

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М.В. Ломоносова

Физический факультет

На правах рукописи
УДК 577.3

Соловей Алексей Борисович

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

03.00.02 – биофизика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006 г.

Работа выполнена на кафедре биофизики физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Лобышев Валентин Иванович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор
Родникова Маргарита Николаевна

доктор физико-математических наук
профессор
Петрусеви́ч Ю́рий Миха́йлович

Ведущая организация: Институт Молекулярной Биологии РАН
им. В.А. Энгельгардта

Защита диссертации состоится «__» июня 2006 года в _____ часов на заседании диссертационного совета К 501.001.08 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, г. Москва, Воробьевы горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, аудитория _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан _____ 2006 года

Ученый секретарь
Диссертационного совета К 501.001.08.
кандидат физико-математических наук

Г.Б. Хомутов

Актуальность проблемы.

Структура жидкой воды обсуждается уже много десятилетий. К настоящему времени установлено, что электронная структура атома кислорода воды обладает тетраэдрической симметрией, и валентный угол НОН молекулы в газовой фазе несколько меньше идеального тетраэдрического. Благодаря этой симметрии молекулы воды могут образовывать от одной до четырех водородных связей. Вследствие этого, в жидкой воде возможно образование дефектной непрерывной сетки водородных связей. Долгое время часто используемой моделью структуры жидкой воды была двуструктурная модель. Эта модель приобрела множество модификаций, но ее суть сводилась к описанию жидкого состояния как аддитивной смеси льдоподобной структуры и несвязанных одиночных молекул воды. Аналогичный подход доминировал и в описании присутствующей в биологических системах связанной воды, которой приписывали свойства льда-Ih. Полиморфизм кристаллических форм льда подсказывал возможность многообразия структур связанной воды, но они не рассматривались как структуры, существующие в области очень высоких давлений.

Принципиальный шаг был сделан при переходе от рассмотрения кристаллических структур к рассмотрению параметрических структур обобщенной кристаллографии с использованием модульных представлений. Такие параметрические водные структуры могут играть ведущую роль в самоорганизации пространственных структур биологических систем разных уровней иерархии, обладая основными структурными свойствами биосистем.

Даже в лабораторных условиях вода представляет собой раствор, содержащий изотопы водорода и кислорода, растворенные газы, ионы, другие примеси органического и неорганического происхождения. Переходные процессы, регистрируемые физическими методами в разбавленных растворах, характеризующиеся большими, немолекулярными временами (часы и даже сутки), дают основание предполагать, что параметрические структуры связанной воды могут существовать и в разбавленных растворах. Знание модульных структур и принципов их сборки позволяет создать модульный дизайн, требующий компьютерных технологий.

Цель работы.

Разработка методов компьютерного моделирования структур связанной воды, реализация алгоритмов их построения с целью получения новых данных о топологии и физических свойствах сетки водородных связей в жидкой и связанной воде.

Научная новизна работы.

Впервые разработан метод компьютерного моделирования параметрических структур воды на основе модели связанной воды Н.А. Бульenkова.

Впервые было предложено новое объяснение максимума 0,37 нм на радиальной функции распределения $g_{OO}(r)$ жидкой воды на основе топологической модели сетки водородных связей. Исследование «коллапса» второй координационной сферы молекулы жидкой воды показало возможность существования устойчивой бифуркатной структуры в жидкой воде, соответствующей максимуму функции $g_{OO}(r)$ при $r=0,37$ нм.

Показано, что структуры ряда моносахаридов соответствуют параметрическим структурам связанной воды. Установлена корреляция между этим соответствием и растворимостью моносахаридов в воде, а также аномерным составом раствора. Такая корреляция отсутствует при рассмотрении структур моносахаридов, вписанных в структуры льда-II.

Впервые построены фрактальные структуры в рамках исследуемой модели, содержащие более 10000 тетраэдрических частиц. На распределении валентных углов этих структур показано наличие максимума в области $104,5^\circ$, соответствующего валентному углу молекулы воды в газовой фазе.

Научно-практическое значение работы.

Разработанный в диссертации метод и полученные данные дают новую фундаментальную информацию о структуре связанной воды и возможность получения новой информации о структуре и физико-химических свойствах воды, связанной с биологически важными молекулами. Разработанные алгоритмы построения параметрических структур могут быть использованы для изучения трехмерных структур биологически важных макромолекул.

Апробация работы и публикации

Основные результаты диссертации были представлены на Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002», «Ломоносов-2003», «Ломоносов-2004», «Ломоносов-2005», «Ломоносов-2006», секция «Физика» (Москва, 2002, 2003, 2004, 2005, 2006), на XIII международном симпозиуме «Структуры жидкостей и растворов» (Саратов, 2002), на IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексобразования в растворах» (Плес, 2003), на III съезде биофизиков России (Воронеж, 2004).

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, 1 работа принята к печати.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 112 стр. (без приложения), содержит 107 рис. и 10 табл., список литературы содержит 81 библиографическую ссылку. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения.

Краткое содержание работы

Введение

Обоснована актуальность темы диссертации и научно-практическая значимость, сформулированы цели работы, научная новизна и приведены положения, выносимые на защиту. Кратко изложено содержание диссертации по главам.

Первая глава. Обзор литературы.

В обзоре литературы содержится информация об особенностях структуры воды, рассматриваются представления о двуструктурной и непрерывной модели жидкости, отмечается существенная роль воды в биологических системах. Кратко описаны методы исследования структуры жидкой воды. Описана функция радиального распределения. Отмечается наличие промежуточного максимума на функции радиального распределения, ранее трактуемого как наличие пустотных молекул воды в льдоподобном каркасе воды.

Описаны различные методы расчета кластеров воды методами квантовой химии. Отмечается наличие ярко выраженного кооперативного эффекты в кластерах, содержащих более 6 молекул воды.

Кратко описаны методы молекулярной динамики для моделирования жидкой воды. Приведен обзор по потенциалам, используемым для молекулярно-динамического исследования жидкой воды. Рассмотрены основные достоинства и недостатки потенциалов.

Подробно описана модель параметрических структур связанной воды, предложенная Н.А. Бульенковым.

Вторая глава.

Алгоритмы построения структур "th-циклов" в модели Н.А. Бульенкова.

Разработан алгоритм компьютерного моделирования параметрических структур связанной воды, предложенных Н.А. Бульенковым. Моделирование структур проводилось в среде HyperChem 7.01. Строился граф некоторой исходной структуры, далее в потенциале AMBER минимизировалась энергия этой структуры:

$$U = \sum_{dist} k_r (r - r_0)^2 + \sum_{valence} k_\varphi (\varphi - \varphi_0) + \sum_{torsion} \frac{V_{tors}}{2} (1 + \cos(n\psi - \psi_0)) + U_{non-bonded}$$

Здесь $r_0=2,8 \text{ \AA}$, $\varphi_0=109^\circ 28'$, $n=3$, $\psi_0=0$, $U_{non-bonded}$ – потенциал взаимодействия не связанных непосредственно частиц в виде Леннард-Джонса. Учитывался ван-дер-ваальсовый радиус молекулы воды, глубина потенциальной ямы для такого взаимодействия была принята равной 0.15 ккал/моль. Энергия торсионного барьера V_{tors} между частицами была принята равной 0.1 ккал/моль. Значения k_r и k_φ были взяты равными 20 ккал/(моль· \AA^2) и 5 ккал/(моль·рад²). Молекулы воды заменялись тетраэдрическими частицами, а водородные связи О-Н...О заменялись на связи между этими частицами.

