

## Основные результаты научных исследований 2011 года

1. Развитие теории и методов моделирования строения молекул и молекулярных процессов разной природы
  - a. Новая формулировка задачи в теории строения и спектров молекул
  - b. Задача о движении системы частиц
  - c. Исследования по теории межмолекулярных взаимодействий
2. Разработка теоретических основ методов химического анализа и исследования структуры веществ, базирующихся на новых вариантах молекулярной спектроскопии
  - a. Алгоритм определения абсолютных концентраций в смеси веществ по спектральным данным без использования образцов стандартного состава
  - b. Оценка вклада обертонов и составных частот в общее поглощение в ИК спектрах многоатомных молекул
3. Фотоаналитика и анализ соединений по продуктам фотохимического разложения
  - a. Развитие теоретических основ фотоаналитики
  - b. Общая постановка задачи анализа вещества по продуктам фотохимических реакций
  - c. Безэталонный молекулярный спектральный анализ смеси
4. Моделирование процесса эволюции объектов молекулярного мира на ранних стадиях формирования органического вещества: дополнительность (по Бору) разнообразия составляющих биосферу объектов и детерминированности ее развития
5. Научное программостроение
  - a. Программный комплекс LevML
  - b. Программный комплекс моделирования фотохимических превращений сложных молекул
6. Научные интернет-ресурсы
  - a. Вики-библиотека «Статистика в аналитической химии»
  - b. Вики-библиотека «Современная натурфилософия»

### 1. Развитие теории и методов моделирования строения молекул и молекулярных процессов разной природы

#### 1а. Новая формулировка задачи в теории строения и спектров молекул

Все современные методы квантовой химии базируются на квантово-классической модели, в которой учитывается квантовая «размазанность» электронов, но не ядер. Последние описываются совокупностью заряженных кулоновских центров и при решении исходного уравнения считаются неподвижными. Это вызывает затруднения при исследовании молекул со структурной инверсией, таутомерными состояниями и внутренним вращением. Недостатки модели делают её мало пригодной и для описания химических превращений.

Предложена новая форма уравнения Шредингера для общей электронно-ядерной задачи. В уравнении с самого начала учитывается экспериментальный факт локализации ядер в неперекрывающихся областях пространства, динамическое равновесие ядерной структуры и квантованность движений ядер. Указан способ построения энергетической матрицы при использовании вариационной процедуры и вычисления вероятностей оптических переходов.

Введение нового уравнения позволяет гораздо более последовательно описать как жёсткие молекулы, так и системы со структурной изомеризацией, внутренним вращением и др. Раскрывается физическая природа так называемого переходного состояния при химических реакциях. Общий вычислительный алгоритм проще традиционного и легче реализуем на ЭВМ.

## 1b. Задача о движении системы частиц

Продолжена работа над монографией «Физика атома». Написаны 3 новые главы.

Одна из глав посвящена механике системы частиц, в которой впервые в литературе по классической механике получена аналитическая связь кинетической энергии системы и квадрата полного кинетического момента системы многих частиц. Полученное соотношение позволяет свести механическую задачу движения системы частиц к внутренним движениям частиц относительно центра масс системы при фиксированном полном моменте, который сохраняется для замкнутой системы частиц. В квантовой теории данное соотношение позволяет классифицировать состояния атомно-молекулярных систем по величине полного момента, который принимает целочисленные значения в единицах  $\hbar$ .

Для кинетической энергии системы частиц получена формула, в которой явно учтена зависимость от полного кинетического момента:

$$T = \frac{L^2}{2J} + \sum_{i=1}^N \frac{J_i}{J} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2J} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i \mathbf{p}_i)^2 - \frac{1}{2J} \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{L}_i \mathbf{L}_j,$$

где  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{p}_i$ ,  $\mathbf{L}_i$  – радиус-вектор, импульс и момент  $i$ -ой частицы,

$$J = \sum_{j=1}^N m_j r_j^2, \quad J_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N m_j r_j^2.$$

Первый член  $\frac{L^2}{2J}$  представляет собой энергию вращения системы частиц, а остальные слагаемые характеризуют внутренние движения частиц системы (центробежные потенциалы, аналогичные инерционному отталкиванию частиц при вращении системы как целого).

