

Основные результаты научных исследований 2012 года

1. Алгоритм определения состава смеси веществ при наличии примесей

Ранее описанный алгоритм определения состава смеси веществ на основе однократно зарегистрированного спектра смеси и нечетко заданных спектров компонентов распространен на случай наличия неоднозначно охарактеризованных примесей.

На основании таблицы и анализа особенностей действия алгоритма можно сделать вывод, что определение концентраций выделяемых компонентов смеси вполне возможно даже в случае очень большого фона примесей. Важно, что фон может образоваться молекулами, которые сильно поглощают излучение в тех же областях, что и определяемые соединения (интервал валентных СН-колебаний). Решающую роль в этом случае играет область “отпечатков пальцев”.

Т а б л и ц а 1. Результаты определения концентраций двух выделенных компонентов смеси из 10 соединений, восемь из которых образуют спектр примеси

Номер смеси	Метилаллен	Изобутан	Транс-бутен	Бутан	Бутадиен	Бензол	Циклогексан	Δ
	Заданная концентрация							
	3.5	4.0	0.75	2.5	1.5	3.0	0.5	
1				2.44	1.52			0.11
				2.38	1.34			0.08
				2.27	1.45			0.10
2				2.72		2.85		0.20
				2.63		2.83		0.18
				2.29		2.79		0.25
3					1.48	3.11		0.19
					1.52	3.13		0.16
					1.73	3.35		0.14
4				2.51			0.43	0.05
				2.45			0.45	0.05
				2.01			0.72	0.09
5					1.45		0.503	0.06
					1.42		0.49	0.05
					1.39		0.48	0.04
6						3.03	0.48	0.2
						3.12	0.53	0.13
						3.11	0.55	0.16
7	3.44	3.98						0.16
	3.42	3.89						0.15
	3.45	3.76						0.18
8	3.39		0.79					0.10
	3.37		0.75					0.09
	3.33		0.91					0.10
9		3.88	0.95					0.09
		3.83	0.91					0.08
		3.89	0.88					0.07
10	3.48			2.48				0.21
	3.36			2.39				0.17
	3.38			2.24				0.17

Примечание. Заданная концентрация входящих в состав смеси толуола, дифенила и этилена 1.8, 0.6 и 1.5 соответственно.

Автоматически решается и задача о границах интервала возможных значений концентраций определяемых соединений. Например, для пары бутан—бутадиен получаем

границы доверительного интервала для бутана 2.31—2.46, для бутадиена 1.39—1.46 (малый фон). В случае сильного фона для той же пары имеем 2.23—2.61 и 1.40—1.61. Для пары бутадиен—циклогексан интервалы для малого фона получаются в пределах 1.41—1.45 и 0.49—0.52, а для большого фона 1.36—1.63 и 0.43—0.57. В остальных случаях результаты аналогичные. Границы интервалов оценивались на основании полученных с помощью процедуры бутстрепа гистограмм распределения значений искомым концентраций. Очень важно, что описываемый подход может быть использован для планирования экспериментов, если сформулирована соответствующая аналитическая проблема, а также в условиях, когда состав примеси не известен.

2. Общие принципы постановки и решения задачи прогноза хода фотохимических реакций.

Фотохимия и фотоаналитика

Сформулированы базовые принципы прогноза и анализа фотохимических превращений сложных молекул. Эти принципы отражают физическую природу, физико-химические свойства и закономерности наблюдаемого явления, а также учитывают общие особенности постановки и решения квантово-химических задач для сложных молекул (выбор оптимальных моделей, использование эффективных приемов прогностического уровня и пр.). Полученные результаты базируются на количественной теории фотохимических процессов и моделировании кинетики конкретных фотохимических реакций и расчете их квантовых выходов.