Структуры "th-циклов" связанной воды характеризуются рядом отличительных признаков: все они состоят из тетраэдрических частиц, организованных в гексациклы конформации твист-ванна одинаковой хиральности, все твист-ванны «th-циклов» соединяются по «выступам» присоединением димеров тетраэдрических частиц к «выступам» твист-ванны.

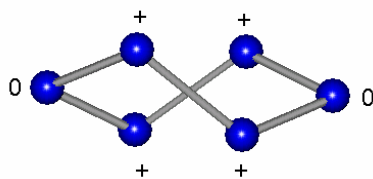


Рис 1. Гексацикл конформации твист-ванна "+" – «выступы» твист-ванны, "0" – «края» твист-ванны

Для построения "th-циклов" использовались как предложенные Н.А. Бульенковым алгоритмы двойникования структур по точечной группе симметрии, так и комбинаторные методы добавления твист-ванн или димеров к незанятым «выступам» твист-ванн исходного

кластера. В результате добавления димера в выступам твист-ванны исходного “th-цикла”, получившаяся структура также является “th-циклом”.

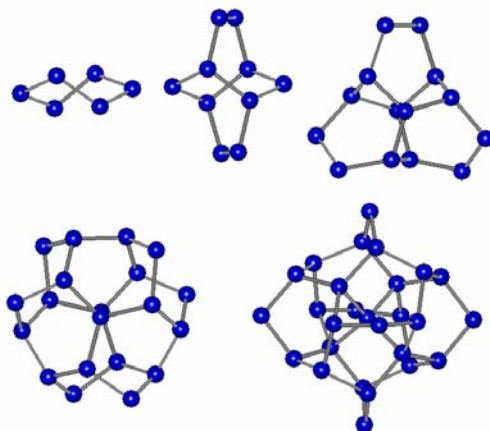


Рис 2. Некоторые простые “th-циклы”. Твист-ванна (6 частиц), 10-“th-цикл”(10 частиц), “пропеллер”(14 частиц), L-кластер(20 частиц), Т-кластер(27 частиц).

Построены структуры спиралей 30_{11} и 40_9 , предложенные Н.А. Бульенковым и проанализированы некоторые их характеристики.

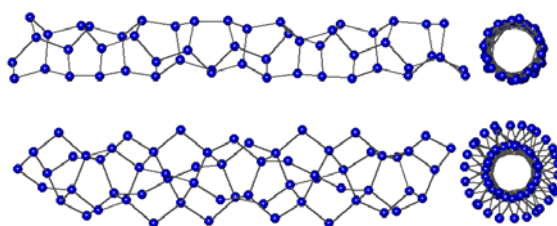


Рис 3. Структуры спиралей 30_{11} (вверху) и 40_9 (внизу)

В работах Н.А. Бульенкова описаны различные виды соединения L-кластеров, в этих работах предложены алгоритмы соединения по спиральям 30_{11} , пронизывающих кластеры. При конструировании сложных “th-циклов” использовались алгоритмы “склеивания” и “вдавливания”.

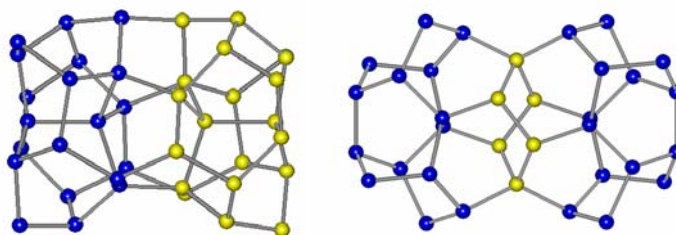


Рис 4. Получение “th-циклов” алгоритмами “склеивания” (слева) и “вдавливания” (справа)

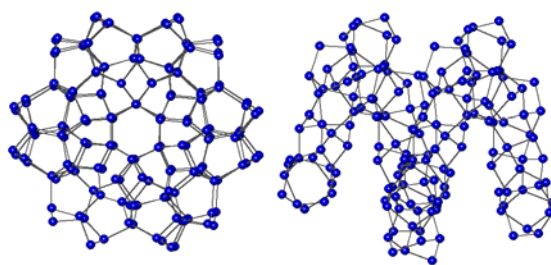


Рис 5. Фрагмент спирали из L-кластеров, получающейся в результате последовательного соединения («вдавливания») L – кластеров

Реализован алгоритм построения “th-циклов” методом присоединения тетраэдрических частиц по поверхности кластера. В результате минимизации энергии получившегося кластера, его твист-ванны, лежащие близко к поверхности, в значительной мере искажены в том смысле, что значения их внутренних параметров (в первую очередь валентных углов) сильно отклоняются от идеальных тетраэдрических.

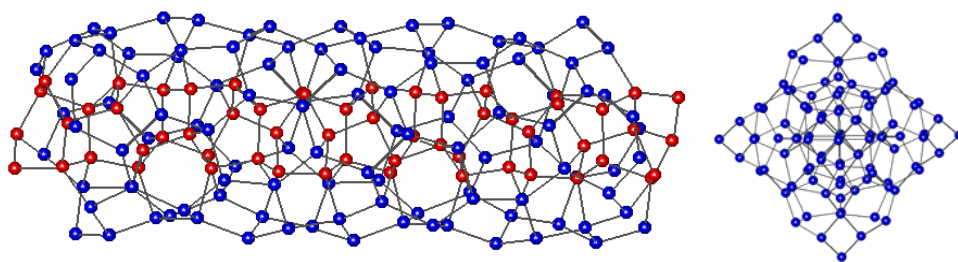


Рис 6 Спираль 30_{11} и T-кластер со слоем тетраэдрических частиц.

Получены ранее не описанные “th-циклы” – тетраэдрические спирали, обладающие некристаллографическими порядками осевой симметрии. Важно, что эти симметрии присутствуют в структурах, в которых минимизирована энергия, эти структуры устойчивы при заданной связности тетраэдрических частиц:

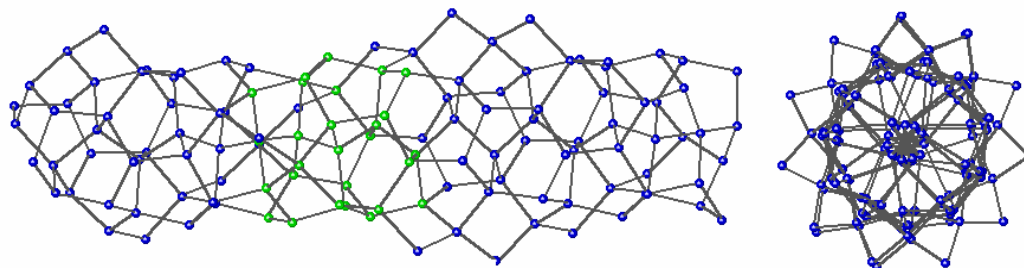


Рис 7. Спираль 11_2 . Показан «мономер» спирали (T-кластер) в составе спирали.

