электронно-колебательные переходы. Взаимодействие электронных и колебательных движений приводит к появлению комбинационного рассеяния.

Колебания молекул играют главную роль в релаксационных явлениях, в кинетике химических реакций, в самоорганизации биополимеров, в результате которой возникает определенная структура. Поэтому теория колебаний молекул важна не только для интерпретации и расчета спектров, но и для физики конденсированного состояния, молекулярной физики и биологии в целом.

Задачи теории колебаний молекул решаются, в основном, в гармоническом приближении. В действительности колебания являются ангармоническими, но этот подход используется реже. Но самое главное, что в обоих случаях обычно рассматривается чисто механическая задача без учета электронного строения молекул и макромолекул.

Цель и задачи исследования.

1. Построить теоретическую модель колебаний молекул с равноправным участием атомных и электронных степеней свободы.
2. В рамках созданного единого подхода рассмотреть колебания и внутреннее вращение молекул и макромолекул.
3. Методом молекулярной динамики, учитывающей взаимодействие атомных и электронных степеней свободы, изучить конформационные переходы и самоорганизацию ряда молекул и макромолекул.

Основные положения, выносимые на защиту:

- теоретическая модель колебаний молекул, с равноправным участием атомных и электронных степеней свободы.
- единый подход к колебаниям и внутреннему вращению,
- конформационные переходы в циклогексане,
- самоорганизация белка Сго.

Научная новизна работы заключается в том, что в ней впервые

- построена теоретическая модель колебаний молекул, с равноправным участием атомных и электронных степеней свободы.
- на основе этой модели вычислена величина барьера внутреннего вращения,
- в рамках механики решена задача вычисления характеристических колебаний четырехатомных молекул.

Теоретическое и практическое значение работы. В результате исследования получены электро–упругие параметры ковалентных связей ряда молекул. Эти параметры представляют собой входные данные для физически обоснованного расчета колебаний и других молекул. Кроме того, результаты работы представляют интерес для общей проблемы – взаимодействие атомных и электронных степеней свободы в конденсированных средах.

Апробация работы: результаты диссертации доложены на следующих конференциях:

1. XXXII неделя науки Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, 24–29 ноября 2003 года.
2. VII International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering, 9–15 June, 2003, St. Petersburg, Russia.
3. VIII International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering, 7–13 June, 2004, St. Petersburg, Russia.
4. XI International Conference on Properties, Processing, Modification and Application of Polymeric Materials “Polymerwerkstoffe 2004”, September 29 – October 01, 2004, Halle/Saale, Germany.
5. IX International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering, 6–12 June, 2005, St. Petersburg, Russia.
6. X International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering, 5–8 July, 2006, Olsztyn, Poland.
7. XI International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nanodesign, Technology, Computer Simulations, 17–21 September, 2007, Bayreuth, Germany.

8. XII International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nanodesign, Technology, Computer Simulations, 23–27 June, 2008, Minsk, Belarus.
 9. XXXVII неделя науки Санкт-Петербургского государственного политехнического университета, 26 ноября 2008 года.
 10. XIII International Workshop on New Approaches to High-Tech: Nanodesign, Technology, Computer Simulations, 22–26 June, 2009, Vilnius, Lithuania,
- а также на семинарах кафедр «Экспериментальная физика» и «Физика прочности и пластичности материалов» Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 12 печатных работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, перечня основных результатов и выводов. Она содержит 150 страниц машинописного текста, включая 46 рисунков, и список использованной литературы из 113 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, указаны цель и задачи исследования, приведены основные научные положения, показано научно-практическое значение исследования.

1. КОВАЛЕНТНАЯ СВЯЗЬ, КОЛЕБАНИЯ И СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ

В этой обзорной главе рассмотрены методы описания ковалентной связи, виды движений в молекулах, влияние электронной структуры на геометрию молекул, а также новая молекулярная динамика с равноправным участием атомных и электронных степеней свободы. Отмечено, что исторически первой является *модель центральных сил*. Здесь предполагают, что силы, удерживающие атомы в равновесных положениях, зависят только от расстояний между атомами и действуют вдоль прямой, соединяющей пары атомов. Эту модель часто используют при изучении свойств молекулярных кристаллов. Модель центральных сил плохо описывает деформационные колебания линейных молекул, поэтому в спектроскопии обычно используют *модель валентных сил*. В этом приближении роль обобщенных координат играют изменения длин связей, валентных углов и углов между атомными группами. Это приближение ближе к представлениям квантовой химии о межатомных силах в органических молекулах с ковалентными связями. Учет недиагональных членов значительно усложняет расчет колебаний молекул, поэтому была разработана модель, которая представляет собой комбинацию валентных и центральных сил. Здесь потенциальная функция содержит только диагональные элементы матрицы упругих постоянных для связей и валентных углов, при этом в потенциальную функцию входят линейные члены, которые соответствуют центральным силам между несвязанными атомами (*модель Юри–Брэдли*).

