

Том 74, Номер 1

ISSN 0044-4537

Январь 2000



ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Главный редактор
В.М. Грязнов

<http://www.maik.rssi.ru>



“НАУКА”

МАИК “НАУКА/ИНТЕРПЕРИОДИКА”

Российская академия наук

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

том 74 № 1 2000 Январь

Основан в 1930 г.
Выходит 12 раз в год
ISSN: 0044-4537

Главный редактор
В.М. Грязнов

Заместитель главного редактора
В.В. Громов

Ответственный секретарь
Ю.А. Ершов

Международный консультативный совет:

А.Т. Бэлл (США), Ф. Вейнхольд (США),
О. Гошински (Швеция), Ж.-А. Дальмон (Франция),
Э. Дриоли (Италия), Е. Ковач (Швейцария),
У.А. Стилл (США), Х. Стратман (Нидерланды),
Дж.М. Томас (Великобритания), Д.В. Шусмит (Канада)

Редакционная коллегия:

В.В. Азатян, М.В. Алфимов, В.В. Болдырев, А.Л. Бучаченко,
М.Н. Варгафтик, В.В. Громов, В.М. Грязнов, В.А. Даванков,
Ю.А. Ершов, В.М. Жулин, А.Д. Изотов, Е.М. Кузнецова, А.А. Лопаткин,
В.В. Лунин, В.Н. Пармон, Ю.А. Пентин, О.М. Полторак,
А.Я. Розовский, А.П. Симонов, Н.А. Смирнова, Н.Ф. Степанов,
С.Ф. Тимашев, В.П. Чижков, В.Д. Ягодовский

Зав. редакцией Н.М. Беленкина

Адрес редакции: 103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10, НИФХИ им. Л.Я. Карпова
тел. 916-20-67

Москва
Издательство "Наука"
Международная академическая
издательская компания "Наука/Интерпериодика"

СОДЕРЖАНИЕ

Том 74, номер 1, 2000

МАТЕРИАЛЫ I ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ ПО КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ им. В.А. ФОКА

Предисловие

О. М. Нефедов

6

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Работы В.А. Фока по теории многоэлектронных систем

А. В. Тулуб

8

“Новый диалог” с Природой: о законе эволюции природных систем,
“стреле времени” и копенгагенской интерпретации квантовой механики

С. Ф. Тимашев

16

Локальные характеристики электронной структуры
молекулярных систем в неограниченном методе Хартри–Фока

В. А. Верязов, А. В. Лeko, А. И. Панин, Р. А. Эварестов

31

Эволюция одномерных квантовых систем. Техника разделения

Т. Ю. Михайлова, В. И. Пупышев

37

Химическая фрагментация при квантово-механическом исследовании
протяженных ковалентных систем

Г. Нарай-Сабо

41

Функциональное интегрирование и метод факторизации
в классической статистической механике

А. Ю. Захаров

48

О кинетике диффузии с учетом объемных эффектов
в терминах химических потенциалов

М. А. Захаров

54

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Влияние стенки на состояние атома водорода в полости

В. И. Пупышев

58

Метод вычисления потенциала внутрикристаллического поля в ионных соединениях

И. С. Никифоров, Д. А. Филиппов

63

Метод расчета электронных состояний комплексов
переходных металлов, содержащих химически активные лиганды

А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев

66

Гидратированный электрон: неэмпирическое моделирование

Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

71

Полуклассическое описание двумерного атома водорода в однородном магнитном поле

А. А. Гусев, В. В. Красильников, Н. А. Чеканов

80

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Возбужденные электронные состояния тетраоксида OsO_4 и тетраоксокатиона IrO_4^+

А. И. Дементьев, А. В. Зайцевский, Ю. М. Киселев

84

Расчет электронных d - d -спектров оксидов переходных металлов
методом эффективного кристаллического поля в кластерном приближении

М. Г. Разумов, А. Л. Чугреев

87

Изомерия и колебательные спектры молекул вольфраматов щелочных металлов <i>В. Г. Соломоник, А. В. Маренич</i>	94
Потенциальная функция внутреннего вращения монохлорацетальдегида в основном электронном состоянии. Квантово-химический расчет <i>В. А. Батаев, И. А. Годунов</i>	103
Быстрый синхронный обмен атомов фтора в донорно-акцепторных комплексах интергалогенов $(XF_3)_2$ (где X = Cl, Br, I) и $(FH)_2 \cdots ClF_3$ <i>Р. М. Миняев</i>	110

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Электронное возбуждение в мономолекулярных реакциях. Триплетный механизм раскрытия и замыкания пиранового цикла <i>К. К. Калниньш</i>	117
Фрактальные гибридные орбитали в биополимерных цепях <i>Ф. Торренс</i>	125

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

Неэмпирическое моделирование взаимодействия воды с дефектами кристаллической решетки цеолита <i>Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов</i>	132
Моделирование влияния сольватации на колебательные спектры высокосимметричных молекулярных ионов <i>А. В. Шабатина, А. Ю. Ермилов</i>	138
Исследование влияния растворителя на строение нитроксильных радикалов неограниченным методом Хартри–Фока <i>В. В. Зверев, Я. А. Левин</i>	144

Авторский указатель к тому 73 за 1999 г.	152
Содержание к тому 73 за 1999 г.	162
К сведению читателей и авторов	192

Contents

Vol. 74, No. 1, 2000

Simultaneous English language translation of the journal is available from MAIK "Nauka/Interperiodica" (Russia). *Russian Journal of Physical Chemistry* ISSN 0036-0244.

PROCEEDINGS OF THE 1st ALL-RUSSIAN CONFERENCE ON QUANTUM AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY HELD IN THE MEMORY OF V.A. FOCK

Foreword

O. M. Nefedov

6

GENERAL PROBLEMS OF QUANTUM AND COMPUTATIONAL CHEMISTRY

Studies of V.A. Fock on the Theory of Multielectron Systems

A. V. Tulub

8

A New Dialog with the Nature: A Law of Evolution of Natural Systems, Time Arrow, and Copenhagen Interpretation of Quantum Mechanics

S. F. Timashev

16

Local Characteristics of the Electronic Structure of Molecular Systems Predicted by the Unrestricted Hartree-Fock Method

V. A. Veryazov, A. V. Leko, A. I. Panin, and R. A. Evarestov

31

Evolution of One-Dimensional Quantum Systems: Technique for Separation

T. Yu. Mikhailova and V. I. Pupyshev

37

Chemical Fragmentation in a Quantum Mechanical Treatment of Extended Covalent Systems

G. Náray-Szabó

41

Functional Integration and Method of Factorization in Classical Statistical Mechanics

A. Yu. Zakharov

48

An Analysis of Diffusion Kinetics with Volume Effects in Terms of Chemical Potentials

M. A. Zakharov

54

MODELS AND METHODS OF QUANTUM CHEMISTRY

Wall Effects on the State of a Hydrogen Atom in a Cavity

V. I. Pupyshev

58

Method for Calculating Crystalline Field Potential in Ionic Compounds

I. S. Nikiforov and D. A. Filippov

63

A Method for Calculating the Electronic States of Transition Metal Complexes Containing Chemically Active Ligands

A. M. Tokmachev and A. L. Chugreev

66

Hydrated Electron: Nonempirical Modeling

Yu. V. Novakovskaya and N. F. Stepanov

71

Quasiclassical Description of a Two-Dimensional Hydrogen Atom in a Uniform Magnetic Field

A. A. Gusev, V. V. Krasil'nikov, and N. A. Chekanov

80

QUANTUM CHEMISTRY OF INORGANIC COMPOUNDS

Excited Electronic States of OsO_4 and IrO_4^+

A. I. Dement'ev, A. V. Zaitsevskii, and Yu. M. Kiselev

84

Calculation of $d-d$ Spectra of Transition Metal Oxides by the Method of Effective Crystal Field in the Cluster Approximation

M. G. Razumov and A. L. Chugreev

87

Isomerism and Vibrational Spectra of Alkali Metal Tungstate Molecules <i>V. G. Solomonik and A. V. Marenich</i>	94
The Internal Rotation Potential Function of Monochloroacetaldehyde in the Ground Electronic State: A Quantum-Chemical Calculation <i>V. A. Bataev and I. A. Godunov</i>	103
Fast Synchronous Exchange of Fluorine Atoms in the $(XF_3)_2$ (where X = Cl, Br, I) and $(FH)_2 \cdots ClF_3$ Interhalogen Donor–Acceptor Complexes <i>R. M. Minyaev</i>	110
<hr/>	
QUANTUM CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS	
Electronic Excitation in Monomolecular Reactions: the Triplet Mechanism of Pyran Ring Opening and Closure <i>K. K. Kalnin'sh</i>	117
Fractal Hybrid Orbitals in Biopolymer Chains <i>F. Torrens</i>	125
<hr/>	
QUANTUM CHEMISTRY OF SURFACE PHENOMENA AND SOLVATION	
Nonempirical Modeling of Interactions between Water Molecules and Zeolite Lattice Defects <i>T. M. Domracheva, Yu. V. Novakovskaya, and N. F. Stepanov</i>	132
Modeling of the Influence of Solvation on the Vibrational Spectra of High-Symmetry Molecular Ions <i>A. V. Shabatina and A. Yu. Ermilov</i>	138
A Study of the Effect of the Solvent on the Structure of Nitroxyl Radicals by the Unrestricted Hartree–Fock Method <i>V. V. Zverev and Ya. A. Levin</i>	144
<hr/>	
Author Index for Vol. 73, 1999	152
Contents for Vol. 73, 1999	162
<hr/>	
For Authors and Readers	192
<hr/>	

**МАТЕРИАЛЫ
I ВСЕРОССИЙСКОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ
ПО КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ
ИМ. В.А. ФОКА**



*Владимир Александрович Фок
(1898–1974)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

С 14 по 19 декабря 1998 года в Великом Новгороде состоялась I Всероссийская школа-конференция по квантовой и вычислительной химии, посвященная 100-летию со дня рождения академика В.А. Фока – выдающегося российского ученого, внесшего большой вклад в развитие вычислительной химии. Школа-конференция проходила на базе кафедры физики твердого тела и микроэлектроники Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. На открытии выступил ректор университета профессор А.Л. Гавриков, который приветствовал собравшихся и отметил важность конференции как для Новгородского университета, так и для всего российского научного сообщества

Конференция была проведена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Интеграция” и Российского фонда фундаментальных исследований.

В работе конференции приняло участие более 50 ученых; 18 докторов наук, профессоров и шесть кандидатов наук были приглашены в качестве лекторов; 10 молодых ученых и 18 студентов и аспирантов представили свои работы в виде устных и стендовых докладов. Конференция собрала сотрудников Санкт-Петербургского, Московского, Новосибирского, Новгородского государственных университетов, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова, Института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и других исследовательских центров. Научная программа конференции включала 24 пленарных, пять устных и 25 стендовых докладов.

В связи с характером конференции было подчеркнуто, что само существование квантовой и вычислительной химии неразрывно связано с именем профессора Санкт-Петербургского (Ленинградского) университета, академика В.А. Фока (1898–1974), создавшего последовательный квантово-механический метод расчета многоэлектронных систем, известный ныне под названием метода Хартри–Фока или метода самосогласованного поля. На конференцию были приглашены ученики В.А. Фока. Своими воспоминаниями о деятельности ученого поделились профессор Техасского университета (Остин) И.Б. Берсукер и профессор Санкт-Петербургского государственного университета А.В. Тулуб.

Однако основной темой школы-конференции явилось современное состояние ряда актуальных разделов теоретической и вычислительной химии. О проблемах и возможных методах квантово-механического описания растворителя, а также реакций переноса электрона с участием среды рассказал профессор М.В. Базилевский (НИФХИ им. Л.Я. Карпова). Профессор И.Б. Берсукер доложил о новом методе комбинированного квантово-классического (QM/MM) моделирования больших металлоорганических и металлобиохимических систем. Такие системы не могут быть описаны методами молекулярной механики вследствие наличия атомов металла (обычно *d*-элементов). В докладе были рассмотрены проблемы, возникающие при “состыковке” этих методов.

