

Основные результаты научных исследований в 2015 г.

1. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛ

- 1.1. Общая квантовая теория строения и свойств молекул
- 1.2. Теория быстропротекающих процессов в молекулах при фемтосекундном возбуждении
- 1.3. Развитие квантовой теории состояний элементов и элементоорганических соединений с тяжелыми атомами

2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- 2.1. Безэталонный молекулярный спектральный анализ смесей в условиях фотохимических превращений молекул
- 2.2. Степенные полиномы и задача количественного анализа смесей
- 2.3. Планетарная центрифуга как хроматографический прибор
- 2.4. Хроматографический эффект в колонке с периодически изменяющимся поперечным сечением
- 2.5. Фотоаналитика. Априорные количественные предсказания квантовых выходов фотохимических реакций

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

- 3.1. Образование молекулярного мира на ранних стадиях эволюции Вселенной

4. ТАУТОМЕРИЯ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

1. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛ

1.1. Общая квантовая теория строения и свойств молекул [наверх]

Рассмотрен вопрос о математическом отображении моделей молекул. Показано, что такое отображение является следствием образного представления об этих объектах, выражаемого структурными формулами или геометрическими фигурами, связанными с локализованными расположениями ядер. Это приводит к различной формулировке квантовых задач, не сводимых друг к другу. Предложено единое уравнение Шредингера для электронно-колебательно-вращательных состояний молекул на основе введения потенциала для колебаний ядер и использования естественных координат. На этой основе проанализированы влияние неадиабатичности, смещения минимумов «ям» для основных и возбужденных электронных состояний и др. Найдена форма гамильтониана для задачи об электронно-ядерных уровнях энергии нанобъектов конечных размеров с периодической структурой (олигомеры).

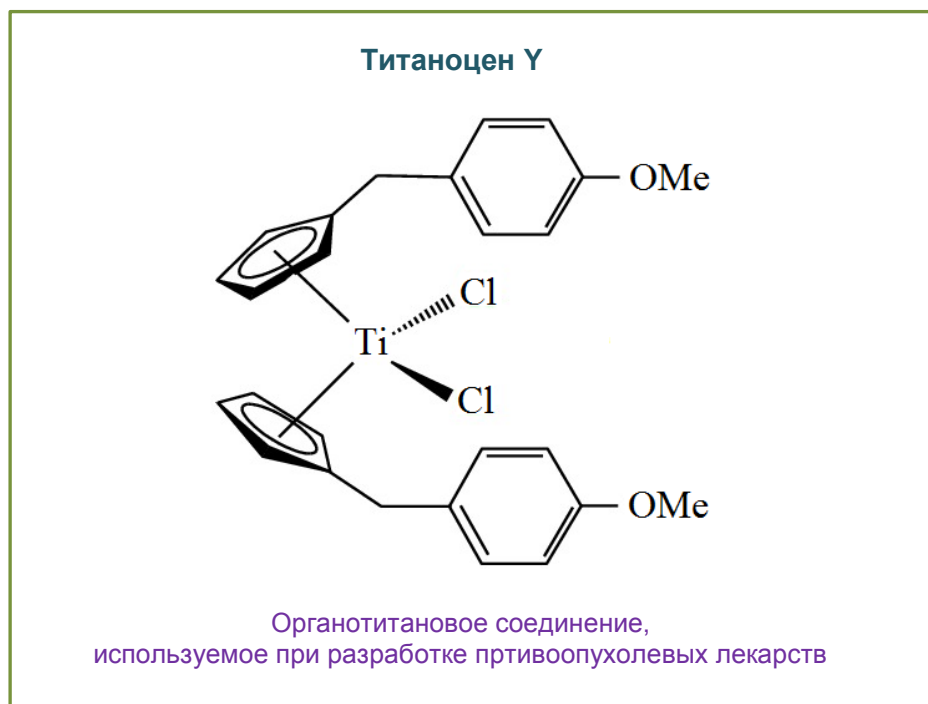
1.2. Теория быстропротекающих процессов в молекулах при фемтосекундном возбуждении [наверх]