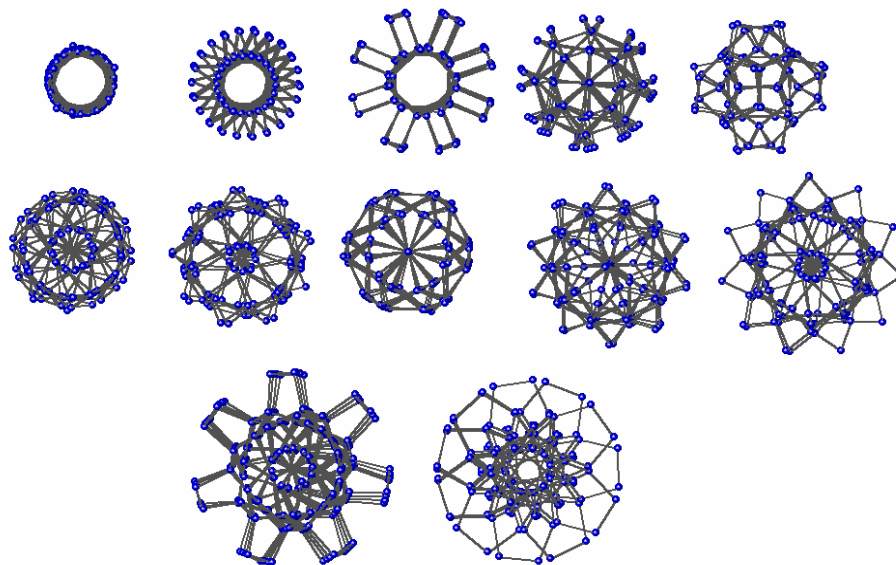


Рис 8. Примеры винтовых тетраэдрических спиралей различных винтовых симметрий. Вид с торца спиралей.

Показано, что на основе спиралей 30_{11} возможно построение пространственных структур, обладающих трансляционной симметрией. Алгоритм соединения спиралей 30_{11} предложен Н.А. Бульенковым.

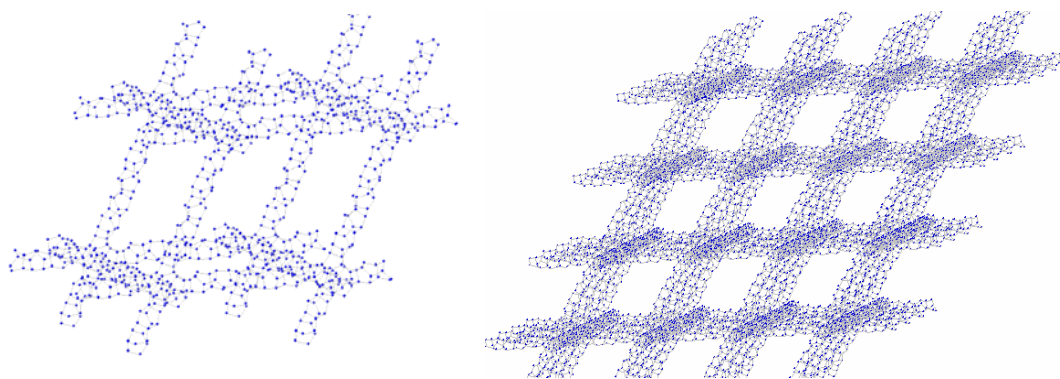


Рис 9. «Элементарная ячейка» и фрагмент «кристаллической решетки» на спиралях 30_{11} .

Построены мембранные структуры из L-кластеров. При небольшом искажении внутренних параметров L-кластера становится возможным построение из L-кластеров протяженной двумерной структуры. Эти двумерные структуры («мембраны» из L-кластеров) могут соединяться друг с другом по тетраэдрическим связям. Спирали, соединяющие мембраны в такой структуре могут быть рассмотрены как отдельные «th-циклы». Возможно построение комбинаторных структур с «мембранами», путем присоединения к мембране

фрагмента «канала», образованного L-кластерами, организованными в спираль механизмом «вдавливания»:

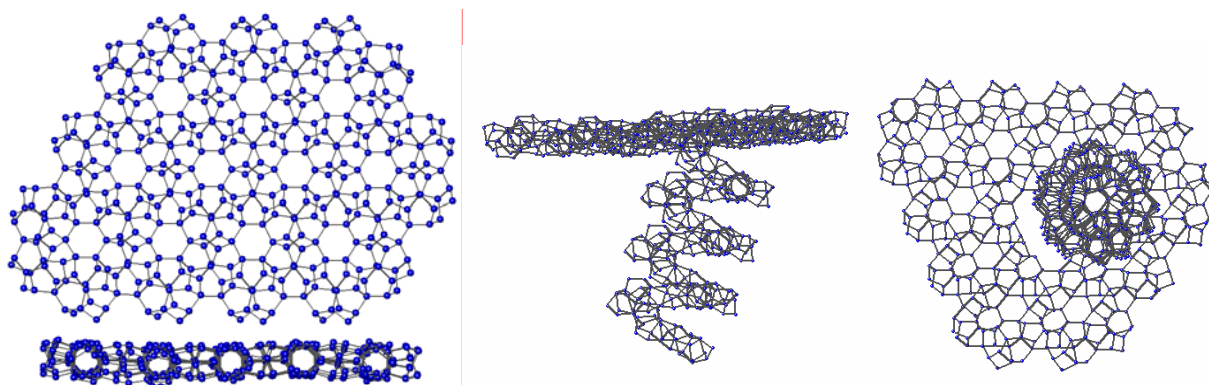


Рис 10. «Мембрана» из L-кластеров и комбинаторная структура «мембрана с каналом».

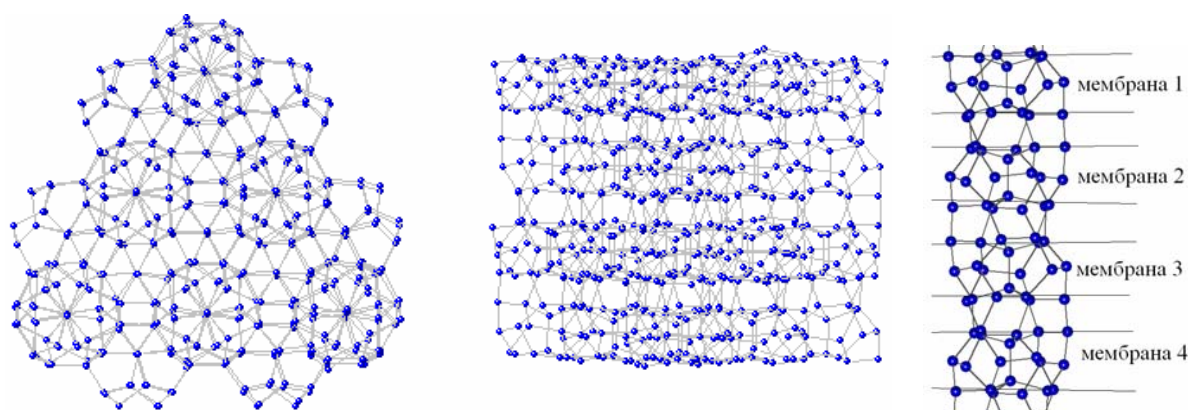


Рис 11 Соединение «мембран» и –спираль из L-кластеров, пронизывающая мембраны.