Существует много явлений, в которых электроны играют ведущую роль. Для изучения этих явлений была предложена новая молекулярная динамика (А.И. Мелькер, С.Н. Романов, А.Л. Эмирян, 1996), с помощью которой авторы исследовали инверсионный переход в аммиаке под действием внешнего электрического поля. В дальнейшем она применялась при изучении самоорганизации и свойств фуллеренов и углеродных нанотрубок. В основу этой молекулярной динамики положена теория отталкивания электронных пар (N.V. Sidgwick, H.M. Powell, 1940), которая позволила объяснить и предсказать структуру многих молекул. Первое и наиболее важное правило этой теории сформулировано следующим образом: *электронные пары принимают такое положение на валентной оболочке атома, при котором они максимально удалены друг от друга, т.е. электронные пары ведут себя так, как если бы они взаимно отталкивались.*

Рассмотрев различные подходы к изучению колебаний молекул и самоорганизации, мы пришли к выводу, что наиболее перспективный метод компьютерного моделирования этих явлений – молекулярно-динамическая модель зарядов связей. Однако эту модель необходимо обосновать аналитически и усовершенствовать, устранив волевые решения и эмпирическую составляющую.

2. ТРЕХАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В этой главе подробно рассмотрены и сопоставлены с экспериментальными данными существующие модели колебаний трехатомных молекул. Необходимость такого анализа связана с тем, что отсутствие промежуточных выкладок часто скрывает постулаты, которые неявно используются в модели. Затем были построены две модели колебаний атомов в молекулах с учетом электронных степеней свободы.

Механическая модель. Анализ колебаний линейной трехатомной молекулы в рамках механики позволяет выделить три нормальных колебания (рис. 1). Это – симметричное

	<p>a частотой $\omega_s = \sqrt{k / M_A}$ (рис. 1a),</p> <p>b антисимметричное c частотой $\omega_a = \sqrt{k M / (M_A M_B)}$ (рис. 1b) и симметричное</p> <p>c колебание изгиба c частотой $\omega_\theta = \sqrt{2k_\theta M / (M_A M_B)}$ (рис. 1c). Здесь k, k_θ –</p>
--	---

Рис. 1. Три нормальных колебания линейной молекулы АВА.

силевые постоянные (модули упругости), M_i – массы атомов, M – масса молекулы. В случае первых двух колебаний изменяются длины связей (валентные колебания), в третьем колебании изменяется угол (деформационное колебание).

При попытке применить эту теорию к реальным молекулам наблюдается значительное расхождение с экспериментом. Например, в положении равновесия молекула двуокиси углерода имеет форму линейной цепочки $O = C = O$. Частоты колебаний этой молекулы равны: валентное, антисимметричное 2349.16 cm^{-1} , валентное, симметричное 1388.15 cm^{-1} , деформационное 667.4 cm^{-1} . Отношение частот, вычисленное по формуле $\omega_a / \omega_s = \sqrt{1 + 2M_A / M_B}$, равно 1.91, в то время как опыт дает 1.77, т.е. отличается от экспериментального на $\sim 8\%$. Похожее расхождение имеет место и для других линейных молекул, поэтому механическая модель колебаний не является адекватной.

Статическая модель зарядов связей. Рассмотрим модель колебаний линейной трехатомной молекулы ABA с учетом электронных степеней свободы (рис. 2). Пусть величина электронного заряда связывающей пары равна e_c . Предположим, что заряды 1 и 2 жестко закреплены на связях и расположены симметрично относительно центрального атома B . Равновесное расстояние между зарядами обозначим a_e . Потенциальная энергия зарядов при любых видах движения атомов равна

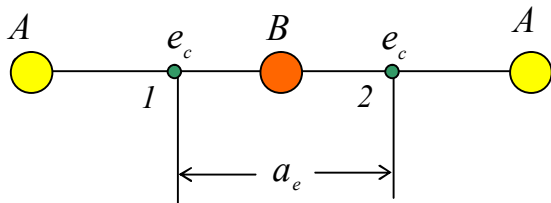


Рис. 2. Электронные заряды ковалентных связей линейной молекулы ABA .

