

Развитие теории и методов моделирования строения молекул и молекулярных процессов разной природы

1. Общая теория фотохимических реакций как результата сложных резонансных процессов между близкими по энергии различными состояниями многоатомных молекул.

Предложена общая теория разветвленных фотохимических реакций при наличии многих квазирезонирующих уровней энергии комбинирующих подсистем. Показано, что и в таком общем случае можно ввести объединенный уровень энергии для исходной молекулы и продуктов ее фотохимических превращений и сформировать волновой пакет, позволяющий описать кинетику процесса. Полученные общие выводы проиллюстрированы поясняющими примерами.

Поставлена и решена задача о ходе фотохимических реакций при наличии произвольного числа квазирезонирующих уровней энергии комбинирующих подсистем. Такая многоуровневая ситуация наиболее характерна (даже типична) для крупных молекул с высокой степенью плотности распределения электронно-колебательных возбужденных уровней энергии, но и не редка для средних по количеству атомов (порядка 20–30) молекул, особенно при их возбуждении в обертоновые и составные колебательные подуровни возбужденных электронных состояний. Это приводит к появлению ветвления путей фотохимических превращений. В таком общем случае (как и в рассмотренном ранее частном для двукратного квазивырождения) можно ввести объединенный уровень энергии для исходной молекулы и продуктов ее фотохимических превращений и сформировать волновой пакет, позволяющий описать кинетику процесса.

Полученные общие выражения позволяют проводить детальное моделирование процесса фотоиндуцированного превращения для молекул любой степени сложности и при произвольных условиях оптического возбуждения. Как и в простом двухуровневом случае, временное поведение волнового пакета взаимодействующих возбужденных электронно-колебательных состояний молекулярной системы носит характер миграции возбуждения между состояниями комбинирующих подсистем, что можно интерпретировать как структурное превращение молекул при фотовозбуждении – фотохимическая реакция. Отличительной особенностью является сложный характер квантовых биений состояний взаимодействующих подсистем, возникающий уже при относительно небольшом числе квазивырожденных уровней.

Переход системы между потенциальными ямами возникает всегда и по многим каналам, среди которых есть “выделенные” с наибольшей степенью миграции заселенности уровней. Это приводит к тому, что, хотя миграция волнового пакета носит ярко выраженный непериодический характер, временная характеристика процесса структурного превращения относительно мало меняется при квантовых биениях. Такая особенность позволяет свести задачу к двухуровневой модели с усредненным значением времени перехода. Это дает возможность получать качественные (по порядкам величин) априорные оценки интегральных характеристик фотохимических превращений, например, квантовых выходов продуктов, что особенно важно при планировании и постановке натуральных экспериментов. Результаты модельных расчетов показали, что при определении порядка величины квантового выхода решающее значение имеет порядок величины матричных элементов взаимодействия уровней, а не “тонкая структура” распределения их величин в энергетической матрице системы. Количественное согласие теоретических значений квантовых выходов ряда фотохимических реакций с экспериментальными свидетельствует о том, что такие матричные элементы могут быть определены с достаточной для этого степенью точности [1–4].

Как следует из теории молекулярных превращений [5], физическая природа и теоретическая модель процесса химического превращения молекул не зависит от характера его инициации – например, оптического или теплового возбуждения. Поэтому по результатам фотохимического эксперимента, наиболее варибельного по его постановке и информативного по результатам, можно получить данные о молекулярной модели, необходимые для оценки времени и кинетики термических реакций. Разработанная теория позволяет ставить и решать такие задачи.

Пример расчета квантовых выходов φ реакций			
Реакция	φ	Эксп.	Расчет
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + h\nu$ <div style="display: flex; align-items: center; margin-left: 20px;"> <div style="margin-right: 10px;"> $\begin{array}{l} \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \\ \rightarrow \end{array}$ </div> <div style="margin-right: 10px;"> $\begin{array}{l} \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2=\text{CH}_3 + \text{CH}\equiv\text{CH} \\ \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}_2 \\ \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$ </div> </div>	(1)	$\varphi_1/\varphi_2 =$	
	(2)	$\varphi_1/\varphi_3 =$	
	(3)	$\varphi_2/\varphi_3 =$	
	(4)	$\varphi_4 =$	
		2	2.4
		5	8
		2.5	3.3
		0.03	0.028

1. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е., Исхаков М.Х., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 416.
2. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е., Исхаков М.Х., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 545.
3. Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. №3. С. 209.
4. Баранов В.И., Грибов Л.А., Исхаков М.Х., Михайлов И.В. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. №4. С. 307.
5. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006.