## 1с. Исследования по теории межмолекулярных взаимодействий

Проведена исследовательская работа по теории межмолекулярных взаимодействий на основании полученных ранее формул матричных элементов взаимодействия электронов и ядер и электронов между собой во взаимодействующих молекулах.

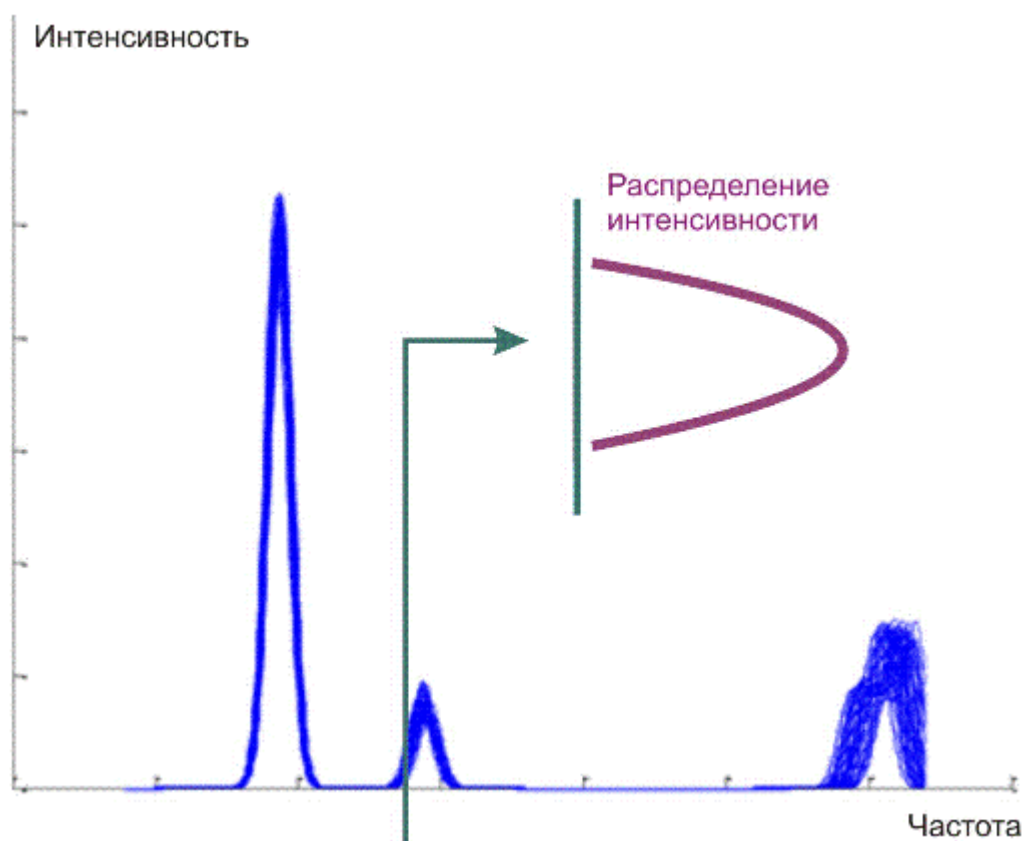
Показано, что разложения в ряды по обратным расстояниям между атомами молекул дают возможность провести классификацию взаимодействий молекул, которая сводится к двум основным функциональным зависимостям: мультипольной кулоновской (дальнодействующей) и мультипольно-экспоненциальной (короткодействующей).

На этой основе предполагается построить теорию межмолекулярных взаимодействий с целью дальнейшего ее применения в теории химических превращений.

## 2. Разработка теоретических основ методов химического анализа и исследования структуры веществ, базирующихся на новых вариантах молекулярной спектроскопии

### 2а. Алгоритм определения абсолютных концентраций в смеси веществ по спектральным данным без использования образцов стандартного состава

Предложено математически строгое решение задачи об анализе веществ сложного состава на основании измерения любой комбинации спектров. Впервые при постановке и решении задачи спектральные данные представляются в самом общем виде, т.е. с учетом погрешностей измерений и расчетов. Этому отвечает «уширенная» спектральная кривая в соответствии с распределением погрешностей (см. рисунок).



