

# Основные результаты научных исследований 2013 года

## **1. Квантовая теория молекул**

1.1. Квантовохимическая теория состояний молекул с тяжелыми элементами

– *Многоэлектронные релятивистские уравнения.*

– *Аналитический метод решения релятивистских уравнений.*

1.2. Новая форма уравнения Шредингера для электронно-ядерной задачи

## **2. Химическая кинетика в газах и жидкостях**

## **3. Аналитическая химия**

3.1. Спектральный анализ концентрационного состава смеси с указанием распределения значений искомых величин

3.2. Фотоаналитика

– *Упрощенная модель (с не зависящими от времени вероятностями) фотохимических процессов*

– *Модифицированный метод моделирования фотохимических реакций*

## **4. Процессы в сложных биохимических системах (геохимия, экология, эволюция биосферы и др.)**

## **1. Квантовая теория молекул**

### 1.1. Квантовохимическая теория состояний молекул с тяжелыми элементами

Существует одна из важнейших и до сих пор не решенных в квантовой химии проблем исследования элементоорганических соединений и комплексов с тяжелыми элементами (в частности, трансурановыми).

Настоящее состояние квантовой теории молекулярных соединений с тяжелыми элементами является неудовлетворительным, поскольку многоэлектронные уравнения квантовой механики, учитывающие релятивистский характер кинематики электронов в тяжёлых элементах, не были сформулированы с достаточной для этих целей общностью. Объяснение ряда закономерностей в экспериментальной спектроскопии тяжёлых элементов требовало совершенствование существующей теории, опирающейся по большей части на одночастичные модели.

Поставлена задача о развитии многоэлектронной квантовохимической теории соединений с тяжелыми элементами.

#### Многоэлектронные релятивистские уравнения.

Предложены многоэлектронные релятивистские уравнения для атомно-молекулярных систем с тяжёлыми элементами в виде обобщения, как системы уравнений Дирака 4-го порядка для одной частицы, так и гиперкомплексной системы 2-го порядка, дающие возможность описания спиновых свойств многоэлектронных систем вне рамок одноэлектронных приближений.

Показано, что спектры атомов в таких двух алгебрах оказываются тождественными и что линеаризация полиномиальных соотношений между энергией и импульсами частиц приводит к появлению в квантовой теории спиновых особенностей движения частиц.

Приведение уравнений квантовой механики к линейным системам осуществляется *заменой* обычных векторных осей координат их *клиффордовыми аналогами* (некоммутирующими осями),

вследствие которой в теории появляются спиральные движения частиц, приводящие к дополнительным против классической теории вкладам в энергию частиц при их взаимодействии с внешними полями и друг с другом.

### Аналитический метод решения релятивистских уравнений.

Разработан аналитический метод решения полученных уравнений релятивистской квантовой химии для атомов тяжёлых элементов. Метод использует ряд Фробениуса по гиперрадиусу электронных координат для волнового мультиспинора атома и позволяет последовательно вычислить члены ряда. Найденные релятивистские уравнения квантовой химии исследованы в импульсном пространстве электронов, в котором они представляют собой интегральные уравнения Фредгольма.

Получена приближённая релятивистская модель в виде нового скалярного многоэлектронного уравнения для атомно-молекулярной системы, учитывающая как релятивистскую кинематику движения электронов, так и их спиновые свойства.

Метод имеет перспективу применения в квантово-химических исследованиях электронных структур и спектро-химических свойств молекул любого атомного состава.

Полученные результаты обобщены в виде монографии (в печати).

### 1.2. Новая форма уравнения Шредингера для электронно-ядерной задачи

Предложена новая форма уравнения Шредингера для электронно-ядерной задачи о молекулах.

Гамильтониан записывается в системе внутренних (естественных) координат. Это позволяет свести проблему разделения электронных и ядерных движений к выделению в общей матрице кинематических коэффициентов соответствующих диагональных блоков.

Подход отличается наглядностью и простотой учёта связи между движениями электронов и ядер.