2. Новая постановка квантовой задачи в теории состояний и спектров многоатомных молекул.

2.1. Нерелятивистская квантовая теория молекул

В 2009 г. был предложен новый гамильтониан для решения задачи о состояниях электронов в кулоновском поле ядер с учетом их положений, задаваемых колебательными волновыми функциями («размазанный» положительный заряд). Электронные функции сразу получают «неадиабатическими» и зависящими от квантового распределения положений ядер.

В 2010 г. рассмотрен случай движения ядер в двухминимумной яме (инверсия, пространственная изомерия и др.). Показано, как должен быть преобразован соответствующий гамильтониан и полное электронно-колебательное уравнение Шредингера, удовлетворяющее условию локализации положения ядер в яме с двумя или более близко расположенными в пространстве координат ядер минимумами.

Подробно исследована структура энергетической (гамильтоновой) матрицы для общей задачи об электронно-ядерных уровнях энергии и волновых функциях в базисе, отвечающем собственным функциям вновь введенных гамильтонианов с полностью разделяющимися электронными и ядерными переменными, но с явной зависимостью электронных уровней энергии и волновых функций от колебательных состояний ядер. Найдены выражения для матричных элементов оптических дипольных переходов. Они имеют простой вид и матричные элементы легко вычисляются с помощью соотношений, полученных в общей квантовой теории строения и свойств многоатомных молекул [1]. Показано, что появление «электронных составляющих» в выражениях для матричных элементов оптических переходов в ИК области (колебательные переходы) связано с взаимодействием состояний, отвечающих лишь основному электронному при разных значениях колебательных квантовых чисел.

Весь подход является более строгим и последовательным, чем существующий, и не требует присущих обычному подходу дополнительных допущений: непрерывная зависимость волновых функций электронов от ядерных координат при неизменности значения энергии (уровня) и др. Упрощается и вычислительная процедура. При желании все формулировки легко распространяются на многомерный случай. Весь подход может быть использован как базовый при описании механизмов химических превращений и их вероятностей.

Полученные в 2009 и 2010 г.г. результаты позволяют по-новому сформулировать всю теорию электронно-колебательных спектров многоатомных молекул. При этом она оказывается более простой и наглядной, чем существующая, и более простой в вычислительном отношении.

1. Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006.

2.2. Релятивистская квантовая теория молекул

Проводилась разработка релятивистской теории многочастичных систем, состоящих из электронов. Традиционные трудности теории обусловлены привычным пониманием уравнения Дирака как уравнения, которое описывает электрон в реальном пространстве. Результатом такого невнимания к свойствам введенных Дираком величин оказался ряд физических артефактов, таких как несохранение скорости свободной частицы (эта скорость оказывается равной скорости света!), а также несохранение момента количества движения частицы в центральном поле.

Показано, что уравнения Дирака на самом деле записаны в кватернионном пространстве, в котором движутся некоторые две частицы со скоростью света. Переход к реальному трехмерному пространству восстанавливает и закон сохранения импульса свободной частицы, и закон сохранения момента количества движения. Найдены фундаментальные решения уравнения Дирака (это впервые в истории этого уравнения), которые, как мы показали, связаны с классическим действием частицы, тем самым установив связь релятивистской квантовой и классической механики. Получен общезначимый результат, который носит характер теоремы. Этот результат позволяет существенно продвинуться в многочастичной теории сверхтяжелых атомов.

Разработка теоретических основ методов химического анализа и исследования структуры веществ, базирующихся на новых вариантах молекулярной спектроскопии

1. Метод сопоставления теоретических и экспериментальных спектров

Методика анализов без использования образцов стандартного состава требует сопоставления вычисленных и экспериментальных спектральных кривых, причём на автоматическом уровне без вмешательства оператора. Формальный математический критерий (например, на основе

коэффициента корреляции) весьма часто приводит к неприемлемым результатам из-за сдвига полос по шкале частот друг по отношению к другу так, что они не перекрываются (коэффициента корреляции равен нулю).