С целью решения актуальной задачи аналитической спектроскопии по созданию уникального по своим возможностям метода молекулярного анализа и метода генерации бесстолкновительных реакций в химии развита теория межмодовых оптических переходов в молекулах при воздействии лазерного импульса фемтосекундной длительности. Теория такого быстропротекающего процесса позволяет с помощью фурье-преобразования аналитического сигнала получить распределение вероятностей переходов с одной колебательной моды молекулы на другую. Сверхкороткий оптический импульс дает возможность переместить возбуждение с одного реакционного центра молекулы на другой, стимулируя запрещенную в столкновительных условиях реакцию.

1.3. Развитие квантовой теории состояний элементов и элементоорганических соединений с тяжелыми атомами [наверх]

Исследование направлено на решение важнейшей задачи современной науки – создание теоретических методов для проектирования технологий с использованием тяжелых атомов, а также решения аналитических проблем (экология, медицина, анализ кислотно-основных свойств сверхтяжелых элементов, наркотические вещества и др.).

Развита теория, позволяющая предсказывать характеристики состояний электронов в объектах с тяжелыми элементами: молекулярных комплексах, наночастицах, кристаллах и т.д. Пример такого рода соединений приведен на рисунке.

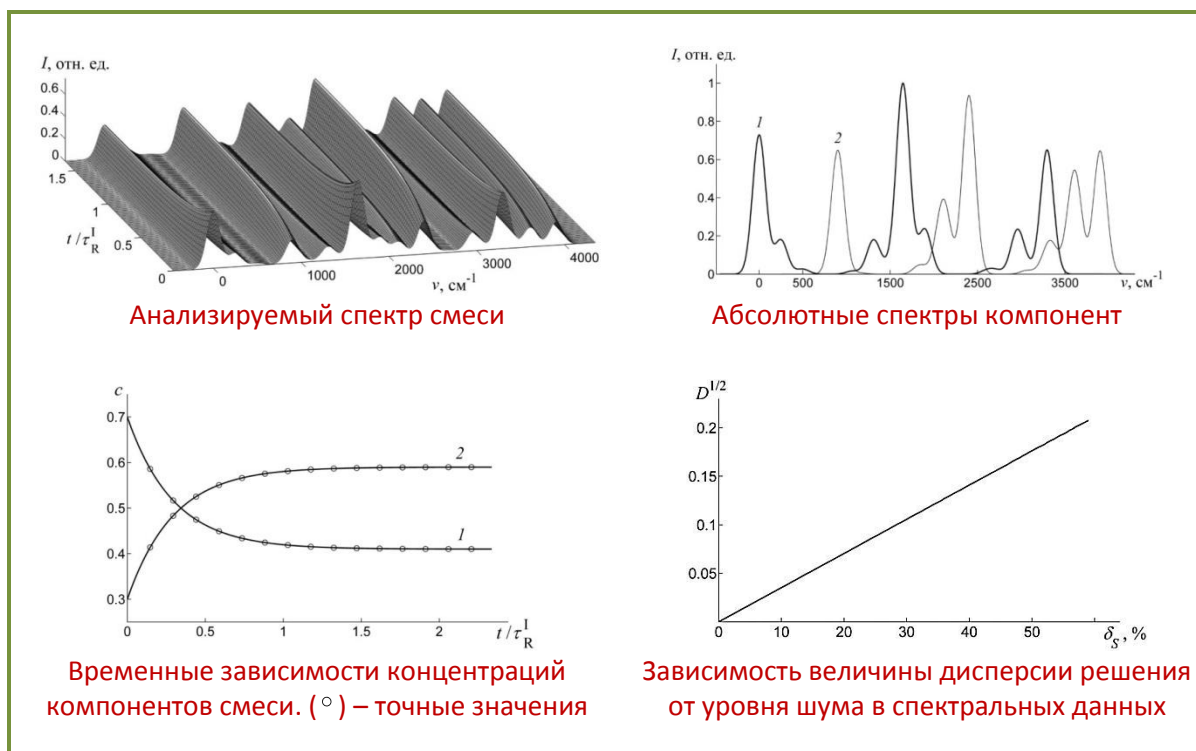


Разработанная теория может быть использована для проектирования методик спектрального анализа веществ, содержащих тяжелые элементы, широкого аналитического назначения, а также, например, при создании новых технологий получения энергии на основе He^3 .