Доклад профессора Г.М. Жидомирова (Институт катализа СО РАН) был посвящен квантовой химии гетерогенных каталитических систем. Было показано, что теоретическое описание процессов адсорбции молекул частицами катализатора может существенно прояснить механизмы катализа. Значительный интерес вызвал доклад профессора А.Ю. Захарова (Новгородский университет), в котором была предложена неожиданная математическая интерпретация возникновения фазовых переходов из основных принципов статистической физики. О квантовой химии водородно-связанных сегнетоэлектриков сообщалось в докладе профессора А.А. Левина (ИОНХ РАН). Доклад профессора Р.М. Миняева (ИФОХ РГУ) был посвящен *ab initio* исследованию донорно-акцепторных комплексов. С лекцией о теории Хартри–Фока для открытой оболочки в высокосимметричных системах выступил профессор Б.Н. Плахутин (Институт катализа СО РАН). Существование растворов щелочных металлов в воде и аммиаке поднимает много вопросов о форме существования электрона в растворе. Строению и устойчивости комплексов воды с электроном был посвящен доклад профессора Н.Ф. Степанова (Химический факультет МГУ).

В то время как в большинстве пленарных докладов рассматривались общие вопросы теоретической химии, ряд стендовых и устных сообщений наглядно продемонстрировал успешное применение квантовой и вычислительной химии при расчетах конкретных химических систем.

На постоянно действующем сервере hcc.ru/~fock была организована электронная стендовая сессия,

на которой было представлено 60 электронных стендовых докладов. В режиме реального времени была проведена также электронная конференция, в которой приняли участие 10 человек, в основном из числа тех, кто не имел возможности участвовать в обычных заседаниях в Новгороде.

На заключительном заседании участники отметили высокий научный уровень состоявшейся школы-конференции и актуальность обсуждаемых задач. Было предложено проводить подобные конференции на регулярной основе. Матери-

алы школы-конференции публикуются в настоящем номере “Журнала физической химии”, посвященном 100-летию В.А. Фока. Вторая сессия Школы-конференции состоится в январе–феврале 2000 г. также в Великом Новгороде.

*Председатель Оргкомитета
Школы-конференции,
вице-президент РАН,
академик О.М. Нефедов*

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539 192

РАБОТЫ В.А. ФОКА ПО ТЕОРИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СИСТЕМ

© 2000 г. А. В. Тулуб

Научно-исследовательский институт химии Санкт-Петербургского государственного университета

Современному читателю, специализирующемуся в области компьютерной химии, имя Фока хорошо известно и ассоциируется, прежде всего, с основным методом квантовой химии – методом Хартри–Фока. Владимир Александрович искал пути развития физической теории путем анализа ее математических основ, умел подбирать к каждой новой проблеме наиболее подходящий математический метод, тщательно его шлифовал и получал таким путем новое виденье предмета. Сам же арсенал математических методов порадовал своим многообразием, отсюда и многообразие задач, которые он мог решать практически одновременно. Например, параллельно с построением теории многоэлектронных систем выходили в свет фундаментальные статьи по переносу спинора в геометрии Римана, теории скин-эффекта в кольце, расчету электрического поля в кабелях высокого напряжения и многое другое. Полную библиографию трудов В.А. Фока можно найти в готовящейся к изданию книги [1], приводимый ниже очерк посвящен отдельным моментам становления и развития теории многоэлектронных систем, из числа затрагиваемых вопросов – метод Хартри–Фока и его первоначальное развитие, метод вторичного квантования, теория атомных структур, вириальные соотношения.

1) В.А. Фок по окончании физического отделения физико-математического факультета Петроградского университета в 1922 г. был оставлен в университете для подготовки к профессорскому званию. Впоследствии Владимир Александрович вспоминал, что он всю жизнь работал в двух основных направлениях, о которых узнал еще в молодые годы, это теория многоэлектронных систем и теория тяготения. К этим двум основным темам можно добавить многое. Будучи еще студентом университета Владимир Александрович начал работать в Государственном оптическом институте (ГОИ), в стенах которого из лекций Д.С. Рождественского он впервые услышал о планетарной модели Бора и проблеме описания атомных спектров. Ко времени создания квантовой механики Владимир Александрович уже имел ряд фундаментальных работ в различных разделах математической физики, что позволило ему очень быстро войти в круг задач квантовой механики. В 1927–28 гг. он работает в Геттингенском университете и рядом своих блестящих исследо-

ваний выдвигается в ряд ведущих физиков-теоретиков мира. В конце 20-х годов описание системы электронов все еще находилось в периоде становления, о чем лучше сказать словами В.А. Фока: “Вывод уравнений, данных самим Хартри, основан, однако, на соображениях, не связанных непосредственно с уравнением Шредингера в конфигурационном пространстве. Установлению этой связи посвящена отдельная статья Гаунта, в которой, однако, вопрос не был решен до конца, так как не было указано на связь уравнений Хартри с вариационным началом” [2]. Имеет смысл припомнить само изложение теории, что представляет интерес и с точки зрения ее дальнейшего развития.

Комментируя статью Хартри [3], Гаунт впервые ввел [4] для описания системы электронов определители, которые в дальнейшем получили столь широкое применение в трудах Слейтера. В.А. Фок в упомянутой статье, да и не только в ней, не использовал этих определителей, основываясь на следующих соображениях. В операторе энергии многоэлектронной системы и Хартри и Гаунт (не забудем – это 1928 г.!) учитывались лишь кулоновские силы, отсутствие спиновых переменных приводило к мысли о построении многоэлектронной волновой функции, зависящей лишь от *пространственных переменных* и учитываемой вместе с тем принцип Паули. В дальнейшем эта функция получила название *шредингеровской*. В.А. Фок построил приближенное выражение этой функции и в последующих работах установил свойства ее симметрии в общем виде. Первым шагом в этом направлении явилась теория атома лития в базисе атомных орбиталей ϕ_{1s} , ϕ_{2s} . В этом базисе с учетом принципа Паули можно ввести только две линейно-независимые трехэлектронные функции ω_1 , ω_2 , структура которых, в принятом ныне наглядном изложении, описывается двумя таблицами Юнга

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$$

Математическое ожидание физических величин с функциями ω_1 и ω_2 совпадают, это доказывается в статье со ссылкой на теорию групп. Следовательно, можно выбрать только одну из этих функций: “На нашем примере мы видим, что хотя одному терму соответствует не одна, а несколько

(у нас две) функций, тем не менее в вариационном начале достаточно взять одну, и притом любую, комбинацию этих функций". Для атома лития выбирается волновая функция вида (обозначения слегка отличаются от приводимых в тексте [2])

$$\omega_1 = \varphi_{1s}(r_1) \begin{vmatrix} \varphi_{1s}(r_2) & \varphi_{2s}(r_2) \\ \varphi_{1s}(r_3) & \varphi_{2s}(r_3) \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Если следовать принятой логике изложения, то следовало бы, казалось, далее ожидать обсуждения структуры волновых функций для последующих химических элементов, описания соответствующих неприводимых представлений группы перестановок (схем Юнга) и последующего выбора определенного представителя каждого семейства. Такой подход был в полной степени оценен лишь много лет спустя, в середине шестидесятых годов (бесспиновая квантовая химия), в связи с развитием теории электронной корреляции на основе метода унитарной группы (см., например, статьи [5, 6] и книгу [7]). Конечным итогом явилось создание метода полного наложения конфигураций в заданном пространстве активных орбиталей (CAS SCF).

Тогда же в 1930 г. В.А. Фок избирает другой путь построения многоэлектронной функции, который кратчайшим путем вел к намеченной цели при условии ограничения пространства функций *минимальным базисом*, что, конечно, отвечало и интуитивной физической модели. Читателю сообщается окончательная формулировка: шредингеровская функция ψ может быть приближенно записана в виде произведения двух определителей, построенных из соответствующих *орбитальных функций*

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_k | r_{k+1}, \dots, r_N) \approx \Psi_1 \cdot \Psi_2. \quad (2)$$

Вертикальная черта в (2) подразумевает разделение всех электронов на две группы, электроны со спином "вверх" и спином "вниз". Дальнейшее хорошо известно по учебной литературе, это 1) условие ортогональности орбитальных функций, 2) вариационный принцип с введением матрицы множителей Лагранжа для гарантии этого условия, 3) равенство нулю вариации соответствующего функционала порождает систему уравнений Хартри–Фока. Статья заканчивается обсуждением матричных элементов, определяющих вероятности перехода валентного электрона в атоме натрия. Впервые показано, как вытекает из *многоэлектронной теории* простое выражение для матричных элементов в рамках наглядной *одноэлектронной задачи*.

При внимательном чтении работы можно видеть развитие общей теории, в которой атом выступает скорее в качестве иллюстративного примера. Формально оператор энергии был записан

для атома, в последующих публикациях (см. [8]) под оператором энергии В.А. Фок уже подразумевал оператор энергии молекулы в адиабатическом приближении.

В 1940 г. В.А. Фок вернулся к вопросу о свойстве симметрии шредингеровской функции и установил это свойство в общем виде [9], не предполагая аппроксимации (2) и завершил тем самым намеченную программу. Эта функция кроме очевидных свойств антисимметрии относительно произвольной перестановки аргументов слева и справа от вертикальной черты обладает свойством циклической симметрии, что в дальнейшем удалось перефразировать и более стандартным теоретико-групповым языком [10]. Свойство циклической симметрии стало упоминаться в последующем в самых различных контекстах, см., например, [11, 12]. Вероятно, сам В.А. Фок более всего ценил завершающую работу [9], она неизменно фигурировала в программе кандидатского минимума на кафедре теоретической физики Ленинградского университета, в отличие (!) от исходной статьи [2], которая лишь упоминалась. С появлением ЭВМ начатая программа расчета атомных функций получила логическое завершение, Владимир Александрович проявил живой интерес к первым отечественным таблицам этих функций [13].

Дальнейшее развитие теории многоэлектронных систем требовало уточнения структуры волновых функций по сравнению с методом Хартри–Фока, что было вполне очевидным и с позиций теории химической связи. Определенный прогресс был достигнут в 1940 г., когда был предложен метод неполного разделения переменных [14]. В случае двухвалентных атомов было предложено умножать волновую функцию валентных электронов в приближении полного разделения переменных на некоторую, симметричную по пространственным переменным функцию $g(r_1, r_2)$. Тем не менее, основным направлением в дальнейшем, уже в 50-е годы стал метод многоконфигурационной теории самосогласованного поля (МК ССП), развитый применительно к теории атома А. Юцисом [15] и его школой в Литве (последующие работы приведены в книге [16]). Логика работы Фока [2] была шаг за шагом перенесена в теорию МК ССП, это подтверждается и цитированной литературой: большинство работ А.П. Юциса и его коллег начинались с ссылок на эту статью. К тому же и личное знакомство А.П. Юциса и В.А. Фока играло здесь далеко не последнюю роль.

При построении волновой функции $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, включающей как пространственные (r), так и спиновые переменные (σ), $x = (r, \sigma)$, можно в принципе использовать как схему Вигнера (каждое слагаемое в отдельности являлось собственной функцией квадрата полного спинового

момента количества движения), так и схему Фока (введение шредингеровской функции, умноженной на спиновую функцию с последующей симметризацией произведения). В настоящее время обычно используется *полный базис* слейтеровских определителей в заданном активном пространстве, причем, даже в атомных расчетах, число определителей исчисляется многими миллионами. Метод CAS SCF можно считать наиболее последовательным и логичным развитием теории Хартри–Фока.

Теория двухэлектронных систем – атома гелия и молекулы водорода играет в квантовой механике особую роль хотя бы уже потому, что эти, казалось бы простейшие системы характеризуются наибольшей в процентном отношении энергией электронной корреляции. Путем введения специальных координат Э. Хиллерааса в конце 20-х годов удалось получить для атома гелия прецизионное по тем временам значение ионизационного потенциала [17, 18]. В дальнейшем было отмечено [19], что запись волновой функции атома гелия в виде тройного ряда по степеням переменных Хиллерааса не может представлять точного решения уравнения Шредингера, хотя такая аппроксимация волновой функции в численном отношении может обеспечить сколь угодно точную оценку энергии. В.А. Фок установил путем перехода к гиперсферической системе координат форму ряда, дающего точное решение уравнения Шредингера [20]. Этот ряд включает не только степени переменных Хиллерааса, но и логарифмические слагаемые, учитывающие характер поведения волновой функции вблизи тройной точки (координаты двух электронов стремятся к координате ядра). Теория была обобщена и на случай многоэлектронного атома [21].