Предложен метод, преодолевающий эту трудность математического сопоставления спектров. Он основан на математическом сглаживании спектральной кривой путём введения аппаратной функции. Показано, что это приводит к существенному возрастанию коэффициента корреляции между теоретическими и экспериментальными спектральными кривыми вследствие уменьшения влияния как естественных погрешностей теоретических моделей, так и разнообразия условий проведения эксперимента. Это может быть использовано для создания методик идентификации индивидуальных соединений и компонентов смеси и количественного определения их концентраций без использования образцов стандартного состава и вообще образцов сравнения.

2. Развитие теоретических основ фотоаналитики

Ранее вообще не ставилась задача построения достаточно последовательной теории фотоаналитических методов и, тем более, не исследовалась возможность использования фотоаналитических подходов для проведения анализов на безэталоной основе. Решение такой проблемы требует создания методов количественной оценки квантовых выходов фотохимических реакций.

Развит предложенный в 2009 г. полуэмпирический метод расчета кинетики фотохимических реакций и квантовых выходов продуктов.

При построении модели в методе четко определена связь между каждым используемым эмпирическим параметром и экспериментом, служащим для оценки его величины. Полуэмпирические параметры молекулярных моделей либо определяются из независимого спектрального и/или структурного эксперимента (структурно-динамические параметры), либо оцениваются теоретически при моделировании сходных процессов химических превращений. На примере рассмотренных реакций (более 15) показано, что введенный в методе эмпирический параметр (он назван параметром уширения u) устойчив по величине в ряду реакций и обладает свойством переносимости: разброс его оптимальных значений, при которых достигается наилучшее согласие с экспериментом отдельно для каждой реакции, менее 5%. Следовательно, ключевое требование к любой полуэмпирической теории выполняется.

Результаты выполненных (в 2009 и 2010 г.г.) расчетов фотоизомеризации ряда молекул показали, что обеспечивается количественное прогнозирование квантовых выходов реакций на хорошем уровне согласия с имеющимися экспериментальными данными. Для реально наблюдаемых реакций с квантовыми выходами в пределах 0.01–1 среднее отклонение прогнозируемых в результате теоретического моделирования значений от экспериментальных составило порядка 10–50%, количественно верно предсказывается и соотношение величин квантовых выходов. Весьма показательным является то, что в полном согласии с экспериментом расчет (без какой-либо корректировки параметров модели) дает значение квантового выхода фотоизомеризации 2,4-диметил-пентадиен-1,3 → триметилциклобутен и метоксибутадиен → метоксициклобутен на, соответственно, 11–12 и 6 порядков величины меньше, чем для остальных однотипных с ними реакций.

Хорошее согласие с экспериментом свидетельствует о корректности теоретических положений и модельных представлений, используемых в развиваемом методе расчета квантовых выходов фотохимических реакций.

Полученные результаты показали возможность использования фотоаналитических подходов для проведения анализов на безэталоной основе и перспективность развития этого направления в аналитической химии.

3. Оценка вклада обертонов и составных частот в общее поглощение в ИК спектрах многоатомных молекул

В ангармоническом приближении рассчитаны интенсивности фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения в области от 100 до 4000 см⁻¹ для ряда алканов, нитрилов, аминов и нитроалканов. Первые и вторые производные от дипольного момента молекулы вычисляли квантово-химически *ab initio* методом с использованием MP2/6-31G(1d) базиса. Было получено, что обертоны и составные частоты в отдельных областях вносят ощутимый вклад (5-20%) в общее поглощение. Распределение этого вклада по спектру зависит от строения молекулы. Для нитрилов и аминов имеется значительное по величине поглощение обертонов и составных частот в тех же областях, в которых лежат характерные для этих соединений фундаментальные полосы поглощения.

С использованием V3LYP/6-311G(3df,3pd) базиса проведено квантово-химическое вычисление параметров потенциальной и электрооптической функции 32 гетероатомных (азот-, кислород- и серосодержащих) соединений. При использовании небольшой коррекции потенциальной функции с помощью единых значений масштабирующих множителей удаётся достичь удовлетворительного согласия вычисленных и экспериментальных частот и абсолютных интенсивностей фундаментальных полос поглощения; среднее и среднеквадратичное отклонения не превышают полуширины их полос поглощения. Результаты указывают на возможность уверенного использования таких вычислений для безэталонного спектрального анализа смесей из 3-5 компонент.