$$U(r_{12}) = \frac{e_c^2}{r_{12}}$$

Рассмотрим поперечные колебания. При малых колебаниях атомов расстояние между зарядами $r_{12} = a_e \cos \Delta\theta$ можно представить в виде

$r_{12} \cong a_e \sqrt{1 - (\Delta\theta)^2} \cong a_e \left[1 - \frac{(\Delta\theta)^2}{2} \right]$. В этом случае потенциальная энергия

взаимодействия зарядов равна $U(r_{12}) = \frac{e_c^2}{r_{12}} \cong \frac{e_c^2}{a_e} \left[1 + \frac{(\Delta\theta)^2}{2} \right]$. Будем отсчитывать потенциальную энергию от ее минимального значения. Тогда

$U(\Delta\theta) = U(r_{12}) - U(a_e) = \frac{e_c^2}{2a_e} (\Delta\theta)^2$. В механике аналогичное выражение записывается

в форме трехчастичного потенциала, в котором угол изгиба определяется вертикальными смещениями трех атомов $U(v_1, v_2, v_3) = \frac{k_\theta}{2} a^2 (\Delta\theta)^2$. Сравнивая оба выражения, мы

видим, что модуль упругости деформационных колебаний приобретает ясный физический

смысл. Он равен второй производной потенциальной энергии отталкивания электронных зарядов связывающих пар $U''(\theta)$, т.е. $k_\theta = \frac{1}{a^2} \frac{e_c^2}{a_e}$.

Динамическая модель зарядов связей. Представим каждую ковалентную связь гармоническим осциллятором, который одновременно несет положительный и отрицательный заряды e_c , и может совершать колебания около положения равновесия. Положительные заряды находятся в центрах связей, расстояние между которыми равно a , колебания происходят вдоль оси x , отклонения отрицательных зарядов от положения равновесия равны ξ_1 и ξ_2 (рис. 3). Если осцилляторы не взаимодействуют друг с другом,

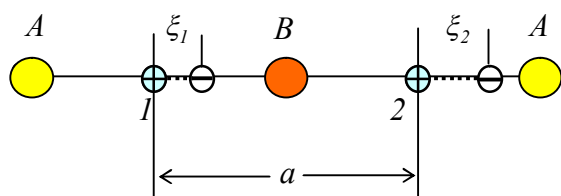


Рис. 3. Поляризуемость ковалентных связей линейной молекулы АВА.

то гамильтониан такой системы имеет вид

$$H_0 = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{k\xi_1^2}{2} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{k\xi_2^2}{2}, \quad \text{где}$$

p_i — импульс i -го осциллятора.

Кулоновское взаимодействие осцилляторов равно

$$H_1 = \frac{e_c^2}{a} + \frac{e_c^2}{a + \xi_2 - \xi_1} - \frac{e_c^2}{a + \xi_2} - \frac{e_c^2}{a - \xi_1}.$$

При $a \gg \xi_1, \xi_2$, разложив в ряд, и, введя симметричные и антисимметричные координаты и импульсы, получим после ряда преобразований полный гамильтониан в виде

$$H = \frac{p_a^2}{2m} + \frac{(k - 2k_\theta)\chi_a^2}{2} + \frac{p_s^2}{2m} + \frac{(k + 2k_\theta)\chi_s^2}{2}. \quad \text{При этом появляются новые модули}$$

упругости, которые связаны со старыми соотношениями $k_a = k - 2k_\theta$, $k_s = k + 2k_\theta$. Это означает, что валентные и деформационные колебания не являются независимыми, а связаны между собой через заряды связей.

Различие между двумя электронными моделями заключается в следующем. Заряды, жестко закрепленные на связях, действуют друг на друга квазистатически, так как их движение определяется частотой колебаний атомов. Поэтому модель жестко закрепленных зарядов следует рассматривать как первое приближение. Осцилляторная модель вводит динамическое взаимодействие зарядов с частотой, характерной для колебаний электронов, и по сути дела является следующим, более реалистичным приближением. Для молекул двуокиси углерода CO_2 и сероуглерода CS_2 отношение частот ω_a / ω_s с учетом динамики электронных степеней свободы равно 1.78 и 2.35, что практически совпадает с

экспериментальными величинами 1.77 и 2.33 (погрешность $\sim 0.55\%$ и $\sim 0.85\%$, соответственно).

