

Основные научные достижения

Многие [научные результаты](#), отражающие деятельность сотрудников лаборатории молекулярного моделирования и спектроскопии ГЕОХИ РАН, получены впервые и существенно опережают зарубежные разработки. Они обобщены в большой [серии монографий](#), целиком написанных на оригинальных материалах.

Главными результатами являются следующие.

1. [Теория и методы расчёта уровней энергии и вероятностей переходов](#)
2. [Основы нового научного направления – математической химии. Экспертная система](#)
3. [Общая теория молекулярных процессов](#)
4. [Методы квантовой химии и природа химической связи](#)
5. [Безэталонный спектральный анализ чистых веществ и смесей](#)
6. [Постановка квантовых задач в теории строения и спектров молекул](#)
7. [Решение уравнений Шрёдингера и Дирака для электрона в поле многих центров. Метод вычисления многоцентровых интегралов](#)
8. [Связь квантовой и классической механики](#)
9. [Общая теория гипергеометрических рядов](#)
10. [Спектральное определение сверхмалых количеств веществ](#)
11. [Проблема происхождения жизни и становления биосферы](#)

1. Теория и методы расчёта уровней энергии и вероятностей переходов [\(содержание\)](#)

Развита теория и методы расчёта 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.

Теория охватывает очень большой круг вопросов – от введения координат для описания внутренних движений атомов и разделения видов движений до получения большого числа выводов об основных свойствах спектров и закономерностях процессов, связанных с особенностями движений атомов и структур молекулярных объектов (характеристичность колебаний, зависимость их частот и интенсивностей спектральных полос от особенностей распределения электронной плотности в пространстве молекулы и др.).

Предложен новый матричный метод введения координат симметрии, получены общие формулы для вычисления ИК и КР спектральных кривых, что позволило получить много важных следствий. Рассмотрены различные варианты постановки обратных задач.

В целом построена последовательная теория, важнейшая для работы с объектами микромира, по своей полноте не имеющая аналога в литературе и получившая международное признание. Многие результаты использованы в монографиях других авторов и вошли в учебники. Все вычислительные приёмы 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.

Развиты методы решения ангармонических задач на основе общего вариационного подхода. Важно, что предлагаемые вычислительные алгоритмы позволяют для полимеров и кристаллов работать не только с бесконечно протяжёнными системами, но и с нанообъектами 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 комплекса программ LEV, не имеющего аналогов по своим возможностям и направленного (по общей идеологии) на постепенный переход от одиночных расчётов к массовым, пригодным для проектирования на инженерном уровне молекулярных систем с заданными свойствами и для решения аналитических задач.

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 экспериментов при произвольных способах наблюдения, в том числе при импульсном возбуждении в фемтосекундном диапазоне, и при любых изменениях структур молекул при переходах между состояниями.

2. Основы нового научного направления – математической химии. Экспертная система ([содержание](#))

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

Выдвинута и получила развитие идея о формализации решения важнейшей для химии задачи – установления структуры молекул на основе экспериментальных данных о спектрах разной природы (оптические, ЯМР, масс-спектры). Это стало возможным благодаря развитию принципа дополнительности Бора применительно к изучению микромира, преодоления проблемы множественности молекулярных структур при одной брутто-формуле, создания методов, позволяющих оперировать с нечёткими множествами.

В результате была создана общая теория, логическая и алгоритмическая структуры экспертной системы для диагностики и установления свойств неизвестных молекулярных объектов, в частности, природного происхождения.

Лабораторный образец системы использован для производства фирменных компьютерных продуктов (Германия, Канада).

Исследования в этих направлениях (искусственный интеллект) потребовало углублённого анализа фундаментальных принципов построения научного знания. Полученные результаты вошли в учебник по философии естественных наук для вузов.



В 1999 г. работы в области теории спектров и экспертных систем 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». Премию получили проф. [Л.А. Грибов](#) (руководитель исследований) и трое его учеников – профессора [В.И. Баранов](#), [В.А. Дементьев](#), [М.Е. Эляшберг](#).