Таким спектральным данным (в оцифрованном виде) отвечает не столбец значений интенсивностей для заданного набора частот, а **прямоугольная матрица**, в которой в строках содержатся значения интенсивностей в соответствии с распределением погрешностей.

Рассмотрены некоторые вопросы общей теории спектрального определения состава смеси веществ, и приведены результаты большой серии компьютерных экспериментов, доказывающих возможность количественных анализов смесей веществ по совокупности спектральных измерений

и статистике теоретически синтезированных спектров. Результат анализа в общем случае описывается не строкой концентраций, а матрицей, элементы которой отражают еще и погрешности как экспериментов, так и расчётов.

На основе теории и компьютерных экспериментов показано, что теоретически найденные спектры (при соответствующих правилах их использования) могут быть применимы для решения аналитических задач определения количественного состава смеси. Методы могут быть применены для обработки любых видов спектров, в том числе ИК, атомно-эмиссионных, рентгенофлуоресцентных и др. Для этого могут быть использованы и табулированные значения сил осцилляторов. При этом находятся значения абсолютных концентраций компонент.

Методика обработки суммарных спектров легко варьируется с помощью задания наборов варьируемых параметров молекулярных моделей, совокупностей опорных величин, интервалов оцифровки спектральных кривых, числа имитаций в процедуре бутстрепа и др. Если анализируется одна смесь, но с разными концентрациями, то процедура бутстрепа проводится всего один раз. Это позволяет не только регулировать время обработки результатов измерений, но и оценивать устойчивость ответов и возможные интервалы ошибок. Возможна совместная обработка данных, полученных на основе спектров совершенно разного происхождения. Учитывается «размазанность» спектров, вызванная, например, межмолекулярными взаимодействиями.

Тем самым математическая задача об анализе сложных веществ решена полностью. Это создаёт базу для развития методов количественных и качественных анализов веществ произвольного состава, в том числе и для создания принципиально новых аналитических методов в медицине.

Для сравнения с другими подходами отметим, что методы декомпозиции спектров смесей позволяют определять только относительные концентрации компонент и не дают информации об интервалах ошибок, т.е. с их помощью нельзя априори оценить качество анализа и планировать его.

## 2b. Оценка вклада обертонов и составных частот в общее поглощение в ИК спектрах многоатомных молекул

Для решения такой важной в практическом отношении задачи были использованы результаты развития общей теории ИК спектров молекул. С помощью созданного специального комплекса программ было исследовано несколько десятков молекул.

На предыдущем этапе (2010 г.) изучался вклад полос поглощения, связанных с переходами второго порядка (обертон и составные частоты), ряда алканов, нитрилов, аминов и нитроалканов. Было получено, что обертоны и составные частоты в отдельных областях вносят ощутимый вклад (5-20%) в общее поглощение. Распределение этого вклада по спектру зависит от строения молекулы. Для нитрилов и аминов имеется значительное по величине поглощение обертонов и составных частот в тех же областях, в которых лежат характерные для этих соединений фундаментальные полосы поглощения. Результаты указали на возможность уверенного использования таких вычислений для безэталонного спектрального анализа смесей из 3-5 компонент.

В 2011 г. такие исследования были продолжены для бромпроизводных и кислородсодержащих органических соединений.

В ангармоническом приближении рассчитаны интенсивности фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения для 27 бромпроизводных углеводородов и 20 кислородсодержащих органических соединений. Первые и вторые производные по нормальным координатам от дипольного момента молекулы вычислялись квантово-химически *ab initio* с использованием MP2/6-1G(1d) базиса. Для изученных нами соединений средний вклад обертонов и составных частот в поглощение для области от 100 до 4000 см<sup>-1</sup> составил 4.8% для бромсодержащих и – 3.2% для кислородсодержащих соединений. При этом большая часть вклада обертонов и составных частот приходится на области (в основном от 1600 до 2800 см<sup>-1</sup>), в которых редко наблюдаются фундаментальные переходы. Результаты вычислений хорошо передают положение максимумов и интенсивности фундаментальных, обертоновых и составных полос поглощения и такой расчет может применяться для безэталонного спектрального анализа соединений по их обертоновым спектрам. При безэталонном спектральном анализе изученных нами бромпроизводных и кислородсодержащих органических соединений только по фундаментальным полосам поглощения вероятность ошибки идентификации соединения мала, так как вклад фундаментальных полос поглощения намного превышает вклад обертонов и составных частот. Проведенные расчеты показали также, что возможна идентификация этих соединений по их обертоновым и составным полосам поглощения в области от 1700 до 2800 см<sup>-1</sup>.