Линейная несимметричная молекула (рис. 4) рассмотрена аналогично предыдущему, вначале в рамках механики, а затем с учетом зарядов связей. Так как молекула несимметричная, то величины эффективных зарядов разных связей различны. Модуль

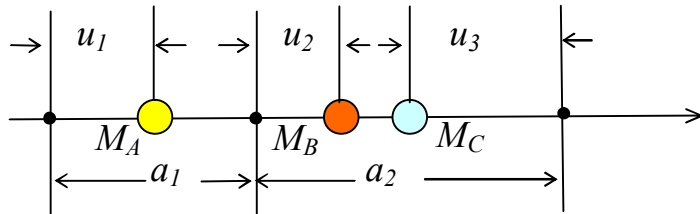


Рис. 4. Продольные смещения атомов в линейной трехатомной несимметричной молекуле.

(адиабатическое приближение), остаются справедливыми, если в них под модулями упругости понимать новые эффективные модули, которые учитывают вклад зарядов на связях, определяющих деформационные колебания.

Нелинейная симметричная молекула (рис. 5) также рассмотрена аналогично предыдущему, однако при этом возникает новая проблема. Согласно теории отталкивания электронных пар, структура нелинейных молекул определяется отталкиванием связывающих и неподеленных пар, которые находятся на одинаковом расстоянии от ядра

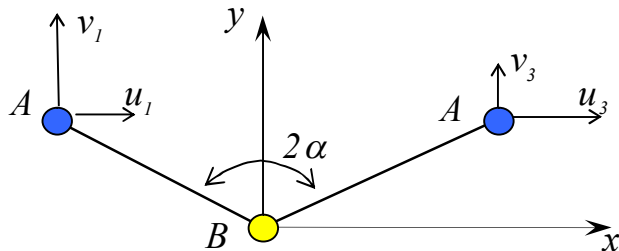


Рис. 5. Смещения атомов в нелинейной трехатомной симметричной молекуле.

неэквивалентность вызвана тем, что неподеленные пары занимают больший объем. Никаких количественных оценок неэквивалентности до сих пор не было сделано.

В рамках модели зарядов связей неэквивалентность вызвана различием зарядов связывающих и неподеленных пар. Показано, как можно найти заряд

упругости деформационных

колебаний равен $k_\theta = \frac{e_{1c} e_{2c}}{a^3}$, где

e_{1c} , e_{2c} соответственно заряды

связей AB и BC . Все формулы,

полученные в рамках механики

центрального атома. Отличие угла между ковалентными связями от предсказываемого теорией объясняют неэквивалентностью связывающих и неподеленных пар. Считают, что

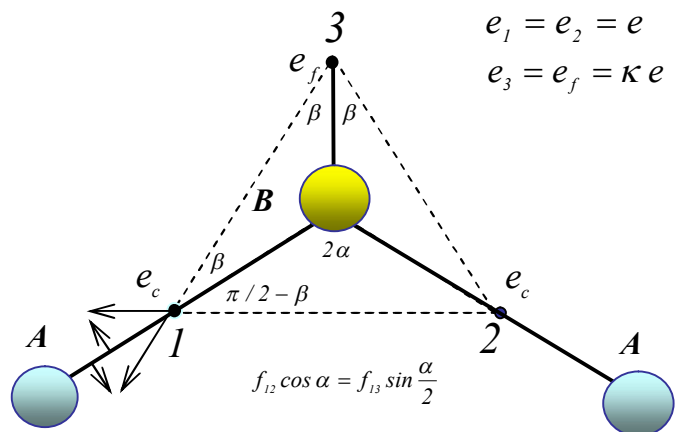


Рис. 6. Заряды неподеленной и связывающих пар нелинейной трехатомной симметричной молекулы.

неподеленной пары, если известны заряды связывающих пар и геометрическая структура молекулы (рис. 6). Для молекулы воды $\alpha = 52^\circ$ и коэффициент неэквивалентности зарядов равен $\kappa = 1.8$, т.е. эффективный заряд неподеленной пары почти в два раза больше эффективного заряда поделенной пары.

Электрические параметры молекул. В таблицах 1 и 2 приведены результаты расчетов для некоторых ковалентных связей.

Таблица 1. Параметры ковалентных связей и валентных углов.