Прецизионные расчеты атома гелия были продолжены Пекерисом [22], который использовал модифицированные переменные Хиллерааса [19]. Построение волновой функции гелия по методу Фока заметно улучшило сходимость ряда, например, в расчетах [23] с вариацией всего 52 параметров для триплетного 2^3S состояния гелия расхождение в энергии от данных Пекериса (1078 вариационных параметра) проявилось лишь в девятой значащей цифре и составило величину 0.0006 см^{-1} . Последовательное, шаг за шагом вычисление отдельных слагаемых ряда Фока позволяет в некоторых задачах (например, дисперсионные силы [24]) определить весьма точное значение постоянных, не прибегая вообще к введению вариационных параметров. Гиперсферические координаты используются в различных задачах квантовой механики, интерес же к построению точного решения не столь велик, это и понятно – предпочтение отдается той программе, где возникают однотипные интегралы, пусть и в существенно большем

числе. Все же будет несколько опрощено списывать в архив изящные аналитические методы.

Остановимся на работах [25, 26], которые представляются весьма примечательными с позиции развития столь популярного ныне метода функционала электронной плотности. Речь идет о полуэмпирической форме записи действия обменного оператора на волновую функцию валентного электрона в атоме натрия: “Дополнение внешнего поля полем квантового обмена является в известном смысле исчерпывающим ввиду того, что наиболее точное описание электрона, возможное в рамках задачи одного тела, дается обобщенными уравнениями Хартри”. В.А. Фок предлагает выразить обменный оператор через *электронную плотность* и в какой-то степени объединить теорию Томаса–Ферми с теорией Хартри–Фока, при условии *сохранения* обычного для квантовой механики выражения для *оператора кинетической энергии электрона*.

II) Идеи метода вторичного квантования были заложены в трудах Дирака, Иордана, Клейна, Вигнера. Многократно рассматривался гармонический осциллятор в двух возможных квантовых состояниях, было известно, каким образом следует видоизменить коммутационные соотношения для операторов рождения и уничтожения для перехода от статистики Бозе к статистике Ферми. С формальной точки зрения волновая функция выступала в роли оператора, отсюда и возникло название метода – “Вторичное квантование”. К 1930 г. ореол загадочности, создавшейся вокруг теории, начал исчезать. Иорданом было отмечено, что речь идет о переходе к новому представлению [27], в котором роль переменных отводится числам заполнения различных квантовых состояний. Тем не менее, тесная связь этих идей с теорией Шредингера в конфигурационном пространстве не была прослежена, все построения касались свободных частиц. С этой мысли и начинается В.А. Фок свою работу [28]. Конечным же ее итогом явилось установление следующей знаменитой формулы для оператора энергии H системы тождественных частиц в представлении вторичного квантования

$$H = \sum_{\sigma} \int \Psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) h(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) dv + \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{\sigma'} \iint \Psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r}) \Psi_{\sigma'}^{+}(\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_{\sigma}(\mathbf{r}') \Psi_{\sigma'}(\mathbf{r}) dv dv', \quad (3)$$

где $h(r)$ – одноэлектронный оператор, $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ – оператор энергии взаимодействия. Пространство \mathbf{H} , в котором действуют операторы вторичного квантования $\Psi(\mathbf{r}, \sigma) \doteq \Psi_{\sigma}(\mathbf{r})$ и $\Psi^{+}(\mathbf{r}, \sigma) = \Psi_{\sigma}^{+}(\mathbf{r})$ (оно носит название пространства Фока) представляет

собой прямую сумму подпространств с фиксированным числом частиц (электронов)

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \oplus \mathbf{H}_1 \oplus \mathbf{H}_2 \oplus \dots \oplus \mathbf{H}_N \oplus \dots, \quad (4)$$

размерность подпространства указана нижним индексом, \mathbf{H}_0 – вакуумное состояние. Операторы Ψ и Ψ^+ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\Psi(x), \Psi^+(x')]_{\pm} = \delta(x, x'), \quad (5)$$

знаки плюс и минус относятся соответственно к системам Ферми и Бозе (для равного нулю спина индекс σ опускается). Операторы рождения и уничтожения определены лишь в расширенном пространстве (т.е. в пространстве Фока), поскольку они имеют отличные от нуля лишь недиагональные матричные элементы для состояний с числом частиц N и $N \pm 1$, оператор энергии (3) имеет смысл в любом из подпространств \mathbf{H}_N и если ограничиться только этим подпространством, то аппарат метода вторичного квантования эквивалентен обычному.

После введения некоторой полной системы функций $\{\varphi_n(x)\}$ операторы Ψ и Ψ^+ могут быть представлены в виде ряда Фурье, в котором коэффициенты следует рассматривать как операторы уничтожения и рождения в соответствующих квантовых состояниях

$$\Psi_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_n a_n \varphi_{n, \sigma}(\mathbf{r}), \quad (6)$$

$$\Psi_{\sigma}^+(\mathbf{r}) = \sum_n a_n^+ \varphi_{n, \sigma}^*(\mathbf{r}).$$

Конкретизация физических условий осуществляется путем выбора системы $\{\varphi_n(x)\}$: в теории атомов и молекул – это функции Хартри–Фока, в теории металлов функции φ_n выбирались в виде плоских волн. Оператор энергии может быть выражен через генераторы унитарной группы $E_{pq}(E_{\mu\nu})$, которые в свою очередь выражаются через операторы $a_{p\sigma}$

$$E_{pq} = \sum_{\sigma} a_{p\sigma}^+ a_{q\sigma}, \quad E_{\sigma\rho} = \sum_p a_{p\sigma}^+ a_{p\rho}. \quad (7)$$

Эти формулы и использовались первоначально при развитии упомянутого метода CAS SCF с применением общих методов теории унитарной группы [29] для вычисления матричных элементов оператора энергии.

Развитие теоретико-полевых методов в релятивистской квантовой механике стало возможным с одной стороны на основе компактной записи оператора энергии в виде (3) и с другой – благодаря построению теоретико-полевой формы

теории возмущений с графической интерпретацией последней (диаграммы Фейнмана). Как выяснилось впоследствии, эти построения имеют непосредственное отношение и к квантовой химии. Гелл-Манн и Бракнер [30], Бракнер и Савада [31] придали теории плазменных колебаний в металлах весьма законченный вид и получили явное выражение для энергии корреляции в модели свободных электронов. Затем рядом авторов были построены интерполяционные выражения для энергии корреляции электронного газа произвольной плотности, в которых в качестве асимптотик выступало, с одной стороны, приближение сжатого электронного газа (теория Томаса–Ферми) и с другой – модель разреженного электронного газа по Вигнеру [32]. При развитии метода функционала электронной плотности Хоэнберг и Кон [33] использовали как общий формализм метода вторичного квантования, так и теорию электронного газа. В настоящее время имеется большое число вариантов записи функционала электронной плотности.

Остановимся еще на одном аспекте метода вторичного квантования. В статистической физике для описания систем, число частиц в которых задается лишь в среднем, вводится большое каноническое распределение. В квантовой механике возможно образование когерентных смесей из состояний с различным числом частиц (сверхтекучесть, сверхпроводимость), число частиц фиксируется лишь в среднем. При формулировке идей Гиббса на языке квантовой механики становится необходимым введение более широкого пространства – пространства Фока. Упомянем также, что в дальнейшем В.А. Фок ввел особое представление для операторов частиц Бозе. Этот подход на примере одномерного осциллятора рассмотрен в книге Дирака [34]. В теоретико-полевом варианте операторы рождения и уничтожения в случае поля Бозе записывались как операторы умножения на вспомогательную функцию и операторы функционального дифференцирования по этой функции (метод функционалов Фока [35]). Обобщение теории на случай систем Ферми дано в [36] и в [37] путем введения алгебры Грассмана.

III) Среди работ Владимира Александровича по квантовой механике существенная роль отводится приложениям общих методов (теория Хартри–Фока) к атомной физике. Такой подход прослеживается в сущности во всех его трудах и составлял в известном смысле психологию творчества: теория должна заканчиваться конкретными данными, расчетными формулами, таблицами функций и т.п.

В.А. Фок и М.И. Петрашень в стенах ГОИ еще в 1930 г. приступили к разработке метода численного интегрирования уравнений Хартри–Фока, первоначально для атома лития и затем для атома

натрия. С течением времени число рассчитанных атомов увеличилось, полную сводку результатов этих работ в довоенный период можно найти в приложении к книге Кондона и Шортли [38] (имеется в виду перевод книги на русский язык). Сейчас трудно себе представить, какого напряжения сил стоил расчет одного единственного атома не только в переносном, но и в буквальном смысле (прокручивание в течение дня ручки арифмометра). По окончании численных расчетов авторы (В.А. Фока и М.И. Петрашень) приступили к *аппроксимации* численных функций аналитическими, в качестве таковых были выбраны водородоподобные. Тем самым, был сделан первый шаг в направлении дальнейшего применения атомной теории, значимость этого шага была вскоре оценена по достоинству в теории твердого тела (см., например, книгу Ф. Зейтца [39]). Аналитические функции использовал и А.П. Юцис для оценок численных значений интегралов от произведения радиальных функций в своих первых работах по теории МК ССП, когда еще не было ЭВМ. В теории молекул метод Хартри–Фока получил интенсивное развитие после создания метода Рутана и введения понятия о различных системах базисных функций. Метод Рутана в свою очередь вернулся из теории молекул в теории атома уже как новый метод решения уравнений Хартри–Фока, чрезвычайно важный для химических приложений.

Упомянем также работу [40], посвященную векторной модели в теории атома, в которой в частности построена производящая функция для коэффициентов Клебша–Жордана. Теперь эта функция упоминается и в теории специальных функций, не всегда, правда с ссылками на ее первооткрывателя. Различные примеры применения производящей функции в теории атома можно найти в книге [41].

Особое место в списке работ В.А. Фока по теории атома занимает исследование симметрии атома водорода [42]. Настоящий обзор посвящен многоэлектронным системам, поэтому этот вопрос не будет обсуждаться. Кроме этой формальной причины, имеется более существенная внутренняя: динамическая симметрия атома водорода принадлежит к числу красивейших физических теорий, ее основное дальнейшее развитие лежит в области физики высоких энергий, хотя, конечно, можно указать и на развитие идей в области квантовой механики (“случайное” вырождение в задаче об изотропном гармоническом осцилляторе, например).

Владимир Александрович, хотя и не занимался теорией молекул, проявлял интерес к методу Гайтлера–Лондона, в упомянутом выше приближении неполного разделения переменных можно усмотреть отражение идеи Гайтлера–Лондона.

Лишь много лет спустя в 1950 г. в статье [44] удалось получить существенное развитие метода на случай многоэлектронных систем (рассмотрен общий случай – замкнутые и открытые оболочки). Нельзя в этой связи не упомянуть и работу Хиллерааса 1930 г. [43], в которой в случае *замкнутых оболочек* (молекула гидрита лития, например) вводилось подобное же приближение, получившее в дальнейшем название геминального. Значение этих работ можно видеть из последующего развития теории парных корреляций сверхпроводящего типа, в которой базисная волновая функция (опуская антисимметричные спиновые функции) есть антисимметризованное произведение парных электронных функций ([43, 44])

$$\Psi = \sum_P (-1)^P \varphi(r_1 - r_2) \varphi(r_3 - r_4) \dots \varphi(r_{2n-1} - r_{2n}). \quad (8)$$

В теории сверхпроводимости БКШ (Бардин–Купер–Шриффер) функции φ записываются как преобразование Фурье (базис плоских волн) от отношения известных в теории БКШ коэффициентов v_k/u_k . В настоящее время вновь возникает интерес к теории сверхпроводимости в варианте Шафрота, возможно, выражение (8) сохранит смысл и в другой конкретной реализации функций.