Процесс фотохимического исследования неизбежно носит характер последовательных шагов от формирования гипотез о вероятных путях фотопревращения, их конкретизации (сокращение числа возможных вариантов) за счет учета информации о механизме реакции (ближкодействие, локальность структурного преобразования, характеристичность колебаний) и оценки на полуколичественном уровне вероятности процессов (да/нет) с учетом «пространственных» запретов и, на конечном этапе, проведения для отобранных гипотез расчета кинетики и квантовых выходов фотохимических реакций.



Развиваемые теория и методы расчета дают основания считать, что можно реализовать путь исследования для конкретных практических задач и получать количественные предсказания квантовых выходов на удовлетворительном уровне согласия с экспериментом. Подчеркнем, что для многих фотохимических задач уже достаточно и крайне важно получение оценок по порядку величин: планирование постановки эксперимента, поиск наиболее оптимального пути фотопревращения исходной молекулы в требуемый продукт из большой иерархии возможных и др.

Экспериментальные и вычисленные значения квантовых выходов реакций

Реакция	Φ_{calc}	Φ_{exp}
<i>o</i> -ксилол → <i>m</i> -ксилол	0.011	0.013
<i>m</i> -ксилол → <i>o</i> -ксилол	0.009	0.006
<i>m</i> -ксилол → <i>n</i> -ксилол	0.021	0.024
<i>o</i> -диэтилбензол → <i>m</i> -диэтилбензол	0.001	0.03
2,4-диметил-пентадиен-1,3 → триметилциклобутен	10^{-13}	0
2,3-диметил-бутадиен-1,3 → диметилциклобутен	0.12	0.12
пентадиен-1,3 → 3-метилциклобутен	0.03	0.03
<i>цис</i> -бутадиен-1,3 → циклобутен	0.04	0.03
2-метил-бутадиен-1,3 → 1-метилциклобутен	0.07	0.09
1-метокси-бутадиен-1,3 → метоксициклобутен	10^{-9}	0
циклопропилкарбоксальдегид → 2-бутеналь	0.17	0.35
циклопропилэтанон → 3-пентенон-2	0.27	0.30

Важным фактором является влияние ангармонизма колебаний комбинирующих в фотопроцессе молекул, который приводит к существенному (на порядок и более) повышению вероятности безызлучательного перехода за счет «примешивания» в волновую функцию реакционного состояния функций обертоновых и составных колебаний. Следствием является то, что фотохимические превращения молекул осуществляются преимущественно через низколежащие колебательные уровни возбужденных электронных состояний и, поэтому, для инициации фотохимической реакции нет необходимости использовать оптическую «накачку» в состояния с большими колебательными квантовыми числами. Это следует учитывать при постановке экспериментов, как и возможность (высокую вероятность) реализации многоканальных процессов вследствие многоуровневого резонанса – широкополосное возбуждение может быть эффективнее резонансного. Для сложных многоатомных молекул такая ситуация типична из-за большой плотности состояний. Весь подход распространяется и на термические реакции, если учесть больцмановское заполнение уровней.

3. О численном решении электронно-ядерной задачи для молекул при использовании интегрального оператора электронно-ядерного взаимодействия

Описан алгоритм численного решения ранее предложенного в интегро-дифференциального уравнения Шрёдингера, в котором оператор электронно-ядерного взаимодействия имеет интегральную форму по ядерному распределению, а само уравнение записывается в разделяющихся переменных электронов и ядер. Выводы сводятся к следующему.

1. Квантование электронно-ядерных движений в молекулярных системах содержательно описывается уравнением Шрёдингера с интегральным потенциалом взаимодействий электронов и ядер, учитывающим реальную химическую структуру молекул, а не физически бесструктурную плазму из точечных электронных и ядерных зарядов, движущихся согласно уравнению Шрёдингера с кулоновскими взаимодействиями частиц.
2. Численное решение уравнения Шрёдингера с интегральным оператором электронно-ядерного взаимодействия выполняется в традиционной схеме метода МО ЛКАО с вычислением дополнительных матричных элементов по колебательным координатам ядер, что связано с расчётом производных второго порядка от функций регулярного поведения в области определения переменных и параметров как в вычислительной схеме «ГАУССИАН», так и в схеме «БЕССЕЛИАН».
3. Предложенный алгоритм решения уравнения Шрёдингера позволяет сформулировать также полуэмпирический вариант теории для крупных молекулярных систем в силу практической возможности задания интерполяционных формул для матричных элементов в значимых для химических процессов интервалах параметров АО и коэффициентов вычислительного алгоритма. Это создает возможности теоретических физико-химических исследований природы химических связей и энергетики сложных молекулярных систем и новых химических соединений.