Связь	Длина связи, Å	Упругая постоянная валентного угла k_θ , $\text{erg} / \text{cm}^2 \cdot 10^3$	Заряд связи e_c в единицах заряда электрона
$C=O$	1.162	$O=C=O$ 1.450	0.100
$C=S$	1.540	$S=C=S$ 1.320	0.145
$C-H$	1.060	$H-C-H$ 1.157	0.077
$C-C$	1.540	$C-C-C$ 1.793	0.169
$C \equiv N$	1.115	$H-C \equiv N$ 0.554	0.040
$C \equiv C$	1.210	$H-C \equiv C$ 0.522	0.043

Таблица 2. Параметры молекул и неподеленных электронных пар.

Молекула	Валентный угол, градусы	Длина связи, Å	Отношение заряда неподеленной пары e_f к заряду связи e_c
H_2O	104.5	0.959	1.8
H_2S	92	1.323	2.9
NO_2^+	134	1.190	0.6

Особенности теоретической модели колебаний молекул с учетом электронных степеней свободы. Модель включает в себя две главные идеи: геометрия образующейся молекулы определяется отталкиванием валентных электронных пар; валентные электронные пары рассматриваются как точечные заряды, чье поведение описывается классическими уравнениями движения. Первая идея взята из электростатической теории

отталкивания электронных пар и перенесена в динамику. Вторая идея реализована в двух приближениях:

- Статическая модель зарядов связей (жестко закрепленные заряды).
- Динамическая модель зарядов связей (осциллирующие заряды).

Первое приближение было введено в молекулярную динамику еще в 1996 г., но до сих пор не имело строгого теоретического обоснования. В данной работе оно освободилось от волевых решений и эмпирической составляющей. Второе приближение позволяет вычислять частоты колебаний с погрешностью меньше 1%, тогда как расчеты по существующей механической теории дают частоты с погрешностью на порядок большей. Кроме того, предложенная модель колебаний позволяет изучать действие электрических и магнитных полей на различные виды движения в молекуле, что невозможно сделать в рамках механической теории.

3. МНОГОАТОМНЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В данной главе в рамках механической теории определены частоты колебаний четырехатомных молекул и выработан единый подход к колебаниям и внутреннему вращению с учетом электронных степеней свободы.

Линейная симметричная четырехатомная молекула $ABBA$ (рис. 7) рассмотрена аналогично предыдущему. Показано, что имеют место пять колебаний с частотами

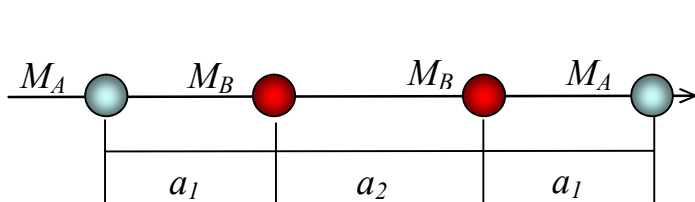


Рис. 7. Линейная симметричная молекула.

$$\omega_{a_1}^x = \sqrt{\frac{k_1 M}{2 M_A M_B}},$$

$$\omega_+^x = \sqrt{\frac{k_1}{M_A}}, \omega_-^x = \sqrt{\frac{k_1 + 2k_2}{M_B}},$$

$$\omega_{a_1}^y = \left(I + \frac{a_2}{a_1} \right) \sqrt{\frac{k_\theta M}{2 M_A M_B}},$$

$$\omega_{s1}^y = \left(I + \frac{a_2}{a_1} \right) \sqrt{\left[I + \frac{M_A}{M_B} \left(I + \frac{2a_1}{a_2} \right)^2 \right] \frac{k_\theta}{2 M_A}}.$$

При этом продольные колебания имеют вид ($\rightarrow \leftarrow \rightarrow \leftarrow$) и ($\rightarrow \rightarrow \leftarrow \leftarrow$).

В формулы, которые содержат упругие постоянные k_1, k_2 , надо ввести поправки на электронные степени свободы.

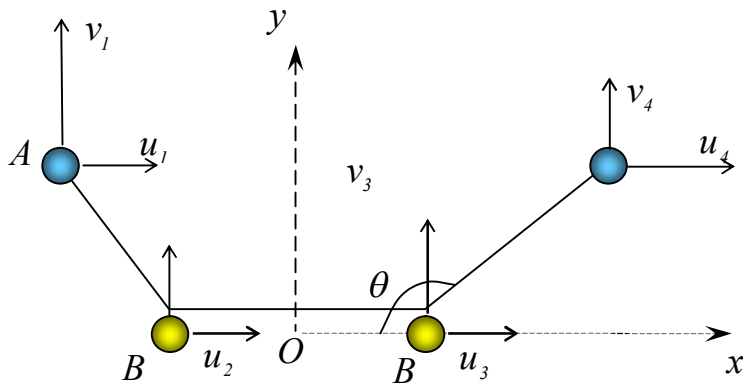


Рис. 8. Смещения атомов в нелинейной четырехатомной симметричной молекуле.