4. Анализ соединений по продуктам фотохимического разложения

Впервые поставлена задача об анализе соединения по продуктам его фотохимического разложения.

Обращено внимание на то, что на основе теоретических количественных оценок квантовых выходов фотохимических реакций и вероятностей оптических переходов можно ставить и решать аналитические задачи об определении веществ по продуктам реакций, включая предельный случай полного отсутствия исходного вещества в анализируемой пробе.

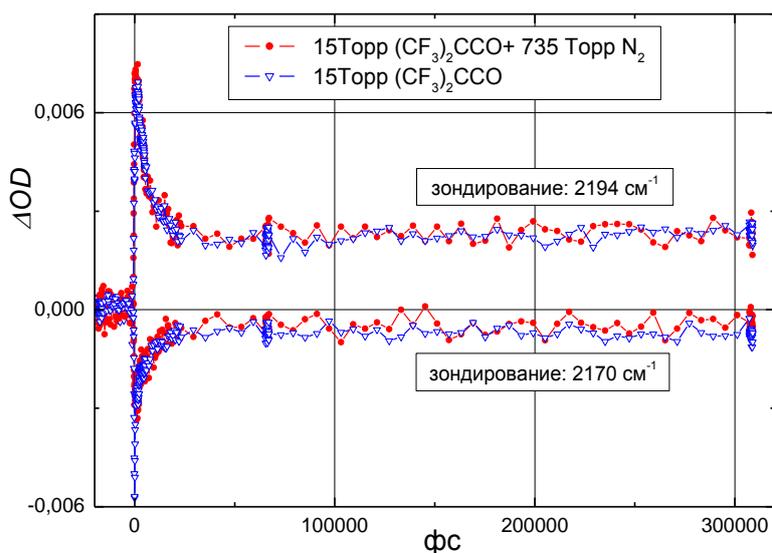
Предложенный подход позволяет по структурным формулам продуктов химической реакции восстановить качественный состав исходного соединения (применимость подхода показана на примерах) и с помощью развиваемой теории химических превращений идентифицировать исходное соединение и восстановить начальные концентрации и кинетику процесса.

Сформулирован формальный подход к решению этой задачи и показано, что такая формализация должна базироваться на сочетании методов компьютерной генерации молекулярных структур и расчетов вероятностей химических превращений. Тем самым созданы предпосылки для существенного совершенствования уже действующих экспертных систем диагностики молекул и резкого расширения общего круга решаемых проблем. Строгость логики всех шагов делает вполне естественной постановку задачи автоматизации всего исследования и создания соответствующей экспертной системы. В этой связи результаты данного исследования можно рассматривать как первый шаг на этом пути.

Разработка новых методов молекулярного спектрального анализа на основе фемтосекундной лазерной спектроскопии

Исследовались возможности фемтосекундной ИК лазерной спектроскопии в газофазном молекулярном анализе. Использовалась методика ИК накачки и зондирования (pump-probe). Для реализации целей проекта в 2010 г. применялся ИК лазерный фемтосекундный спектрометр с независимой перестройкой частоты излучения pump и probe. Эксперименты проводились при комнатной температуре и давлении паров исследуемых молекул – 0.1–40 Торр в условиях отсутствия межмолекулярных взаимодействий. Объектами исследования выбраны молекулы, имеющие полосы поглощения в области 5 мкм, соответствующие колебаниям C=C=O и C=O связей: Fe(CO)₅, Cr(CO)₆, (CF₃)₂CCO, (CF₃)₂CO, C₄F₉COI и HCOOC₂H₅. Многофотонное возбуждение молекул по отдельной колебательной моде осуществлялось резонансным фемтосекундным излучением импульса накачки с длиной волны ~5 мкм. Процессы релаксации возбужденных уровней исследовали с помощью слабого зондирующего импульса, перестраиваемого в диапазоне 5-7 мкм. Амплитуда и спектр аналитического сигнала измерялись как функция времени задержки между импульсами накачки и зондирования.

С помощью этой техники удалось зарегистрировать ультрабыстрые процессы, протекающие в фемтосекундном и пикосекундном диапазонах и экспериментально измерить времена внутримолекулярной релаксации для изученных модельных молекул. Характерные времена быстрых процессов различаются для разных молекул более чем на порядок. Это позволяет определять молекулы в смесях используя технику временной селекции. Эксперимент показал, что добавление к исследуемым газам азота вплоть до 1 атм практически не сказывается на виде кинетической зависимости аналитического сигнала (рис.).



