

1. Решение фундаментальных проблем квантовой теории молекул
2. Общая теория молекулярных процессов
3. Развитие теоретических основ молекулярной логики
4. Математические проблемы
5. Обобщение результатов разработки единой теории молекулярных и химических процессов

## 1. РЕШЕНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛ

### 1.1.

Рассмотрен важный для понимания базовых основ квантовой химии и теории спектров вопрос о соотношении так называемых полуэмпирических и *ab initio* формулировок чисто электронной задачи и методов ее решения. Это имеет принципиальное значение в связи с широким распространением высоко-сервисных программ для ПК, которыми очень большое число исследователей пользуются как «черными ящиками».

Показано, что полуэмпирические и *ab initio* подходы и методы не являются взаимно исключаящими, но, наоборот, взаимодополняют друг друга в полном согласии с принципом дополнительности Н. Бора, и что наиболее рациональный путь дальнейшего развития квантовой химии заключается в поиске «золотой середины».

### 1.2.

На основании первых принципов предложено квантово-механическое обоснование метода атом-атомных потенциалов, широко применяемого для определения пространственного строения сложных молекулярных систем и молекулярных кристаллов. Показано, что соответствующий подход естественным образом формируется, если обратиться к матричному описанию квантовых проблем и проанализировать физический смысл соответствующих матричных элементов.

### 1.3.

Уточнено понятие адиабатического приближения и показано, что обычно употребляемое выражение для собственной функции в форме произведения электронной и колебательной составляющих отвечает решению уравнения Шредингера только для одного электронного состояния (терма) и в общем случае не является даже приближенным для электронно-колебательного оператора.

### 1.4.

Решена ранее не рассматривавшаяся задача о вычислении матричного элемента для дипольного перехода между электронно-колебательными уровнями энергии при сильном изменении положения и характеристик комбинирующихся потенциальных функций. Учтены герцберг-теллеровские члены первого и второго порядков и предложены расчетные формулы, пригодные для работы с реальными многоатомными молекулами.

### 1.5.

Известно, что свойства молекул в конденсированных средах (плотные газы, жидкости) существенно зависят от межмолекулярных взаимодействий. Оценка соответствующих потенциалов представляет большие трудности. Экспериментально межмолекулярные взаимодействия проявляются в двух совокупностях фактов: микроскопических, основанных на измерении ИК спектров возмущенных молекул, и макроскопических, по виду изотермы реального газа при конденсации. Ранее отсутствовала пригодная для конкретных оценок теоретическая связь между характеристиками межмолекулярных потенциалов, определяемыми средствами квантовой химии, и макроповедением всего ансамбля молекул. Впервые сделана попытка установить такую связь, опираясь на наглядную модель. Для изотерм реального газа получено уравнение, по форме сильно отличающееся от уравнения Ван-дер-Ваальса, но, тем не менее, вполне адекватно описывающее вид изотерм реального газа. Определяемые квантовыми расчётами микрохарактеристики межмолекулярных потенциалов явно входят в уравнение как параметры.

### 1.6.

Изучение изомерных превращений в органических молекулах требует весьма гибкой системы естественных колебательных координат для описания механических движений, приводящих к изомеризации. В связи с этим возникает совершенно новая задача для теории колебаний молекул, связанная с необходимостью замены в имеющейся модели молекулы части колебательных координат на адекватные задаче об изомеризации с соответствующей корректировкой системы силовых постоянных без изменений частот и смещений атомов при колебаниях.

Разработана специальная методика, осуществляющая это преобразование в автоматическом режиме и исключающая необходимость решения обратных спектральных задач. Разработанный метод и его алгоритмическое обеспечение апробированы на примере модельных расчетов сложных молекул, показавших их высокую эффективность.

### 1.7.

Дано исчерпывающее доказательство теоремы «линеаризации» произведения приведённых функций Бесселя (ПФБ).

Широкий класс базисных функций в виде ПФБ включает в себя не только все известные типы орбиталей экспоненциального вида, но и функции с экспоненциальной асимптотикой, что позволяет применить развитую методику к разнообразным физико-химическим задачам. Особенно следует подчеркнуть, что данные алгоритмы разрешают проблему вычисления молекулярных структур с тяжелыми элементами Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. С помощью интегралов электронных формфакторов удастся исследовать структуру решения уравнений Хартри-Фока для молекулы. Для этой цели рассматриваются итерации молекулярных орбиталей с помощью интегральных уравнений Хартри-Фока.

