

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ 2014 ГОДА

1. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛ

1.1. Квантовохимическая теория состояний молекул с тяжелыми элементами

1.2. Новая постановка задачи об электронно-ядерных состояниях в молекуле

2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2.1. Создание образца базы данных для расчета ИК спектров многоатомных молекул

2.1.1. *Квантовые расчёты ИК спектров органических соединений*

2.1.2. *Вариационный метод решения ангармонических задач*

2.2. Задача количественного анализа смесей и степенные полиномы

2.3. Фотоаналитика

2.3.1. *Общая постановка задачи анализа вещества по продуктам фотохимических реакций*

2.3.2. *Модифицированный метод моделирования фотохимических реакций*

3. ПРОЦЕССЫ В СЛОЖНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (ГЕОХИМИЯ, ЭКОЛОГИЯ, ЭВОЛЮЦИЯ БИОСФЕРЫ И ДР.)

3.1. Теория молекулярных процессов и особенности формирования биосферы на первых этапах появления молекулярного мира

3.2. Движущие силы эволюции

4. ТАУТОМЕРИЯ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

1. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛ [\[наверх\]](#)

1.1. Квантовохимическая теория состояний молекул с тяжелыми элементами [\[наверх\]](#)

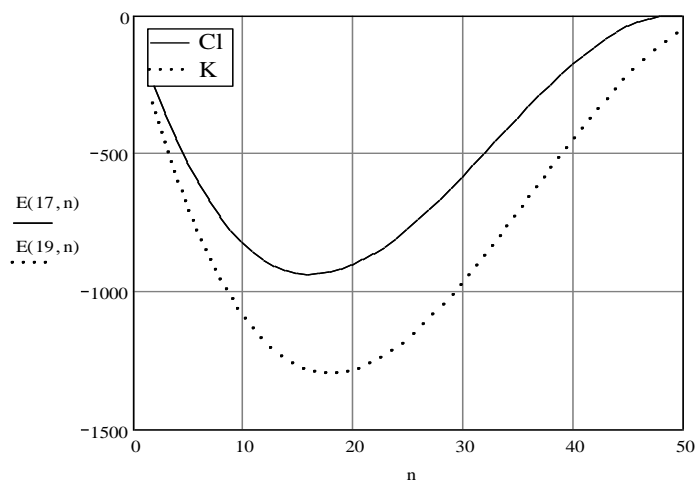
Существует одна из важнейших и до сих пор не решенных в квантовой химии проблем исследования элементоорганических соединений и комплексов с тяжелыми элементами (в частности, трансурановыми).

Трудности заключаются в том, что многоэлектронные уравнения квантовой механики, учитывающие релятивистский характер кинематики электронов в тяжёлых элементах, не были сформулированы с достаточной для этих целей общностью. Объяснение ряда закономерностей в экспериментальной спектроскопии тяжёлых элементов требовало совершенствование существующей теории, опирающейся по большей части на одночастичные модели.

В 2014 г. получены следующие результаты.

Созданы основы теории спектрохимических свойств тяжелых элементов. Сформулирована постановка задачи теоретического описания оптических спектров и химических свойств тяжелых элементов. Впервые в литературе представлены

релятивистские квантовые уравнения для атомов с зарядом ядра свыше $50e$ и разработаны методы их решения, позволяющие предсказывать химические и спектральные свойства тяжелых элементов.



Зависимость энергии атомов (ат.ед.) К и Cl от числа электронов n.

Показано, что слоистая структура атома обусловлена в первую очередь отталкиванием электронов. Более детальное строение электронной оболочки атома связано с двумя конкурирующими взаимодействиями релятивистской природы, а именно, притяжением магнитных моментов электронов, приводящим к стягиванию электронной плотности атома к ядру, и отталкиванием указанных моментов электронов при определенной их ориентации относительно друг друга. Это приводит к разрыхлению электронной структуры тяжелого атома и появлению химических свойств многовалентности.

Существенно новым элементом в развитом подходе является многочастичная структура волновой функции, позволяющая избежать артефактов одночастичных моделей электронной оболочки атома, до сих пор применявшихся в теории атома.

Результат является новым, опережает мировые достижения и имеет важное научное и практическое значение для спектрального анализа веществ, содержащих тяжелые элементы, широкого аналитического назначения.