2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2.1. Безэталонный молекулярный спектральный анализ смесей в условиях фотохимических превращений молекул [наверх]

Сформулирована постановка задачи и разработана формальная процедура безэталонного молекулярного спектрального анализа многокомпонентных смесей с учетом протекающих в них фотохимических превращений молекул. Показана работоспособность предложенного подхода. Получаемые теоретические значения концентраций отвечают критерию наименьших квадратов, а их погрешности оцениваются по величине дисперсии на единицу веса. Дисперсия позволяет оценить уровень шума в спектральных данных, используемых в анализе, достоверность получаемого результата и может служить критерием корректности исходной гипотезы о качественном составе многокомпонентной смеси.



2.2. Степенные полиномы и задача количественного анализа смесей [наверх]

Рассмотрен вопрос о разделении аддитивных спектров смесей известного качественного состава на составляющие. Предложен алгоритм нахождения концентраций компонентов таких смесей, основанный на представлении спектральных кривых произвольной природы степенными полиномами. Работоспособность подхода проверена с помощью большой серии компьютерных экспериментов.



2.3. Планетарная центрифуга как хроматографический прибор [наверх]

Рассмотрены базовые факторы, определяющие действие планетарных центрифуг, используемых в жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. Показано, что предложенная физическая модель позволяет описывать как хроматографический эффект разделения компонентов при их движении по спиральной колонке, так и появление неподвижной фазы, удерживаемой в колонке возникающим при сложном вращении силовым полем.

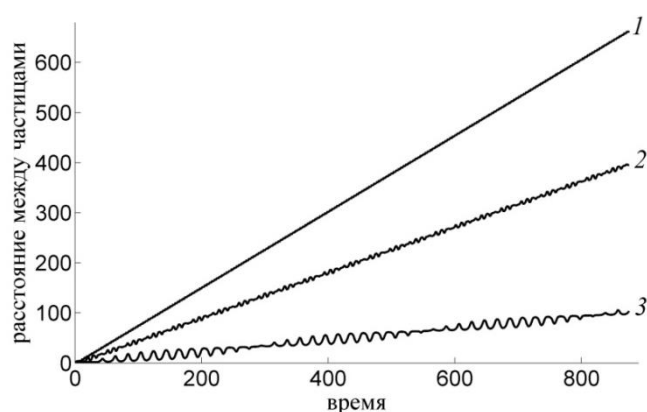
Хроматографический эффект при использовании планетарной центрифуги является следствием совокупного действия двух факторов: увлечения частиц пробы потоком элюента и периодическим действием центробежной силы инерции со сменой знака её проекции на направление движения потока (ось трубки). При этом собственно на элюент центробежная сила не оказывает влияния из-за не сжимаемости жидкости.

Разрешающая способность всего устройства будет зависеть от его конструкции и режима работы. Это позволяет подбирать для каждого конкретного случая наиболее благоприятные условия для достижения желаемого хроматографического эффекта. Получается аналогия с подбором сорбента. Диаметр трубки с элюентом не должен быть слишком малым, чтобы удовлетворить условию ламинарности потока.

Периодическое воздействие приводит при использовании спирали к "накоплению" желаемого эффекта разделения частиц разного сорта, связанного с тем, что разные частицы разгоняются (или тормозятся) потоком по-разному (имеется, в частности, зависимость от массы).

