

УДК 007:62-50

ПРОБЛЕМА ПОИСКА ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ
КЛАССА МОЛЕКУЛ В СТРУКТУРЕ

В.С.Комаров, В.Д.Ляховский, И.Ю.Евсеева

Известно, что отыскание закономерностей - один из важнейших этапов научной деятельности. Необычайно широкие возможности здесь предоставляет теория групп. В настоящей работе мы остановимся на самом общем описании физико-химических объектов, которые могут быть представлены в виде совокупности (сочетаний) из n упорядоченных элементов (a, b, c, d, e ...) по ш. Однако чтобы отчетливо представлять, к каким объектам относится предлагаемый нами подход, перечислим их ниже.

Во-первых, под (a, b, c, d, e) можно понимать химические элементы H, F, Cl, Br и J. Тогда, например, метан запишется как CHHHH, а дифторхлорбромметан - CHFCl. Образую различные сочетания из пяти элементов по четыре с четырьмя повторениями, мы получим весь набор галогенметанов (70 молекул).

Во-вторых, молекулярной комбинаторикой могут быть охвачены смеси газов или жидкостей. Принимая за a, b, c, d 25% шаг в концентрациях соответствующего чистого компонента (aaaa), (bbbb), (cccc) или (dddd), путем комбинации элементов получим соответствующую смесь. Например,

100% H ₂ O	75% H ₂ O	50% H ₂ O	25% H ₂ O	
aaaa	aaab	aabb	abbb	bbbb
	25% CH ₃ OH	50% CH ₃ OH	75% CH ₃ OH	100% CH ₃ OH.

В-третьих, если, например, часть совокупности молекул одного сорта, обладающих скоростями от v_1 до $v_1 + \Delta v$, обозначить через (a), другую часть совокупности этих же молекул, обладающих скоростями от (v_2) до $(v_2 + \Delta v)$ обозначить через (b) и т.д., то соче-

тание $(a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots + a_n)$ и т.д. будет всей совокупностью молекул, обладающих скоростями в интервале $(v_1) - (v_1 + \Delta v)$ и т.д.

Но тогда любое смешанное сочетание, например $(aabc)$, даст нам совокупность молекул, обладающих скоростями

$$\frac{2v_1 + v_2 + v_3}{4} \pm \Delta v .$$

Примеры можно было бы продолжить. Но, пожалуй, и так ясно, что диапазон приложений велик. Обратимся к теории.

Дадим обобщенное групповое описание таких объектов. Пусть имеется n упорядоченных элементов (a, b, c, \dots) со сходными физико-химическими свойствами. Каждому из них сопоставим вектор ψ в гильбертовом пространстве состояний системы. Пусть существует простая непрерывная группа G_n преобразований, операторы которой переводят указанные состояния друг в друга. Если симметрия относительно этой группы выполняется точно, то весь столбец (a, b, c, \dots) соответствует набору состояний некоторого единого объекта.

Пусть сходство (a) с (b) проявляется сильнее, чем сходство (a) и (b) с (c) , сходство $(a), (b)$ и (c) между собой сильнее, чем $(a), (b)$ и (c) с (d) и т.д. В таком случае можно предположить существование $(n-1)$ квантомеханических операторов D_i ($i=1, \dots, n-1$), где D_1 отличает состояние (a) от (b) , D_2 отличает состояние (c) от любого из (a) и (b) и т.д. Последнее означает, что простая группа должна иметь ранг $(n-1)$.

Подчеркнем, что, ограничиваясь последовательностями (a, b) , (a, b, c) , (a, b, c, d) и т.д., мы должны получить подгруппы ранга 1, 2, 3 и т.д. ($G_n \supset G_{n-1} \supset \dots \supset G_2$). Причем строение всех подгрупп G_i аналогично.

Существует единственная простая группа с такими свойствами - $SU(n)$.

Предположим, что элементы (a, b, \dots) могут образовывать (в присутствии некоторого фиксированного атома или молекулы, или даже сами по себе) сочетания (химические соединения) по m . Их физико-химические характеристики должны быть близки. С точки зрения точной симметрии G_n все эти соединения есть базисные состояния неприводимого представления \mathcal{D} (G_n). Старший вектор этого представления можно отождествить с полностью симметризованным тензорным произведением m состояний (a) , т.е. в числах Дынкина искомое представление - $(m, 0, 0, \dots, 0)$.