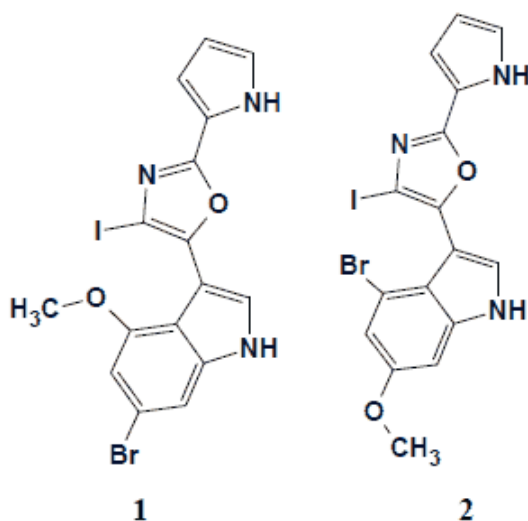
Дальнейшие работы в этом направлении проводились канадской научной фирмой Advance Chemistry Development, куда [М.Е. Эляшберг](#) был приглашён на работу. В результате удалось создать экспертную систему *Structure Elucidator*. В самое последнее время (в 2012 г.) совместно с учеными фирмы IBM (Швейцария), университета г. Тромсё (Норвегия) и университета г. Абердин (Великобритания) был предложен принципиально новый способ

установления структуры органических молекул на основе совместного применения ЯМР спектроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), системы *Structure Elucidator* и квантовой химии. Метод предназначен для идентификации водородо-дефицитных соединений (преимущественно плоских), двумерные ЯМР спектры которых дают очень ограниченную структурную информацию, что ведет к большому числу возможных структур-кандидатов.