Показано, что задача может быть сведена к линейной комбинации базисных функций, отвечающих различным ортонормированным функциям радиальной задачи об атоме. В базисе отсутствуют эмпирически подбираемые функции, что позволяет легко переходить от основных к ридберговским состояниям электронов в молекулах и учитывать влияние движения ядер на значения электронных уровней энергии – изотопические эффекты.

Показано также, что задача о движении электронов в поле неподвижных ядер может быть сведена к задаче с одним радиус-вектором с неподвижным центром расположения положительного, но зависящего от угловых координат радиус – вектора заряда.

Эти результаты, наряду с ранее полученными, чётко показывают, что квантовая задача о молекулах может быть поставлена в разных вариантах, математически не сводимых друг к другу.

Такой вывод вполне согласуется с принципом дополнительности Н. Бора, указавшим на то, что "Мы должны вообще быть готовыми к тому, что всестороннее освещение одного и того же предмета может потребовать различных точек зрения, препятствующих однозначному пониманию".

## **2. Химическая кинетика в газах и жидкостях**

Исследована возможность прогнозирования химической кинетики в газах и жидкостях на основе чисто физических теоретических представлений и моделей реакционных свойств органических соединений.

Показано, что такой прогноз возможен без составления и решения кинетических уравнений любого порядка, а получен прямым компьютерным моделированием процессов, из которых складывается ход химических реакций.

Для сложных реакций между многоатомными органическими молекулами в разработанную схему предполагается добавить программный блок, вычисляющий вероятность осуществления акта элементарного химического превращения в промежуточном комплексе, возникающем в процессе столкновения молекул.

Процессы, происходящие в системе до образования промежуточного комплекса, моделируются на компьютере с помощью оригинальной программы молекулярной динамики, в которой для вычисления межмолекулярных сил предложен потенциал новой формы. Этот потенциал позволяет правильно описать сложный колебательный процесс димера, находящегося в потенциальной яме типа Ван дер Ваальса. В результате возникают многократные столкновения двух молекул, что обеспечивает возможность самостоятельного нахождения ими наиболее благоприятного взаимного расположения в промежуточном комплексе.

### **3. Аналитическая химия**

#### **3.1. Спектральный анализ концентрационного состава смеси с указанием распределения значений искомых величин**

Сформулирована постановка задачи математизации методов аналитической химии, исследованы математические особенности проблемы и разработаны математические основы метода спектрального анализа концентрационного состава смеси с указанием распределения значений искомых величин и без использования стандартных образцов (эталонов).

Показано, что теоретические спектры являются основным источником, определяющим саму возможность массовых количественных анализов смесей веществ спектральными методами. Впервые показано, как по экспериментальным и теоретическим спектральным данным с учётом их погрешностей можно определить количественный состав смеси веществ и получить результат в форме гистограмм распределения значений концентраций компонент.

Это позволяет получить полную информацию о качестве анализа и зависимости его от неизбежного разброса измеряемых величин. Тем самым обеспечивается как оценка степени достоверности анализа, так и возможность его проектирования при постановке аналитической проблемы. Метод основан на представлении спектров смеси и её компонент в форме прямоугольных матриц и операций с ними.

Подробно исследованы условия, при которых результат анализа становится наиболее достоверным.

Метод обоснован с помощью большого числа компьютерных экспериментов. Показана эффективность нового подхода для решения актуальной задачи – качественного и количественного анализа вещества сложного состава, в том числе и по продуктам его химического и фотохимического превращения (короткоживущие токсичные вещества и др.).

#### **3.2. Фотоаналитика**

Одним из очень перспективных спектро-аналитических методов анализа сложных веществ является фотоаналитика. Эта область особенно важна потому, что на основе анализа продуктов фотохимических реакций можно определить исходное вещество. Для этого надо теоретически воспроизвести все этапы фотопревращения. Работы в этом направлении ведутся в лаборатории уже несколько лет.

В 2013 г. в рамках развития методов фотоаналитики разработаны новые теоретические методы количественного моделирования фотохимических реакций.