Пусть оператор S описывает некоторое физико-химическое свойство соединений из неприводимого представления \mathcal{D} . Он должен выражаться линейной комбинацией базисных операторов D_1 , т.е. ему должен соответствовать вектор в весовом пространстве представления \mathcal{D} . Зная экспериментальные данные для старшего вектора представления и $(n-1)$ базисных переходов ($a \rightarrow b$, $a \rightarrow c$, $a \rightarrow d, \dots$), можно фиксировать нормировку оператора S , направление вектора и начальную точку.

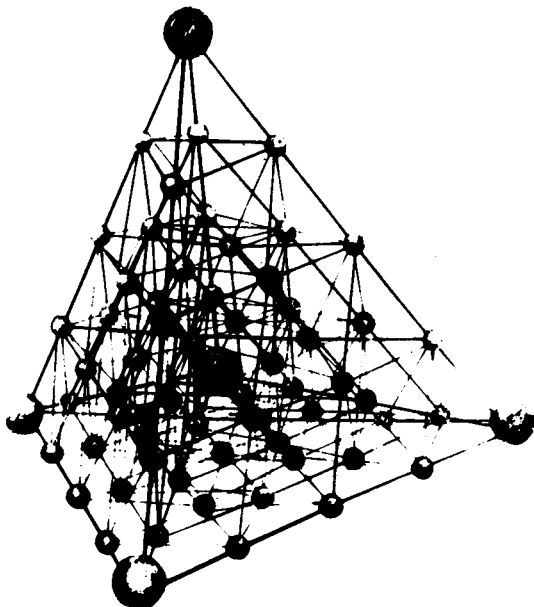


Рис. I

Поскольку реализуются лишь базисные состояния пространства представления (химические соединения), набор собственных значений $\{s_j\}$ всякого оператора S будет дискретным и в параметрическом пространстве должен точно укладываться в узлы решетки весовой диаграммы. На рис. I представлена модель структуры гомологий для объек-

тов, имеющих ядро и пять варьируемых лигандов (по четыре с четырьмя повторениями). Большим шарикам соответствуют однородные объекты (aaaa), (bbbb), (cccc), (dddd), (eeee). Следовательно, величины s_j для всех остальных состояний в \mathcal{D} могут быть вычислены по весовой диаграмме, т.е. предсказаны.

Размерность весового пространства фиксирована рангом группы и для каждой G_1 может существовать лишь $(i-1)$ независимых физических характеристик, подчиненных симметрии G_1 . Всякое другое такое свойство будет выражаться через $(i-1)$ "основных". Разумно предположить, что при переходе к другому классу молекул с тем же