Показано, что расширение первоначального базисного ряда МО ЛКАО при итерациях происходит за счет функций (атомных орбиталей) экспоненциального вида с удвоенными и далее увеличивающимися параметрами Слэтера, что приводит к заполнению внутримолекулярного пространства между ядрами атомов базисными элементами с центрами сначала вдоль отрезков прямых, соединяющих ядра, а при последующих итерациях с центрами во всем пространстве ядерного полиэдра. Таким образом, поляризационные базисные элементы улучшают описание внутримолекулярной электронной плотности, что проверено

практикой квантовохимических вычислений, основывающейся на интуитивном представлении физической природы электронного распределения внутри молекулы.

### 1.8.

Впервые дано математическое обоснование метода построения МО ЛКАО.

Априори не очевидно, что потенциалу притяжения электрона к ядрам молекулы в виде суммы кулоновских потенциалов будет соответствовать решение уравнения Шредингера также в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Однако исследование одноэлектронного интегрального уравнения Шредингера в импульсном представлении приводит к структуре решения уравнения Шредингера в виде МО ЛКАО. Этот результат дает теоретическую основу метода МО ЛКАО в квантовой химии.

Аналогичное исследование уравнения Шредингера с потенциалом в виде суммы потенциалов Юкавы приводит также к методу построения решения в виде МО ЛКАО. Атомные орбитали вычисляются как разложения по водородоподобным функциям.

Предложены алгоритмы вычисления соответствующих матричных элементов и проведены тестовые расчеты ряда многоцентровых квантовохимических интегралов, показывающие эффективность разработанных методов.

## 2. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ

### 2.1.

Предложены методы решения задачи моделирования реакции разложения сложной молекулы и поиска колебательных волновых функций, необходимых для вычисления вероятности прохождения этой реакции в различных физических условиях.

Показано, что для вычисления вероятности реакции разложения можно пользоваться разработанными ранее приемами моделирования реакций изомерных превращений. С помощью таких приемов находятся матрицы соотношения между нормальными координатами исходной и предраспадной молекулярной модели. Это соотношение используется для вычисления интеграла перекрытия колебательных волновых функций двух моделей. При нормировке волновых функций используются данные о температуре и плотности среды, в которой происходит реакция разложения.

### 2.2.

Поставлены и решены задачи моделирования и предсказания качественных и количественных особенностей кинетики процессов молекулярных превращений и их спектральных проявлений в широких спектральном и временном диапазонах (включая и фемтосекундные фотохимические процессы).

#### 2.2.1.

Показано, что кинетика внутримолекулярных процессов и спектров с временным разрешением с учетом квантовых биений резонирующих состояний изомеров или выделенных подсистем уровней одной изомерной формы может быть описана с использованием молекулярной модели, интерпретирующей эффект биений как безызлучательный переход.

Получено выражение для вероятности безызлучательного перехода, которая прямо пропорциональна частоте биений и зависит от времени осцилляторно, моделируя таким

образом временную зависимость процесса перехода от одной подсистемы к другой. Параметром модели молекулярной системы является определяющая вероятность безызлучательного перехода частота биений, непосредственно связанная с параметром, характеризующим внутримолекулярные межизомерные взаимодействия (соответствующий недиагональный элемент энергетической матрицы).

Характер изменения заселенностей уровней и, соответственно, интенсивностей полос в спектрах в предлагаемой модели хорошо согласуется с наблюдаемым в эксперименте, включая и тонкую структуру временных зависимостей – осцилляции интенсивностей линий. При анализе временного эксперимента с высоким разрешением необходим учет аппаратной функции, приводящей к количественным и качественным изменениям временных зависимостей.

Показано, что традиционная модель безызлучательных переходов с постоянной по величине вероятностью имеет существенно ограниченную область применения – очень высокие по сравнению с вероятностями оптических переходов частоты биений.

### 2.2.2.

Разработан метод вычисления интегралов наложения колебательных волновых функций комбинирующих состояний изомеров, определяющих частоты квантовых биений и вероятности межизомерных переходов. Развитые методы обеспечивают проведение достаточно быстрого и массового моделирования процессов химических превращений и создают возможность выполнения компьютерных экспериментов предсказательного характера. Показана также возможность проведения грубых оценок вероятности межизомерного перехода (да/нет) для сложной молекулярной системы.

### 2.2.3.

На основе разработанного ранее метода расчета динамических электронно-колебательных спектров сложных молекул с учетом изомерных преобразований развит более общий вариант, обеспечивающий возможность моделирования спектров нескольких изомерных форм, число которых может быть любым в зависимости от поставленной задачи. Возможен анализ динамики населенности уровней энергии изомеров. Разработаны и оптимизированы вычислительные алгоритмы, а также создано специализированное программное обеспечение для ПК и суперкомпьютера (типа МВС 1000). Проведены компьютерные эксперименты и показана возможность моделирования в масштабе реального времени динамических спектров и кинетических внутримолекулярных процессов для сложных соединений с учетом их межизомерных преобразований.