Впервые построены комбинаторные структуры из “th-циклов”, показана возможность получения комбинаторных структур практически без искажения внутренних тетраэдрических параметров.

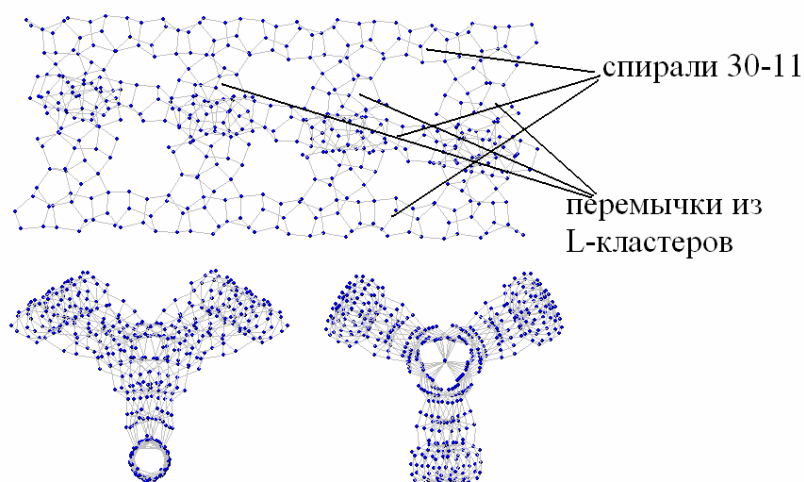


Рис 12. Комбинаторная структура – “L-H-пропеллер”

Построены фрактальные “th-циклы”. Реализован алгоритм автоматического построения фрактальных структур на основе произвольного исходного “th-цикла”. В качестве примера ниже приведены “th-циклы” – фрактальные аналоги некоторые простых “th-циклов”, таких как твист-ванна, L-кластер, спираль 11_1 . Минимизация их энергии дала возможность получить распределения внутренних параметров. Анализ распределений валентных углов больших фрактальных структур (более 10000 частиц) показал, что существует максимум соответствующий валентному углу молекулы воды в газовой фазе:

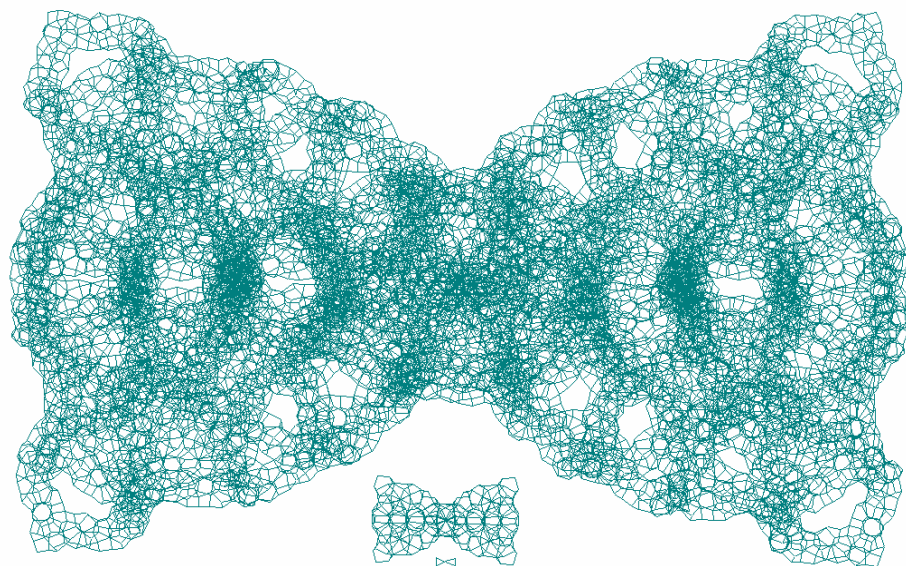


Рис 13. Масштабы подобия фрактальных “th-циклов” - твист-ванн первого(6 частиц), второго(282 частицы) и третьего фрактального порядка(17214 частиц).

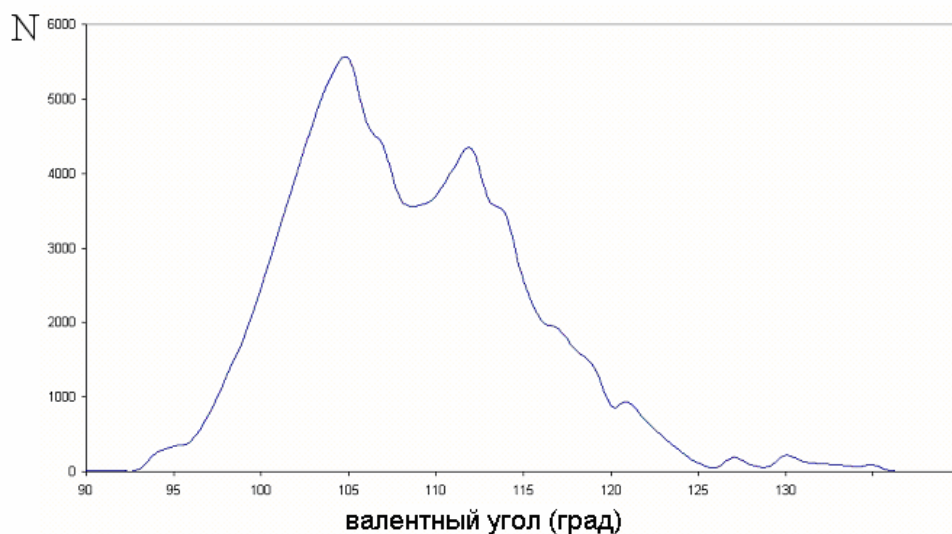


Рис. 14. Распределение валентных углов в «твист-ванне» второго порядка (17214 частиц)

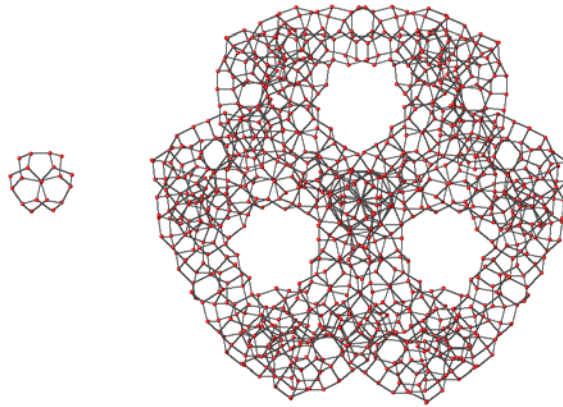


Рис 15. L0-кластер (20 частиц) и его фрактальный аналог L1-кластер (1100 частиц)