4. Общая теория строения и свойств атомов и молекул

1. С помощью многоэлектронного релятивистского уравнения для атома выяснена физическая природа слоистого строения электронных оболочек химических элементов и феноменологического принципа Паули заселения электронных уровней в молекулах. Показано, что решающая роль в распределении электронов по группам принадлежит отталкиванию электронов.
2. Впервые в теории многих частиц получена строгая зависимость кинетической энергии от квадрата углового момента системы частиц, что позволяет в квантовой теории атомов и молекул исследовать спектральные серии уровней энергии по величине сохранившегося углового момента.

3. Рассмотрен вопрос о том, как должна быть поставлена и решена задача об уровнях энергии и волновых функциях молекулы в том случае, когда существенно заполненными являются колебательно-возбужденные состояния (“нагретые” молекулы) и когда нельзя пренебрегать “размазанностью” ядер из-за возрастания амплитуды их колебаний. Показано, что вся проблема учета “размазанности” ядер становится сходной с традиционной, но оказывается ближе к физической природе объекта. Все рассуждения позволяют обосновать ряд важных особенностей традиционного подхода. В частности, получается объяснение известного результата о том, что параметры экспонент Слэтера существенно меньше значений электронных экспонент реальных зарядов ядер. Обычно это связывают лишь с влиянием экранирования поля действием внутренних не валентных электронов. Видно, однако, что это в значительной степени может быть следствием также того, что поле создается не одним сосредоточенным в одной точке зарядом, а несколькими разнесенными в пространстве меньшими по величине. Выясняется, что сглаживание особенностей атомных орбиталей в области близкой к нулю путем замены экспоненциальных функций гауссовыми является вполне рациональной не только с вычислительной, но и с физической точки зрения.

5. Об определении системы параметров в валентнооптической схеме

На примере 36-ти органических соединений, для которых известны абсолютные интенсивности полос в ИК спектрах поглощения, рассмотрен комбинированный метод решения обратной электрооптической задачи. Использовались данные квантово-химических вычислений для нахождения начальных значений электрооптических параметров (ЭОП) и экспериментальные данные об абсолютных интенсивностях полос для определения окончательных величин.

Показано, что наложенные дополнительные условия должны отвечать требованию "близкодействия", т.е. слабой зависимости распределения электронной плотности в замкнутой группировке от движения атомов в прилегающих структурных элементах всей молекулы. В этом случае возможно получение локальных ЭОП μ_{ij} , быстро уменьшающихся по величине при увеличении расстояния между атомами для координат, отвечающих движениям групп атомов, в которых нет общих.

При использовании комбинированного метода решения обратных электрооптических задач могут получаться хорошо переносимые в ряду соединений ЭОП для замкнутых группировок. Для групп атомов, находящихся в схожих условиях, получаются достаточно близкие значения параметров.

6. Методика построения банков электрооптических параметров при расчете спектральных свойств нанобъектов

Обсуждаются теоретические основания проблемы определения оптимального числа и значений электрооптических параметров для создания банков данных с целью расчета спектральных свойств нанобъектов заданной микроструктуры и решения аналитических задач. Показано, как может быть поставлена и решена задача определения электрооптических параметров для ряда соединений с учетом переносимости параметров моделей и результатов квантовых расчетов производных от дипольных моментов молекул по нормальным координатам. При решении такой задачи, во-первых, обеспечивается возможность сжатия информации о спектрах в банках данных, так как вместо оцифрованных спектральных кривых надо хранить гораздо меньше параметров (силовых постоянных и электрооптических параметров) для представителей гомологических рядов. Во-вторых, создается база для проведения массовых и быстрых расчетов (компьютерное экспериментирование) ИК спектров без ограничений на размеры молекулярных структур. В-третьих, что практически очень важно, появляются условия решения аналитических задач и создания соответствующих методик в целом ряде областей науки.