IV) В квантовой химии имеется некоторое число соотношений, таких как теорема вириала, теорема Гельмана–Фейнмана, теорема Бриллюэна, условие на логарифмическую производную волновой функции в особых точках оператора энергии (*cusp condition*), которые весьма полезны, например, для контроля качества волновых функций и непротиворечивости вычислений. Теореме вириала отводится здесь центральное место. Теорема вириала была установлена в квантовой механике Борном, Гейзенбергом и Йорданом [45], Финкельштейном [46] и приводит, подобно классической физике, к определенной связи между математическим ожиданием кинетической энергии \bar{T} и потенциальной энергии \bar{V} системы, именно

$$2\bar{T} + \bar{V} = 0. \quad (9)$$

В.А. Фоку принадлежит новый и весьма простой вывод этой теоремы [47], основанный на масштабном преобразовании координат, которое (подчеркнуто и в статье В.А. Фока) было известно и Хиллераасу [17] и применено для исследования зависимости полной энергии от заряда в гелиеподобных ионах. Значимость работы Фока для теории многоэлектронных систем, где волновые функции всегда носят приближенный характер, можно видеть из следующего замечания: “Теорема вириала будет выполнена и для приближенного решения задачи, если оно получено вариационным путем”. Эта мысль еще раз поясняется в тексте замечанием, что теорема вириала будет,

следовательно, выполняться “при приближенном решении многоэлектронной задачи по методу Хартри и в обобщенной теории автора”, т.е. в методе Хартри–Фока.

Таким образом, если волновая функция зависит от набора параметров и если эти параметры оптимизированы, т.е. определены из условия минимума энергии, то соотношение (8) выполняется. Если же, как это иногда практикуется, некоторой части параметров предписываются каким-то образом фиксированные значения, то теорема вириала будет нарушена, хотя при этом качество волновой функции, согласно критерию минимума полной энергии, может оказаться более высоким. Поэтому выполнение теоремы вириала, как было подчеркнуто Левдином [48], само по себе еще не гарантирует высокого качества волновой функции. Приводимая в таблицах волновых функций [49] проверка вириального соотношения является весьма полезной.

При описании электронной системы в молекулах в адиабатическом приближении в вириальное соотношение должно быть введено дополнительное слагаемое

$$2\bar{T} + \bar{V} + \sum_{\alpha} R_{\alpha} D_{\alpha} E = 0, \quad (10)$$

D_{α} – полная производная от энергии E по переменной R_{α} , на что обратил внимание Слейтер в 1933 г. [50]. В.А. Фок получил это же слагаемое независимо (1932 г.) в статье [51], посвященной выводу теоремы вириала в модели Томаса–Ферми. Заметим также, что в этой работе получено уравнение Томаса–Ферми путем вариации того же функционала, что и в работе Ленца [52] и этот функционал было бы правильнее называть функционалом Ленца–Фока. Все это хорошо известно по подробнейшей библиографии, собранной в книгах Слейтера, см., например, [53]. Как известно, в теории Томаса–Ферми электронная плотность $n(r)$ в некоторой области пространства обращается в нуль и это условие в [51] учтено в явном виде: интегрирование по радиальной переменной осуществляется на конечном интервале и при варьировании функционала необходимо брать производные на верхнем пределе интегрирования. Соответствующие вклады, как показано, обращаются в нуль для нейтрального атома при учете постоянства числа частиц. В этой схеме может быть учтен и обменный потенциал в упрощенной форме, впервые полученный Ф. Блохом [54]. Дальнейшее развитие теории вириальных соотношений для дискретного спектра можно найти в книге [55]. Вариационные принципы в сплошном спектре обладают рядом особенностей, и здесь метод масштабного преобразования координат оказался весьма полезным [56].

Несколько настороженно относился В.А. Фок к релятивистской теории атома “...мы покидаем здесь твердую почву теории Шредингера” [26], и записывал окончательные выражения для энергии многоэлектронной системы скорее по аналогии с нерелятивистской задачей. Источник опасений понятен из характера спектра уравнения Дирака и из вариационного начала, положенного в основу теории Хартри–Фока. Имеется еще одно соображение. На одной из конференций (1934 г.) В.А. Фок задал П.А. Дираку вопрос относительно того, какое же число частиц, предполагается, описывает уравнение Дирака, имея ввиду фон заполненных состояний с отрицательной энергией. Лишь позднейшее развитие теории *электронно-позитронного поля* позволило понять более глубокий смысл уравнения Дирака как уравнения поля и дать ответ на поставленный вопрос. Приближенное решение уравнений квантовой электродинамики в секторе N -частичных электронных состояний (вновь пространство Фока!) приводит к релятивистской квантовой механике атомов. Начало систематических расчетов многоэлектронных функций относится к середине 60-х годов, первая отечественная программа описана в [57].

В заключение заметим, что в результате создания теории самосогласованного поля появилась возможность последовательно вычислять отклик системы на внешние поля. Примером может служить связанная теория возмущений для атомной поляризуемости, в которой осуществляется численное интегрирование системы неоднородных уравнений Хартри–Фока [58].

* * *

Жизни и творчеству Владимира Александровича посвящен сборник статей [59], составленный его друзьями и учениками. С годами о творчестве судить легче, а память о личности можно утратить быстрее. Есть смысл поэтому добавить еще несколько строк, сознавая при этом, что в отношении людей такого масштаба этого явно недостаточно.

Наука составляла главный смысл жизни Владимира Александровича, здесь он оставался неизменным и это постоянство каким-то образом распространялось на все остальное, включая манеру вести беседу, темп речи и даже внешний облик. Из воспоминаний Э. Хиллерааса о Геттингене 1927 г. и о более поздней встрече с В.А. (около 1960 г.):

“...Еще был мужчина из России – плотный мужчина с черными усами и черными волосами. Я почтительно смотрел на этого видного русского ученого, уехавшего из России, и оценил его возраст как примерно такой же, что у профессора Борна... Около двух лет назад во время своего визита в Осло он имел тот же вид, что и в геттин-

геновские дни, и здесь обнаружилось, что он на год младше меня. Преподнося в подарок мне великолепную книгу, он сказал, что будет счастливым иметь привилегию называть меня “Своим старым другом”, на что я ответил согласием при том условии, что это будет обоюдная привилегия. Это был Владимир Фок, второй отец знаменитого метода Хартри–Фока” [60].

Владимир Александрович был строг в научном отношении к людям, невзирая на ранги, и к самому себе в первую очередь. Помню один эпизод, связанный с предстоящей юбилейной датой. Владимир Александрович заметил, что особого смысла в этом праздновании не видит, так как за последнее время у него ничего существенного не было сделано. Потом добавил, что все же, видимо, следует подчиниться. На самом же юбилее он постепенно пришел в хорошее настроение и не раз смеялся своим заразительным смехом.

Владимир Александрович очень тщательно работал над текстом статей, это занимало у него примерно столько же времени, что и решение самой задачи. Его любимой репликой являлась “Надо уважать читателя” и, преследуя интересы последнего, он мог включить в текст и справочный материал с тем расчетом, чтобы у читателя было все необходимое перед глазами. Возможно, поэтому и число ссылок невелико.

Дискуссии в присутствии Владимира Александровича всегда ограничивались строго научным содержанием, когда же возникало опасение перехода на межличностные отношения, то здесь, по моим впечатлениям, у В.А. всегда возникало желание поскорее отключить свой слуховой аппарат. Научное пустословие вызывало подобную же реакцию. На одной из конференций известный астрофизик Г. Робертсон, сидевший рядом с пытавшимся понять докладчика В.А., взглянув на сумрачное лицо В.А., быстро понял суть дела и своей репликой “Save your battery” сразу снял напряжение.

В рабочей обстановке Владимир Александрович редко беседовал на отвлеченные темы, для этого надо было быть с ним лет двадцать знакомым, но если это все же и происходило, то в лице окружающих он всегда находил самых внимательных слушателей. Один эпизод связан с именем Резерфорда. Раз под вечер я пришел на кафедру и застал Владимира Александровича, прохаживающимся в задумчивости по кабинету. Вспомнил очерк П.Л. Капицы [61] и еще кое-что, слышанное В.А. о характере Резерфорда. Затем Владимир Александрович добавил, что вот мол Резерфорд порою и лекции читал, отвлекаясь от основной темы, да и характер был не сахарный, и еще что-то про крокодила. А потом, когда его уже не стало: “Время поглотило все мелкие человеческие недостатки и передо мной встает

великий человек поразительного ума и великих душевных качеств” (здесь цитировано по [61]).

В начале декабря 1974 г. я посетил Владимира Александровича в академической больнице в Ленинграде и застал его за чтением воспоминаний Екатерины II на немецком языке (русского перевода тогда не существовало, впрочем, немецким и французским В.А. владел в совершенстве). Он несколько задумчиво прокомментировал отдельные места текста, а затем разговор перешел на времена не столь отдаленные. На столике оказался ряд открыток, и он протянул мне одну из них с вопросом, не узнаю ли я это здание. Видя мое замешательство, он нахмурился и задал уточняющий вопрос относительно того отеля, в котором я жил в Дели (мы останавливались в одном и том же отеле – это “Maidens Hotel”, но в разное время). Память его не подвела, а мне досталось в очередной раз. В качестве оправдания я все же позволил заметить, что много зависит от точки наблюдения и поскольку в качестве таковой выступал в моем случае не главный корпус, а флигель, то и виденье мира могло быть иным. Оставалось после этого перейти к проблеме общей ковариантности... 22 декабря я пришел в эту же больницу поздравить Владимира Александровича с днем рождения и попросить доверить мне вписывание формул во второй экземпляр готовящейся к изданию книги “Начала квантовой механики” (о первом экземпляре нечего было и думать, здесь В.А. должен был непременно все сделать сам!). Неторопливая беседа о наиболее любимых его работах..., и не было в тот момент мысли, что он окидывает прощальным взглядом свою жизнь, было другое – странное ощущение, что эти работы почти как одушевленные существа находятся где-то рядом и принимают участие в беседе. Оставалось всего несколько дней до кончины Владимира Александровича. Вписывание же формул в текст книги явилось, несмотря на мою предельную занятость в то время, каким-то спасительным лекарством.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фок В.А. // Избранные труды. Изд-во СПбГУ, 1999.
2. Fock V. // Z. Phys. 1930. V. 61. Hf. 1–2. S. 126.
3. Hartree D.R. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1928. V. 24. P. 111.
4. Gaunt J.A. // Ibid. 1928. V. 24. P. 328.
5. Matsen F.A. // Advan. Quantum Chem. 1964. V. 1. P. 59.
6. Paldus J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 5321.
7. Lecture Notes in Chemistry. V. 22. The Unitary Group for the evaluation of electronic energy matrix elements / Ed. by J. Hinze, 1981.
8. Fock V. // Phys. Z. der Sowjetunion. 1932. B. 1. Hf. 6. S. 747.