Полученные результаты обобщены в виде монографии

- [Новосадов Б.К. Аналитическая механика атома. М. Нобель-Пресс. 2014 г. 322 с.](#)

1.2. Новая постановка задачи об электронно-ядерных состояниях в молекуле [наверх]

Детально рассмотрены базовые методологические основы квантовой химии.

Показано, что определение молекулы как устойчивой системы частиц, взаимодействующих по Кулону, не позволяет записать уравнение Шредингера для конкретной молекулы, и требуется введение дополнительного условия (равенство сил отталкивания ядер и их притяжения к электронному облаку). В результате задача сводится к поиску математического ожидания значений оператора Шредингера (оператора полной энергии системы) с функцией в виде произведения электронной и ядерной. Такая функция не является решением уравнения Шредингера при выбранном определении молекулы, но позволяет создать алгоритм нахождения приближенного решения задачи с ограничением в форме желаемой геометрии.

Второй путь постановки квантовых задач для молекул основан на определении молекулы как устойчивой геометрической фигуры, в которой электроны и ядра взаимодействуют по Кулону, а ядра упруго связаны между собой. Такое определение

молекулы позволяет записать новый оператор энергии, в котором электроны взаимодействуют не с ядрами-точками, а с пространственно «размазанными» образованиями. Подход позволяет с самого начала учитывать колебания ядер.

Одна постановка задачи не сводится к другой. Они находятся во взаимодополняющем соотношении.

Показано, что при использовании разных систем координат (декартовые, естественные) также получаются разные представления оператора Шредингера, что приводит к различиям в способах решения.

Итоги развития этого нового направления подведены в монографии, готовящейся к сдаче в печать.

2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ [наверх]

Главная задача - разработка математических основ анализов произвольных объектов и формализация методов с целью создания базы для компьютерных экспериментов.

Проанализированы особенности проблем, решаемых аналитической химией: собственно анализ, проектирование эксперимента, множественность молекулярных объектов, особенности измерений приборами разной разрешающей способности, неизбежность математической обработки и др.

Создан образец базы данных для расчета ИК спектров многоатомных молекул.

Показана возможность компьютерного моделирования безэталонного молекулярного спектрального анализа смесей с учетом фотохимических реакций.

Теоретическая новизна заключается в самой постановке задач, используемых подходах и полученных решениях, не имеющих аналогов в мировой литературе.

Практическая значимость состоит в том, что создана теоретическая база (подходы, методы и базы данных) для разработки конкретных аналитических методик качественного и количественного определения концентрационного состава сложных молекулярных объектов. Развитая теория обеспечивает возможность априорного проектирования необходимых условий постановки эксперимента, выбора совокупности средств наблюдения и измерения, получения рекомендаций о приборном составе аналитического комплекса и др.

2.1. Создание образца базы данных для расчета ИК спектров многоатомных молекул [наверх]

Безэталонный анализ смесей веществ по ИКС требует знания так называемых абсолютных значений поглощения и излучения электромагнитной энергии заданным количеством (молем) молекул одного сорта. Экспериментальные данные такого рода практически отсутствуют.

2.1.1. Квантовые расчёты ИК спектров органических соединений [наверх]

С целью исправления такого положения и отработки методики создания банка данных, обеспечивающего массовые количественные анализы смесей на основе компьютерного моделирования условий эксперимента, проведены квантовые расчёты ИК спектров большого числа органических соединений ряда основных классов.

Полученные результаты доказывают возможность использования при решении аналитических задач теоретически построенных спектральных кривых и указывают путь получения необходимых данных для разработки конкретных аналитических методик.

Принципиально важно, что хорошие результаты получаются при использовании больших фрагментов и небольшой коррекции электрооптических параметров в местах стыковки фрагментов. Это позволяет сделать заключение о применимости всего подхода для анализов смесей компонент, состоящих из молекул любой сложности.

Отработан способ усреднения значений параметров и математический синтез спектров крупных молекул на основе фрагментирования объектов. Тем самым обеспечивается возможность быстрой генерации теоретических спектральных кривых для проведения массовых анализов на безэталонной основе.

Создан образец базы данных для расчета ИК спектров многоатомных соединений. База включает значения параметров потенциальных функций (ППФ) и параметров электрооптических функций (ПЭОФ) ряда многоатомных соединений (ППФ – 179, ПЭОФ – 36 молекул).