В.А. Дементьев.

Моделирование колебательных состояний молекул в вычислительной среде MatLab.
Монография, Palmarium Academic Publishing, ISBN 978-3-8473-9639-0, 440 стр., 2012 г.



- Книга является практическим руководством по визуальному моделированию колебательных состояний молекулярных объектов. Приведены подробные инструкции, по конструированию или воспроизведению готовых молекулярных моделей ради прогноза спектральных проявлений вещества в ИК спектрах. Поставлены и решены некоторые совершенно новые проблемы: распространение ударной энергии в молекулярной среде и протекание механохимических процессов; упрощенная диагностика хода химических реакций; техника количественного анализа смесей веществ по их ИК спектрам.
- Материал книги может быть использован для разработки в вузах практикума по моделированию колебаний молекул.
- Программы, описанные в книге, находятся на сайте ГЕОХИ в вики-библиотеке LevML.

7. Программа РАН "Проблема происхождения жизни и становления биосферы"

Рассмотрен вопрос о некоторых базовых закономерностях образования молекулярного мира на ранних стадиях возникновения Вселенной. Сделан вывод о том, что важнейшим фактором при возникновении сложных молекул в результате флуктуационного образования сгустков атомов или простейших соединений является способность одной и той же совокупности атомов переходить в состояние молекулы в форме громадного числа разнообразных структурных изомеров.

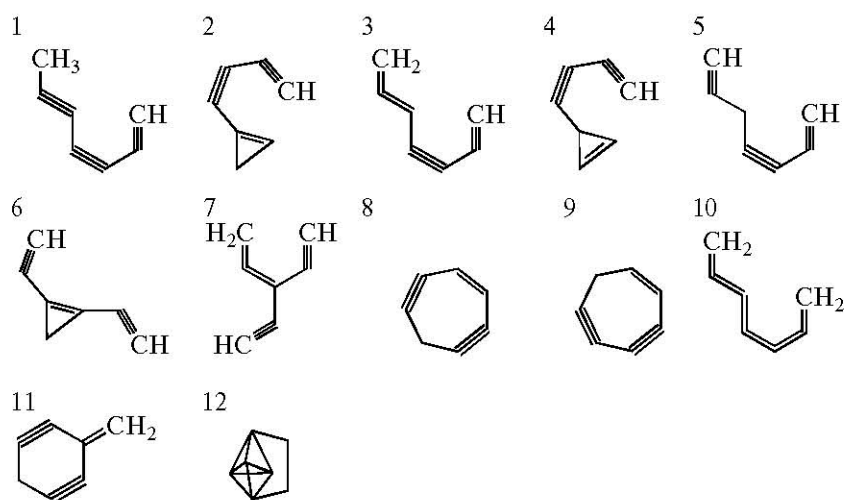


Fig. 1. Some of the 914 possible structural isomers having the common chemical composition C_7H_4 . For the sake of compactness, linear fragments of isomers are shown as bent.

Сделан вывод о том, что эволюционное усложнение объектов Вселенной возможно лишь при взаимодополнении случайности и детерминизма. Последний может быть логически последовательно описан средствами общей теории спектров и химических превращений.



Область исследования:

Стадия образования молекулярного мира и появления свойств, необходимых для феномена жизни.

Решаемые вопросы:

- ✓ Структурная изомеризация и эволюция молекулярного мира на ранних стадиях образования Вселенной
- ✓ Элементы теории химических превращений молекул
- ✓ Особенности процессов превращений в крупных молекулах
- ✓ Некоторые следствия общей теории
- ✓ Энтропия и стрела времени при эволюции биосферы. Детерминизм и множественность