### 2.2.4.

Проведены компьютерные эксперименты для моделей реальных молекулярных структур, содержащих несколько десятков атомов, при которых решались системы кинетических уравнений размерностью порядка 1000 с учетом более 30000 оптических переходов, влияющих на динамику молекулярной системы.

Обнаружено, что ход фотохимического процесса существенно зависит от величин молекулярных параметров и может качественно меняться в относительно малой области вариации их значений. Это коррелирует с экспериментальными данными о высокой чувствительности таких процессов к небольшим изменениям молекулярных структур или внешним воздействиям.

### 2.3.

Разработана молекулярная модель для описания кинетики процессов внутримолекулярных преобразований и их спектральных проявлений при термическом возбуждении.

Показано, что данная модель адекватно отражает (и предсказывает) наблюдаемые на опыте зависимости, а именно: равновесное распределение молекул по уровням после протекания реакции; количество молекул в разных изомерных формах; температурную зависимость констант скорости реакции термической изомеризации в очень широком диапазоне температур в соответствии с законом Аррениуса.

Показано, что в отличие от типичных в химии быстрых реакций в кинетике медленных реакций явно проявляются осциллирующие факторы, поэтому при соответствующей постановке спектрального эксперимента величины частот биений и значения матричных элементов внутримолекулярных "межизомерных" взаимодействий могут быть определены опытным путем.

### 2.4.

Выявлены качественные и количественные особенности влияния на кинетику фотохимических и тепловых реакций и на их спектральные проявления структурных молекулярных изменений и изотопозамещений.

Показано, что в теории кинетического изотопного эффекта необходимо учитывать не только влияющий на него энергетический фактор (положения уровней энергии и их изменения при изотопозамещении), но и вероятностный, обусловленный изменениями вероятностей безызлучательных переходов при изотопозамещении из-за изменений форм нормальных колебаний. Второй фактор может приводить к весьма значительным по величине эффектам и оказывается в ряде случаев решающим, приводящим к изменениям не только количественных характеристик эффекта, но и качественных, вплоть до изменения его знака, поскольку вероятность переходов может изменяться на порядки величин.

### 2.5.

Показано, что наблюдающиеся низкочастотные периодические процессы в спектроскопии и химических превращениях, протекающие без изменения полной энергии сложной молекулярной системы, могут быть объяснены как результат синхронизированных периодических безызлучательных переходов между резонирующими основными состояниями квантовых систем разной структуры.

### 2.6.

Изучены особенности и количественные характеристики вероятностей структурных преобразований сложных молекул, связанные с локализацией колебаний в малых частях молекулярного пространства. Выяснена роль внутримолекулярного окружения реакционных центров на ход локализованных фотохимических превращений молекул.

#### 2.6.1.

На основе базовых положений квантовой теории без привлечения эмпирических данных, т.е. из первых принципов, уточнено понятие реакционного центра, проведен анализ необходимых и достаточных условий его появления и специфики протекающих в нем процессов. Показано, что (учитывая связь величины структурного преобразования молекул с вероятностью такого превращения) появляются «пространственные» запреты на ход как

фотохимических реакций изомеризации, так и реакций других типов, и что локальность структурных преобразований, затрагивающих, в основном, относительно небольшую атомную группировку молекулы (ее фрагмент), является одним из ключевых факторов, определяющих возможность данного межизомерного перехода.

Очень значительные структурно-изомерные преобразования молекул возможны только в результате ряда независимых последовательных шагов, каждому из которых отвечают локальные деформации. Этим же объясняется невозможность прямого превращения  $A+B \rightarrow C+D$ , а допустимо лишь превращение  $A+B \rightarrow F \rightarrow F^* \rightarrow C+D$  или через серию последовательных изомерных преобразований.

### 2.6.2.

Показано, что реакционные центры в хорошем приближении действуют независимо от молекулярного окружения. Изменения вероятностных характеристик, определяющих процесс реакции, быстро затухают в ряду молекул (например, при увеличении их размеров) и, таким образом, локальные свойства реакционного центра существенно не изменяются.

### 2.6.3.

Ход химического процесса и свойства реакционного центра могут измениться, если молекула способна к не требующим особых энергетических затрат изменениям пространственных характеристик, подготавливающих собственно химический процесс (например, внутренних вращений). Этим, например, объясняется возможность структурного преобразования углеводов от линейных к Т-образным формам.