Особенностью расчётов является применение одной и той же методики и программного обеспечения. Большая часть вычислений производилась с использованием созданного нами специального комплекса программ для расчета колебательных спектров молекул в ангармоническом приближении.

Некоторые результаты расчетов, включая теоретические спектральные кривые в абсолютных интенсивностях в цифровом формате jdx, готовые к использованию в аналитических целях, размещены в интернете по адресу <http://intranet.geokhi.ru/Lab03/01tetrachloromethane.aspx>.

Результаты расчётов, выполненных по одной методике и для большого числа соединений, послужили обоснованием самого принципа безэталонного анализа и показали, что современные вычислительные возможности теории ИКС вполне могут быть использованы для решения аналитических задач качественного и количественного анализа чистых веществ и смесей без использования эталонов.

2.1.2. Вариационный метод решения ангармонических задач [наверх]

С целью улучшения качества (согласие с экспериментом) теоретически построенных спектральных кривых предложен вариационный метод решения ангармонических задач в теории колебаний молекул в криволинейных координатах (центрально силовые) с точным учётом кинематической ангармоничности. Задача сводится к алгебраической и решается полностью и вполне однозначно. Простота вычислительных процедур позволяет применять подход к анализу состояний крупных молекул.

2.2. Задача количественного анализа смесей и степенные полиномы [наверх]

Рассмотрен вопрос об определении концентрационного состава смесей веществ разной природы с помощью спектров и степенных полиномов. При таком подходе любые спектральные кривые вне зависимости от их происхождения (оптические ИК, КР и УФ спектры, хроматограммы и др.) линейно зависят от небольшого числа параметров, что делает возможным поиск решения в условиях нечётких множеств, характеризующих исходную информацию. Работоспособность подхода проверена с помощью большой серии компьютерных экспериментов.

Применение такой процедуры при обработке экспериментальных данных молекулярной спектроскопии и хроматограмм становится необходимым, прежде всего, в связи с проблемой миниатюризации приборов. Это неизбежно сопровождается уменьшением их разрешающей способности и приводит, как следствие, к наложению друг на друга спектральных кривых отдельных компонентов в объектах сложного

концентрационного состава. Создание необходимых методик осложняется и тем, что в современной аналитической практике всё чаще встречаются ситуации, когда, во-первых, отсутствуют образцы стандартного состава, которые могли бы быть применены для градуировки и последующего определения концентраций компонентов в смесях, и во-вторых, имеется лишь один анализируемый объект и повторить измерение либо вообще невозможно, либо при повторных записях можно установить только ошибки эксперимента. Именно такой случай рассмотрен в данном исследовании.

Предложен простой способ ограничения необходимых максимальных степеней полиномов сравнительно невысокими значениями, учитывающий, что коэффициенты полинома любой степени отражают расположение всех точек функции.

В целом полиномиальное представление показало способность совершенно адекватно оценивать на количественном уровне степень сложности разделения спектров сложных смесей на составляющие. Для любой смеси можно указать ширину интервала возможной вариации всех параметров представления, при которой компоненты этой смеси будут хорошо различимы с точки зрения процедуры декомпозиции.

2.3. Фотоаналитика [наверх]

Одним из очень перспективных спектро-аналитических методов анализа сложных веществ является фотоаналитика. Эта область особенно важна потому, что на основе анализа продуктов фотохимических реакций можно определить исходное вещество. Для этого надо теоретически воспроизвести все этапы фотопревращения. Работы в этом направлении ведутся в лаборатории уже несколько лет.

В 2014 г. в рамках развития методов фотоаналитики разработаны новые теоретические методы количественного моделирования фотохимических реакций.

2.3.1. Общая постановка задачи анализа вещества по продуктам фотохимических реакций [наверх]

Сформулирована общая постановка задачи анализа вещества по продуктам фотохимических реакций и пути ее решения. Показана возможность компьютерного моделирования безэталоного молекулярного спектрального анализа смесей с учетом протекающих фотохимических процессов (реакций) и предложен способ проведения такого анализа.