Эти выводы подтверждаются и результатами расчёта в ангармоническом приближении частот и интенсивностей фундаментальных, обертоновых и составных (комбинационных) полос поглощения в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> для замещённых бензола и этена, альдегидов, кетонов и спиртов. Вычисленные значения хорошо согласуются с экспериментальными спектрами. Показано, что расчёт позволяет изучать и предсказывать зависимость частот и интенсивностей обертоновых и комбинационных полос поглощения от структуры вещества.

С помощью расчетов колебательно-вращательных спектров проводилась оценка формы полос поглощения для многоатомных молекул в газовой фазе.

### 3. Фотоаналитика и анализ соединений по продуктам фотохимического разложения

#### 3а. Развитие теоретических основ фотоаналитики

Задача построения последовательной теории фотоаналитических методов ранее вообще не ставилась, хотя фотоаналитические методы давно применяются при анализе смесей веществ (Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. М.: Химия, 1972). Тем более, не исследовалась возможность использования фотоаналитических подходов для проведения анализов на безэталонной основе. Известно, что при световом воздействии могут происходить фотохимические превращения компонент смеси, что приводит к изменению вида суммарного спектра любого типа (ИК, КР, УФ – поглощения, люминесценции) и позволяет резко увеличить информативность эксперимента и качество анализа.

Впервые была предпринята попытка решить обсуждаемую проблему. Ее решение требует создания методов количественной оценки квантовых выходов фотохимических реакций. Это стало возможным после появления развёрнутой теории молекулярных процессов (Грибов Л.А.,

Баранов В.И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: спектры, химические превращения и молекулярная логика. М.: КомКнига, 2006).

На предыдущем этапе (2010 г.) получены весьма обнадеживающие результаты:

- предложен и развит полуэмпирический метод расчета кинетики фотохимических реакций и квантовых выходов продуктов;
- на примере выполненных расчетов фотоизомеризации ряда молекул (более 15 реакций), показана работоспособность развиваемого метода моделирования таких процессов для сложных молекул - обеспечивается количественное прогнозирование квантовых выходов реакций на хорошем уровне согласия с имеющимися экспериментальными данными.

В 2011 г. проведены исследования для более сложных случаев фотопревращений - многоканальные реакции, включающие не только процессы фотоизомеризации, но и фоторазложения соединений. В качестве примера рассмотрены фотохимические реакции бутадиена-1,3 (Баранов В.И., Грибов Л.А., Исхаков М.Х., Михайлов И.В. Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. №6. С. 523). Результаты расчета квантовых выходов (см. таблицу) количественно согласуются с экспериментальными значениями: отклонение от эксперимента в среднем менее 30% (максимальное 60%).