### 2.6.4.

Анализ и модельные расчеты показали, что важнейшую роль для возможности (т.е. относительно высокой вероятности) структурного превращения молекул играет не только свойство его локальности, но и наличие отвечающих такому структурному преобразованию характеристических колебаний. Количественными показателями наличия таких колебаний служат легко вычисляемые векторы сдвига, описывающие структурные деформации молекулы при химических превращениях в системе нормальных координат. Чрезвычайно важно, что особенности движений атомов при характеристических колебаниях четко проявляются в колебательных и электронно-колебательных спектрах в виде полос поглощения, сохраняющих свои положения на шкале волновых чисел, а часто и свои интенсивности.

Тем самым указан путь поиска реакционных центров многоатомных молекул и выявления их спектральных признаков, что принципиально важно при планировании эксперимента. Разработанные в рамках данного цикла исследований методы расчета и компьютерные программы обеспечивают возможность проведения таких прогностических вычислительных экспериментов.

## 2.7.

Известно, что интерпретация экспериментально наблюдаемых фотохимических спектров составляет для многоатомных систем крайне сложную и в прошлом часто неразрешимую задачу. Это вообще является важнейшим ограничивающим фактором развития фотохимии как метода исследования молекулярных превращений и управления процессом этих превращений путем дополнительных оптических воздействий. Решение этих проблем возможно только на базе детального теоретического рассмотрения и широкого применения

компьютерного эксперимента. Для интерпретации спектров обычной флуоресценции и поглощения успешно применяется развитый параметрический метод, так что получаемые теоретические электронно-колебательные спектры хорошо количественно согласуются с экспериментальными.

Выяснена степень применимости разработанных ранее методов моделирования возбужденных состояний молекул для прогнозирования спектрального эксперимента с резонансным возбуждением, типичного в фотохимии.

Показано (на примере молекулы антрацена, для которой имеются весьма полные данные о дисперсных спектрах), что среди наблюдаемых спектров флуоресценции можно выделить по типичным свойствам колебательной структуры и степени ее сложности три характерные группы.

К первой группе относятся спектры флуоресценции из вибронных состояний, переход в которые из основного или маловероятен (слабые по интенсивности полосы спектра поглощения), или запрещен по симметрии. Такие спектры имеют вибронную структуру, повторяющую по частотному составу и распределению интенсивности спектр обычной флуоресценции.

Вторую группу составляют спектры, возбуждаемые в вибронные состояния, переход в которые разрешен и имеет большую интенсивность. Их структура более сложная и содержит несколько групп спектральных полос, наложенных друг на друга и начинающихся от сравнимых по интенсивности обертонов возбуждаемого колебания.

В третьей группе объединяются спектры, не относящиеся к первым двум, поскольку их структура содержит дополнительные полосы, требующие специального анализа.

Путем прямого расчета можно провести полную и детальную интерпретацию экспериментальных спектров первого и второго типа. Для спектров третьего типа, интерпретация которых крайне затруднена, компьютерное моделирование позволяет получить наиболее вероятное описание колебательной структуры.

Теоретические спектры количественно согласуются с экспериментальными, что свидетельствует об эффективности метода при их моделировании. Расчеты данным методом носят полностью предсказательный характер, так как параметризация молекулярных моделей получена с использованием экспериментальных спектральных данных иного типа.

### **3. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЛОГИКИ**

#### **3.1.**

Рассмотрен вопрос о механизме «распознавания образа» сложной молекулярной системой по совокупности независимых первичных сигналов.

«Распознавание образа» трактуется как возникновение структурного преобразования в одном удаленном приемно-регистрирующем центре в том и только в том случае, когда появились все первичные сигналы. Такой принцип обеспечивает наиболее экономную схему транспорта информации и энергии. Обсуждены необходимые свойства приемно-преобразующих молекулярных элементов. Задача проектирования приемно-преобразующей молекулярной системы сводится либо к решению формально-логического уравнения, либо к решению системы кинетических дифференциальных уравнений специальной формы. Проведены компьютерные эксперименты.

### **3.2.**

Рассмотрены внутримолекулярные процессы, которые могут быть связаны с логическими высказываниями.

#### **3.2.1.**

Показано, каким образом могут быть построены молекулярные логические элементы, осуществляющие операции логического умножения и разделительной дизъюнкции.

#### **3.2.2.**

Сделаны выводы о том, что сложные молекулярные системы могут использоваться в качестве решающих элементов для любых логических операций и что в пределе по одному признаку можно однозначно судить о ряде событий, происходивших в системе.