9. Фок В.А. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. № 9–10. С. 961.
10. Петрашень М.И., Трифонов Е.Д. // Применение теории групп в квантовой механике. М.: Наука, 1967. 307 с.
11. Годен М. // Волновая функция Бете. М.: Мир, 1987. 352 с.
12. Тулуб А.В. // Оптика и спектроскопия. 1977. Т. 42. № 6. С. 1052.
13. Братцев В.Ф. // Таблицы атомных волновых функций. М.; Л.: Наука, 1966. 157 с.
14. Фок В.А., Веселов М.Г., Петрашень М.И. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. С. 723.
15. Юцис А.П. // Там же. 1952. Т. 23. № 2(8). С. 129.
16. Юцис А.П. Избранные труды. Вильнюс: Мокслас, 1978. 240 с.
17. Hylleraas E.A. // Z. Phys. 1928. В. 2. Нф. 7–8. S. 469.
18. Hylleraas E.A. // Ibid. 1930. В. 65. S. 209.
19. Coolidge A.S., James H.M. // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 855.
20. Фок В.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1954. Т. 18. № 2. С. 161.
21. Демков Ю.Н., Ермолаев А.М. // ЖЭТФ. 1959. Т. 36. № 3. С. 896.
22. Pekeris C.L. // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 1649.
23. Социлин Г.Б. // Int. J. Quant. Chem. 1969. V. 3. P. 297.
24. Тулуб А.В. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 182. С. 549.
25. Fock V.A. // Z. Phys. 1933. В. 81. S. 195.
26. Фок В.А. // ЖЭТФ. 1934. Т. 4. С. 5.
27. Jordan P. // Z. Phys. 1932. В. 75. S. 628.
28. Fock V.A. // Ibid. 1932. В. 75. Нф. 9–10. S. 622.
29. Гельфанд И.М., Цетлин М.Л. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 71. С. 825, 1017.
30. Gell-Mann M., Brueckner K.A. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 364.
31. Brueckner K.A., Sawada K. // Ibid. 1958. V. 112. P. 328.
32. Wigner E. // Ibid. 1934. V. 46. P. 509.
33. Hohenberg P., Kohn W. // Ibid. 1964. V. 136. № 3В. P. 864.
34. Дирак П.А. Принципы квантовой механики. М.: Наука, 1979. 480 с.
35. Фок В.А. Работы по квантовой теории поля. Л.: Изд-во ЛГУ, 1957. 158 с.
36. Новожилов Ю.В., Тулуб А.В. // Успехи физ. наук. 1957. Т. 61. С. 53.
37. Березин Ф.А. Метод вторичного квантования. М.: Наука, 1965. 235 с.
38. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 440 с.
39. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела. М.: Гостехиздат, 1949. 736 с.
40. Фок В.А. // ЖЭТФ. 1940. Т. 10. № 4. С. 383.
41. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома. Структура электронных оболочек. М.: Наука, 1986. 327 с.
42. Фок В.А. // Z. Phys. 1935. В. 98. № 3–4. S. 145.
43. Hylleraas E.A. // Ibid. 1930. В. 65. S. 771.
44. Фок В.А. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 4. С. 735.
45. Born M., Heisenberg W., Jordan P. // Z. Phys. 1926. В. 35. S. 557.
46. Finkelstein B.N. // Ibid. 1928. В. 50. S. 293.
47. Fock V. // Ibid. 1930. В. 63. Нф. 11–12. S. 855.
48. Löwdin P.-O. // J. Mol. Spectr. 1959. V. 3. P. 46.
49. Clementi E., Roetti C. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1974. V. 14. № 3–4. P. 177.
50. Slater J.C. // J. Chem. Phys. 1933. V. 1. P. 637.
51. Fock V.A. // Phys. Z. der Sowjetunion. 1932. В. 1. S. 747.
52. Lenz W. // Z. Phys. 1932. В. 77. S. 713.
53. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. М.: Мир, 1969. 647 с.
54. Bloch F. // Z. Phys. 1929. В. 57. S. 543.
55. Ребане Т.К., Пенкина Н.Н. Масштабное преобразование в квантовой теории атомов и молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1985. 208 с.
56. Демков Ю.Н. Вариационные принципы в теории столкновений. М.: Физматгиз, 1958. 168 с.
57. Братцев В.Ф., Дейнека Г.Б., Тупицин И.И. // Изв. АН СССР. 1977. № 12. С. 2655.
58. Братцев В.Ф., Ходырева Н.В. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. № 2. С. 222.
59. Сборник статей, посвященный 80-летию со дня рождения академика В.А. Фока. Тр. ГОИ. 1978. Т. 43. Вып. 177.
60. Hylleraas E. // Rev. Mod. Phys. 1963. V. 35. № 3. P. 421.
61. Капица П.Л. Мои воспоминания о Резерфорде. М.: Новый мир, 1966. № 8. С. 205.

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539 192

“НОВЫЙ ДИАЛОГ” С ПРИРОДОЙ: О ЗАКОНЕ ЭВОЛЮЦИИ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ, “СТРЕЛЕ ВРЕМЕНИ” И КОПЕНГАГЕНСКОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

© 2000 г. С. Ф. Тимашев

*Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”, Москва*

Показано, что “новый диалог” с Природой (по определению Пригожина и Стенгерс) становится возможным вследствие реализации в природных системах самоподобия, проявляющегося в инвариантности их структурной и временной организации на различных пространственно-временных уровнях. Представлен общий феноменологический подход к извлечению информации из такого диалога. Предлагаемая методология анализа временных и пространственных рядов основывается на постулате об определяющей информационной значимости нерегулярностей измеряемых динамических переменных при принятии новой гипотезы масштабной инвариантности. Показано, что в рамках развиваемого подхода могут быть поняты принципиальные вопросы современного естествознания, связанные с установлением основных закономерностей эволюции природных систем, генезисом “стрелы времени”, выявлением природы индетерминизма в квантовой физике.

Естествоиспытателям всех времен, начиная с древнейших, свойственно философское осмысление конкретного знания, получаемого в ходе экспериментальных исследований. Особенно это проявляется на рубеже смены научных парадигм – при отходе от господствующих в данный период времени концептуальных схем в постановке проблем и методологии их разрешения. Показательны примеры прошедшего столетия, когда было окончательно признано Второе начало термодинамики с неизбежной необратимостью реализующихся эволюционных процессов – “стрелой времени”, найдена предельная скорость передачи информации и открыта квантовая механика. Философские аспекты каждого из указанных феноменов волновали многих выдающихся исследователей. Проблемы интерпретации квантовой механики с философским осмыслением природы индетерминизма на квантовом уровне обсуждались и в работах В.А. Фока [1], памяти которого в связи со столетием со дня рождения посвящена данная конференция.

ДЕТЕРМИНИРОВАННЫЙ ХАОС КАК НОВАЯ НАУЧНАЯ ПАРАДИГМА

Прошедший век подарил нам еще одно великое открытие, которое, как показывают исследования последнего десятилетия, уверенно изменяет существующую систему взглядов на эволюцию Природы и несет новую научную парадигму, состоящую в концептуально новом взгляде на динамику сложных систем и заставляющую переосмысливать уже устоявшееся знание, в том числе,

относящееся к генезису “стрелы времени” и природе индетерминизма в квантовой механике. Речь идет об открытии метеорологом Эдвардом Лоренцом в 1963 г. так называемого детерминированного хаоса и о последующем развитии возникшей на этой основе нелинейной науки (Nonlinear Science, Science of Complexity) [2, 3], согласно которой проявление хаотического поведения в динамике нелинейных диссипативных систем совсем не означает, что эффективное число соответствующих динамических переменных велико: достаточно, чтобы их было больше трех. И на самом деле Природа оказалась устроенной таким образом, что хаотическое поведение “пространственных” и временных рядов, соответствующих профилям $h(x)$ (x – координата) разнообразных пространственных структур и изменяющимся во времени t разнообразным динамическим переменным $V(t)$ для огромного разнообразия сложных систем (в физике и геофизике, в химии и химической технологии, в экологии, экономике и пр.) часто поддаются разумному анализу вследствие относительно невысокой эффективной размерности соответствующих задач.

Такой феномен становится возможным вследствие реализации в природных системах самоподобия – инвариантности их структурной и временной организации на различных пространственно-временных уровнях, что и приводит к указанному уменьшению размерности. Действительно, разнообразные степенные законы Природы – Гуттенберга–Рихтера, Ципфа–Парето, Колмогорова–Обухова, проявление фликкер-шума в разно-

образных природных процессах [4, 5] ярко иллюстрируют указанный феномен самоподобия – отсутствие характерных пространственных или временных величин для исследуемых систем при изменении значений соответствующих динамических переменных в диапазоне двух–трех и более порядков.

Именно с феноменом самоподобия и значительным уменьшением вследствие его реализации эффективной размерности анализируемых процессов следует связывать реальную возможность для осуществления “нового диалога с Природой” [6]. То, что с Природой надо “научиться разговаривать” сегодня ясно всем. Это очень существенно не только в силу естественного для человека стремления к осознанию окружающего мира и своего места в нем, но и в связи с глобальными проблемами поддерживаемого (sustainable, “устойчивого”) развития, с необходимостью адекватного понимания сложных эволюционных процессов, происходящих в биосфере в целом и ее подсистемах, с необходимостью не только слушать Природу, но и слышать ее [7, 8]. Именно такое знание может стать основной при выработке стратегии сохранения цивилизации, выборе конкретных путей хозяйствования в нынешних условиях “вынужденного риска”, когда антропогенные факторы воздействия на биосферу могут стать губительными для целых экосистем. Фактически, речь должна идти о формировании языка общения, на котором можно будет вести “новый диалог” с Природой, задавая “рабочие” вопросы в необходимом количестве и получая адекватные ответы с требуемой степенью подробностей. Но как, на каких принципах такой язык может быть создан и о каком типе диалога может идти речь? Насколько возможно получать определенную информацию о термодинамически открытых многофакторных природных системах, которые проявляют свою сложность в “пространственных” рядах, соответствующих разнообразным структурам, и временных рядах динамических переменных, характеризующих эволюционные изменения в этих системах?

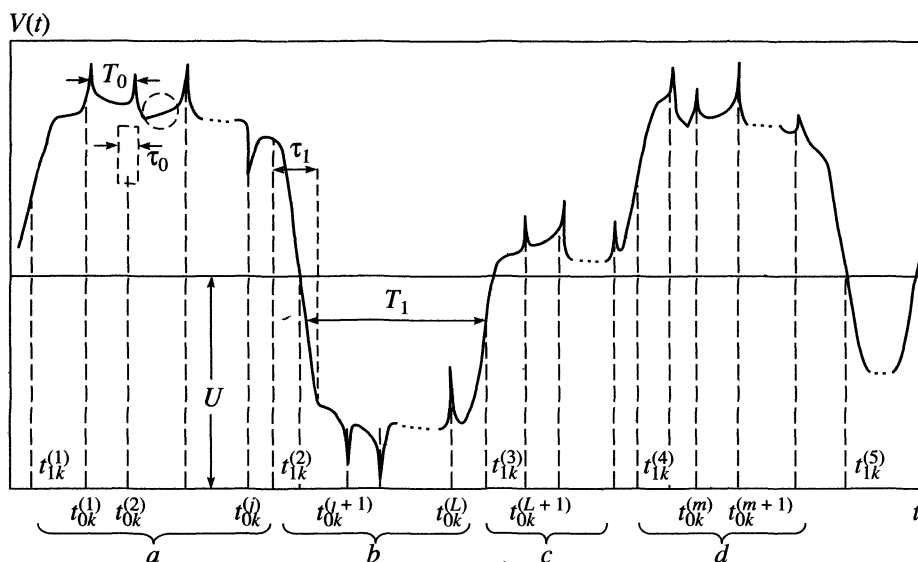
Вряд ли в связи с обсуждаемым феноменом самоподобия можно обоснованно говорить о чисто геометрическом самоподобии форм, даже с учетом случайных искажений структуры [9–12], поскольку динамические нелинейные диссипативные системы в условиях внешних энергетических воздействий претерпевают сложные структурно-энергетические перестройки с возможной полной потерей исходных структурных форм, как это следует из разнообразных расчетов в рамках парадигмы “самоорганизованной критичности” (Self-Organize Criticality – SOC) [13]. При этом ни сама парадигма SOC, ни фрактальная геометрия Мандельброта, ориентированные на компьютерное моделирование, не позволяют говорить о ре-

альности указанного диалога с возможностью получения адекватной и достаточно полной информации об исследуемых системах на основе анализа временных и пространственных рядов. В связи с последним замечанием вся фрактальная наука, необычайно модная в настоящее время, как бы повисает в воздухе. Можно также указать, что известные методы нелинейного анализа [14] (с расчетами корреляционных размерностей аттракторов, коэффициентов Ляпунова, динамической энтропии Колмогорова) не позволяют также говорить о реальности указанного диалога с возможностью получения адекватной и достаточно полной информации об исследуемых системах на основе анализа временных и пространственных рядов.

Автором и его коллегами был найден новый, весьма эффективный динамический метод анализа – фликкер-шумовая спектроскопия [15–20], позволяющий получать при анализе временных рядов или особенностей пространственных структур прямую информацию о динамическом состоянии открытой или адиабатически неизолированной диссипативной системы, о характере нелинейной релаксации и изменениях состояния системы в ходе эволюции. Получаемая информация представляется в виде совокупности феноменологических параметров (“паспортных данных”) системы, число которых определяется той степенью подробностей, которая интересует исследователя и которая позволяет персонифицировать каждое из изучаемых состояний системы. Тем самым разрабатываемый метод может стать рабочим инструментом для “нового диалога с Природой”. В данной работе представлены концептуальные основы разработанной методологии и показаны новые возможности, которые открывает данный подход к раскрытию генезиса “стрелы времени” и природы индетерминизма в квантовой механике.