2.3.2. Модифицированный метод моделирования фотохимических реакций [наверх]

Недостаток развитого ранее модельного подхода состоит в том, что при учете ангармонизма потенциальных функций (асимметрии ям) применялся наиболее простой из возможных вариантов, заключающийся в использовании гармонических колебательных функций, получаемых при уширении потенциальных ям, одинаковом по всем нормальным координатам. В работах, завершенных в 2014 г., этот недостаток преодолен.

Разработана модель с дифференциальным по нормальным координатам учетом асимметрии потенциальной функции. Проведена серия расчетов большого числа реакций (10 реакций), относящихся к трем химически разным типам, а именно: (I) шести реакций молекул диенового ряда (реакции **1-6**); (II) ароматических молекул с переносом в результате превращения заместителей (метильная, этильная группы; реакции **7, 8**); (III) альдегидов (кетонов) с размыканием в результате превращения циклического (циклопропильной группы) фрагмента (реакции **9, 10**):

- (1) 2-метил-бутадиен-1,3 → 1-метилциклобутен,
- (2) 2,3-диметил-бутадиен-1,3 → диметилциклобутен,
- (3) пентадиен-1,3 → 3-метилциклобутен,
- (4) 2,4-диметил-пентадиен-1,3 → триметилциклобутен,
- (5) 1-метокси-бутадиен-1,3 → метоксициклобутен,
- (6) *цис*-бутадиен-1,3 → циклобутен,
- (7) *о*-диэтилбензол → *м*-диэтилбензол,
- (8) *о*-ксилол → *м*-ксилол,
- (9) циклопропилметаналь → 2-бутеналь,
- (10) циклопропилэтаналь → 3-пентенон-2.

Результаты расчётов приведены в таблице.

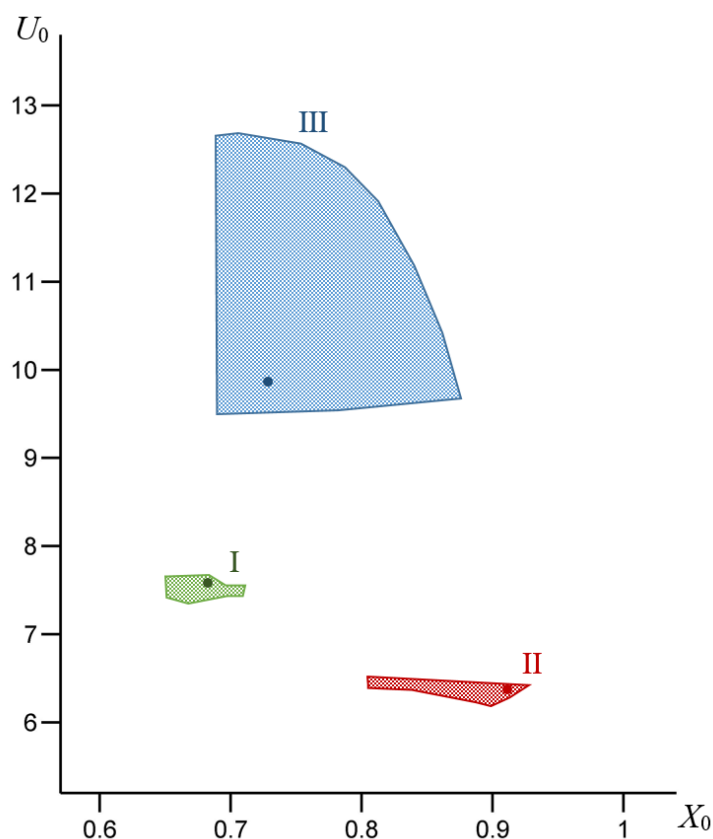
Результаты расчета квантовых выходов реакций

Группы реакций	Реакции	Квантовые выходы		
		Расчет	Эксперимент	Погрешность, %
I	1	0.072	0.09	20
	2	0.130	0.12	8
	3	0.036	0.03	20
	4	10^{-15}	0	–
	5	10^{-6}	0	–
	6	0.6	0.3, 0.03	100
II	7	0.032	0.03	6
	8	0.012	0.013	6
III	9	0.18	0.35	49
	10	0.28	0.3	8

Показана эффективность данной модели и возможность проведения предсказательных расчетов кинетики и квантовых выходов фотохимических превращений сложных молекул с удовлетворительной точностью прогноза.