#### **3.2.3.**

Указано, каким образом на основе фотопроцессов в одиночных молекулах можно построить спусковые системы (триггеры), реагирующие на сложные сигналы с большим диапазоном их изменения, т.е. в условиях нечетко заданной входной информации. На этой основе рассмотрена совершенно новая проблема: каким образом может быть произведено обучение молекулярной системы путём воздействия на неё сложным сигналом с последующей длительной записью информации.

#### **3.2.4.**

Установлено, как провести многократное сравнение состава вновь приходящего сигнала с составом записанного. Показано, что должен выполняться принцип комплементарности сигналов, и конкретизировано понятие такой комплементарности. Доказано, что многократное сравнение нового сигнала с записанным возможно в результате излучательных переходов между состояниями разных изомерных структур молекулярной системы (запоминание сложного входного воздействия) и последующего многократного сравнения с имеющейся записью нового сигнала.

### **3.3.**

Показано, что свойствами преобразовывать информацию и решать логические задачи обладают не только молекулы, но и молекулярные кристаллы.

#### **3.3.1.**

Для создания соответствующих вычислительных алгоритмов и программ разработаны удобные для практических применений методы, позволяющие формировать энергетические зоны электронных и колебательных состояний. Предложены простые матричные методы вычисления характеристики этих зон, основанные на прямых оценках интегралов перекрывания электронных функций соседних молекул.

#### **3.3.2.**

Для теоретического описания процессов записи и преобразования информации надо знать свойства как основного, так и электронно-возбужденных состояний объекта. Показано, что в результате резонансных взаимодействий между состояниями отдельных молекул в кристалле при импульсном возбуждении системы с периодической структурой возникают безызлучательные переходы и временная миграция возбуждения в пространстве кристалла.



Это, в свою очередь, может привести к локальной изомеризации составляющих кристалл молекул в отдельных участках пространства кристалла. Указан способ вычисления характеристик миграционного процесса. Приводятся результаты таких вычислений для частного случая полимерной цепи.

### **3.3.3.**

Поставлена и решена проблема рационального выбора преобразований сложной системы при решении задач молекулярной логики.

Для описания и количественной характеристики поведения такой системы вводится понятие траектории в многомерном пространстве координат, в качестве которых предлагается использовать значения заселенностей дискретных уровней энергии, входящих в объект подсистем.

Для характеристики процессов направленного транспорта сигналов разной природы и информации в молекулярном пространстве предложены понятия потоков энергии, энтропии и информации, определяющих структурные преобразования в системе. Получены примеры вычисления соответствующих величин.

## **4. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

### **4.1.**

Предложены новые методы вычисления многоцентровых матричных элементов квантовой химии от базисных функций (атомных орбиталей) экспоненциального вида (ФЭВ) и на этой основе проведено исследование уравнений квантовой химии, отвечающих модели Хартри-Фока, наложению конфигураций (матричная теория спиновых мультиплетов), а также движению электрона в многоцентровом кулоновском поле ядер и поле притяжения Юкавы.

#### **4.1.1.**

Показана возможность непосредственного использования базисных элементов слэтеровского, водородоподобного и другого вида с правильными асимптотическими свойствами на центрах зарядов и на больших радиусах от молекулярных структур.

#### **4.1.2.**

Показано, что функции, имеющие вид полиномов Бесселя, умноженных на экспоненту, обладают рядом полезных аналитических свойств, таких, например, что их производные по декартовым координатам являются приведёнными функциями Бесселя (ПФБ), умноженными на соответствующие степени декартовых координат аргумента. Главная особенность ПФБ состоит в том, что произведение ПФБ полуцелого индекса, заданных относительно разных центров, может быть представлено интегралом по единичному отрезку от ПФБ суммарного индекса с аргументом, центрированным в промежуточной точке между центрами АО. Это свойство ПФБ открыло возможность разработки алгоритма вычисления многоцентровых интегралов квантовой химии в базисе функций с экспоненциальной зависимостью на больших расстояниях от центров АО.

#### **4.1.3.**

Разработана полная теория матричных элементов в базисе ФЭВ на основе свойств ПФБ, причем получено математически строгое доказательство теоремы об интегральном

представлении произведения разноцентрированных приведенных функций Бесселя не только с полуцелыми индексами (когда ПФБ являются элементарными функциями), но и с произвольными вещественными индексами в виде интеграла по единичному отрезку от ПФБ с суммарным индексом. Эта теорема позволила существенно расширить алгоритм вычисления многоцентровых интегралов также на случаи релятивистских молекулярных спиноров, где представление АО с помощью гауссовских примитивных функций становится невозможным в силу сингулярного поведения в начале координат релятивистских атомных функций, радиальная зависимость которых содержит отрицательные вещественные степени радиуса.

