

## Основные научные результаты 2008 г.

1. Громадное множество молекулярных объектов и химических превращений исходного продукта, оценить которые даже грубо на основании интуитивных соображений не представляется возможным, наводит на мысль о необходимости разработки простых приёмов своеобразного мониторинга реакций. Впервые поставлена такая проблема и обоснован возможный путь её решения. Введено понятие матрицы смежности для разных каналов хода химической реакции.
2. В очень крупных молекулярных объектах (наноструктурах) – дендрометры, супрамолекулы, полимеры, нанотрубки и др. – внешние возмущения могут носить локальный характер. После прекращения действия такого возмущения в структуре нанообъекта могут возникнуть волновые движения атомов очень сложного вида. Это, в свою очередь, может приводить не только к передаче сигнала внутри объекта, но и к появлению стоячих волн и образованию пучностей и накоплению энергии в других участках системы, т.е. возникновению энергетических ловушек. Ранее подобные вопросы не исследовались. Предложен метод расчёта соответствующих процессов во времени для крупных молекулярных структур произвольного строения и размера.
3. Показано, каким образом можно распространить развиваемую в лаборатории теорию структурных превращений молекул как результата резонансного смешивания электронно-колебательных волновых функций соответствующих состояний подсистем на случай произвольного числа резонирующих и квазирезонирующих уровней энергий. Рассматривается процесс преобразования одной молекулярной подсистемы в другую (например, структурная изомер-изомерная перестройка) в условиях, когда имеется группа близких уровней первой подсистемы в среднем по энергии совпадающих со средней энергией второй (квазивырождение). Показывается, что и в этом случае, аналогично рассмотренному ранее резонансу двух уровней двух подсистем, можно построить осциллирующий волновой пакет, приводящий к резонансному переходу от одной подсистемы к другой. Указывается метод расчёта, который может быть применён для атомных совокупностей любой сложности с любым количеством квазирезонирующих уровней.
4. Показано, что резонансное смешивание состояний в крупных молекулах может привести к увеличению вероятностей прохождения реакций. Этот эффект сходен с эффектом снижения порога активации или действия внешнего катализатора.
5. Предложен простой метод формирования энергетической матрицы для задачи об электронных состояниях молекулярных систем любого размера, состоящих из отдельных крупных достаточно стабильных по своим характеристикам фрагментов. Показано, что соответствующие данные о фрагментах могут записываться в форме, позволяющей копировать их в банках. В результате процесс определения отвечающих электронным движениям уровней энергии и собственных функций по своей логике становится аналогичным привычному приёму «сшивки» молекулы из фрагментов.
6. Обращено внимание на методические уточнения некоторых базовых положений общепринятой теории взаимодействия электромагнитного поля с веществом при применении квазиклассической модели явлений поглощения и излучения энергии и комбинационного рассеяния. Ещё раз проанализирован вопрос об использовании зависящего от времени уравнения Шредингера для получения констант вероятностей переходов. Предлагается новая модель для описания интенсивностей линий комбинационного рассеяния как результата резонансного поглощения энергии электромагнитного поля, описываемого модулированным сигналом. Показано, что на этой основе можно ввести оператор возмущения в форме матрицы, одновременно учитывающей как поглощение, так и рассеяние. Обращается внимание

на то, что в спектрах с временным разрешением (фемтосекундные) могут играть роль линии СКР. Указан способ учёта этого явления.

7. Дано доказательство теоремы о представлении решения уравнения Дирака для электрона в поле многих неподвижных кулоновских центров в виде линейной комбинации атомных спиноров. Тем самым нерелятивистская теория МО ЛКАО оказывается следствием аналогичной квантовой теории молекул с учётом релятивистских эффектов движения электрона со скоростями, близкими к скорости света в поле атомных ядер с большими зарядами. Этот результат даёт основу приближений при расчёте электронных состояний молекул, содержащих тяжёлые элементы. Показано двукратное вырождение электронных состояний в релятивистском самосогласованном поле молекулы (спиновый момент в релятивистской теории не сохраняется) и на основе этого построена теория электронных конфигураций молекул, переходящая в нерелятивистском пределе в теорию спиновых конфигураций. Такая преемственность теорий позволяет использовать алгоритм расчёта спиновых конфигураций для учёта релятивистских поправок при интерпретации электронных спектров молекул, включающих тяжёлые элементы.

8. Создана теория матричных элементов в базисе экспоненциальных атомных орбиталей в виде приведённых функций Бесселя с вещественным индексом, позволяющая применить ранее разработанные в лаборатории алгоритмы вычисления многоцентровых интегралов квантовой химии к релятивистским спинорам.

Построена новая теория коэффициентов векторного сложения моментов, основанная на применении квадратурных формул Гаусса, позволяющих простым способом точно вычислять интегралы от произведения большого числа сферических функций. Эта теория может далее быть использована в квантовой химии, в атомной, молекулярной и ядерной спектроскопии. Данная теория основана на факте, что формулы численного интегрирования Гаусса используют аппроксимацию подынтегральной функции ортогональными многочленами.