Нелинейная симметричная четырехатомная молекула (рис. 8) рассмотрена аналогично. Найдены частоты колебаний, которые имеют довольно громоздкий вид, и потому не приводятся в автореферате.

Внутреннее вращение.

Рассмотрим внутреннее вращение на примере молекулы этана, $CH_3 - CH_3$. Это – типичная молекула, с помощью которой внутреннее вращение объясняют в литературе. Здесь внутреннее вращение одной метильной группы CH_3 по отношению к другой происходит вокруг связи $C - C$ (рис. 9). Существуют два характерных взаимных положения обеих групп. Первое положение (рис. 9b) называется цис-конформацией. В этом положении потенциальная энергия группы CH_3 максимальна и такая конформация нестабильна. Второе положение (рис. 9c) называется транс-конформацией. В этом положении энергия группы CH_3 минимальна и такая конформация устойчива.

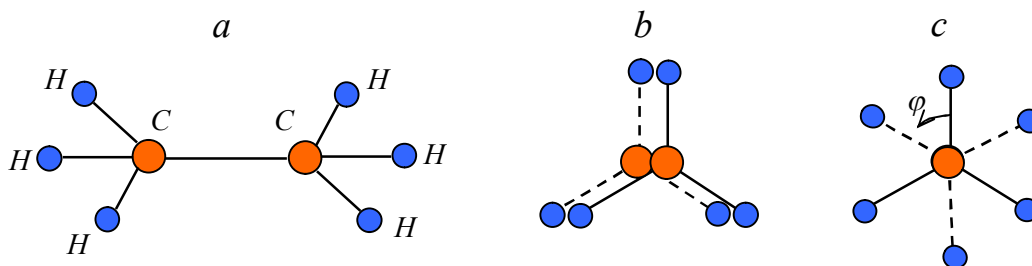


Рис. 9. Модель молекулы этана (a) и ее цис (b) и транс (c) конформации.

Для группы CH_3 характерна симметрия C_{3v} , и поэтому потенциал внутреннего вращения обычно аппроксимируют выражением $U = \frac{U_0}{2} (1 - \cos 3\varphi)$. Здесь φ – угол вращения, отсчитываемый от транс-конформации, и U_0 – потенциальный барьер.

Модель зарядов связей. Мы использовали эту модель с жестко закрепленными зарядами, чтобы найти потенциальный барьер на чисто теоретической основе (рис. 10). Здесь заряды связей одной метильной группы обозначены цифрами 1, 2, 3 и соответствующие заряды связей другой метильной группы – цифрами 4, 5, 6.

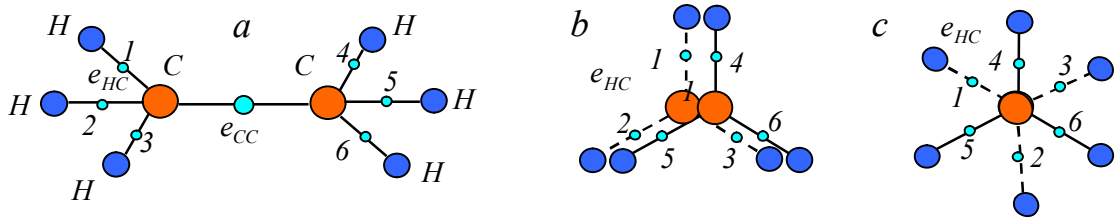


Рис. 10. Молекула этана с зарядами ковалентных связей (а) и ее цис (b) и транс (с) конформации.

Потенциальная энергия внутреннего вращения молекулы имеет вид

$$U = e_c^2 \left(\frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{15}} + \frac{1}{r_{16}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{25}} + \frac{1}{r_{26}} + \frac{1}{r_{34}} + \frac{1}{r_{35}} + \frac{1}{r_{36}} \right).$$

где $e_c \equiv e_{HC}$. Здесь не учитываются взаимодействия между зарядами e_{HC} и e_{CC} , и между зарядами e_{HC} одной и той же группы, имея в виду, что расстояния $r(C-H)$ не меняются во время внутреннего вращения.