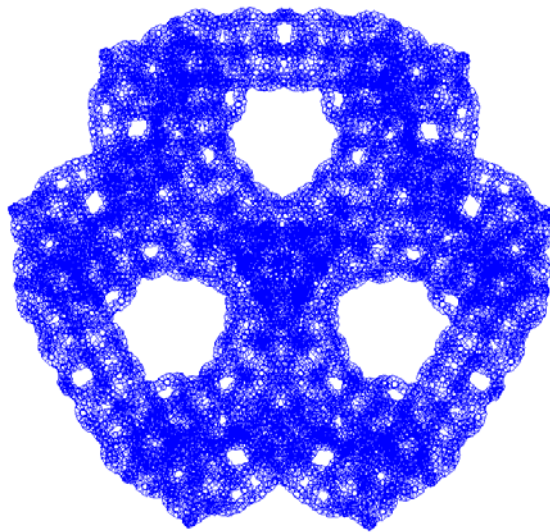


Рис 16. L2-кластер(68100 частиц) Второй фрактальный аналог L-кластера

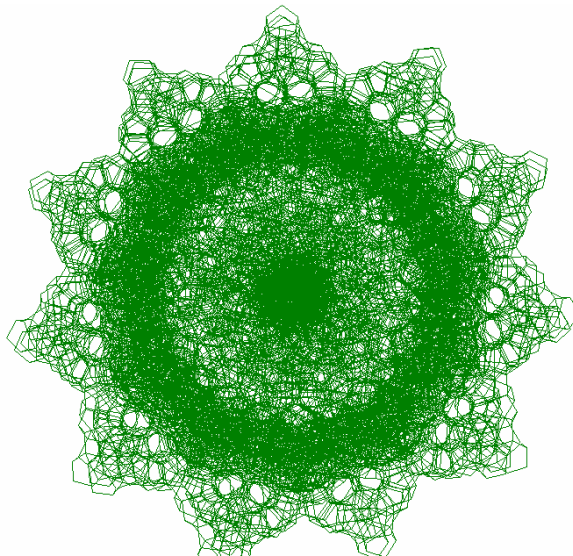


Рис 17. Фрактальный аналог спирали 11₂

Разработан и реализован алгоритм получения “th-циклов” с помощью случайного присоединения тетраэдрических димеров к исходной структуре: Пример структуры, полученной в результате применения этого алгоритма к L-кластеру показан на рисунке 18:

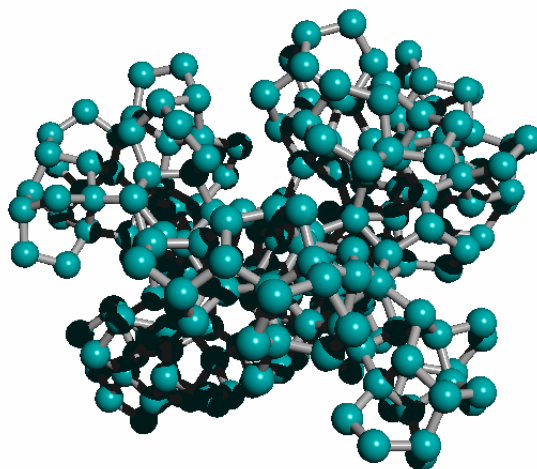


Рис 18. Пример структуры, получившейся в результате применения алгоритма случайного присоединения димеров.

Третья глава. Комплементарность структур “th-циклов” структурам моносахаридов.

Растворение моносахаридов в воде связано с электростатическим взаимодействием полярных групп молекулы моносахарида и молекул воды. Если принять во внимание структурные свойства воды, то помимо чисто электростатического вклада в растворение, может существовать также и структурный вклад, связанный с пространственной структурой растворителя. Растворимость молекулы моносахарида в воде и аномерный состав раствора могут зависеть от возможности встраивания моносахарида в сетку водородных связей воды.

Если принять эту точку зрения, то различие растворимостей и аномерный состав растворов моносахаридов может служить хорошим верификационным тестом на адекватность различных моделей структур воды, предполагающих определенную заданную топологию сетки водородных связей.

В настоящей работе исследованы две различные по топологии структуры сеток водородных связей – лед-1h и “th-циклы”. Предполагается следующая модель растворения: полярные группы растворенной молекулы занимают те позиции в сетке водородных связей воды, которые раньше были заняты атомами кислорода воды. В этом случае мера искажения сетки водородных связей воды должна влиять на значение растворимости и аномерный состав раствора.

Реализован алгоритм, совмещающий молекулу моносахарида и заданной структуры (модуля льда-1h или 10-“th-цикла”). Количественной характеристикой этого совмещения была выбрана целевая функция F– “геометрическая растворимость”.

$$F = \left(\sum_{OH} \frac{(r_{OH} - r_w)^2}{N_{OH}} \right)^{-1},$$

где r_{OH} – радиус вектор атома кислорода гидроксильной группы молекулы моносахарида, N_{OH} – число гидроксильных групп в молекуле моносахарида, r_w – радиус вектор частицы модуля воды, ближайшей к данному атому кислорода гидроксила. Суммирование ведется по всем гидроксильным группам. Все моносахариды были взяты в D-пиранозной форме.

Минимизация функции реализована методом симплекса. Точность нахождения минимума проверялась по значению модуля градиента целевой функции. Увеличение целевой функции означает лучшее соответствие структуры моносахарида выбранной структуре воды.

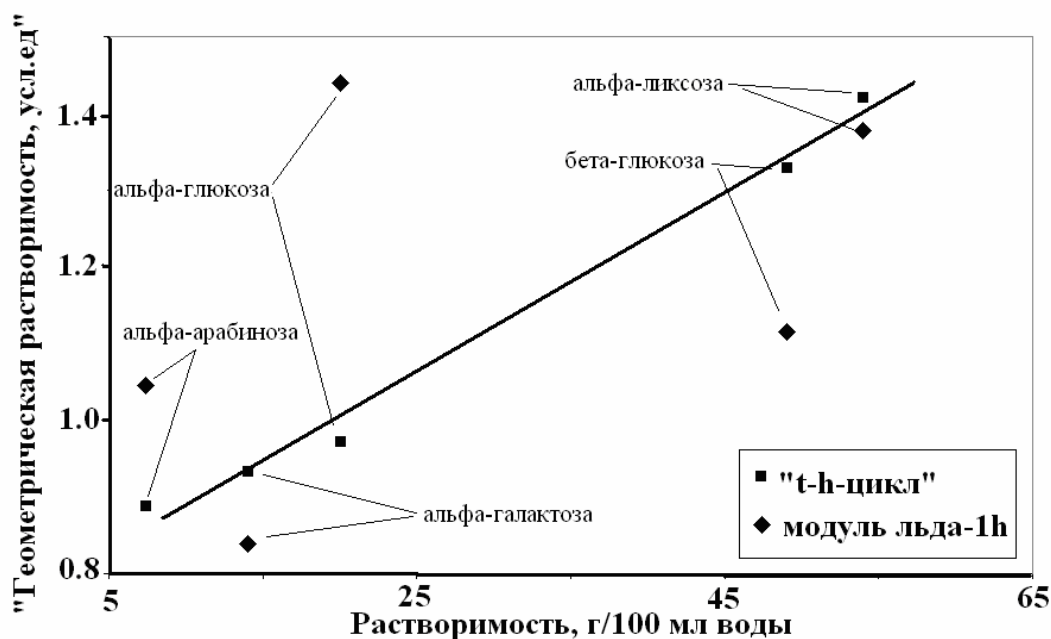


Рис 19. Соответствие «геометрической растворимости» экспериментальному значению

Коэффициент корреляции для 10-“th-цикла” составляет 0,99, для модуля льда-1h - 0,44. Очевидно, корреляция между физической растворимостью и “геометрической растворимостью” в “th-цикле” значительно лучше, чем во льду, что может свидетельствовать о более вероятном присутствии “th-циклов” в структуре связанной воды, чем льдоподобных структур.