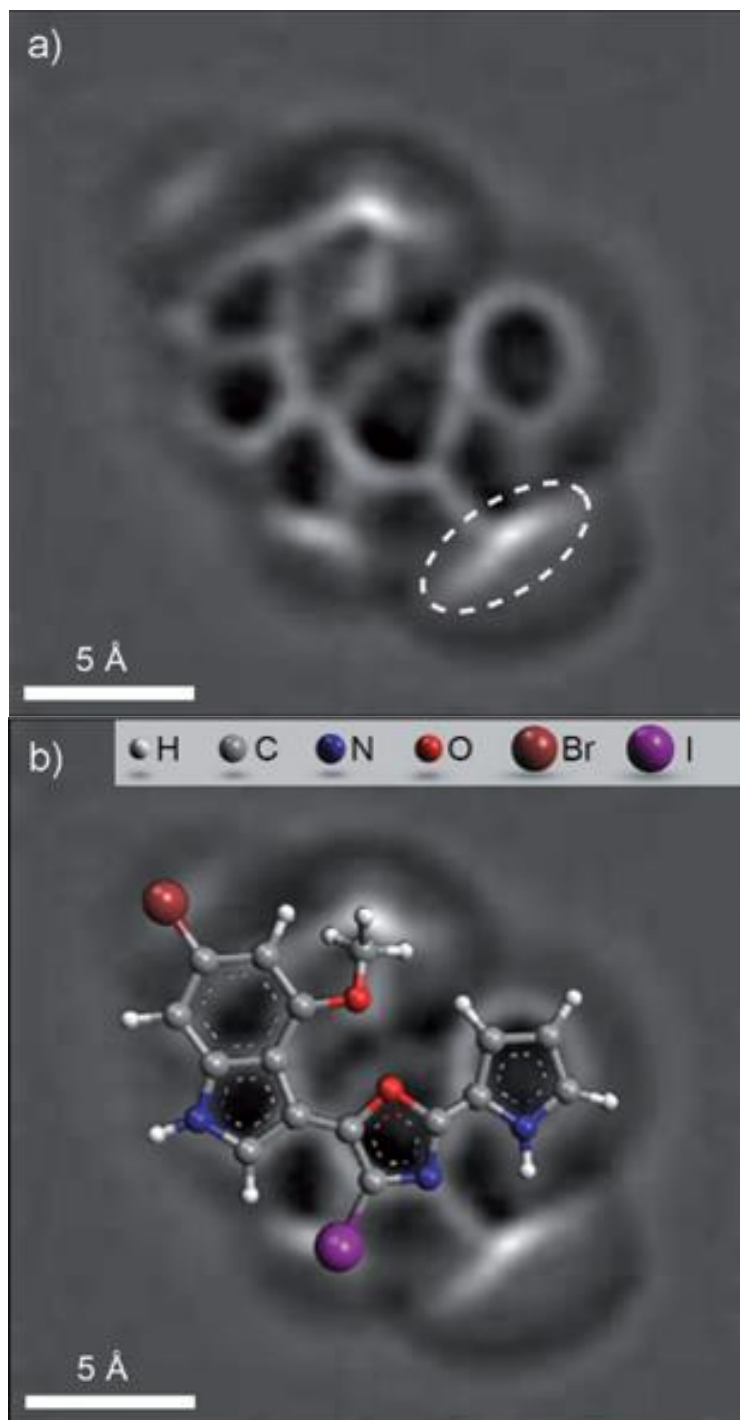
- 1) Установление структуры неизвестного соединения на основе предложенного метода складывается из следующих этапов:
- 2) Регистрируют масс-спектр и спектры ЯМР (1D и 2D), и помощью системы *Structure Elucidator* выявляют наиболее вероятные структурные формулы. Если уверенный выбор одной предпочтительной структуры оказывается невозможным, то переходят ко второму этапу.
- 3) Отдельную молекулу анализируемого вещества помещают на поверхность кристалла, и с помощью АСМ получают ее изображение. Метод получения изображений адсорбированных малых молекул впервые разработан в лаборатории IBM, что является крупным достижением экспериментальной техники. Ранее он применялся только для получения изображений биополимеров.
- 4) Производится квантово-химический расчет геометрии наиболее вероятных структур, выявленных экспертной системой.
- 5) Модели предполагаемых структур, пространственная конфигурация которых определена на предыдущем этапе, пытаются наложить на изображение молекулы. Визуализация позволяет определить все точки соединения циклических систем и положение заместителей. В результате выявляется та структура, которая наилучшим образом совпадает с изображением молекулы.
- 6) Правильность выбора структуры проверяется предсказанием ^1H и ^{13}C химических сдвигов в спектрах ЯМР с помощью квантово-химических (DFT) и эмпирических методов расчета.

Комбинированное использование спектроскопических методов, АСМ, *Structure Elucidator*, и DFT было продемонстрировано на примере установления структур молекулы Breitfussin A, природного соединения с беспрецедентной структурой. Оно было выделено из беспозвоночного *Thuiaria breitfussi*, обитающего в водах Арктики. Оказалось, что структура этой молекулы не может быть надежно определена с помощью перечисленных методов, взятых каждый в отдельности. Очень малое количество выделенного вещества не позволило использовать для идентификации рентгеноструктурный анализ.

Молекулярная формула $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{BrI}$, полученная из масс-спектра, и ЯМР данные были введены в *Structure Elucidator*. Степень ненасыщенности, отвечающая этой небольшой молекулярной формуле, равна 12. Экспертная система выявила структуры **1** и **2** в качестве наиболее вероятных. Как видно, они отличаются только положением заместителей Br и OCH_3 .



На рисунке а) показано изображение анализируемой молекулы, адсорбированной на поверхности Cu(111), а рисунок б) позволяет визуально убедиться в том, что структура **1** действительно хорошо совмещается с изображением молекулы. Расчеты ЯМР химических сдвигов обеих структур, выполненные как квантово-химическими, так и эмпирическими методами, подтвердили преимущество структуры **1**.