Для цис-конформации $r_{14} = r_{25} = r_{36}$, $r_{15} = r_{16} = r_{24} = r_{26} = r_{34} = r_{35}$, так что

$$U_{cis} = 3e_c^2 \left(\frac{1}{r_{14}} + \frac{2}{r_{15}} \right).$$

Для транс-конформации $r_{14} = r_{15} = r_{25} = r_{26} = r_{34} = r_{36}$,

$$r_{16} = r_{24} = r_{35}, \text{ и } U_{trans} = 3e_c^2 \left(\frac{2}{r_{14}} + \frac{1}{r_{16}} \right).$$

Потенциальный барьер равен

$$U_0 = U_{cis} - U_{trans} = 3e_c^2 \left(\frac{1}{r_{14}^C} + \frac{2}{r_{15}^C} - \frac{2}{r_{14}^T} - \frac{1}{r_{16}^T} \right).$$

Принимая во внимание геометрические параметры молекулы этана, это выражение можно приближенно записать в виде $U_0 \cong \frac{3e_c^2}{r_{14}^C}$. В главе 2 мы нашли, что заряд e_c связи

$H-C$ равен $0.077e$, где e – заряд электрона. Отсюда следует, что потенциал внутреннего вращения $U_0 \cong 0.13 \text{ eV}$. Эта величина находится в середине интервала экспериментальных значений, приводимых в литературе, как для этана, так и для полиэтилена. Это означает, что электронная теория колебаний молекул обладает большой степенью общности, и может быть использована не только для анализа колебаний, но для анализа вращений в рамках одного и того же единого подхода.

4. САМООРГАНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ И МАКРОМОЛЕКУЛ

В этой главе исследованы конформационные переходы молекул и самоорганизация макромолекул с помощью молекулярной динамики с учетом электронных степеней свободы.

Конформационные переходы в циклогексане. Молекула циклогексана (C_6H_{12}) существует в двух различных конформациях. Стабильной при комнатных температурах является конформация «кресло», нестабильной – конформация «лодка». При повышении температуры образуется равновесная смесь, в которой оба конформера находятся в равных количествах. Механизм конформационных переходов в циклогексане был изучен с помощью новой молекулярной динамики. При $-100^\circ C$ плоская конфигурация эволюционирует в конформацию «кресло». При $300^\circ C$ возможны как конформация «кресло», так и конформация «лодка». При $1200^\circ C$ структура не стабильна и конформация быстро меняется. Обнаружено, что конформационный переход лодка – кресло происходит в результате кручения плоскости, в которой лежат четыре атома углерода.

Проблема конформационных переходов была рассмотрена в рамках теории устойчивости. Переход в ту или иную конформацию зависит от коэффициентов устойчивости, которые в свою очередь зависят от модулей упругости и приложенных сил. Эти силы возникают как в результате взаимодействия электронных пар, так и вследствие колебаний атомов.

Энергия электростатического взаимодействия электронных пар связей $C - C$ оказалась равна $\sim 0.28 eV$, а энергия электростатического взаимодействия электронных пар связи $C - C$ и связи $C - H$ равна $\sim 0.03 eV$. Энергия же теплового движения kT при $-100^\circ C$, $300^\circ C$ и $1200^\circ C$ соответственно равна $\sim 0.014 eV$, $\sim 0.05 eV$ и $\sim 0.1 eV$. Таким образом, при низких температурах сохраняется правильная структура молекулы, и эту структуру задают электрические силы. При высоких температурах дестабилизирующую роль играет тепловое движение атомов водорода, которое изменяет валентные углы $H - C - H$ и, как следствие, правильную конфигурацию молекулы. Это объясняет результаты молекулярно-динамических экспериментов.

•**Самоорганизация белка Cro.** Самоорганизация макромолекул с помощью усовершенствованной молекулярно-динамической модели зарядов на связях исследовалась на примере белка Cro бактериофага λ , состоящего из 71 аминокислоты. С учетом условий стабильности, мы изучили его сворачивание в равновесных условиях при комнатной температуре. Обнаружено, что сворачивание состоит из нескольких стадий. На первой стадии образуются поперечные волны, при этом часть спиралей разрушается. На второй эти статические волны изгиба сжимаются и коллапсируют. На третьей стадии сохранившиеся