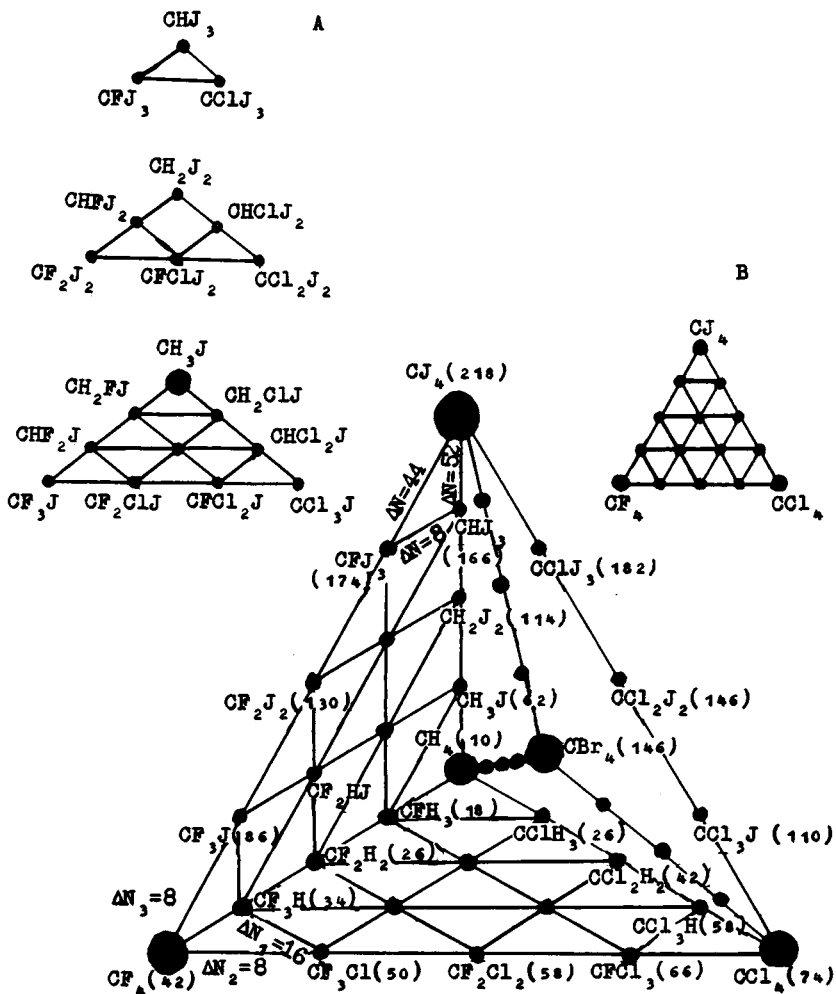


Рис.2. Алгоритм построения структуры гомологий для галогенметанов (в скобках указано полное число электронов в молекуле - N).

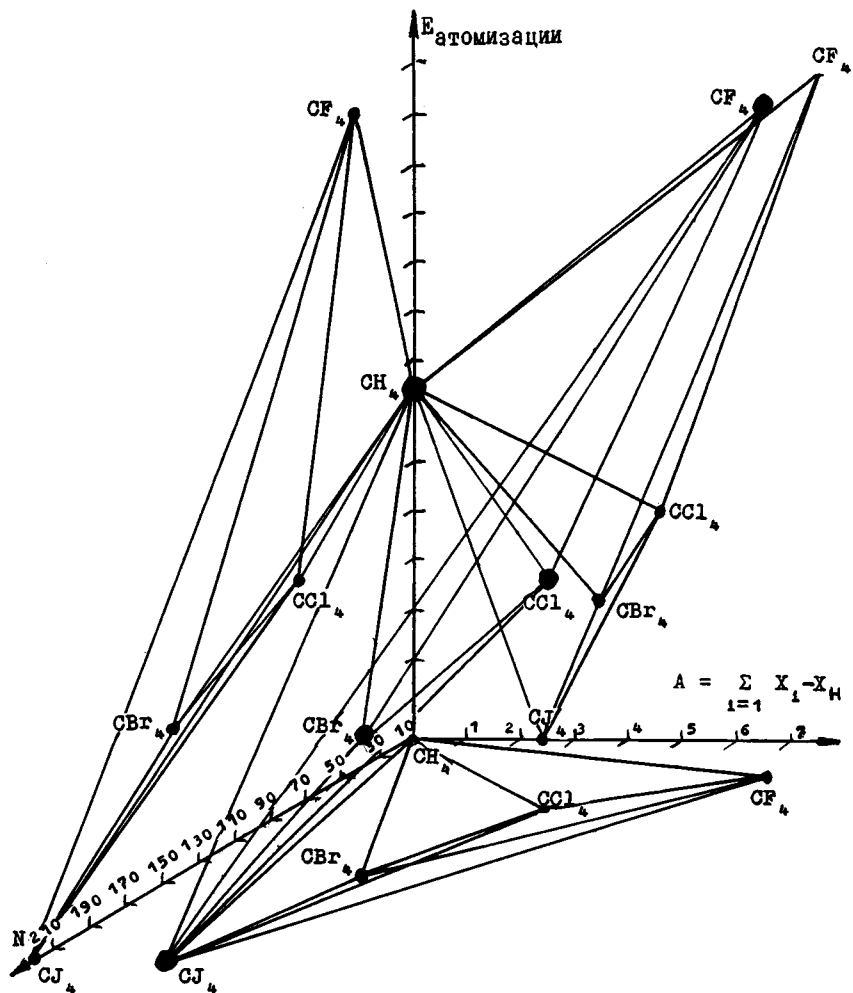


Рис.3. Распределение молекул галогенметанов в параметрическом пространстве $E_{\text{атомизации}} - N - A$ (x_1 и x_N - электроотрицательности атомов галогена и водорода соответственно).