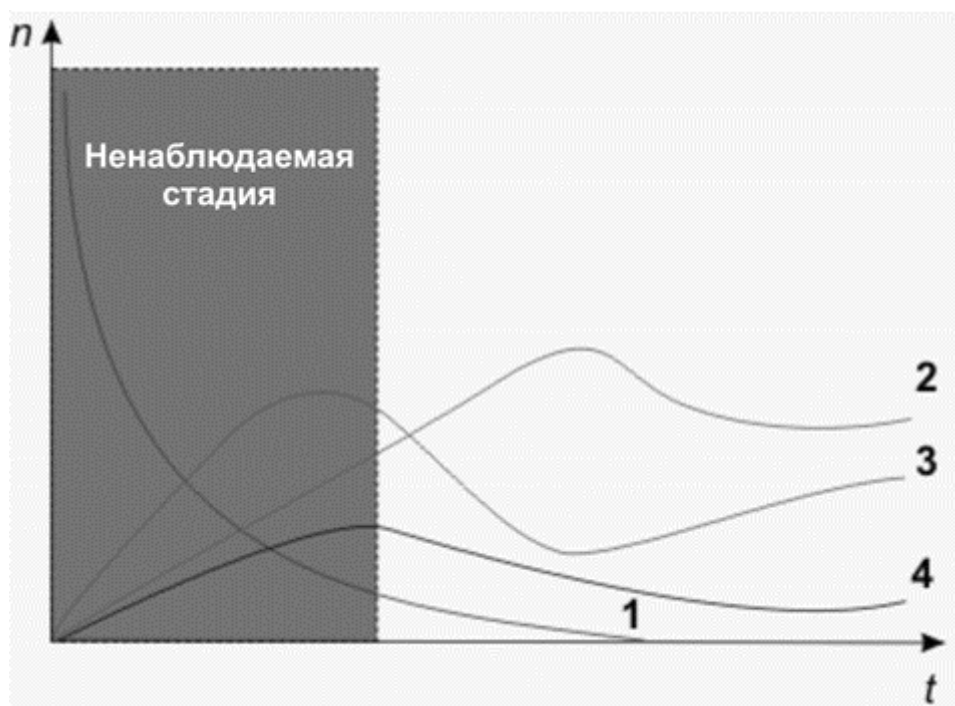
Пример расчета квантовых выходов $\phi$ реакций				
Реакция		$\phi$	Эксп.	Расчет
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + h\nu$	$\begin{array}{l} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3 \\ \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}\equiv\text{CH} \\ \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}_2 \\ \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\    \quad   \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \end{array}$	(1) $\phi_1/\phi_2 =$ (2) $\phi_1/\phi_3 =$ (3) $\phi_2/\phi_3 =$ (4) $\phi_4 =$	2 5 2.5 0.03	2.4 8 3.3 0.028

Показана работоспособность разрабатываемого метода качественного и количественного прогнозирования фотохимических процессов не только для реакций изомеризации, но и для процессов разных типов (изомеризация, разложение), причем проходящих параллельно по разным каналам. Подтверждена возможность использования в качестве параметра метода, обладающего свойством переносимости в ряду реакций, не только параметра асимметрии, но и частоты квантовых биений резонирующих состояний, что позволяет проводить уточнение получаемых количественных оценок.

Обосновано высказанное ранее предположение, что процессы фотохимического разложения могут рассматриваться как реакция изомерного перехода в структурное (промежуточное) состояние, отвечающее димеру, образованному слабо связанными продуктами реакции разложения. Характеристики молекулярной модели промежуточного состояния определяются на основе форм колебаний исходной молекулы, адекватных структурному превращению, и условия слабого взаимного влияния фрагментов.

### 3б. Общая постановка задачи анализа вещества по продуктам фотохимических реакций

Целью исследования являлось постановка задачи и разработка формальной процедуры установления структуры и определения количества вещества по продуктам его фотохимической реакции. Такая проблема возникает при исследованиях быстропротекающих фотохимических процессов, когда время жизни исходного вещества меньше интервала времени до момента его регистрации (экология, отравляющие вещества и др.).



Изменение во времени количества исходного вещества (1) и продуктов реакции (2,3,4)

Рассмотрены алгоритмы решения соответствующих обратных задач и предложена процедура, состоящая из нескольких шагов: по спектральным данным для исследуемого образца с помощью теории молекулярных спектров определяется состав и концентрации компонентов смеси; по структурным формулам продуктов химической реакции восстанавливается качественный состав исходного вещества; на основе развитой теории химических превращений с использованием информации о реагирующих веществах и их концентрациях определяются начальные концентрации и кинетика процесса. Применение подхода продемонстрировано на примерах (Баранов В.И., Грибов Л.А., Исхаков М.Х. ЖАХ. 2012. Т. 67. №3).

Можно считать вполне перспективной задачу автоматизации всего исследования и создания соответствующей экспертной системы.

### 3с. Безэталонный молекулярный спектральный анализ смеси

Теоретически обоснована возможность построения комбинированного ИК-УФ-фотохимического метода безэталонного спектрального анализа смеси близких по структуре и оптическим свойствам изомеров (Баранов В.И., Грибов Л.А., Дридгер В.Е. ЖАХ. 2012. Т. 67. №2). Предложен возможный способ проведения такого анализа.