#### 4.1.4.

Предложена теория молекулярных гармоник, расчет которых позволяет сравнительно просто исследовать поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы во всем пространстве колебательных координат при асимптотически точном представлении ППЭ, причем не только в основном, но и в возбужденных электронных состояниях молекул.

#### 4.1.5.

В развитии теории многоцентровых матричных элементов квантовой химии большое внимание уделено формулированию алгоритма для параллельных вычислений на ЭВМ. Для АО с большими угловыми моментами (d-, f-, g-функции) предложен оригинальный алгоритм дифференцирования многоцентрового интеграла от скалярных АО по координатам центров локализации АО, основанный на применении многомерного фурье-преобразования. Получены наиболее компактные в данном классе алгоритмов общие выражения матричных элементов от сферических АО экспоненциального вида с телесными гармониками для больших угловых моментов.

#### 4.2.

При прогнозировании процессов передачи энергии и сигналов в нерегулярных химических средах необходима диагонализация матриц очень высокой размерности и весьма специфической структуры (в частности, большое число нулевых собственных чисел). Разработан обобщенный вариант метода Якоби (с многомерными поворотами) для диагонализации нерегулярных суперматриц специального типа и создана оригинальная сервисная программа. Компьютерные эксперименты показали существенное ускорение процесса диагонализации матриц по сравнению со стандартным вариантом метода. Это особенно важно для рассматриваемых задач высокой размерности. Разработана методика распараллеливания предложенного алгоритма и его реализации на суперкомпьютере МВС-1000.

#### 4.3.

Исследованы возможности построения эффективных алгоритмов и программ молекулярного моделирования с использованием технологии параллельных вычислений на отечественном суперкомпьютере МВС-1000 для изучения и прогнозирования физико-химических закономерностей процессов фотопревращений сложных молекулярных систем, потенциально перспективных для создания элементов молекулярных нанотехнологических устройств нового типа.

Развита алгоритмическая база и оригинальное сервисное программное обеспечение для суперкомпьютера МВС-1000, обеспечивающие проведение исследований процессов приема, хранения, преобразования и передачи энергии и информации во внутримолекулярном

пространстве сложными системами супер- и супрамолекулярного типа с учетом их изомер-изомерных превращений на основе разработанной теории и методов моделирования таких быстропротекающих процессов и с использованием как стандартных параллельных процедур, так и оригинальных. Осуществлен перевод сложной процедуры формирования молекулярных моделей многоизомерных систем, заключающейся в решении чисто электронных, колебательных и вибронных задач для каждой уединенной изомерной формы молекулы, с ПК на суперкомпьютер МВС-1000 с целью снятия существующих ограничений на размеры молекул и повышения эффективности компьютерного моделирования процессов изомеризации.

Проведена апробация программного комплекса на примере серии модельных расчетов по прогнозированию кинетики и спектров с временным разрешением сложных молекулярных систем с многочисленными изомерными формами, включая процессы последовательной и разветвленной цепочечной изомеризации. Показана высокая эффективность разработанного программного обеспечения.

#### 4.4.

Усовершенствованы программные комплексы для персонального и суперкомпьютера МВС-1000. В них предусмотрена возможность использования двух разработанных подходов для моделирования процессов преобразования структур сложных молекул. Проведена модификация алгоритма решения систем кинетических уравнений, заключающаяся в использовании более точного метода численного решения системы дифференциальных уравнений – метода Рунге-Кутты четвертого порядка точности, и в автоматической корректировке с помощью специально разработанного метода величины шага интегрирования на каждом шаге итерационного процесса с учетом изменений вероятностей безызлучательных переходов во времени. Тем самым снята проблема возможного возникновения расходимости численного итерационного решения, обусловленной специфическими особенностями динамики системы при ее описании в рамках второй модели. На конкретных примерах показана высокая эффективность программного комплекса при проведении спектроскопических исследований, возможность моделирования очень сложных процессов изомеризации (для длинных цепочек изомерных превращений, многоуровневых молекулярных систем) и их спектральных отображений в масштабе реального времени. Например, на решение многоизомерной задачи (4 изомера), содержащей 800 электронно-колебательных уровней, в большом временном интервале (5000 шагов по шкале времени) требуется около 5 минут машинного времени; для более сложной системы, состоящей из 5000 вибронных уровней, время расчета составляет менее 1 часа.