2.4. Хроматографический эффект в колонке с периодически изменяющимся поперечным сечением [наверх]

Теоретически исследована возможность получения хроматографического эффекта только за счёт выбора формы колонки без использования твёрдых носителей и внешних силовых полей. Предложена базовая физическая модель движения частицы в ламинарном потоке элюента по такой колонке. Рассмотрена колонка в виде трубки с периодически изменяющейся вдоль её оси площадью поперечного сечения. Показано, что проявление хроматографического эффекта разделения компонентов является следствием различия средних по времени скоростей движения. Скорость потока элюента в такой колонке меняется периодически, что приводит к меняющейся силе Стокса. Поэтому на узких и широких участках трубки частицы пробы будут попеременно разгоняться и тормозиться. Сменяющие друг друга пространственные периоды разгона и торможения напоминают ситуацию, возникающую в витках вращающихся спиральных колонок. Так как обеспечивающее пространственное разделение компонентов смеси различие средних скоростей движения частиц достигается только за счёт периодически меняющейся скорости потока подвижной фазы, то отсутствует необходимость использования сорбентов или внешних силовых полей. Возможно использование трубок с периодически меняющейся площадью поперечного сечения в качестве хроматографических колонок совершенно нового типа.



Зависимости абсолютного значения расстояния между двумя частицами ($m/A = 1$ и 0.2) от времени при разных значениях пространственного периода трубки ω , т.е. протяжённости узких и широких участков: $\omega = 1$ (1), 0.4 (2), 0.2 (3). A – константа, зависящая от вязкости жидкости и поперечного сечения частицы и не зависящая от её массы m .

2.5. Фотоаналитика.

Априорные количественные предсказания квантовых выходов фотохимических реакций [наверх]

Для обоснования выбора аналитической методики показана возможность проведения предсказательных расчетов кинетики и квантовых выходов фотохимических превращений сложных молекул с удовлетворительной точностью прогноза (отличие от эксперимента менее 50%) и эффективность развиваемого для этих целей квантово-химического подхода с использованием оптимизированной молекулярной модели. В сложных случаях можно теоретически предсказывать, к какому типу относится рассматриваемая реакция и ее физико-химические особенности. Для иллюстрации предсказательной возможности развитой теории фотохимических процессов в таблице приведены результаты некоторых выполненных расчетов.

Квантовые выходы реакций

Тип	Реакции	φ_{calc}	φ_{exp}	$\delta\varphi, \%$
I	2-метил-бутадиен-1,3 → 1-метилциклобутен	0.072	0.09	20
	2,3-диметил-бутадиен-1,3 → диметилциклобутен	0.130	0.12	8
	пентадиен-1,3 → 3-метилциклобутен	0.036	0.03	20
	2,4-диметил-пентадиен-1,3 → триметилциклобутен	10^{-15}	0	–
	1-метокси-бутадиен-1,3 → метоксициклобутен	10^{-6}	0	–
	<i>цис</i> -бутадиен-1,3 → циклобутен	0.6	0.3	100
II	<i>о</i> -диэтилбензол → <i>м</i> -диэтилбензол	0.032	0.03	6
	<i>о</i> -ксилол → <i>м</i> -ксилол	0.012	0.013	6
III	циклопропилметаналь → 2-бутеналь	0.18	0.35	49
	циклопропилэтаналь → 3-пентенон-2	0.28	0.3	8