СУЩНОСТЬ САМОПОДОБИЯ В ПРИРОДЕ. МЕТОДОЛОГИЯ АНАЛИЗА СОСТОЯНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМ

В основе развиваемого подхода – фиксируемый в разнообразных временных рядах принципиально нерегулярный вид пространственных и временных зависимостей измеряемых динамических переменных $h(x)$ и $V(t)$ для физико-химических и природных процессов разной сущности, что выражается в резких скачкообразных изменениях $h(x)$ и $V(t)$ при вариации величины скачков в больших диапазонах. При этом каждый из выделенных фрагментов таких эволюционных зависимостей даже при анализе стационарных процессов, будучи “увеличенным в масштабе”, являет тот же тип нерегулярного поведения (см. [16]). Такой характер эволюции дает основание пола-



Общий вид эволюции динамической переменной.

гать, что не все точки на пространственной или временной оси информационно равноправны.

Для определенности в дальнейшем будем рассматривать эволюционные зависимости $V(t)$, полагая, что для пространственных рядов $h(x)$ характер всех полученных ниже закономерностей тот же самый. Если рассматривать некоторый i -й пространственно-временной уровень эволюции, то на характерных для этого уровня временных интервалах некоторые малые δ -интервалы содержат основную информацию о структурно-энергетическом состоянии анализируемой системы. При этом длительность временных промежутков между указанными δ -интервалами также оказывается информационно значимой, и на каждом из таких промежутков также могут быть зафиксированы содержащие информацию о состоянии системы малые δ -интервалы более мелкомасштабного временного уровня и т.д. Внутри каждой из таких анализируемых последовательностей между измеряемыми динамическими переменными существуют корреляционные взаимосвязи разного типа (см. ниже), и параметры, их характеризующие, несут информацию о динамическом состоянии рассматриваемой нелинейной системы.

Переход системы из одного информационно значимого состояния в другое, отличающееся от предыдущего структурно-энергетическими характеристиками, что отражается в изменении фиксируемого значения динамической переменной $V(t)$, фиксируется моментом фактуализации необратимости в данном переходе – в соответствии с “Триест-теорией” К.Ф. фон Вейсеккера [21]. Иначе: именно в информационно значимых интервалах уже реализована необратимость рассматри-

ваемого эволюционного процесса. При этом “неинформативные” промежутки между δ -интервалами, в которых необратимость еще не стала фактом, связываются с вводимым [22] представлением “Now” как фактором, объединяющем прошлое, которое уже совершилось, и будущее, которое пока потенциально возможно.

Для того, чтобы “материализовать” эти физические идеи и разработать на их основе методологию анализа временных рядов, необходимо идеализировать введенный образ и стянуть все информационно значимые δ -интервалы, принадлежащие различным i -м пространственно-временным уровням, в точки. При этом каждая такая точка – “миг” должна быть носителем информации о структурно-энергетическом состоянии системы в этот момент времени, т.е. выступать как “маркер нерегулярностей” разного типа для рассматриваемой системы. Нулевая длительность каждого “мига” означает, что значение исследуемой функции в каждой из таких точек с необходимостью должно содержать сингулярность (актуальную или потенциальную) в этой точке, т.е. представляться в виде суммы обобщенной функции с нулевым носителем [23] (выражаются в виде суммы по δ -функциям и их производным) и функций с разного типа разрывами: θ -функции Хевисайда и функций с разрывом производной 1-го, 2-го и более высоких порядков. Необходимо также связать эволюционные изменения изучаемой системы на различных пространственно-временных уровнях определенными масштабными соотношениями, что делается введением определенных инвариантов процесса при рассмотрении эффективной плотности нерегулярностей каждого типа (см. ниже). Тем самым мы вводим идеализированную модельную функцию $V(t)$ (см. рисунок), “модель-карикатуру” –

по Я.И. Френкелю [24], и полагаем, что вся основная информация об эволюционном процессе содержится лишь в указанных сингулярностях и разрывах этой идеализированной функции, которые и рассматриваются в качестве основных и единственных “маркеров” эволюционного процесса.

Мы постулируем наиболее общий вид эволюции динамической переменной $V(t)$ для i -го пространственно-временного уровня в виде интермиттанта. Такая эволюция характеризуется относительно слабыми изменениями переменной на относительно протяженных временных интервалах – “ламинарных фазах” с характерными длительностями T_0^i и резкими прерываниями такой эволюции короткими всплесками длительности τ_0^i ($\tau_0^i \ll T_0^i$). Заметим, что при всплесках происходят скачкообразные изменения значений динамической переменной на последующем “ламинарном” участке, сопровождающиеся разрывами производных. Такие скачки и разрывы производных мы будем относить к первому типу скачков и разрывов производных, полагая, что для переменной $V(t)$ могут быть характерны резкие, на коротких интервалах τ_1^i , скачкообразные изменения “ламинарного” фона, как это представлено на рисунке. Для характерных интервалов времени между такими резкими скачками (их будем относить к скачкам второго типа) введем обозначение T_1^i (полагаем, $\tau_1^i \ll T_1^i$). Принятие гипотезы масштабной инвариантности означает, что подобная эволюция имеет место и во временной области, обведенной штрих-пунктиром на рисунке, т.е. общий вид временной эволюции с указанными всплесками и скачками динамической переменной сохраняется для каждого из пространственно-временных масштабов рассматриваемой эволюции.

Такое представление модельной функции $V(t)$ позволяет, используя ряд теорем теории обобщенных функций, получить достаточно простые аналитические выражения для зависимостей, которые обычно рассчитываются из экспериментально получаемых временных рядов с тем, чтобы из сопоставления теоретических и экспериментальных закономерностей извлечь феноменологические параметры изучаемой динамической системы. При этом анализируются “спектр мощности” – спектральная плотность $S(f)$ (f – частота) автокоррелятора $\psi(\tau) = \langle V(t)V(t + \tau) \rangle$ измеряемой динамической переменной:

$$\begin{aligned} S(f) &= 2 \int_0^{\infty} \cos(2\pi f\tau) \psi(\tau) d\tau, \\ \psi(\tau) &= 2 \int_0^{\infty} \cos(2\pi f\tau) S(f) df \end{aligned} \quad (1)$$

(рассматриваются стационарные процессы: $\psi(\tau) = \psi(-\tau)$); символ $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по “начальному” времени t ; полагаем $\langle V(t) \rangle = 0$, а также “разностные моменты” $\Phi_{(p)}(\tau)$ (“структурные функции” в теории развитой турбулентности) различного порядка p :

$$\Phi_{(p)}(\tau) = \langle [V(t) - V(t + \tau)]^p \rangle, \quad (2)$$

где величина τ характеризует временной интервал между двумя анализируемыми значениями $V(t)$. Известно, что независимость спектральной плотности $S(f)$ от частоты во всем диапазоне частот (так называемый “белый шум”), а “разностных моментов” $\Phi_{(p)}(\tau)$ от “времени задержки” τ указывают на отсутствие корреляционных связей между последующими событиями и предшествующими. Однако в каждом конкретном случае надо уточнять и конкретизировать, о корреляции каких качеств эволюционного процесса идет речь. В развиваемой методологии такие различные качества формируют введенные нерегулярности, и вводимые ниже параметры эволюционных процессов будут определяться через совокупные свойства моментов времени и амплитуд введенных нерегулярностей, характеризуя скорость потери корреляционных связей в последовательности рассматриваемых “маркеров”.

Рассмотрим эволюционную зависимость функции $V(t)$, характеризующую временные изменения для i -ого пространственно-временного уровня. Согласно [15], для получения выражения для спектра мощности $S(f)$ удобно представить этот сигнал $V(t)$ в виде суммы двух слагаемых: “сингулярного” $V_s(t)$ (формируется всплесками динамической переменной) и “регулярного” $V_R(t)$ (формируется т.н. “регулярной” частью зависимости $V(t)$, из которой “вычтены” всплески, но сохранены скачки динамической переменной). Согласно [15–19], зависимость $S(f)$, соответствующая i -му пространственно-временному уровню, формируется исключительно “сингулярной” частью $V_s(t)$, т.е. всплесками динамической переменной $V(t)$ в низкочастотном пределе $2\pi f T_0^i \ll 1$. В этом случае получаем

$$S(f) = 2 \int_0^{\infty} \Phi_0^i(\eta) \cos(2T_0^i f \eta \pi) d\eta, \quad (3)$$

где введенная функция Φ_0^i характеризует эффективную (с учетом амплитуд всплесков) плотность всплесков в исследуемой эволюции. В соответствии с размерностью [сек] введенной функции $\Phi_0^i(z)$ представим ее в следующей форме:

$$\Phi_0^i(\eta) = (g/4\pi) T_0^i \chi_0(b_0^i \eta), \quad (4)$$

где $\chi_0(b'_0 \eta)$ – безразмерная функция, b'_0 – безразмерный масштабный фактор i -го пространственно-временного уровня, g – константа. Тогда имеем

$$S(f) = \frac{g}{K_0 \pi} \int_0^{\infty} \chi_0(x) \cos Zx dx, \quad K_0 \equiv b'_0 / T'_0, \quad (5)$$

$$Z \equiv 2\pi f / K_0.$$

Здесь введен масштабно-инвариантный параметр K_0 , не зависящий от номера пространственно-временного уровня, т.е. K_0 может рассматриваться как инвариант исследуемого процесса. Для функции $\chi(z)$ следует выбрать аппроксимации, адекватно представляющие возможные типы затухающей во времени неэкспоненциальной, нелинейной релаксации в исследуемых системах, сопровождающейся возможными структурными перестройками [15]:

(i) $\chi(z) = z^{-\mu}$, ($0 < \mu < 1$) – “фликкер-шумовая” аппроксимация;

(ii) $\chi(z) = \exp[-(\lambda_0 z)^s]$, ($0 < s < 2$) – аппроксимация Леви;

(iii) $\chi(z) = \exp[-(\lambda_0 z)^s - (v_0 z)^q]$, ($0 < s < 2$; $q > 2$) – модифицированная аппроксимация Леви [25], где μ , λ_0 , v_0 , а также s и q – параметры. В случае (i) имеем

$$S(f) = (g/\pi K_0 Z^{1-\mu}) \Gamma(1-\mu) \sin(\mu\pi/2) \sim 1/f^{1-\mu}. \quad (6)$$

Здесь $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

Для аппроксимации Леви может быть получена аналитическая зависимость $S(f)$, если $s = 0.5$ и $s = 1$ (см. [15]). В частности, в случае $s = 1$ имеем

$$S(f) = \frac{g}{\pi^2} \frac{\lambda_0 K_0}{\left[f^2 + \left(\frac{\lambda_0 K_0}{2\pi} \right)^2 \right]}. \quad (7)$$

Из (5)–(7) следует, что $S(f) \rightarrow 0$, если в последовательности всплесков нет корреляций, т.е. реализуется распределение Пуассона при $\mu \rightarrow 0$, $s \rightarrow 0$, $\lambda_0 \rightarrow 0$. Очевидно, что по мере уменьшения частоты f неравенство $f \ll 1/(2\pi T'_0)$ реализуется для большего числа пространственно-временных уровней. Выражения (4)–(7) вводят обобщенное понятие самоподобия, включающее как частные случаи ранее используемые определения, характеризующиеся одним масштабным фактором D во всем, формально бесконечном диапазоне изменения переменной z [10]. Последнее свойство соответствует предположению об однородности введенной в (4) функции $\chi_0(z)$, а именно

$$\chi_0(\lambda z) = \lambda^{-D} \chi_0(z), \quad (4a)$$

где λ – произвольный масштабный фактор. Легко убедиться, что степенная аппроксимация (i) отвечает этому ограничению (при этом $\mu = D$). Аналогичные (4a) соотношения могут быть записаны для математических фракталов [9–10]. В частности, выражение для общей длины $L_n = (4/3)^n$ фрактала фон Кох после n итераций ($n = 0, 1, 2, \dots$) представляется в виде

$$L_n \equiv \chi_0(\lambda_n \cdot 1) = \lambda_n^{-D} \chi_0(1), \quad \lambda_n = (1/3)^n, \quad (4b)$$

$$D = \ln(4/3)/\ln 3.$$

Укажем, что аппроксимация (ii), сохраняя самоподобие [оно задано (4)–(5)!], на всех масштабах обобщает принятый образ масштабной инвариантности (скейлинга), введенный в теории ренорм-групп [26], отменяя требование коррелированности на бесконечных временах, что приближает введенный образ к реальным объектам Природы. Мы не обсуждаем здесь так называемые мультифракталы [27], формально определяемые через соотношения типа (4a), но с непрерывно изменяющимся в некоторых диапазонах показателем D , а демонстрируем принципиально новую возможность в представлении самоподобия – инвариантности эволюционных зависимостей на различных пространственно-временных уровнях, которая открывается на основе (4)–(5) с многопараметрическими аппроксимациями (ii) и (iii).