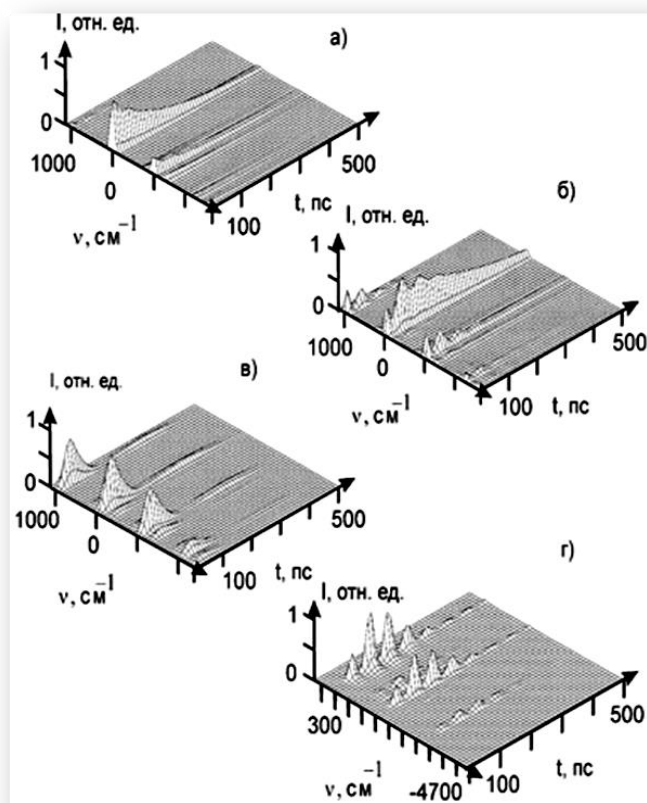
*а) Изображение анализируемой молекулы. б) Наложение структурной формулы **1** на изображение молекулы. Овалом отмечен артефакт. Положение объемной группы OCH_3 определено по соответствующему ей яркому пятну.*

Результаты выполненного исследования были опубликованы в журнале *Angewandte Chemie Int.*, и сразу после публикации о них появилось сообщение в *Chemical World*. Можно ожидать, что предложенный комбинированный подход будет применяться на практике в тех случаях, когда все другие приемы определения структуры молекул окажутся безуспешными.

3. Общая теория молекулярных процессов (содержание)

Предложена оригинальная общая теория молекулярных процессов, основанная на представлении о преобразовании состояний при их резонансе.

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 – эффект 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: (1) выяснить физическую природу передачи энергии и информации в молекулярном пространстве как по спектральным, так и по химическим каналам; (2) описать действие молекулярных объектов как приёмно-преобразующих (вплоть до распознавания образов) систем; (3) понять механизм обучения молекул и последующей регистрации детерминированных сложных сигналов.

Реакция	φ_{exp}	φ_{cal}
	0.013	0.011
	0.03	0.001
	0.35	0.17
	0.30	0.27
	0.03	0.03
	0.03	0.04

На основе первых принципов без привлечения эмпирического опыта были объяснены основные химические закономерности: близкодействие, закон Аррениуса, репликация и др.

На базе развитой теории впервые удалось вычислить значения квантовых выходов ряда фотохимических реакций. Некоторые результаты приведены в таблице.

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.

4. Методы квантовой химии и природа химической связи (содержание)

Лаборатория явилась инициатором применения в аналитической химии методов квантовой химии.

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

Сформулирован общий подход анализа характера химических связей.

Выяснена природа химической связи в соединениях с необычной валентностью образующих элементов: фуллерены и др.

Введено понятие объёмного сопряжения.

5. Безэталонный спектральный анализ чистых веществ и смесей (содержание)

Впервые высказана идея о возможности проведения количественных анализов чистых веществ и смесей по их оптическим спектрам без использования образцов стандартного состава (эталонных).