Выяснено, что данная модель адекватно отражает особенности структурных превращений многоатомных молекул, при которых, как было показано ранее (*Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006*), преобразуется относительно малое число координат из их общего количества. С учетом наложенных физически обоснованных требований и достаточно жестких ограничений на погрешность предсказания (менее 50%) для всех рассмотренных реакций, относящихся к трем химически разным типам (**I-III**), достигается удовлетворительный теоретический результат. В большинстве случаев (8 из 10 реакций) отклонение от эксперимента менее 20%.

Параметры модели обладают высокой степенью переносимости в ряду однотипных реакций, что обеспечивает предсказательный характер моделирования фотохимических процессов развитым методом. В сложных случаях можно априори теоретически оценивать, к какому типу относится рассматриваемая реакция и ее физико-химические особенности, поскольку значения параметров модели для реакций разных типов лежат в областях, существенно разнесенных в пространстве (U_0, X_0). Это проиллюстрировано ниже на рисунке.



Области значений параметров модели U_0 , X_0 для реакций типов I, II и III, отвечающие теоретическим значениям квантовых выходов, отклоняющимся от экспериментальных не более чем на 50%.

Точки (•) соответствуют оптимальным значениям параметров U_0 , X_0 для групп реакций.

Развиваемые теория и методы расчета дают основания считать, что можно реализовать путь исследования для конкретных практических задач и получать количественные предсказания квантовых выходов на удовлетворительном уровне согласия с экспериментом. Это обеспечивает возможность их использования в аналитических целях.

Подчеркнем, что для многих фотохимических задач уже достаточно и крайне важно получение оценок по порядку величин: планирование постановки эксперимента, поиск наиболее оптимального пути фотопревращения исходной молекулы в требуемый продукт из большой иерархии возможных и др.

3. ПРОЦЕССЫ В СЛОЖНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (ГЕОХИМИЯ, ЭКОЛОГИЯ, ЭВОЛЮЦИЯ БИОСФЕРЫ И ДР.) [наверх]

Исследование направлено на решение важнейшей задачи современной науки – создание теоретических методов для описания процессов в сложных биохимических системах (геохимия, экология, эволюция биосферы и др.).

3.1. Теория молекулярных процессов и особенности формирования биосферы на первых этапах появления молекулярного мира [наверх]

Показано, что современная теория молекулярных процессов позволяет естественным образом объяснить некоторые важнейшие наблюдаемые особенности формирования биосферы на первых этапах появления молекулярного мира. При усложнении молекулярных объектов начинают проявляться такие ключевые свойства, которые в дальнейшем становятся доминирующими в гораздо более сложных образованиях: вирусы, клетки, бактерии и т.д.

Определяемая генетическим кодом детерминированность развития биосферы и разнообразие составляющих биосферу объектов находятся во взаимодополняющих (по Бору) соотношениях. Исчезновение одной из частей этой пары с неизбежностью ведет к исчезновению биосферы и самого феномена жизни.

Первая стадия эволюции сопровождается ростом энтропии и описывается вторым законом термодинамики. Самоорганизация и потребление негэнтропии – вторая стадия эволюции. Общее требование сохранения высокой энтропии системы выполняется при наличии наряду с преимущественным путём эволюции множества менее вероятных.

Явления рождения и уничтожения (жизнь и смерть) находятся во взаимодополняющих (по Бору) отношениях и принципиальны для самого факта существования биосистемы. Необходимая связь жизни и смерти приводит к появлению биологического ритма.

Главным признаком жизни является эффект репликации – передачи наследственных признаков "от отца к сыну" и появление соответствующей стрелы времени. Этот вопрос также находит своё объяснение на основе представлений о процессах в молекулах.

Выяснено, как может реализовываться в молекулах их способность воспринимать и единственным образом перерабатывать заданную в нечетком виде входную информацию, а затем направленно передавать ее во внутримолекулярном пространстве на большие расстояния, и на каких основах могут быть построены молекулярные логические элементы и приемно-преобразующие устройства. Рассмотрена проблема комплементарности, обучения и сравнения образов в молекулярном мире.

Показано, что периодические изменения характеристик внешних воздействий приводят к возникновению общего для всего молекулярного ансамбля ритма (биоритма) и могут выступать как факторы, стимулирующие биохимические процессы и, более того, способные влиять на «направление эволюции» биомолекулярной системы.

Созданы предпосылки для реализации следующих этапов исследования – перехода от качественных выводов к количественным оценкам.