Заметим, что неравенство $0 < s < 2$ в аппроксимациях (ii) и (iii) обеспечивает положительную определенность величины $S(f)$ при отношении $m = v_0/\lambda_0 \sim 1$ и $q \approx 2-4$. Аппроксимация Леви (ii) соответствует случаю, когда спектр мощности не зависит от частоты в пределе $f \ll f_0 \equiv \lambda_0 K_0 / (2\pi)$ (случай “потери памяти” на временах, превосходящих $t_m \sim f_0^{-1}$), и падает с ростом частоты по степенному закону f^{-n} , где $n = s + 1$ и $1 < n < 3$ в диапазоне частот: $f_0 \ll f \ll K_0 / (2\pi)$. Модифицированное приближение Леви (iii) также соответствует случаю, когда спектр мощности не зависит от частоты при $f \rightarrow 0$ и падает с ростом частоты как f^{-n} . Однако в этом случае параметр n превышает выше упомянутую величину $n = 3$ и может соответствовать всему возможному диапазону изменений величин n , если $q \approx 2-4$.

Очевидно, что безразмерный параметр n характеризует степень потери корреляционных связей в последовательности всплесков с учетом их амплитуд на относительно малых интервалах ($\Delta t \ll t_m \sim f_0^{-1}$). Случаи (ii) и (iii) демонстрируют новые возможности в описании нерегулярностей эволюционных процессов при введении для них нового типа самоподобия. Заметим, что рассматриваемое самоподобие относится к корреляциям среди нерегулярностей лишь одного типа – последовательности всплесков. При этом для описания

таких корреляционных связей вводится не один (как в случае фракталов), а несколько (два или более) феноменологических параметров.

При решении практических задач нахождения этих феноменологических параметров вместо рассмотрения аппроксимаций (ii)–(iii) для общих выражений (5) можно анализировать интерполяционное выражение

$$S(f) \approx g_s[\{\xi_i\}; \epsilon, \lambda_0 K_0] \frac{\epsilon^{a_1} (\lambda_0 K_0)^{a_2} U_{av}^{n-1}}{(\lambda_0 K_0 / 2\pi)^n + f^n} + S_{n0}. \quad (8)$$

Здесь наряду с $\lambda_0 K_0$ и n введены эффективные феноменологические параметры процесса: ϵ – параметр удельной скорости диссипации энергии в системе; U_{av} – средняя скорость потока энергии в системе, с которой можно связать волновое число $k = f/U_{av}$; g_s – безразмерная функция, связывающая физические параметры $\{\xi_i\}$ рассматриваемой системы с феноменологическими параметрами ϵ и $\lambda_0 K_0$; показатели степени a_1 и a_2 находятся из соображений размерности; S_{n0} – постоянная составляющая.

Уравнения (5)–(8) формируют первый блок инвариантных параметров, которые характеризуют самоподобие среди наиболее резких нерегулярностей в эволюционном процессе – последовательности динамических всплесков. Эти параметры находятся из сопоставления спектров мощности, рассчитанных на основе экспериментально найденных временных рядов, с уравнениями (5)–(8).

Степенные спектральные зависимости типа (8) характеризуют формирующиеся в сложных динамических диссипативных системах стационарные неравновесные распределения (СНР) частиц (квазичастиц, волн) по импульсам (волновым числам, частотам) и могут быть использованы, с привлечением соображений размерности, для описания разнообразных закономерностей. Здесь важно подчеркнуть, что такие закономерности определяются зависимостью от частоты “сингулярного” слагаемого во временной зависимости функции $V(t)$. В связи с этим, а также учитывая неспецифический характер формирования степенных закономерностей типа (8) в самых разнообразных динамических явлениях, мы придаем полученному результату универсальную значимость. Конечно, для обоснования этого вывода в каждом конкретном случае требуются дополнительные аргументы.

По-видимому, наиболее универсальным свидетельством в пользу “сингулярной” природы (8) может стать дополнительная зависимость наблюдаемого спектра мощности от “полного объема” v (или его аналога) исследуемой системы: $S(f) \sim v^{-m}$ ($m > 0$). Действительно, закономерности (5)–(8) выражают феномен коррелированности нерегу-

лярных всплесков в эволюционном изменении $V(t)$ в условиях “открытости” системы, реализации в ней диссипативных процессов и прохождения через систему потока энергии. Очевидно, что при увеличении объема системы возрастает вероятность того, что наряду с последовательностями коррелированных динамических всплесков будут независимо от них в “неохваченных” такими флуктуациями частях системы генерироваться динамические флуктуации, порождающие новые, не зависящие от уже существующих последовательности всплесков. В этом случае при большем абсолютном темпе генерированных в системе флуктуаций общая степень их коррелированности упадет, и абсолютная величина $S(f)$ уменьшится. Именно такая ситуация имеет место при анализе низкочастотных шумов в электропроводящих системах (полупроводники, металлические пленки), когда реализуется так называемый закон Хоухе: $S(f) \sim v^{-m} f^{-n}$ [28]. По-видимому, аналогии указанного закона должны проявлять себя и во всех других системах, где эволюционные изменения $V(t)$ носят нерегулярный характер и реализуется коррелированность в последовательностях динамических флуктуаций.

Классический фликкер-шум в электропроводящих системах, представляемый зависимостью $S(f) \sim 1/f$, отвечает частному случаю $n \rightarrow 1$ и $\lambda_0 K_0 \rightarrow 0$, который формально означает реализацию “памяти на всех временах” в системе и может быть описан на основе (8) при $a_2 = n - 1 \rightarrow 0$ и выборе в качестве ϵ параметра с размерностью $[S(f) \text{ Гц}]^{1/a_1}$. В теории Колмогорова полностью развитой турбулентности, когда параметр ϵ [$\text{см}^2/\text{с}^3$] имеет смысл удельной (приходящейся на единицу массы) скорости диссипации энергии, U – средней скорости гидродинамического потока, а величина $S(f)$ характеризуется размерностью [$\text{см}^2/\text{с}$], имеем: $a_1 = (3 - n)/2$ и $a_2 = (3n - 5)/2$. Это означает, что канонический фликкер-шум с “памятью на всех временах” в гидродинамическом потоке с полностью развитой турбулентностью описывается выражением (8) при $\lambda_0 K_0 \rightarrow 0$ и $n \rightarrow 5/3$ (закон Колмогорова–Обухова). Заметим здесь, что численные значения параметров $\lambda_0 K_0$ и n определяются внутренней структурой рассматриваемой системы и способностями к локальным структурным перестройкам вследствие реализующихся внутри системы взаимосвязей в условиях проходящих через систему энергетических потоков, а также взаимодействием системы с внешней средой.

Как показано в [15–20], зависимости $\Phi_{(v)}(t)$ формируются лишь скачками динамических переменных $V(t)$. Здесь мы представим только простейшие интерполяционные зависимости для раз-

ностных моментов порядка p в случае, когда вклад скачков второго типа пренебрежимо мал

$$\Phi_{(p)}(t) \approx g_1(p) \sigma^p [1 - \Gamma^{-1}(H_1) \Gamma(H_1, \lambda_1 K_1 t)]^p. \quad (9)$$

Здесь σ – дисперсия (среднеквадратичное значение) динамической переменной $V(t)$, т.е. $\sigma^2 = (1/2)\Phi_{(2)}(\infty)$; K_1 – второй масштабно-инвариантный параметр процесса [15]; H_1 – известная константа Хеста [10]; λ_1 – параметр; $\Gamma(s, x)$ – неполная гамма-функция ($x \geq 0$ и $s > 0$). Легко получить в частных случаях

$$\Phi_{(p)}(t) \approx g_1 \Gamma^{-p}(1 + H_1) \sigma^p (\lambda_1 K_1 t)^{pH_1}$$

при $\lambda_1 K_1 t \ll 1$;

$$\Phi_{(p)}(t) \approx g_1 \sigma^p \times \quad (10)$$

$$\times [1 - \Gamma^{-1}(H_1) (\lambda_1 K_1 t)^{H_1 - 1} \exp(-\lambda_1 K_1 t)]^p,$$

при $\lambda_1 K_1 t \gg 1$.

Уравнения (9)–(10) наряду с более общими выражениями [15] могут быть использованы для получения информации о феноменологических параметрах H_1 и $\lambda_1 K_1$ исследуемой системы на основе сопоставления этих зависимостей с соответствующими выражениями, полученными из экспериментально измеренных временных рядов. Заметим, что скачки второго типа должны давать вклад в зависимости $\Phi_{(p)}(t)$ на больших временных интервалах, когда $t \gg T_1$. В этом случае добавочные параметры H_2 и $\lambda_2 K_2$ должны быть введены.

Уравнения (9) и (10) формируют второй блок инвариантных параметров, которые характеризуют самоподобие в динамике потери “памяти” о значениях переменной $V(t)$ в некоторые фиксированные моменты времени в ходе эволюции. Эта динамика полностью реализуется через скачки динамической переменной.

Необходимо указать, что мы принципиально различаем параметры, получаемые из спектров мощности и разностных моментов 2-го порядка. В рамках традиционных подходов [2, 3, 10] эти параметры несут одну и ту же информацию, и в случае $n > 1$ имеет место:

$$2H_1 = n - 1, \quad \lambda_1 K_1 = \lambda_0 K_0. \quad (11)$$

Последнее заключение легко понять, рассматривая очевидную связь между $\Phi_{(2)}(x)$ и $S(f)$:

$$\Phi_{(2)}(x) = 4 \int_0^{\infty} [1 - \cos(2\pi fx)] S(f) df \quad (12)$$

и подставляя (8) в (12). В частном случае $n = 2$ указанные связи получаются точно, при других значениях n – приближенно. Найденные в [17, 19] значения параметров, характеризующие функциональные состояния ряда исследованных систем,

как правило, не подчиняются указанным соотношениям. В действительности, интерполяционная формула (8), которая используется для нахождения основных параметров спектра мощности, может не отражать некоторые из характерных черт истинной зависимости $S(f)$, которая формирует зависимость $\Phi_{(2)}(x)$ (уравнения (10) и (11)) в соответствии с (12). Более того, интерполяция (8) заведомо неверна во всей бесконечной области интегрирования. Поэтому определяемые нарушения соотношений (11) можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу адекватности развиваемого подхода, согласно которому спектр мощности и разностные моменты (структурные функции) формируются нерегулярностями разных типов – последовательностями динамических всплесков и скачков динамической переменной соответственно. При этом выписанные выше соотношения между параметрами n и H_1 , $\lambda_1 K_1$ и $\lambda_2 K_2$ могут выполняться лишь в частном случае [15] – при условии пропорциональности величин реализующихся скачков функции $V(t)$ величинам всплесков в каждой точке нерегулярности и при адекватности интерполяции (8) во всей области интегрирования в (12).

Для ориентировки в величинах параметров, получаемых при сопоставлении (8)–(10) с соответствующими зависимостями, построенными на основе экспериментально найденных временных рядов, приведем значения параметров для хорошо известных частных случаев:

- а) фиковская диффузия: $2H = 1, n = 2H + 1 = 2$;
- б) диффузия Леви [29]: $2H = s, n = s + 1, (0 < s < 2)$;
- случай $1/2 < H < 1$ отвечает так называемой “усиленной” (enhanced) диффузии; случай $H < 1/2$ – диффузии с “геометрическими стеснениями” (geometric constraints);
- в) модифицированное приближение Леви [25]: $H > 2, n = 2H + 1 > 3$;
- г) полностью развитая турбулентность (закон Колмогорова–Обухова):

$$2H = 2/3, \quad n = 2H + 1 = 5/3;$$

- д) турбулентная диффузия (пассивная частица в турбулентном потоке):

$$2H = 3, \quad n = 2H + 1 = 4.$$

Сопоставление величин параметров, получаемых из анализа временных рядов, с определяемыми для указанных частных случаев позволяет хотя бы качественно представить характер тех сложных процессов, которые обуславливают исследуемую эволюцию.