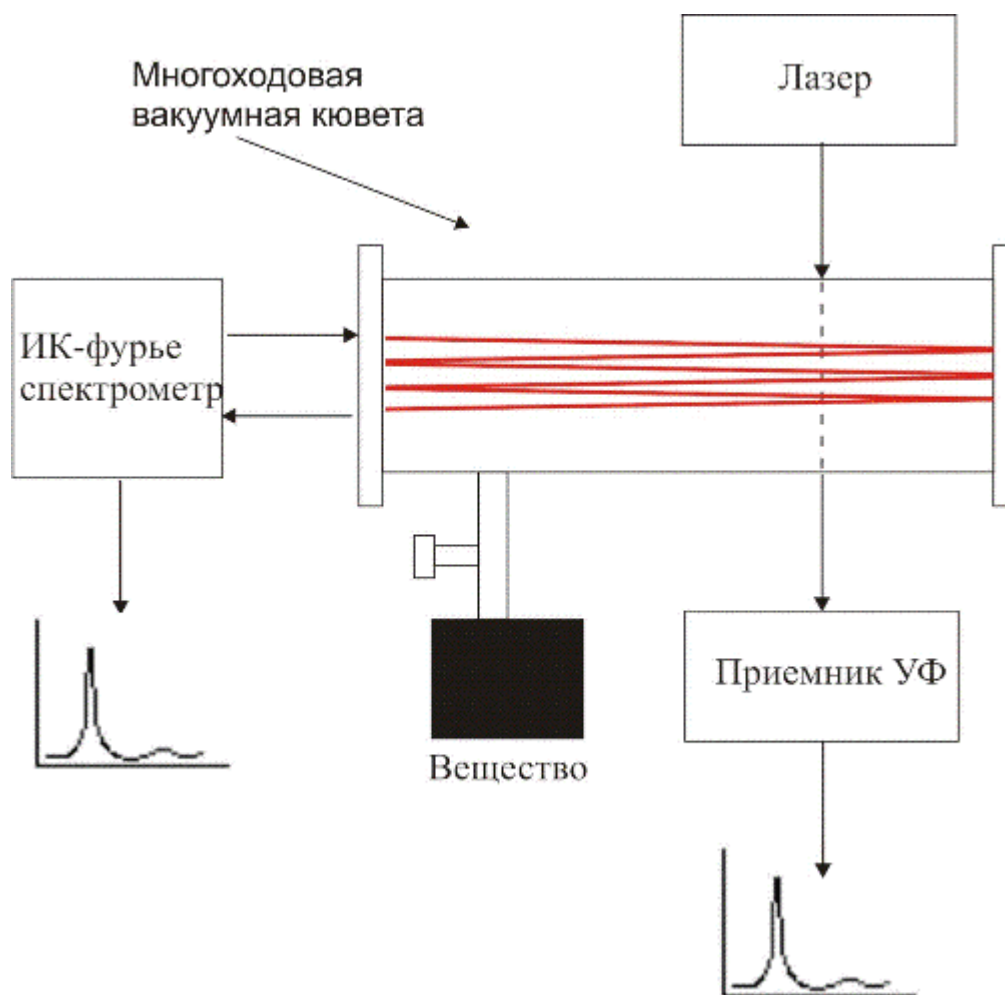


Схема проведения эксперимента

Необходимым условием натурной постановки и реализации метода является проведение компьютерных экспериментов, базирующихся на теории и методах расчета ИК и электронно-колебательных спектров, кинетики и квантовых выходов фотохимических реакций. Показана эффективность включения в методику анализа процессов фотохимических превращений молекул. По возникающим временным зависимостям спектров можно интерпретировать их, определив наличие разных компонент в смеси и их количество и выделив отвечающие им спектральные составляющие в суммарном спектре. Это дает возможность на следующем этапе использовать развитые стандартные методы качественного и количественного безэталонных анализов.

Комбинация ИК- и УФ-спектров в рамках рассмотренного подхода весьма полезна, поскольку не только расширяет объем спектральной информации, доступной для анализа, что уже крайне важно, но и позволяет получать более надежные заключения о количестве компонент в смеси вследствие "специфических" для электронно-колебательных переходов смещений по шкале частот друг относительно друга спектров компонент. Это связано с различной физической природой спектров в ИК-области и спектров в видимой и УФ-областях. В первом случае все процессы развиваются в основном электронном состоянии, а во втором – отвечают межэлектронным переходам. Такая особенность естественно отражается как на положении соответствующих линий в спектрах, так и на значениях их интенсивностей и правилах отбора.