Четвертая глава. Алгоритм редукции параметров “th-циклов”. Построение “Т-циклов”.

В связи с тем, что “th-циклы” не могут быть вложены без искажений в трехмерное евклидово пространство, для их описания необходимо перечислять все координаты составляющих их частиц и указывать связи между частицами. Такое описание очень громоздко, кроме того, неограниченная возможность комбинаторики “th-циклов” требует разработки единого формализованного описания этих структур.

Предложено отображение структуры оптимизированных “th-циклов” в другие структуры, “Т-циклы”, со значительной редукцией параметров исходной структуры. Проиллюстрируем сказанное примером отображения некоторых “th-циклов” в Т-циклы, используя представленный алгоритм:

1. Для выбранного “th-цикла” найдем все составляющие его твист-ванны.
2. Для каждой твист-ванны найдем центр масс составляющих ее частиц. Отметим эти точки.
3. Соединим отрезками в треугольники полученные центры твист-ванн, имеющих общую пару «выступов».
4. Отметим центры треугольников точками и соединим отрезками те точки, которые находятся в центрах смежных треугольников.

Получившаяся структура и есть “Т-цикл”

Пример преобразования 10 – “th-цикла” в “Т-цикл”:

10-“th-цикл” состоит из пяти твист-ванн. Отметим центры масс составляющих их частиц. Соединим полученные точки в соответствии с изложенным выше алгоритмом, заметим треугольники на точки. В результате получим:

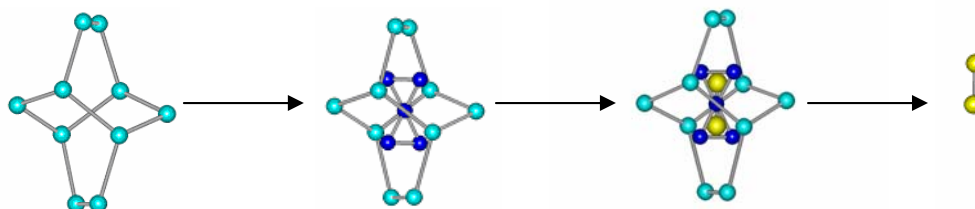


Рис. 20. Этапы алгоритма преобразования 10-“th-цикла” в соответствующий “Т-цикл”

Можно заметить, что любой устойчивый “th-цикл” можно рассматривать как систему вдавненных друг в друга 10-“th-циклов”. Алгоритм построения “Т-циклов” может быть реализован для любого “th-цикла”. Для “th-циклов”, содержащих большое число частиц общих вид получаемого “Т-цикла” подобен исходной структуре:

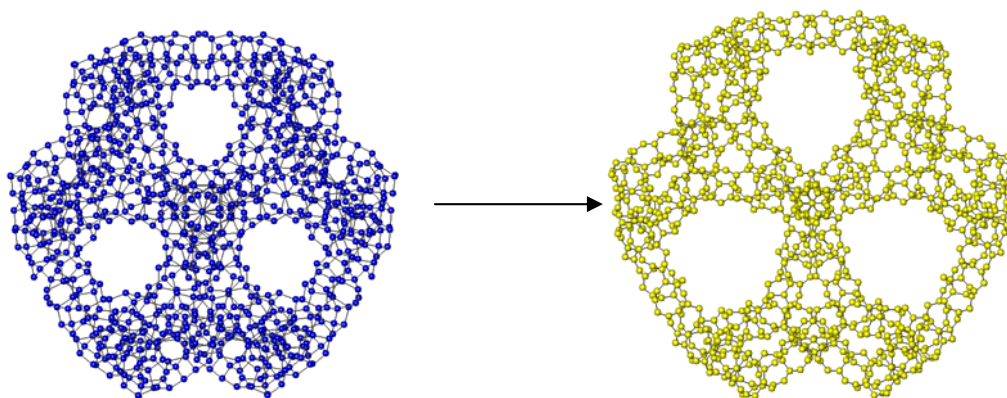


Рис 21. L1-кластер и соответствующий ему “Т-цикл”

Возможно непосредственное построение “Т-циклов” из тригональных частиц. Тригональные частицы соединяются в циклы, содержащие 9 частиц, далее такие циклы соединяются по определенному алгоритму. Обратным преобразованием “Т-цикла” с указанием знака хиральности можно получить “th-цикл”, соответствующий данному “Т-циклу”.

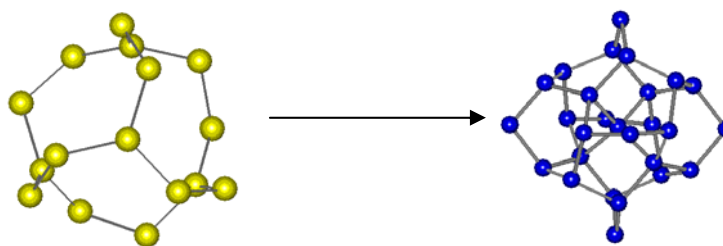


Рис 22. Обратное преобразование тетраэдрического “Т-цикла”, построенного из тригональных частиц в “th цикл”

Частицы, из которых состоит “Т-цикл” могут иметь до 3 связей.

Для построения более сложных “Т-циклов” можно пользоваться их гексагональной разверткой с указанием позиций, по которым следует склеивать эти структуры. Будем непосредственно прикладывать гексагональную сетку к “Т-циклу” и считать, что в месте приложения “Т-цикл” плоский. Отмечая на гексогональной сетке «след» “Т-цикла”, можно описать алгоритм как его построения, так и восстановления по нему исходного “th-цикла”.

Следуя изложенному выше алгоритму, “th-цикл” – “спираль-30₁₁” можно описать следующим алгоритмом на гексагональной сетке: 0, 01, 012, 0121, 01212, 012121. “Т-цикл”, соответствующий L-кластеру, может быть описан на гексагональной сетке так: 0, 03, 031, 0312, 03123, 031232, 0312321, 03123213, 031232131, 0312321312. Можно ввести краткую запись алгоритма “Т-цикла”. В этой записи “Т-цикл” L-кластера будет выглядеть так: 0123132123

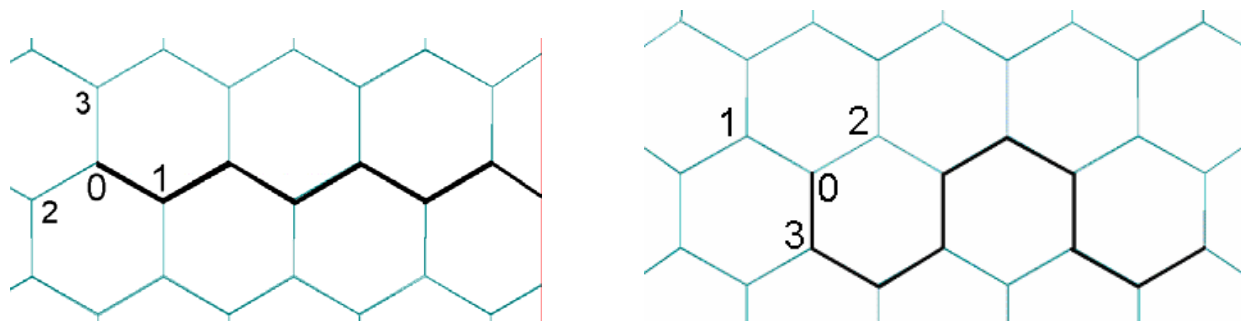


Рис 23. Описание спирали 30₁₁ (слева) и L-кластера(справа) на гексагональной сетке.