#### 4.5.

Показано, что если уравнения или неравенства, задающие область интегрирования многократных интегралов, имеют сравнительно простой вид, применение метода операторной факторизации позволяет представить такие интегралы в форме факторизованных выражений, в которых вклады от области интегрирования и подынтегральной функции выступают в разделенном, не зависящим друг от друга и удобном для вычислений виде. Это позволяет заранее выполнить для всех интегралов данного класса ту часть вычислений, которая связана с учетом формы области интегрирования, в замкнутом аналитическом виде, что существенно упрощает дальнейшие аналитические преобразования. Этот результат может найти применение в качестве вспомогательного средства для решения задач квантовой химии, теоретической физики и вычислительной математики.

С помощью метода операторной факторизации дан полный анализ свойств функции Лауричеллы  $F_D$ , используемой в работах Креймера, Франковски и Брюхера в качестве основы для вычисления интегралов Фейнмана в квантовой электродинамике. Получены важные нетривиальные преобразования этой функции, значительно облегчающие ее вычисление.

#### 4.6.

Получены удобные выражения для многократных интегралов Дирихле, содержащих под интегралом произведения нескольких многочленов Лагерра. Полученные соотношения могут быть применены при вычислении интегралов, содержащих водородоподобные функции.

Для анализа интегралов по симплексам применен метод факторизации. Наиболее важный результат работы состоит в доказательстве того, что применение метода операторной факторизации позволяет представить многократный интеграл по симплексу в форме факторизованного выражения, в котором вклады от области интегрирования и подынтегральные функции выступают в разделенном, не зависящем друг от друга и удобном для вычислений виде. Дано явное выражение интеграла по симплексу в виде омега-произведения подынтегральной функции и специального ряда Эрдейи, являющегося многомерным аналогом функции Гумберта  $\Phi_2$ .

Дано обобщение тождества Фейнмана, связывающее его с функцией Лауричеллы  $F_D$ , глюонными параметрами которой служат кратность интеграла и степень выражения, входящего в знаменатель подынтегральной функции.

Получены формулы операторной факторизации, позволяющие сводить сложные гипергеометрические ряды, включая ряды от  $N$  переменных, к рядам более простого вида.

Получены формулы сложения, содержащие распространенные гипергеометрические ряды от одного переменного. Выявлена связь формул сложения с теоремами суммирования Гаусса, Ватсона, Диксона, Уиппла и Заальшютца. Показано, что теоремы Ватсона, Диксона и Уиппла связаны друг с другом линейными преобразованиями.

#### 4.7.

Создан лабораторный кластер (объединенный блок ПК), позволяющий вести отладку программ и производить вычисления на основе параллельности.

### **5. ОБОБЩЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАЗРАБОТКИ ЕДИНОЙ ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Обобщены результаты и подведены итоги работ по созданию единой теории молекулярных процессов как спектральной, так и химической природы.

Развитый подход основан на введении энергетических матриц, объединяющих характеристики состояний молекулярных подсистем разного типа. Для описания процессов предлагается совокупность кинетических дифференциальных уравнений первого порядка, коэффициентами которых являются вероятности спектральных и безызлучательных химических превращений.

Показано, что с одной и той же точки зрения удастся описать важнейшие особенности, наблюдающиеся в оптических спектрах высокого временного разрешения (пико- и фемтосекундных), при фотоизомеризации, при химических превращениях.

На базе первых принципов выводится закон Аррениуса, обосновывается правило локальности химических превращений в больших молекулах (реакционные центры) и т.д.

Анализ следствий общей теории позволяет сформулировать простые правила хода химических реакций и поиска их путей.

Исследованы механизм передачи информации и энергии в молекулярном пространстве и проблемы, связанные с преобразованием молекулами входной информации, включая заданную в нечетком виде, с распознаванием молекулами образов, с действием молекулярных логических элементов и др. Показаны целесообразность и пути развития на той же теоретической основе нового направления – молекулярной логики – с целью создания молекулярных приемно-преобразующих информационных систем.

По результатам этих исследований завершена работа над рукописью и осуществлено издание монографии (Грибов Л.А., Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: КомКнига, 2006. – 480 с.).

Основной материал монографии получен авторами и является оригинальным. Подавляющая часть ее основного содержания ранее в монографических изданиях не публиковалась. По структуре, содержанию и методике изложения книга не имеет аналогов в отечественной и зарубежной литературе. Содержание книги по главам следующее.

### **Глава 1. Методологические основания квантовой химии**

Молекулярные модели и их особенности; адиабатическое приближение; полуэмпирика и *ab initio*; геометрия, спектры и химические превращения молекул; общая постановка задачи об описании молекулярных процессов; характеристика процессов передачи энергии и информации в молекулярном пространстве.