### Упрощенная модель (с не зависящими от времени вероятностями) фотохимических процессов

Показана возможность построения и использования упрощенной модели с постоянными (не зависящими от времени) вероятностями реакций для быстрого моделирования фотохимических процессов с необходимой степенью достоверности прогноза.

Получена связь вероятностей превращений с фундаментальными молекулярными характеристиками (вероятности оптических переходов; частоты квантовых биений, характеризующие безызлучательный реакционный переход), которые могут быть оценены количественно с хорошей степенью достоверности.

На примерах мономолекулярных реакций изомеризации оценен достигаемый уровень точности прогноза для простой модели и показано, что он составляет в большинстве случаев ~10%. Важно, что заведомо правильно предсказывается порядок величин ключевых характеристик фотохимических процессов, таких как квантовый выход и скорость реакции, что и требуется в большинстве задач фотохимии.

### Модифицированный метод моделирования фотохимических реакций

Предложен модифицированный метод численной оценки необходимых для определения вероятностей фотохимических реакций интегралов перекрывания для электронно-колебательных функций комбинирующих состояний. Разработан новый способ учета асимметрии (ангармонизма) потенциальных ям участвующих в фотохимическом превращении молекул. Число параметров модели уменьшается на 2/3 по сравнению с ранее используемой, что адекватно отражает особенности структурных превращений многоатомных молекул, при которых преобразуется относительно малое от общего количества число координат.

Работоспособность нового подхода проверена на примере ряда конкретных фотохимических реакций. Результаты представлены в таблице.

#### **Результаты расчета квантовых выходов реакций**

Реакция	Квантовые выходы	
	Расчет	Эксперимент
2,4-диметил-пентадиен-1,3 → триметилциклобутен	$10^{-15}$	0
2,3-диметил-бутадиен-1,3 → диметилциклобутен	0.09	0.12
пентадиен-1,3 → 3-метилциклобутен	0.06	0.03
цис-бутадиен-1,3 → циклобутен	0.6	0.03, 0.3
2-метил-бутадиен-1,3 → 1-метилциклобутен	0.07	0.09
1-метокси-бутадиен-1,3 → метоксициклобутен	$10^{-8}$	0

Для всех реакций достигается существенно лучшее, чем для ранее используемой модели, количественное согласие вычисленных значений с экспериментальными данными:

- для реакций с ненулевыми экспериментальными значениями квантовых выходов среднее относительное отклонение от эксперимента уменьшается более чем в 2 раза;
- для реакций, которые не идут, теоретические значения квантовых выходов уменьшаются на порядки величин.

Параметры метода обладают достаточно высокой степенью переносимости в ряду родственных молекул, что обеспечивает предсказательный характер расчетов. Хорошее согласие с экспериментом указывает на перспективность создания базы для количественных анализов результатов фотохимических превращений.

#### **4. Процессы в сложных биохимических системах (геохимия, экология, эволюция биосферы и др.)**

Исследование направлено на решение важнейшей задачи современной науки – создание теоретических методов для описания процессов в сложных биохимических системах (геохимия, экология, эволюция биосферы и др.).

Показано, каким образом может быть теоретически оформлена мысль В.И. Вернадского о том, что для описания процессов в геохимии может потребоваться подход, отличающийся от основополагающих в классической физике.

Рассмотрены явления в молекулярном мире с четко заданными причинно-следственными связями в форме вероятностей переходов и более сложные объекты (биохимические взаимосвязанные системы), причинно-следственные связи в которых выражаются в терминах формальной логики и с помощью "чёрных ящиков" (импликаций).

Предложено для описания процессов в молекулах и в более сложных объектах ввести новый вид движения – переход из одного изомерного состояния в другое в мире молекул или между событиями, связанными импликациями, в сложных биохимических объектах.

Изучен вопрос о рациональном выборе характеристик, принимаемых в качестве координат для описания процессов в сложных системах и в многомерном пространстве вплоть до биосферы.

Показано, что процессы в таком мире целесообразно описывать в многомерном пространстве заселённости отдельных состояний. Изменение состояния сложной системы во времени описывается траекторией в таком пространстве.