“Т-цикл” спирали 40₉ на гексагональной сетке опишется, например, алгоритмом: 0, 01, 012, 0123, 01231, 012312, 0123123, ...

Для описания “Т-цикла” на гексагональной сетке необходимо знать не только координаты составляющих ее вершин, но и пути к этим вершинам.

“Т-цикл” Т-кластера можно описать объединением четырех “Т-циклов” L-кластеров: 1. 0123132123; 2. 0121323121; 3. 0132123132; 4. 0131232131.

Для восстановления “th-цикла” из “Т-цикла” (то есть алгоритма соединения твист-ванн “th-цикла”) помимо алгоритма соединения твист-ванн по «выступам» необходимо также указать знак хиральности “th-цикла”

Пятая глава. Радиальная функция распределения $g_{OO}(r)$ воды и бифуркатная связь. Возможность волн структурных перестроек в “th структуре” спираль 30₁₁.

В экспериментах по рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов на жидкой воде была получена экспериментально радиальная функции $g_{OO}(r)$.

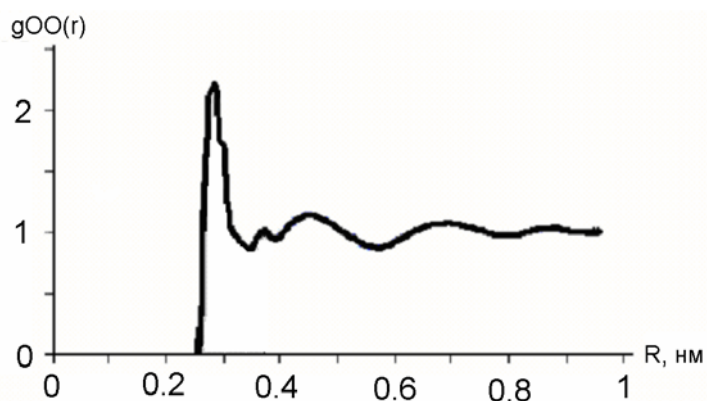


Рис. 24. Радиальная функция $g_{OO}(r)$ жидкой воды.

Анализ максимумов этой функции дает представление о ближнем порядке расположения молекул воды. Максимум в области 0,28 нм соответствует расстоянию О-О атомов кислорода двух молекул воды, связанных водородной связью – это расстояние до атомов кислорода первой координационной сферы. Максимум в области 0,46 нм соответствует расстоянию до атомов кислорода второй координационной сферы. Существование максимума в области 0,46 нм подтверждает гипотезу о тетраэдрическом строении сетки водородных связей в жидкой воде. Максимум в области 0,37 нм интерпретировался в рамках двуструктурной модели структуры воды наличием молекул воды, находящихся в пустотах льдоподобного каркаса, поскольку расстояние 0,37 нм составляет примерно половину от размера диагонали ячейки льда.

Предлагается следующее объяснение максимума в области 0,37 нм на радиальной функции $g_{OO}(r)$. Предполагается «коллапс» второй координационной сферы молекулы воды по следующему механизму:

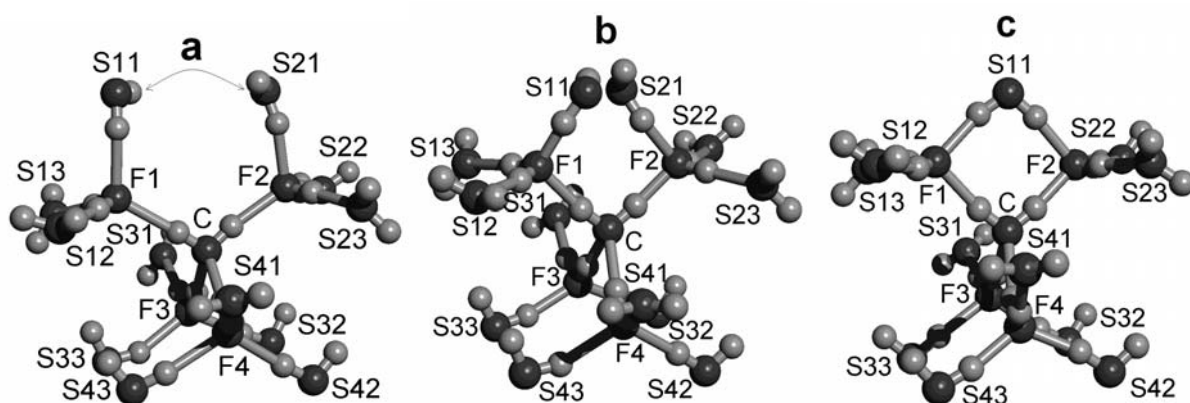


Рис 25. Последовательные стадии «коллапса» второй координационной сферы

Сближаются молекулы S21 и S11 настолько, что одна из этих молекул уходит из второй координационной сферы (например, S21), а другая молекула образует связь с молекулой первой координационной сферы с образованием циклической четырехвершинной структуры при сохранении локальной тетраэдричности каждой вершины. В изображенной на рис.25 структуре появляется новая связь S11-F2.

Расчет энергии структур проводился в двух потенциалах: TIP3P и Полтева-Маленкова. Минимизация потенциальной функции проводилась методом симплекса. В результате расчета было показано, что энергия на одну водородную связь составляет 6,49 ккал/моль в потенциале TIP3P и 6,59 ккал/моль в потенциале Полтева-Маленкова, что хорошо согласуется с экспериментально определяемым значением энергии водородной связи в жидкой воде.

Таким образом, в настоящей работе выдвигается гипотеза, что максимум в области 0,37 нм на радиальной функции $g_{OO}(r)$ жидкой воды обусловлен присутствием следующих устойчивых фрагментов в структуре сетки водородных связей:

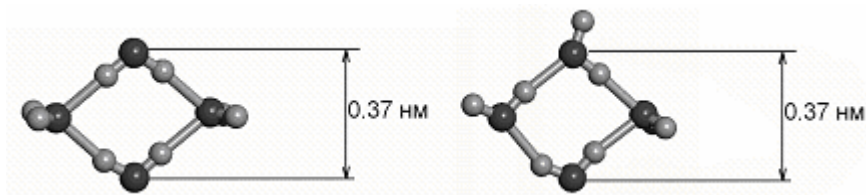


Рис 26. Устойчивые в потенциалах фрагменты сетки водородных связей, такие, что расстояние между напротив лежащими атомами кислорода соответствует 0,37 нм.

Такой фрагмент из тетраэдрических частиц может непротиворечиво присутствовать как дефект в “th-циклах”. Если подобный фрагмент встроить в структуру спирали 30_{11} , становится возможно реализовать алгоритм волн структурных перестроек при незначительных перемещениях тетраэдрических частиц в пространстве, оперируя переключением связей между частицами. При этом происходит попеременное переключение тетраэдрических частиц таким образом, что гексациклы конформации «твист-ванна» превращаются в гексамеры «клетка» и обратно.