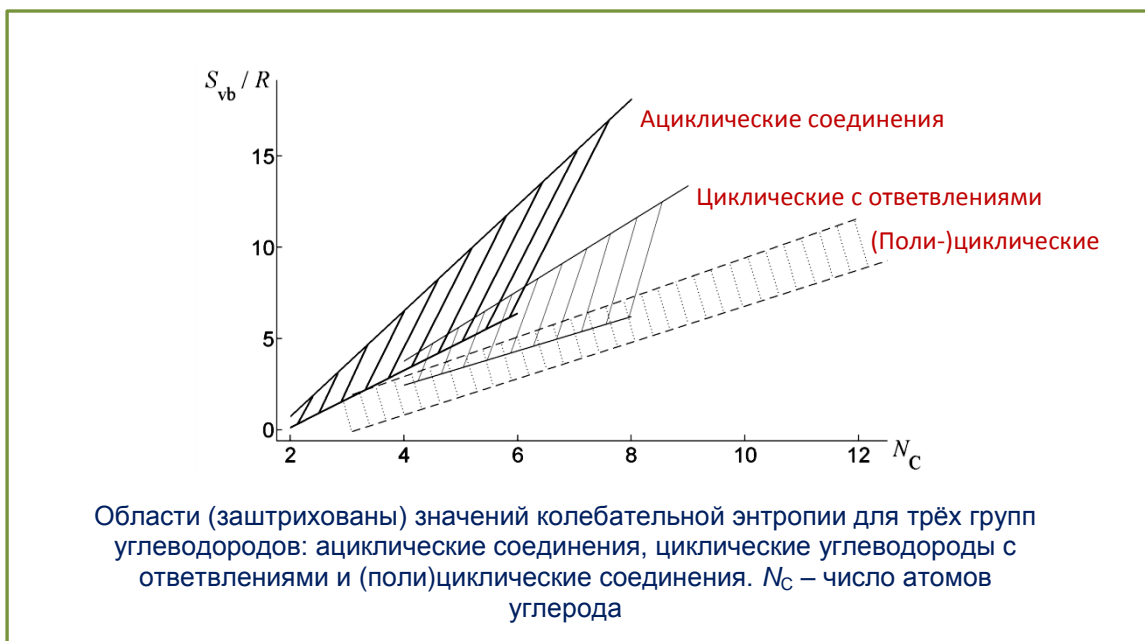
3. ПРОЦЕССЫ В СЛОЖНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ (ГЕОХИМИЯ, ЭКОЛОГИЯ, ЭВОЛЮЦИЯ БИОСФЕРЫ И ДР.)

3.1. Образование молекулярного мира на ранних стадиях эволюции Вселенной [наверх]

Исследование направлено на решение важнейшей задачи современной науки – объяснение эмпирически наблюдаемых закономерностей эволюции молекулярного мира на основе базовых физических законов и теорий.

Показано, что для существования эволюционных процессов необходимо: (1) большое число путей эволюции и разнообразие объектов, (2) существование в системе не только процессов эволюции и множественности её этапов, но и разложения сложных структур, т.е. их смерти, (3) существование среды, в которой находится и с которой взаимодействует эволюционирующая система. На основании расчётов значений колебательной энтропии показано, что на ранних стадиях эволюционного развития преимущественным является появление ациклических структур, а циклические менее вероятны (см. рис.). Объяснено, почему необходимы спиральные структуры, пространственная упругость которых обеспечивается водородными связями.

Причинно-следственные связи, описывающие общие закономерности эволюции молекулярного мира, являются вполне определёнными и не могут восприниматься как случайные.



4. ТАУТОМЕРИЯ ОСНОВАНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ [наверх]

Продолжено изучение таутомерии оснований нуклеиновых кислот (ОНК). Рассмотрена возможность определения таутомерного состава ОНК в разных фазовых состояниях методами оптической спектроскопии. Изучены колебательные спектры канонических форм ОНК и комплементарных пар аденин-урацил, аденин-тимин и гуанин-цитозин в конденсированных состояниях (поликристалл, водный раствор и др.). Для учета межмолекулярного влияния на колебательные спектры ОНК в конденсированных состояниях предложен метод моделирования этих эффектов и показано, что предложенная методика позволяет проводить адекватную интерпретацию спектров и анализировать влияние водородных связей на колебательные спектры. Изучено влияние воды на структуру, колебательные и электронно-колебательные спектры ряда гетероциклических азотсодержащих соединений, главным образом на примере индола и скатола.