Подход основан на комбинировании экспериментальных данных и вычисленных с помощью общей теории молекулярных спектров кривых спектрального распределения коэффициентов поглощения, излучения и рассеяния электромагнитных волн сложными молекулами. Это позволяет исключить противоречие между универсальностью спектрометров и узкой специализированностью эталонов. Показано, что анализ должен производиться не по отдельным полосам или линиям в спектре, а по интегральным спектральным данным в широком диапазоне значений длин волн электромагнитного поля. Рассмотрен как случай стационарных спектров, так и зависящих от времени.

Найден ответ на принципиальный вопрос об использовании при решении аналитических задач спектров, относящихся к нечётким множествам. Это позволяет учесть неизбежное, связанное с модельностью любых теоретических построений, различие теоретических и экспериментальных значений спектральных характеристик. Показано, что спектры любой природы в общем случае (с учётом случайных и систематических погрешностей) могут быть представлены математически в форме прямоугольных матриц. Введено общее матричное уравнение для определения концентраций компонент в смеси при любом сочетании видов спектров и указан алгоритм решения такого уравнения с автоматической оценкой степени достоверности результата. Подход может быть применён как для конкретных анализов, так и для априорного планирования экспериментов.

6. Постановка квантовых задач в теории строения и спектров молекул (содержание)

Подробно проанализирован вопрос о постановке квантовых задач в теории строения и спектров молекул. Обращено внимание на то, что так называемые полуэмпирические и *ab initio* методы находятся во взаимодополняющем (по Бору) отношении. Указано, что общее уравнение Шредингера с учётом кулоновских взаимодействий между частицами является недоопределённым.

Предложена новая формулировка уравнения Шредингера в разделяющихся переменных с электронно-ядерным потенциалом в виде интеграла. Это позволяет с самого начала учитывать квантованность движений ядер. В результате устраняются трудности, связанные с учётом инверсии, таутомерии, внутреннего вращения и др. Найден вид энергетической матрицы и указан способ вычисления всех матричных элементов при решении задачи методом линейной комбинации базисных функций.

[7. Решение уравнений Шрёдингера и Дирака для электрона в поле многих центров.](#)

[Метод вычисления многоцентровых интегралов](#) (содержание)

Получено решение уравнений Шрёдингера и Дирака для электрона в поле многих кулоновских центров.

Метод решения основан на использовании импульсного представления указанных уравнений.

Показано, что точное решение имеет вид *линейной комбинации* функций, центрированных на ядрах атомов (*метод МО ЛКАО*). Атомные функции в пространстве импульсов могут быть разложены в ряд по полной системе 4-мерных сферических гармоник Фока, которые являются решением задачи об атоме водорода в импульсном пространстве. Благодаря такому разложению задача о движении электрона в поле ядер сводится к диагонализации матрицы перекрывания 4-мерных гармоник.

Полученное алгебраическое уравнение позволяет найти в замкнутом виде как коэффициенты ЛКАО, так и параметры экспонент атомных орбиталей (АО). Энергия электрона квадратично связана с параметрами экспонент, которые, в свою очередь, зависят от взаимного расположения ядер. Исследование этих зависимостей позволяет построить точные диаграммы Уолша связи спектров атомов с молекулярным электронным спектром вплоть до спектра объединённого атома.

Создан уникальный метод вычисления многоцентровых матричных элементов теории МО ЛКАО в базисе АО с экспоненциальной зависимостью от радиуса (слэтеровские, водородоподобные, приведённые бесселевы функции и т.п.). Тем самым снята проблема разработки строгого вычисления сложных матричных элементов квантовой химии в методе МО ЛКАО. Появилась реальная возможность оснащения программного обеспечения квантовохимических вычислений базисами *атомных орбиталей экспоненциального вида* (взамен гауссовских).