Зависимости аналитического сигнала ΔOD от времени задержки между импульсами накачки и зондирования для (CF₃)₂CCO при добавлении 735 Торр азота

Таким образом, данная методика позволяет работать в бесстолкновительном режиме и практически исключить влияние матрицы при определении молекул в газовой фазе в широком диапазоне давлений газа вплоть до атмосферного, Этот результат подтверждает линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации в изучаемом диапазоне давления паров, что дает возможность детектировать примеси непосредственно в атмосферном воздухе на уровне $\sim 10^{-4}$

Существенно расширил возможности метода переход к двухчастотной схеме ИК спектрометра, позволивший зондировать не только возбуждаемую моду, но и другие колебательные моды молекулы. Эксперименты с молекулой (CF₃)₂CCO показали, что при накачке антисимметричного

колебания C=C=O связи в других колебательных модах также наблюдается появление сигнала, амплитуда и временная форма которого зависит от типа зондируемой моды. Совокупность кинетических зависимостей аналитического сигнала, полученных для разных мод молекулы, является по существу индивидуальной характеристикой молекулы («отпечатками пальцев»), что позволяет идентифицировать определяемое молекулярное соединение с высокой селективностью. Полученные результаты показали большие перспективы развиваемого подхода и позволили сделать важный шаг к созданию методов безэталонного молекулярного анализа.

Разработка теоретических основ и средств компьютерного планирования методов спектрального анализа веществ в ближней ИК области

Созданы программы для вычисления вариационным методом частот и интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения в спектрах в ближней ИК области многоатомных молекул, содержащих до 100 атомов, программы расчета колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул, а также программы решения обратных спектральных задач. С помощью этих программ был получен ряд принципиально новых результатов в спектроскопии в ближней ИК области и в области «отпечатков пальцев».

Детально изучена роль локализации колебаний X-H связей в формировании обертоновых спектров. Получено удовлетворительное количественное согласие вычисленного и экспериментального ИК спектров с учётом ближней ИК области. Для отдельных молекул (ацетон, бензол) расчёт выполнялся для очень широкого интервала от 600 до 20000 см⁻¹.

Проведены расчеты вклада поглощения обертонов и составных частот в общее поглощение для большого числа различных гетероатомных соединений в области от 600 - 4000 см⁻¹. Показано, что рассчитанные частоты и интенсивности обертонов и составных частот достаточно хорошо согласуются с экспериментальным спектром и передают известные экспериментальные зависимости формы и интенсивности полос поглощения в области первых обертонов от природы молекулы.

На основе вычислений коэффициентов корреляции и среднеквадратичных отклонений осуществлено сравнение экспериментальных и рассчитанных интенсивностей переходов и сделан вывод о возможности использования соответствующих вычислений после масштабирования соответствующих производных для проведения безэталонного анализа газовых смесей.

Проведены вычисления колебательно-вращательных спектров поглощения в газовой фазе для ряда многоатомных молекул. Расчеты показали хорошее совпадение контуров рассчитанных и экспериментальных колебательно-вращательных полос поглощения для молекул в газовой фазе.

На основании проведенных расчетов создан банк данных молекулярных моделей (геометрия, параметры потенциальной и электрооптической функций, масштабирующие множители и др.) для 200 гетероатомных соединений.

Проведенные расчеты позволили сделать ряд общих выводов.

1. Расчет обертонового спектра создает возможность объяснения имеющихся экспериментальных закономерностей и предсказания новых.

2. Для первых обертонов и комбинационных частот многоатомных молекул, связанных со скелетными колебаниями молекул, величина вклада механической ангармоничности невелика и приводит лишь к сдвигу соответствующих полос поглощения на величину сопоставимую с шириной полосы. Это позволяет использовать чисто гармонический гамильтониан и уменьшать время расчета по сравнению с ангармоническим вариационным расчетом.

3. Квантово-химический расчет первых и вторых производных от дипольного момента молекулы в *ab initio* приближении с использованием 6-31G(1d) базиса и MP2 (теория возмущений второго порядка Мёллера-Плессета) для учета электронных корреляций позволяет верно оценивать порядок интенсивности полос поглощения для фундаментальных колебаний и первых обертонов и комбинационных частот при относительно небольших затратах машинного времени.