#### 4. Моделирование процесса эволюции объектов молекулярного мира на ранних стадиях формирования органического вещества: дополнительность (по Бору) разнообразия составляющих биосферу объектов и детерминированности ее развития

Показано, что определяемая генетическим кодом детерминированность развития биосферы и разнообразие составляющих ее объектов находятся во взаимодополняющем соотношении, являющемся одним из проявлений принципа дополнительности Бора.

Исчезновение одной из частей этой пары с неизбежностью ведет к исчезновению биосферы и самого феномена жизни. Необходим хорошо согласованный баланс всех образующих биосферу компонент, которые должны находиться в состоянии устойчивого равновесия.

Вывод носит фундаментальный характер и имеет ключевое значение для понимания происхождения и функционирования биосферы.

### 5. Научное программостроение

#### 5а. Программный комплекс LevML

Создана [вики-библиотека LevML](#), которая содержит материалы, отражающие состояние работ по созданию оригинальных научных программ для прогнозирования колебательных состояний крупных молекулярных систем вплоть до нанообъектов. Материалы являются рабочим инструментом для проведения исследований и для дальнейшего развития программостроения в области физики молекулярных систем. В библиотеку входит [набор программ](#) прогнозирования молекулярных спектров, хода термических и фотохимических реакций и механохимических явлений.

Программы написаны на языке MatLab. Это позволяет любым исследователям свободно пользоваться программами с нашего сайта и свободно их развивать и модифицировать для своих конкретных целей.

Программы снабжены учебными материалами в форме [интернет-книги](#) «Практика моделирования колебательных состояний молекул в среде MatLab».

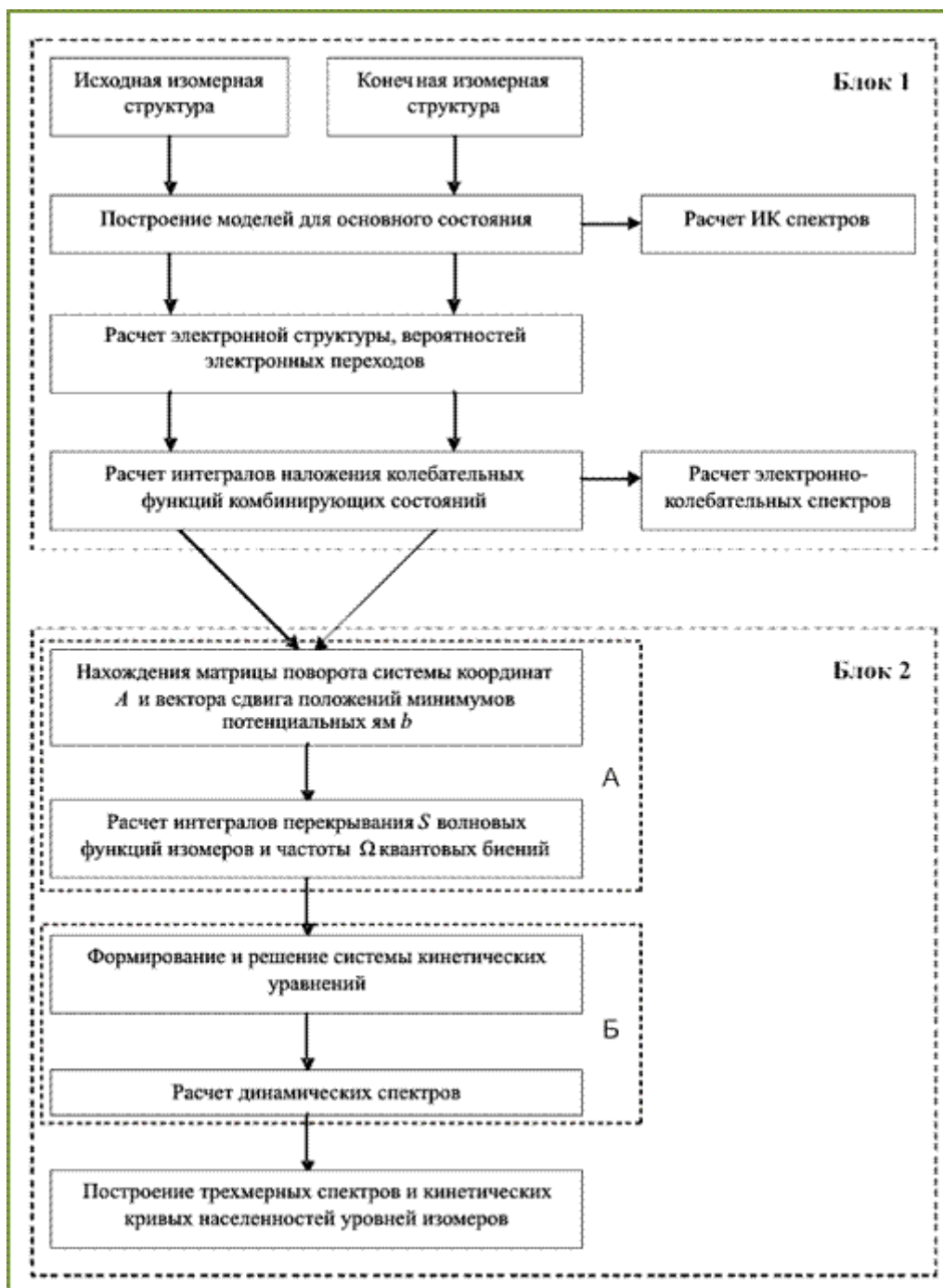
Создан и размещен [набор моделей](#), которыми можно воспользоваться для облегченного формирования новых моделей сложных молекулярных структур для анализа их колебаний. На базе этих моделей описана упрощенная диагностика вероятности протекания химических реакций.