[8. Связь квантовой и классической механики](#) (содержание)

Найдены *фундаментальные решения* уравнений Дирака и Шрёдингера, которые оказались связанными с *классической функцией действия* системы частиц. Данное фундаментальное решение допускает разложение в ряд Фурье по квантовым состояниям микроскопической системы (атом или молекула). Тем самым показано, что стационарные квантовые уравнения, помимо собственных функций, содержат также классические решения в виде классической функции действия Гамильтона-Якоби. Найдено линейное соотношение *кинетической энергии и квадрата полного кинетического момента* системы нерелятивистских частиц, которое позволяет для замкнутой системы частиц или материальных точек при сохранении полного момента системы выразить кинетическую энергию через её внутренние движения (колебания).

[9. Общая теория гипергеометрических рядов](#) (содержание)

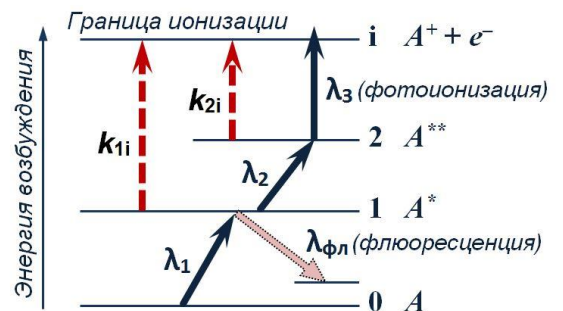
Существенные результаты получены в теории специальных функций, где предложены новые соотношения между ними, упрощающие суммирование гипергеометрических рядов.

10. Спектральное определение сверхмалых количеств веществ [\(содержание\)](#)

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.

Проводится разработка нового метода детектирования следовых количеств органических веществ с использованием лазерной ионизации и последующей десорбции ионов шероховатых и пористых поверхностей.



11. Проблема происхождения жизни и становления биосферы [\(содержание\)](#)

Поставлен и изучен ряд общих вопросов появления уже на уровне молекул таких свойств, которые в дальнейшем обеспечивают сам феномен жизни. Сразу обнаруживается роль множественности образования объектов одного и того же атомного состава. Оказывается, что именно гигантское число изомерных форм уже для довольно небольших многоатомных образований является главным фактором, влияющим на время формирования более высокой стадии существования материи. Свойство изомеризации, которое часто в обычной химии является негативным фактором, усложняющим необходимую для синтеза цепочку реакций, выходит на первое место. С самого начала четко проявляется дополнительность (по Н. Бору) случайности и детерминизма. Природа, как и указывал Н. Бор, выбирает наиболее выгодный путь между этими крайностями.

Именно при появлении объектов молекулярного мира появляется важнейшее для жизни свойство фиксации исходной информации. Более того, становится возможным не только получить информацию извне, но и передать ее дальше не просто в измененном, но принципиально другом виде. Например, результат поглощения кванта электромагнитного поля может найти отражение в появлении новых молекулярных объектов в результате фотохимической реакции разложения.

Один и тот же отклик может наблюдаться и тогда, когда характеристика входного сигнала сильно варьируется. Можно сказать, что в результате происходит преобразование нечеткой информации в четкую. Такое свойство также необходимо для процессов, определяющих сам факт жизни. Переработка исходной информации может быть очень сложной вплоть до распознавания образов. Более того, возникает эффект обучения молекулярного объекта.

Уже на стадии образования молекулярного мира обнаруживается свойство накопления энергии и возможность одновременного выделения ее на конечной стадии образования, например, новых продуктов. Без этого жизненные процессы также невозможны.

Становится понятной дополнительность множественности и детерминизма, а также, что крайне важно, жизни и смерти.