4. Массовые расчеты такого сорта вполне возможны с помощью разработанного авторами комплекса программ, позволяющего эффективно использовать ангармоническое приближение.

Моделирование процесса эволюции объектов молекулярного мира на ранних стадиях формирования органического вещества: выявления закономерностей образования стрелы преимущественного развития при появлении генетического кода и самовоспроизведения

Определяющим признаком феномена жизни является связанная с закономерностями эффекта репликации направленная передача информации от прошлого к будущему. Показано, что наличие нескольких путей эволюции при определённых условиях может не только не мешать, но и способствовать выделению преимущественного направления. Эволюционный выбор направления, приводящего к максимальной плотности передачи информации, определяется соотношениями вероятностей рождения и смерти воспроизводимых структур. Необходимое для повышения эффекта самоорганизации уменьшение потока негэнтропии достигается при увеличении разнообразия воспроизводимых объектов. Задаваемое генетическим кодом выделенное направление эволюции и свойство множественности объектов биосферы находятся во взаимодополняющем соотношении. Сложность мира жизни является необходимым условием развития биосферы в целом.

Выявлены некоторые особенности формирования мира биомолекул как стадии общего эволюционного процесса.

Показано (на основе анализа вероятностей реакций), что с большой долей вероятности эволюционное образование сложных биомолекул происходит через стадию образования и существования супрамолекулярных систем.

Реакционное превращение молекулярной системы и увеличение многообразия молекулярного мира (усложнение) в результате таких процессов возникает всегда как следствие резонансных взаимодействий состояний подсистем. Наиболее вероятна такая ситуация для крупных систем с большой плотностью уровней энергии. Процесс идет по многим каналам, среди которых есть «выделенные» с наибольшей степенью миграции заселенности уровней. Само молекулярное превращение является безызлучательным процессом и не требует затрат энергии. Оно может проходить через низковозбужденные состояния (например, при оптическом возбуждении в ИК и видимом диапазонах света).

При многоуровневом резонансе, что весьма типично именно для сложных молекулярных систем, в которых высока плотность уровней энергии, вероятность реакции и выход продукта увеличиваются при сохранении локальности процессов в реакционном центре. Именно в сложных молекулах может наблюдаться факт снижения уровня активации за счет внутримолекулярных факторов. Становится понятным, почему биохимические процессы требуют именно больших молекул. Усложнение молекулярной системы естественным образом может привести к тому, что реакции пойдут не при высоких, а при существенно меньших («комнатных») температурах.

Разработан метод расчета квантовых выходов фотохимических процессов, впервые проведены априорные количественные оценки, согласующиеся с экспериментом, и показано, что в рамках развитой квантовой теории молекулярных превращений можно проводить теоретический анализ

молекулярных процессов, строить достаточно подробные молекулярные модели, осуществлять компьютерное моделирование явлений и получать не только качественный, но и количественный прогноз.

Показано, что современная теория молекулярных процессов позволяет естественным образом объяснить некоторые важнейшие наблюдаемые особенности формирования биосферы на первых этапах появления молекулярного мира, например, такие как:

1. Появление характерных особенностей жизни только в крупных молекулах, т.е. необходимость не просто увеличения числа молекулярных объектов, но их существенного усложнения для того, чтобы получить новое качество.
2. Процесс усложнения объектов не должен требовать радикальных, скачкообразно возрастающих затрат внешней энергии.
3. Определяющие сам факт жизни реакции (химические реакции репликации) происходят при невысоких энергетических возбуждениях.
4. Сложные внутримолекулярные процессы, например фотосинтез, связаны с разделением приемника внешней энергии и реакционного центра.
5. В биомолекулах, в частности при образовании такой важной (базовой) молекулы как ДНК, важнейшую роль играют водородные связи. Можно говорить, что наличие большого числа водородных связей является одним из необходимых компонент биомолекулярной системы.

Видно, что уже при усложнении молекулярных объектов начинают проявляться важнейшие свойства, которые в дальнейшем становятся доминирующими в гораздо более сложных образованиях: вирусы, клетки, бактерии и т.д.

Принципиально важным общим выводом является то, что возможно построение общей картины развития биосферы на основе первых принципов современной теории строения молекулярных объектов и происходящих в них процессов.