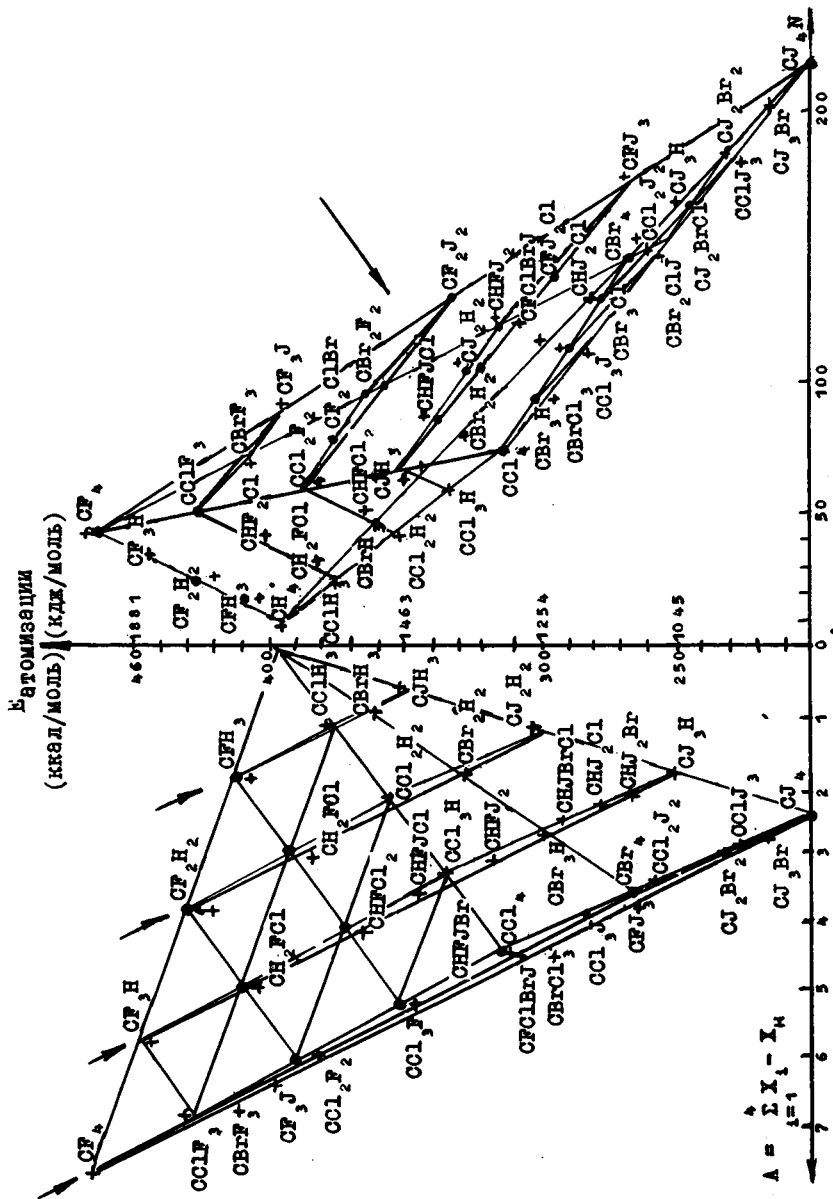


Рис. 4. Проекция распределения молекул галогенметанов в пространстве Атомизации - А.

числом n , т.е. другому экземпляру представления \mathcal{D} , характер зависимостей и направления "основных" векторов сохраняется (в пределах точности симметрии G_1).

Продемонстрируем сказанное на примере класса молекул $Y_1 N_k F_1 Cl_0 Br_p J_q$ ($k+1+0+p+q = 4$). Здесь $n = 5$ и, как было показано, группа симметрии равна $SU(5)$. Построим представление $(4, 0, 0, 0)$. Его размерность (70) совпадает с числом молекул этого класса. Весовая диаграмма представления - четырехмерный тетраэдр, трехмерная проекция которого изображена на рис.1. Каждому весу сопоставляется фиксированная молекула, старшему весу - молекула $Y_1 N_4$.

Таким образом, мы приходим к заключению: объекты, состоящие из элементов с близкими свойствами и представимые как сочетания этих элементов, обладают унитарной симметрией (строго говоря - нарушенной).

Явление унитарной симметрии приводит к структуре гомологий, т.е. таких последовательностей объектов, каждый элемент в которых заменяется на другой при переходе от объекта к объекту. Алгоритм построения структуры гомологий представлен на рис. 2.

Однако главным является то, что, во-первых, в параметрическом пространстве молекулы распределены в точном соответствии со структурой гомологий (см. рис.3), и представляется чрезвычайно важным найти возможности деформации структуры и связать координаты ее узлов с экспериментальными данными.

Во-вторых, очевидным оказывается тот факт, что плотность точек весовой диаграммы в направлениях, указанных стрелками на рис.4, по-видимому, может быть описана нормальным распределением.

Возникает вопрос, означает ли это, что любое нормальное распределение "разрешается" в виде пространственной сетки гомологий. Если это так, то каково математическое выражение закона нормального распределения в виде весовой диаграммы. Эти и другие закономерности могут быть обнаружены с помощью машинного моделирования. Частично эта задача нами уже решена.

Поступила в ред.-изд.отд.
22 марта 1984 года