Мечты фантастов о преодолении фактора смерти, фактически, есть мечты об исчезновении жизни как феномена. Биологический ритм также есть одно из проявлений этой дополнительности. Уже в молекулах при усложнении их структуры за счет эффекта цепочечной изомеризации появляется еще одно важнейшее для жизни свойство: способность поглотить энергию в одной части объекта и передать ее в другую, где и произойдет, например, химическая реакция разложения. Это явление

лежит в основе важнейшего для всего живого на Земле процесса фотосинтеза. Результат процесса в одной молекуле может быть воспринят другой, находящейся на большом расстоянии. Это проявляется в хорошо известном явлении самопоглощения квантов электромагнитного поля ансамблем молекул.

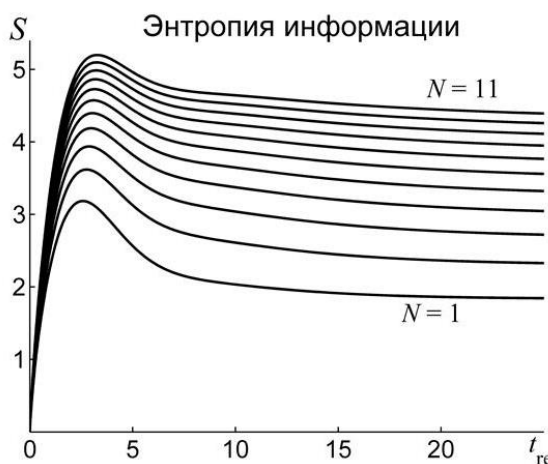
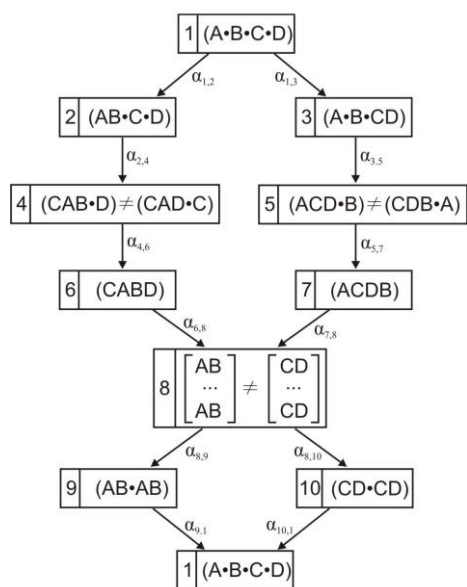
Конкретизируем некоторые общие выводы.

Явления рождения и уничтожения (жизнь и смерть) находятся во взаимодополняющих (по Н. Бору) отношениях и принципиальны для самого факта существования биосистемы. Необходимая связь жизни и смерти приводит к появлению биологического ритма.

Детерминизм (генетический код) и разнообразие форм жизни также находятся во взаимодополняющем соотношении.

Первая стадия эволюции сопровождается ростом энтропии и описывается вторым законом термодинамики. Самоорганизация и потребление неэнтропии — вторая стадия эволюции. Общее требование сохранения высокой энтропии системы выполняется при наличии наряду с преимущественным путем эволюции множества менее вероятных.

Схема самоорганизации



Вопрос: Множественность объектов биосферы это результат сбоя в генетическом коде или необходимость?

Вывод: Множественность снижает порог энтропии и уровень действия внешних факторов (термодинамических сил). Сильное сокращение разнообразия объектов биосферы ведёт к её гибели!

Главным признаком жизни является эффект репликации - передачи наследственных признаков от «отца» к «сыну» и появление соответствующей стрелы времени. Этот вопрос также находит свое объяснение на основе представлений о процессах в молекулах.

Показано, что современная теория молекулярных процессов позволяет естественным образом объяснить некоторые важнейшие сформулированные в самом начале, наблюдаемые особенности формирования биосферы на первых этапах появления молекулярного мира. Видно, что уже при усложнении молекулярных объектов начинают проявляться важнейшие свойства, которые в дальнейшем становятся доминирующими в гораздо более сложных образованиях: вирусы, клетки, бактерии и т. д. Это создает предпосылки для реализации следующих этапов исследования и перехода от качественных выводов к количественным оценкам.