

Основные научные достижения

Главными результатами деятельности сотрудников лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН являются следующие.

Развита теория и методы расчётов уровней энергии и вероятностей переходов между ними для всех видов внутренних движений атомов в молекулах, полимерах и кристаллах, включая внутренние вращения и перемещения атомных групп. Подходы отличаются общностью и не имеют ограничений на структуры и размеры анализируемых молекулярных объектов и на выбор обобщенных координат, среди которых может быть любое число зависимых. Это даёт возможность легко оперировать с молекулярными моделями с очень большим разнообразием вводимых параметров и легко переходить от одного представления к другому. Важно, что предлагаемые вычислительные алгоритмы позволяют для полимеров и кристаллов работать не только с бесконечно протяжёнными системами, но и с нанобъектами конечных размеров, изучать поверхностные явления и т.д. Это образует базу для решения многих задач, связанных с созданием современных наноустройств и развитием нанотехнологий. Предложен способ накопления расчётных данных в специальном банке.

Вычислительные алгоритмы реализованы в форме не имеющего аналогов по своим возможностям комплекса программ LEV, по своей общей идеологии направленного на постепенный переход от одиночных расчётов к массовым, пригодным для проектирования на инженерном уровне молекулярных систем с заданными свойствами.

Созданы методы, впервые позволившие для реальных крупных молекул проводить предсказательные расчёты электронно-колебательных спектров поглощения и излучения с учётом тонкой структуры полос и анализировать результаты прецизионных экспериментов при произвольных способах наблюдения, в том числе при импульсном возбуждении в фемтосекундном диапазоне, и при любых изменениях структур молекул при переходах между состояниями.

Итог значительной части этих исследований подведён в написанной целиком по оригинальным материалам обширной (более 600 стр.) монографии «Theory and methods of Calculation of Molecular Spectra» (Wiley, 1988).

Впервые обращено внимание на адекватность химии как науке аппарата дискретной математики и заложены основы нового научного направления – математической химии.

Создана общая теория и предложена логическая и алгоритмическая структура экспертной системы для диагностики и установления свойств неизвестных молекулярных объектов по совокупности экспериментальных данных. Такая задача является базовой для органической аналитической химии.

Лабораторный образец системы использован для создания фирменных компьютерных продуктов (Германия, Канада). Изложение основ теории составило содержание целого номера журнала Crit. Rev. Anal. Chem. (№8, 1979).