Моделирование физических процессов в ферментативных реакциях и изучение эволюционной роли ферментов

С помощью разработанных методов моделирования показано, что акт ферментативной реакции происходит практически без воздействия окружающей среды. Это позволило дать ясную интерпретацию результатам работ академика Э.М. Галимова, связанным с особенностями изотопного фракционирования в продуктах ферментативных реакций. Галимовым обнаружены такие особенности ферментативных реакций, которые нашли свое объяснение лишь с помощью предположения, что в процессе такой реакции вещество многократно переходит из начальной формы в конечную и назад. Это явление было названо микрообратимостью и противопоставлено известной необратимости биосинтеза в целом. В данном проекте показано, что квантовая теория акта химического превращения, примененная к проблеме механизма ферментативной реакции, подтверждает справедливость предположения о микрообратимости этого процесса.

В результате исследований сделаны следующие выводы и намечены следующие этапы работ с использованием методов молекулярного моделирования.

1. Разработанные методы визуального молекулярного моделирования успешно проявили себя как инструмент исследования эволюционных следов развития сложных органических соединений
2. Дальнейшие поиски таких следов предполагают исследование возможности распознавания соединений на ранних этапах развития жизненно важных молекул. За этим следует выяснять

возможность образования супрамолекулярных конструкций с участием данных кандидатов. Затем выяснять возможность протекания в этих конструкциях реакций, способных привести к появлению соединений с более перспективными эволюционными свойствами.

3. Основное внимание было уделено исследованию возможности диагностировать химические превращения, опираясь на последовательную квантовую теорию таких превращений, но более простыми средствами, чем прямая оценка вероятности реакций. Созданы и протестированы сервисные программы для визуальной диагностики химических реакций. Результаты тестирования показали качественное и полуколичественное согласие упрощенной диагностики с полным квантовым расчетом вероятности химического превращения

4. Располагая новыми программными средствами, можно найти ответ на вопрос, *как в предбиологическом химическом мире могли самостоятельно найти друг друга полипептиды и полинуклеотиды, чтобы сформировать систему передачи структурной информации в будущее.* Эту работу надо организовать как с участием специалистов по молекулярному моделированию, так и биохимиков и биофизиков. Такие возможности у исполнителей Программы есть.

5. Сделана попытка дать критерий эволюции на молекулярном уровне, а также прояснить некоторые черты того закона Природы, который направляет органическое вещество в сторону эволюционного развития. Для продвижения научной мысли в этом направлении необходимо выработать адекватный способ описания процесса химической эволюции. Для этого требуется найти подходящую систему координат, движение в которой изображается многомерным вектором. Каждый компонент этого вектора должен быть определен через пару признаков, дополняющих друг друга в соответствии с принципом Бора.

6. Одна из таких пар установлена в данной работе. Вектор состояния химического мира движется в сторону эволюции, если в процессе развития возникают новые устойчивые соединения, одновременно приобретающие более ценные эволюционные возможности и теряющие другие свойства. Из реального опыта молекулярного моделирования видно, что физических представлений вполне достаточно для выявления причин химической эволюции.

7. Физика способна предсказать некоторые шаги химической эволюции. Например, можно предсказать существование некоторого предела химической эволюции. Так, в процессе химической эволюции молекуле было дозволено приобрести два далеко разнесенных в пространстве реакционных центра, которые не мешают друг другу (линейные биологически важные молекулы на одном конце цепи могут проявлять свойства кислоты, а на другом конце – основания). Однако крупная органическая молекула не может быть по всей поверхности усеяна разнородными реакционными центрами. На это есть чисто физические ограничения, сходные с принципом Паули – такие близко расположенные центры мешали бы друг другу. Отсюда можно предположить, что физические свойства микрочастиц не только способны двигать эволюционный процесс вперед, к усложнению и наращиванию эволюционных возможностей вещества, но и способны положить предел этому движению. Ограничение скорости химической эволюции, возможно, есть момент начала иной, биохимической эволюции. На этом новом этапе эволюции материи физические методы исследования механизмов усложнения вещества могут оказаться не столь эффективными, как было показано в данной работе. Несомненно одно – раз вещество сложено из элементарных частиц, то физические методы моделирования всегда окажутся полезными дополнениями к средствам других, более сложных наук.