### **Глава 2. Формально-логическая теория химических реакций**

Мономолекулярные реакции изомерии и бимолекулярные реакции присоединения; бимолекулярные реакции разложения – углеводороды и соединения состава C, H, O; C, H, N; C, H, N, O.

### **Глава 3. Неадиабатическое приближение**

Методы учета неадиабатичности электронно-колебательных движений – постановка задачи, вариационный метод решения полной электронно-колебательной задачи, структура и симметричные свойства вариационной матрицы; характеристика общих закономерностей проявлений неадиабатичности электронно-колебательных движений в спектрах молекул.

### **Глава 4. Элементы теории колебаний и колебательных спектров молекул**

Гармоническое и ангармоническое приближения – гамильтониан колебательной задачи в гармоническом приближении, соотношение между декартовыми, естественными и нормальными координатами разных типов, задача об ангармонических колебаниях и колебаниях большой амплитуды; скорость достижения вариационного предела при использовании различных базисных функций; простая модель описания ангармонических колебаний многоатомных молекул.

### **Глава 5. Теория мономолекулярных реакций изомеризации**

Общие принципы: постановка задачи; первое приближение теории фотохимических изомер–изомерных реакций; второе приближение теории изомер–изомерных превращений – линейная комбинация электронно-колебательных функций изомеров, безызлучательные межизомерные переходы, зависимость интегралов перекрытия волновых функций от величины отличий конфигураций изомеров, правила отбора по симметрии при изомер–изомерных переходах; проблема взаимного ориентирования изомеров.

### **Глава 6. Методы вычисления матричных элементов**

Соотношение между нормальными координатами изомеров – обобщенная формула Душинского, особенности моделирования изомерных структур для вычисления соотношения

их нормальных координат; общие методы вычисления интеграла перекрытия колебательных функций комбинирующих состояний в теории химических превращений; вычисление интегралов наложения методом аппроксимации колебательных волновых функций гауссовыми экспонентами; особенности моделирования изомерных переходов сложных молекул; температурная зависимость вероятности структурных межизомерных переходов молекул; вычисление интегралов перекрытия электронных функций; результаты некоторых модельных расчётов и следствия общей теории; высшие приближения в теории изомер-изомерных фотопреобразований молекул; вычисление вероятностей переходов при моделировании межизомерных структурных преобразований молекул.

#### **Глава 7. Поиск путей химических реакций структурной изомеризации**

Интегралы перекрытия электронных функций для некоторых углеводов; закономерности изомер-изомерных структурных преобразований ациклических ненасыщенных углеводов; изомер-изомерное преобразование молекулы бензола в ациклические структуры того же атомного состава; о некоторых направлениях изомеризации и образования разветвленных структурных форм ненасыщенных соединений.

#### **Глава 8. Кинетика мономолекулярных реакций изомеризации**

Постановка задачи; общие принципы расчета электронно-колебательных спектров; вычисление матричного элемента для оптического перехода между электронно-колебательными состояниями молекул при сильном различии комбинирующих геометрических структур; метод расчета динамических электронно-колебательных спектров многоатомных молекул; модель безызлучательных переходов при изомеризации; сопоставление теоретических моделей описания межизомерных переходов сложных молекул и их спектральных проявлений; моделирование процесса фотоизомеризации сложных молекул с использованием суперкомпьютера; влияние значений параметров молекулярной модели на кинетику фотохимических процессов; моделирование кинетики внутримолекулярных процессов температурной изомеризации.

#### **Глава 9. Теория бимолекулярных реакций**

Реакции разложения и присоединения; реакции замещения (обмена) общего типа; механизмы некоторых бимолекулярных реакций; безызлучательные переходы в ансамблях молекул.

#### **Глава 10. Некоторые общие закономерности химических превращений**

Теория процессов в реакционных центрах многоатомных молекул – локальность химических превращений; свойства реакционных центров; характеристичность колебаний реакционного центра; об одном факторе в теории кинетического изотопного эффекта; о низкочастотных периодических процессах в спектроскопии и химических превращениях; простая модель эффекта редупликации как следствие первых принципов; некоторые общие следствия – медленно протекающие реакции, механизмы химических реакций, реакции в малых и крупных молекулах, эффект квазивырождения в крупных молекулах.

#### **Глава 11. Элементы молекулярной логики**

Принципы приема и переработки информации молекулярными системами – процессы в молекулах и математическая логика, примеры связи формально-логического описания процессов с функциональным, распознавание образов; некоторые общие закономерности процессов распознавания образов сложными молекулярными системами; о направленной передаче сигналов и энергии в молекулярных системах; комплементарность, обучение и сравнение образов в молекулярном мире.