спирали совершают рептильное движение в областях с плохим локальным порядком. В результате аморфная структура этих областей становится более плотной вследствие уменьшения свободного объема, а молекула белка приобретает нативную конформацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Построена механическая модель колебаний четырехатомных линейных и нелинейных молекул, которая позволяет классифицировать нормальные колебания этих молекул.
2. Построена теоретическая модель колебаний трехатомных молекул, реализованная в двух приближениях: жестко закрепленные заряды связей и осциллирующие заряды. Второе приближение позволяет вычислять частоты колебаний с погрешностью меньше 1%, тогда как расчеты по существующей механической теории дают частоты с погрешностью на порядок большей.
3. Предложен метод вычисления потенциала внутреннего вращения на строгой теоретической основе (модель зарядов связей с жестко закрепленными зарядами). Показано, что данная модель колебаний молекул может быть использована не только для анализа колебаний, но для анализа вращений в рамках одного и того же единого подхода.
4. Методом молекулярной динамики исследованы конформационные переходы циклогексана. Установлено, что при низких температурах стабильна конформация в виде кресла, и эту структуру задают электрические силы. При высоких температурах дестабилизирующую роль играет тепловое движение атомов водорода, которое изменяет валентные углы $H - C - H$ и, как следствие, вызывает переход в конформацию лодка.
5. Методом молекулярной динамики исследовано сворачивание белка Cro в равновесных условиях при комнатной температуре. Обнаружено, что сворачивание состоит из нескольких стадий, которые включают в себя образование поперечных волн, сжатие и коллапс поперечных волн и рептильное движение спиралей в областях с плохим локальным порядком (поиск нативной конформации).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ

1. М.А. Воробьева, А.И. Мелькер. Изучение самоорганизации Cro-белка бактериофага λ методом молекулярной динамики. XXXII неделя науки СПбГПУ, Материалы межвузовской научно-технической конференции, 24–29 ноября 2003 года, Часть IV, Санкт-Петербург, Издательство СПбГПУ, 2004, стр. 36-37.
2. M.A. Vorobyeva, A.I. Melker. Folding of Cro protein: a molecular dynamics study. 11th International Conference Polymeric Materials 2004, September 29 – October 01, 2004, Halle/Saale, Germany, Verlag: Druck-Zuck GmbH, PI-19.

3. M.A. Vorobyeva, A.I. Melker, S.A. Mendeleev. Self-organization of Cro protein: a molecular dynamics study // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. - 2004. - Vol. 5400. - P. 160-169.
4. A.I. Melker, S.A. Mendeleev, M.A. Vorobyeva. Foundations of new molecular dynamics “charges of bonds” // Proceedings of St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems. - 2005. - Vol. 9. - P. 19-26.
5. M.A. Vorobyeva, A.I. Melker. On the theory of molecule vibrations // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. - 2006. - Vol. 6253. - P. 625304-1–625304-19.
6. A.I. Melker, M.A. Vorobyeva. Electronic theory of molecule vibrations // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. - 2006. - Vol. 6253. - P. 625305-1–625305-15.
7. M.A. Vorobyeva, A.I. Melker. Theory of vibrations of tetra-atomic molecules: bent symmetric molecule // Proceedings of St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems jointly with the University of Warmia and Mazury. - 2006. - Vol. 10. - P. 83-88.
8. A.I. Melker, M.A. Vorobyeva. Vibrations of tetra-atomic bent symmetric molecules // Proceedings of the International Society for Optical Engineers. - 2007. - Vol. 6597. - P. 659708-1–659708-6.
9. A.I. Melker, M.A. Vorobyeva. On the interaction of molecule vibrations // Proceedings of St. Petersburg Academy of Sciences on Strength Problems. - 2007. - Vol. 11. - P. 1112-1–1112-7.
10. М.А. Крупина и А.И. Мелькер. Изучение конформационных переходов в циклогексане с помощью динамической модели зарядов на связях. XXXVII неделя науки СПбГПУ, Материалы межвузовской научно-технической конференции, 24–29 ноября 2008 года, Часть V, Санкт-Петербург, Издательство СПбГПУ, 2008, стр. 119-121.
- 11. A.I. Melker, M.A. Vorobyeva. On the interaction of molecule vibrations // Reviews on Advanced Materials Science. - 2009. - No. 1. - Vol. 20. - P. 14-20.**
- 12. М.А. Крупина, А.И. Мелькер. Единый подход к колебаниям и вращению молекул и макромолекул // Научно-технические ведомости СПбГПУ. – 2009. - 2 (77), - С. 112-116.**

Примечание: девичья фамилия М.А. Крупиной – Воробьева.