Для пояснения алгоритма структурных перестроек в спирали 30_{11} необходимо ввести в рассмотрение еще две частицы: А и В. Переключения происходят следующим образом: в гексамере (1,2,3,4,5,А) появляется связь 5-А с образованием конформации «клетка», далее разрывается связь 1-2. В результате минимизации энергии частицы незначительно смещаются. Фрагмент структуры (5,А,В,3,1) – топологически подобен фрагменту (1,2,4,3,5)

исходной структуры. Структуры 3 и 4 рис. 27 топологически и геометрически эквивалентны структуре 1 рис 27:

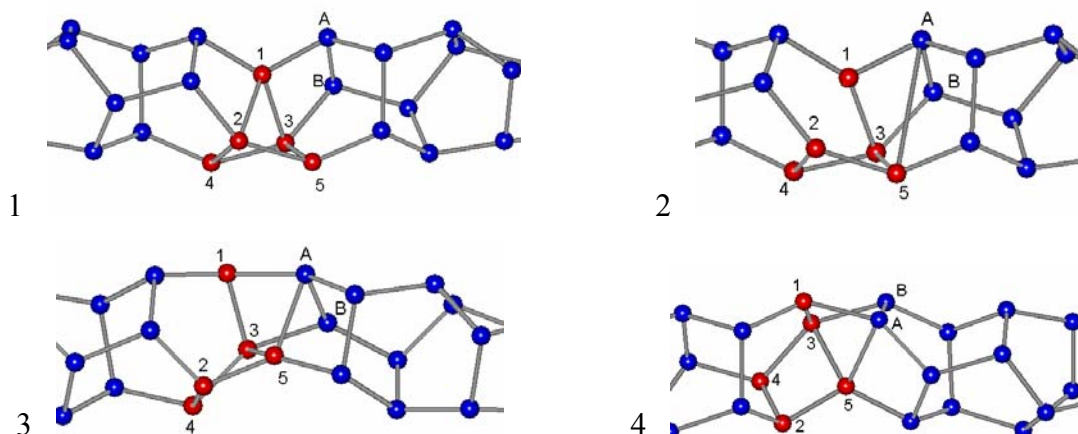


Рис 27. Алгоритм перемещения возмущения по спирали 30_{11} (волна структурной перестройки) 1. Исходная структура. 2. Переключение связей в гексамере (1,2,3,5,A)
3. Структура 2, минимизированная по энергии. 4. Та же структура, что и на рисунке 3, повернутая на некоторый угол относительно оси спирали.

Следующий шаг алгоритма волны структурной перестройки будет проходить с участием частиц, соединенных связями с частицами (A,5). Следует отметить, что в результате акта структурной перестройки не изменилось общее количество связей и геометрические характеристики структуры, а следовательно полная энергия структуры также не изменилась.

У частиц (1,2,3) «структурного возмущения» (1,2,3,4,5) по четыре связи. Если спираль 30_{11} является фрагментом большей структуры (например T или L кластера), то какие-либо из этих связей станут бифуркатными, то есть эти частицы будут иметь по пять связей.

Если предположить существование “th-циклов” в структуре жидкой и связанной воды в виде фрагментов спиралей 30_{11} , как наиболее простых по топологическому алгоритму связывания, а также существование волн структурных перестроек в спиральных 30_{11} , то тогда в структуре связанной воды должны с необходимостью присутствовать бифуркатные водородные связи. Возмущение волны структурной перестройки отвечает максимуму 0,37 нм на радиальной функции $g_{OO}(r)$ жидкой воды, поскольку фрагмент (1,2,5,3) исходного кластера подобен четырехмолекулярному фрагменту, рассмотренному в первой части главы 5.

Результаты и выводы.

- Предложен метод компьютерного моделирования структур связанной воды в рамках параметрической модели связанной воды Н.А. Бульenkова. Предложены новые алгоритмы получения “th – циклов”.
- Впервые получены протяженные тетраэдрические спирали, обладающие некристаллографическими порядками осевой симметрии ($7_2, 11_2$).
- Впервые построены фрактальные “th-циклы”, содержащие более 10000 тетраэдрических частиц. Установлено наличие максимума в области $104,5^\circ$, соответствующего валентному углу молекулы воды в газовой фазе на распределении валентных углов этих структур.
- Показано, что структуры ряда моносахаридов соответствуют параметрическим структурам связанной воды. Установлена корреляция между этим соответствием и растворимостью и аномерным составом моносахаридов в растворе. Такая корреляция отсутствует при рассмотрении структур моносахаридов, вписанных в структуры льда-Ih.
- Предложен алгоритм редукции числа переменных “th-циклов”. Впервые получены параметрические структуры из тригональных частиц (“Т-циклы”), соответствующие “th-циклам”.
- Предложено новое объяснение максимума 0,37 нм радиальной функции жидкой воды $g_{OO}(r)$ на основе топологической модели сетки водородных связей. Показана возможность существования устойчивой бифуркатной структуры, соответствующей максимуму функции $g_{OO}(r)$ при $r=0,37$ нм.
- Разработан и реализован алгоритм волн структурных перестроек в спирали 30_{11} .

Список публикаций по теме диссертации

1. А.Б. Соловей. Компьютерное моделирование трехмерной структуры связанной воды. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2002», секция «Физика», Москва, 2002 г, с. 8-9.
2. А.Б. Соловей, В.И. Лобышев. Компьютерное моделирование структуры свободной и связанной воды. Тезисы XIII международного симпозиума «Структуры жидкостей и растворов» Саратов, 2002 г, с. 185.
3. V.I. Lobyshev, A.B. Solovey, N.A. Bulienkov. Computer construction of modular structures of water. Journal of Molecular Liquids, 2003, 106/2-3, pp 277-297.
4. В.И. Лобышев, А.Б. Соловей, Н.А. Бульенков. Компьютерный модульный дизайн параметрических структур воды. Биофизика, 2003, т. 48, № 6, с 1011-1021.
5. А.Б. Соловей. Возможное объяснение различия значений растворимости некоторых моносахаридов. Тезисы IX Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». Плес, 2003, с. 224.
6. А.Б. Соловей. Компьютерный модульный дизайн параметрических водных структур. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003», секция «Физика», Москва, 2003, с. 29-31.
7. А.Б. Соловей, В.И. Лобышев. Компьютерная реализация модульного дизайна структур связанной воды. Тезисы III съезда биофизиков России, Воронеж, 2004, т.1, с.101-102.
8. А.Б. Соловей. Редукция параметров в модели связанной с биополимерами воды. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004», секция «Физика», Москва, 2004, с. 94-96.
9. А.Б. Соловей. Интерпретация радиальной функции О-О воды как результат проекции четырехмерной структуры в трехмерное пространство. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005», секция «Физика», Москва, 2005, с. 62-63.
10. А.Б. Соловей. Промежуточный максимум на кривой радиального распределения воды и его связь с топологией сетки водородных связей в воде. Тезисы Международной конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006», секция «Физика», Москва, 2006.
11. А.Б. Соловей, В.И. Лобышев. Промежуточный максимум на кривой радиального распределения воды и его связь с топологией сетки водородных связей в жидкой воде. Журнал Физической химии, № 10, 2006, в печати.