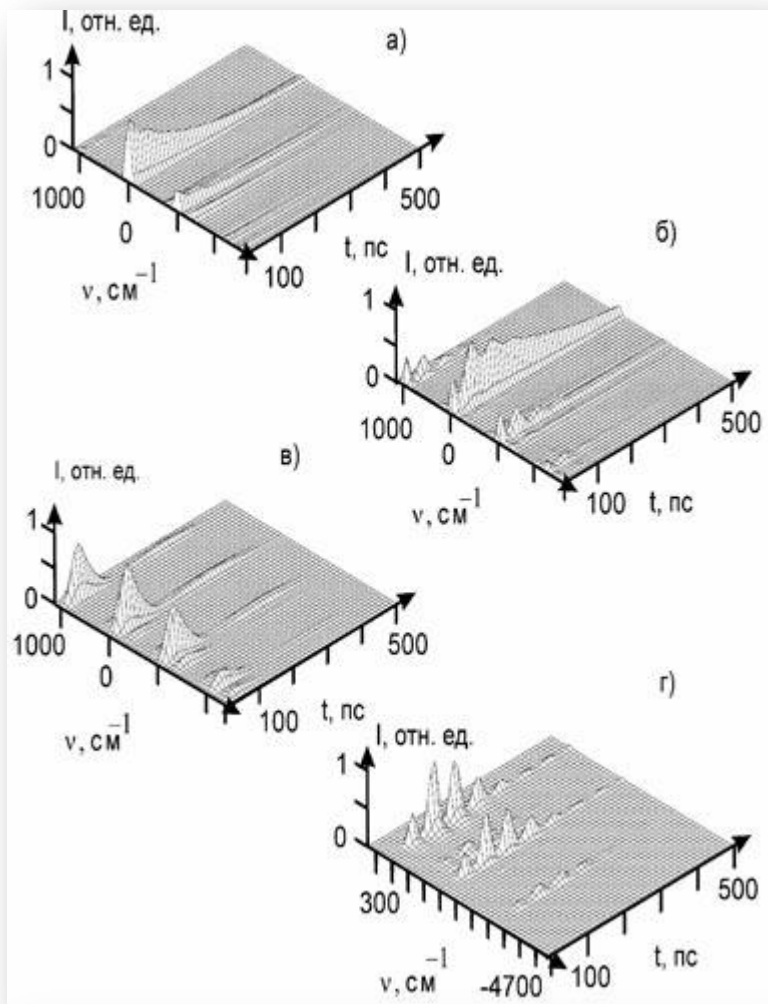


Развитие теории экспертных систем (систем искусственного интеллекта) потребовало углублённого анализа фундаментальных принципов построения научного знания. Полученные результаты вошли в учебник по философии естественных наук для вузов.

В 1999 г. работы этого цикла были отмечены Государственной премией России – высшей национальной наградой в области науки – с формулировкой: «За развитие теории и методов расчёта молекулярных спектров и создание экспертных систем».

В последнее десятилетие предложена основанная на представлении о резонансе состояний оригинальная общая теория молекулярных процессов.

Впервые удалось сформировать единую систему уравнений для спектральных и химических превращений в молекулах и провести ряд компьютерных экспериментов для реальных сложных систем. В качестве примера на рисунке демонстрируются результаты расчётов спектров, отражающих ход процесса цепочечной изомеризации.



Спектральные проявления эффекта миграции двойной связи: зависящие от времени спектры флуоресценции изомеров а, б, в, г гептадиенилбензола при возбуждении изомера а.

Эффект резонанса не зависит от условий реакции. Это дает возможность с единой точки зрения описать быстрые и медленные реакции, фотохимические, термические, криогенные и др. Новая теория позволила выяснить физическую природу передачи энергии и информации в молекулярном пространстве как по спектральным, так и по химическим каналам; действие молекулярных объектов как приёмно-преобразующих (вплоть до распознавания образов) систем; понять механизм обучения молекул и последующей регистрации детерминированных сложных сигналов.

Впервые на основе первых принципов без привлечения эмпирического опыта объяснены основные химические закономерности: близкодействие, закон Аррениуса, редупликация и др.

Итог уже большого цикла работ в этом направлении подведён в изданной в 2006 г. уникальной по содержанию монографии «Теория и методы расчётов молекулярных

процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика».

Первостепенная важность указанных исследований определяется тем, что дальнейшее освоение бесконечного по числу объектов и разнообразию свойств молекулярного мира становится невозможным без опережающей теоретической проработки и инженерных расчётов, особенно в тех направлениях, в которых накопленные в химии эмпирические правила и рекомендации оказываются совершенно недостаточными.

Лаборатория явилась инициатором применения в аналитической химии методов теории спектров и квантовой химии.

Создана теория действия полярных заместителей и влияния электрического поля молекул на ход ион-молекулярных реакций.

Выяснена природа химической связи в соединениях с необычной валентностью образующих элементов.

Предложен новый, основанный на формализме Фока, подход к описанию электронных состояний молекул, с самого начала опирающийся на точное решение задачи о движении одного электрона в поле ядер (аналог решения задачи об атоме водорода в теории атомов). Соответствующая теория свободна от эмпирических элементов, исключает процедуру самосогласования и позволяет анализировать как основные, так и возбужденные, в том числе высоковозбужденные ридберговские, состояния электронов в молекулах.

Существенные результаты получены в теории спецфункций, где предложены новые соотношения между ними, упрощающие суммирование гипергеометрических рядов.

Предложен и обоснован метод количественного анализа веществ по их оптическим спектрам, не требующий использования образцов стандартного состава. Комбинирование теоретических расчетов и эксперимента позволяет исключить «ножницы» между универсальностью спектрометра и узкой специализированностью эталонов.

Разработаны методы спектрального определения в реальных условиях сверхмалых количеств вещества (пределы обнаружения 10^{-13} – 10^{-14} г/мл) с максимальным исключением фона и влияния матриц. Метод основан на двухступенчатом лазерном возбуждении атомов с последующей их ионизацией в электрическом поле. Схема эксперимента показана на рисунке.

В настоящее время проводится разработка нового метода детектирования следовых количеств органических веществ с использованием лазерной ионизации и последующей десорбции ионов с шероховатых и пористых поверхностей. Многие результаты получены впервые и существенно опережают зарубежные разработки.