#### 5б. Программный комплекс моделирования фотохимических превращений сложных молекул

Создан комплекс программ сервисного типа для моделирования фотохимических преобразований сложных молекул на ПК.

Комплекс обеспечивает построение временных зависимостей заселенностей всех электронно-колебательных уровней многоизомерной молекулярной системы и полных трехмерных (частота, интенсивность, время) спектров поглощения и флуоресценции, а также любых их двумерных сечений, при любом (резонансном, широкополосном и др.) характере возбуждения системы.

Объем программного комплекса составляет более 3500 строк исходного кода. Блок-схема приведена ниже.



Блок-схема программного комплекса

Временные затраты на моделирование динамики процессов изомеризации и их спектральных отображений во многом определяются сложностью конкретной решаемой задачи и зависят от количества комбинирующих структур и электронно-колебательных уровней молекулярной модели, различия времен «экспоненциальной» релаксации состояний и периодов квантовых биений и др.

Типичное время расчета для средних молекул (20-30 атомов) порядка 10–100 с.

## 6. Научные интернет-ресурсы

Подготовлены, сформированы и размещены на сайте Института ([intranet.geokhi.ru](http://intranet.geokhi.ru)) научные интернет-ресурсы, которые находятся в открытом доступе для всех (внутренних и внешних) пользователей.

### 6а. Вики-библиотека «Статистика в аналитической химии»

В [библиотеке](#) размещен обзор тех статистических методов, которые характерны для сложных исследовательских работ, а не для стандартных производственных нужд аналитиков. Отмечается особая роль неклассических методов прогнозирования погрешностей новых аналитических методик. Там же помещен отзыв кафедры аналитической химии МГУ на этот материал.

Для обсуждения этой проблематики создана [категория](#) «статистика для аналитиков» в блоге Института.

В данной, поддерживаемой нашей лабораторией, вики-библиотеке размещены и другие материалы сотрудников Института.

### 6б. Вики-библиотека «Современная натурфилософия»

[Вики-библиотека](#) «Современная натурфилософия» предназначена для аспирантов, готовящихся к сдаче кандидатского экзамена по философии.

[Показано](#), как превратить принцип дополнительности Бора в рабочий инструмент исследователя. [Обсуждаются](#) общие принципы построения конкретного раздела естествознания на примере физики микромира.