3.2. Движущие силы эволюции [наверх]

Поставлена задача выявления движущих сил эволюции на материале известных закономерностей из ядерной, атомной, молекулярной физики и биофизики.

Привлечены результаты новых компьютерных экспериментов, проясняющих физические механизмы химической кинетики. Это позволило выделить отдельные факторы, направляющие развитие сложных химических систем в сторону усложнения. Такие эксперименты позволяют подтвердить работоспособность концепции эволюции, предложенной Э.М. Галимовым, и уточнить условия, в которых возможно эволюционное развитие сложных природных систем.

Сформулирован ряд дополнений к концепции эволюции Э.М. Галимова, в том числе следующие:

1. Эволюция вещества как ансамбля микрочастиц состоит в такой перестройке характера движений частиц, которая приводит к постепенному приобретению ансамблем наследуемых новых свойств. Эти новые свойства отличаются большей сложностью. Главное, что отличает эволюцию от движений в рамках стагнации либо революции, это приобретение ансамблем новых возможностей для дальнейшего усложнения, благоприятствующего дальнейшей эволюции.
2. Достижения эволюции, основанные на включении в развитие определенных форм организации материи, всегда наталкиваются на ограничения. Эти ограничения останавливают процесс развития только данных форм организации материи, а новые формы начинают новый этап развития материи. Непрерывный процесс передачи эстафеты развития основан на включении в игру сил нового порядка малости, не игравших решающей роли на предыдущем этапе развития.
3. Эволюция как ступенчатый переход материальной системы от одного уровня сложности к другому, более высокому, является необходимым и достаточным условием жизнеспособности такой системы.
4. Эволюция не разрушает структуры объектов, сложившихся на более низком этапе развития системы, когда включает их в структуру нового, высокоорганизованного объекта. Тем самым, эволюция оказывает значительно меньшее энтропийное воздействие на мир, окружающий систему, по сравнению с воздействием, если бы сложные объекты строились из простейшего исходного материала, *ab ovo*.
5. Эволюция одной из своих целей имеет Жизнь, поскольку эволюция естественным образом входит в систему условий существования устойчивой, удерживаемой (*sustained*) Жизни.

Полученные результаты являются новыми, опережают мировые достижения и имеют важное научно-практическое значение для изучения процессов в сложных биохимических системах.

4. ТАУТОМЕРИЯ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ [наверх]

Продолжено изучение таутомерии оснований нуклеиновых кислот.

Исследована гидрофобность и гидрофильность урацила и его димеров, глицина, аланина и др., а также влияние воды на структуру и их оптические спектры.

Изучено влияние гидрофобного радикала на структуру и колебательные спектры цвиттер-ионных форм глицина и аланина в конденсированном состоянии. Определены геометрические, энергетические и спектральные характеристики, позволяющие установить степень этого влияния на способность глицина и аланина к образованию водородных связей.

Рассмотрено влияние гидрофильных и гидрофобных свойств урацила на его растворимость и структуру в водном растворе. Определены особенности взаимодействия урацила с молекулами воды как результат его амфифильности и на этой основе показаны причины образования стэкинга. Их двух возможных вариантов образования стэкинга наиболее выгодна группировка, когда дипольный момент димера равен нулю (антипараллельный стэкинг).

Построены потенциальные кривые, характеризующие гидрофильные и гидрофобные свойства скатола, пиридина и пиррола, а также их растворимость в воде. Результаты

расчёта позволяют объяснить одно из важнейших физико-химических свойств – растворимость рассматриваемых соединений в воде: высокую у пиридина, слабую для пиррола и гидрофобность скатола.

Результаты предыдущих исследований и выполненных в 2014 г. обобщены в двух изданных книгах

1. Тен Г.Н., Баранов В.И. *Таутомерия оснований нуклеиновых кислот. Часть I. Колебательные спектры канонических форм оснований нуклеиновых кислот и комплементарных пар в разных фазовых состояниях.* – Саратов, Изд-во: «Саратовский источник», 2014, 118 с.;
2. Тен Г.Н., Баранов В.И. *Влияние воды на структуру, колебательные и электронно-колебательные спектры индола и скатола.* – Учебное пособие. Саратов, Изд-во: «Саратовский источник», 2014, 90 с.).