Укажем также, что дополнительная информация об эволюционном процессе $V(t)$ содержится в его производных $d^m V/dt^m$ по времени разных порядков m ($m \geq 1$), на основе которых для каждого

порядка производной вычисляются фурье-спектр $S^{(m)}(f)$ соответствующего автокоррелятора и “разностные моменты” $\Phi_p^{(m)}(\tau)$. Мы здесь не обсуждаем большие технические, но преодолимые трудности дифференцирования временных рядов, а обращаем внимание на саму возможность нахождения других блоков инвариантных параметров, характеризующих самоподобие в динамике изменения корреляционных связей и измеряемых величин, “маркируемой” полным набором нерегулярностей, характеризующих исследуемый процесс. Так, при анализе временного ряда, соответствующего первой производной dV/dt исследуемого сигнала, вводимые параметры несут дополнительную информацию о степени коррелированности скачков в исходной последовательности, поскольку при дифференцировании θ -функции Хевисайда продуцируют δ -функции, а также о динамике потери “памяти” о значениях производной dV/dt в ходе эволюции, поскольку разрывы производной 1-го порядка при дифференцировании продуцируют θ -функции.

При анализе временного ряда, отвечающего второй производной, d^2V/dt^2 , функции $S^{(2)}(f)$ и $\Phi_p^{(2)}(\tau)$ дают дополнительную информацию о динамике нерегулярностей исходного сигнала – степени коррелированности скачков первой производной в исходной последовательности $V(t)$, а также о динамике потери “памяти” о значениях производной d^2V/dt^2 в ходе эволюции. Процедура дифференцирования временного ряда с извлечением дополнительных феноменологических параметров исследуемого процесса может быть продолжена. При этом предложенная процедура определения параметров оказывается сходящейся, поскольку повышение порядка производной с необходимостью ведет к получению тождества ($0 \equiv 0$) на некотором шаге дифференцирования, а следовательно, к ограничению общего числа параметров процесса.

То обстоятельство, что значимыми (с точки зрения получения информации о системе) являются не все точки на временной оси, а лишь точки “маркеров нерегулярностей”, характеризующиеся полным набором возможных нерегулярностей (резких всплесков, скачков и разрывов производной динамических переменных), придает рассматриваемым эволюционным процессам своего рода “полихромизм” – цветовую гамму по типам нерегулярностей. Это тем более важно, что информация о всплесках и скачках получается из анализа разных зависимостей: частотных спектров автокорреляторов и разностных моментов различных порядков соответственно. “Полихромизму” эволюционных изменений динамической переменной $V(t)$, в принципе, можно поставить в соответствие термин “топохронология”, введенный Д. Бомом

(см. [30]). Выбор этого слова подчеркивает, что наряду с пространственной топологией, характеризующей определенный порядок в расположении объектов относительно друг друга, следует различать, как одно событие или момент времени проявляют себя физически в другом. Другими словами, понятие “топохронология” отражает возможность существования определенных соотношений, в частности, степени коррелированности (“сохранения памяти”) между структурно-энергетическими состояниями (их многообразие задается вводимыми параметрами) эволюционирующей системы не только в соседние моменты времени, но на различных временных интервалах.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Информация, получаемая о динамике нелинейных диссипативных процессов на основе разностных моментов различных порядков, может быть представлена в альтернативной форме – в виде соответствующей нестационарной функции распределения $P_\tau(v)$, вводимой для динамической переменной

$$v_\tau(t) = (1/2)[V(t) - V(t + \tau)]. \quad (13)$$

Поскольку $\langle V(t) \rangle = 0$, то выражения для центральных моментов $\mu_p(\tau)$ функции $P_\tau(v)$ представляются в виде

$$\begin{aligned} \mu_p(t) &= \langle v_\tau^p(t) \rangle \equiv \frac{1}{2^p} \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} [V(t) - V(t + \tau)]^p dt = \\ &= \frac{1}{2^p} \Phi_{(p)}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} v_\tau^p P_\tau(v) dv. \end{aligned} \quad (14)$$

Известно [31, 32], что определяемая согласно (14) функция распределения $P_\tau(v)$ представляется в виде разложения по полиномам Эрмита с интегрирующей гауссовой функцией, а определенные комбинации центральных моментов – семиинварианты (кумулянты) выступают как коэффициенты при указанных полиномах:

$$\begin{aligned} P_\tau(v) &= \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \sigma_\tau} \exp\left(-\frac{\theta_\tau^2}{2}\right) \times \\ &\times \left[1 - \frac{\kappa_3(\tau)}{3!} \theta_\tau (3 - \theta_\tau^2) + \frac{\kappa_4(\tau)}{4!} (3 - 6\theta_\tau^2 + \theta_\tau^4) - \dots \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \theta_\tau &\equiv v_\tau / \sigma_\tau, \quad \sigma_\tau^2 \equiv \mu_2, \quad \kappa_3 \equiv \mu_3 / \sigma_\tau^3, \\ \kappa_4 &\equiv \mu_4 / \sigma_\tau^4 - 3. \end{aligned} \quad (16)$$

Анализ функций распределения (15) при вариации параметра смещения τ проявляет сложную динамику нелинейных релаксационных процессов в исследуемых системах. Очевидно, что в пределе больших значений τ ($\tau \rightarrow \infty$), заведомо превосходящих все возможные характерные времена переходных процессов в системе [$\tau \gg \{(\lambda_0 K_0)^{-1}, (\lambda_1 K_1)^{-1}, (\lambda_2 K_2)^{-1}, \dots\}$], когда какие-либо корреляции между величинами $V(t)$ и $V(t + \tau)$ отсутствуют, все центральные моменты нечетного порядка $\mu_{2k+1}(\tau) \rightarrow 0$ и функция $P_\tau(v)$ при прибавлении к ней функции $[P(V) - P(-V)]/2$ переходит в плотность распределения вероятности $P(V)$ для динамической переменной $V(t)$, если $P(V) = P(-V)$. В случае изотропных систем, например, полностью развитой турбулентности в однородной среде, зависимости $P(V)$ симметричны относительно значения $V = 0$, поскольку в таких системах может реализоваться лишь мономодальное (с одной величиной среднего значения) распределение.

Очевидно, что для пространственно неоднородных систем может реализоваться набор распределений относительно различных средних значений, приводящий либо к полимодальным [33], либо к асимметричным [34] зависимостям $P(V)$, когда $P(V) \neq P(-V)$. Можно ожидать, что анализ нестационарных распределений (15)–(16) привнесет новое знание об особенностях динамики сложных систем в процессе их эволюции.

ИНФОРМАЦИОННАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ВВОДИМЫХ ПАРАМЕТРОВ

Предлагаемая в данной работе методология основана на постулате об определяющей информационной значимости нерегулярностей в поведении измеряемой динамической переменной (временной или пространственной) с введением представлений об их *различимости* (по типам нерегулярностей) и *самоподобии в упорядоченности*. Последнее качество фактически конкретизирует и заменяет достаточно расплывчатый термин темпоральности (temporality), вводимый в абстрактной теории информации [35]. По крайней мере, постулат о самоподобии эволюции на различных пространственно-временных уровнях явно иллюстрирует прагматическое звучание введенного образа для зависимости $V(t)$. Действительно, вся информация, соответствующая эволюционным изменениям каждого из типов вводимых “цветов-нерегулярностей”, получается при осуществлении конкретных вычислительных процедур – из сопоставления получаемых выражений для спектров мощности и разностных моментов различных порядков с соответствующими зависимостями, вычисляемыми из временных рядов. Тем самым выполняются все основные требования абстрактной теории информации – принципиальная *узнава-*

мость (с возможностью получения соответствующих численных характеристик) *различимых нерегулярностей* в поведении измеряемой динамической переменной.

Изложенный алгоритм введения динамических параметров процесса позволяет сформировать две последовательности параметров – безразмерных (n, H_1, H_2, \dots) и размерных ($\lambda_0 K_0, \lambda_1 K_1, \lambda_2 K_2, \dots$), которые достаточно полно и однозначно характеризуют состояние эволюционирующей системы, выступая как ее “паспортные данные”. При этом совокупность размерных параметров имеет смысл компонентов вектора динамической **K**-энтропии Колмогорова. В отличие от обычно вводимого (см. [2]) значения энтропии Колмогорова как скаляра, в данном подходе вводятся параметры скорости потери информации по конкретным видам *различимых нерегулярностей* процесса – по “различным цветам” эволюции. Очевидно, что такая информация более полна, нежели содержащаяся в традиционно вводимых видах динамической энтропии. Необходимо заметить, что на недостаточность энтропии Колмогорова–Синяя для параметризации динамического состояния нелинейных диссипативных систем ранее уже указывалось [36].

Очевидно, что такой феноменологический подход не вскрывает конкретной физической сущности вводимых параметров, в то же время обуславливая универсальность и неспецифичность развитой методологии, пригодной для анализа динамики систем разной как естественнонаучной, так и гуманитарной сущности. Физическое содержание каждого из типов указанных нерегулярностей в каждом конкретном случае должно выявляться либо из соответствующих физических моделей (преимущественно в естественнонаучных исследованиях), либо из расчетов на основе определенных соглашений о соответствии вводимых нерегулярностей определенным смысловым или формальным символам в изучаемых пространственных или временных структурах (последовательность нуклеотидных оснований в ДНК, литературные или музыкальные тексты, фрагменты художественных полотен, временная последовательность исторических событий, звуковые сигналы животных и т.д.).

О МЕТАФИЗИЧЕСКОЙ СУЩНОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ ЗАКОНОВ

Очевидно, что рассматриваемая “модель-картинка” $V(t)$ представляет собой а priori ненаблюдаемый, чисто идеальный (с “нулевым носителем”) – метафизический образ. Хотя разговоры о метафизике и попытках постижения сущности трансцендентного пока еще часто относят к разряду “антинаучных”, такие мнения скорее основываются на незнании предмета, имеющем свою известную историю. Медленно, но верно к нам возвра-

щаются необоснованно отвергаемые многие годы истины. И приходит понимание, что именно “метафизика хочет познать бытие в его целом, постигнуть сущность, первооснову, ...первопричину бытия, из которой вытекает вся видимая множественность его” [37], что именно метафизические образы составляют основу гносеологии и что фактически в основе наиболее общих физических теорий [21] (классический механизм Ньютона, квантовой механики, инфляционной модели формирования Вселенной, теории струн и др.) “лежат гипотетические предположения о ненаблюдаемых сущностях и скрытых механизмах природных явлений” [38].

Легко понять, что скрытость “первичных механизмов”, различия между сущностью исследуемых процессов и тем, как эти процессы проявляются в измерениях [39], обусловлена инерционностью реальных систем и неизбежностью различного рода ошибок измерений. Фактически мы имеем ситуацию, описанную Платоном, когда по наблюдению теней на стене пещеры наблюдатель должен делать заключения о сущности фигур, от которых эти тени отбрасываются. Платоновский образ оказывается универсальным. Поэтому любая научная конструкция должна (вынуждена!) исходить из метафизических принципов [40], и метафизические аргументы следует свободно использовать и рассматривать как законный рабочий инструмент для проработки новых идей в физике и математике [30, 41]. Здесь следует добавить, что “всякая метафизика, во-первых, есть смешение границ либо между отдельными науками, либо между отдельными областями культуры и, во-вторых, *всякая метафизика есть реализм понятий*, поскольку она продукты какой-нибудь частной науки гипостазировывает в истинное бытие” [37]. Именно гипотетические предположения о ненаблюдаемых сущностях, формируя “реализм понятий”, “представляют собой основные принципы теории, из которых дедуктивным путем выводится все остальное ее содержание. Эти принципы не могут быть получены путем индуктивного обобщения опытных данных. Они всегда – результат догадки и интуиции, навеянных экспериментом. Они о том, что в настоящий момент не может стать предметом опытного исследования, и в этом смысле они принадлежат сфере метафизики” [38].

Беспрецедентный пример в истории физики дает квантовая механика, которая не только прекрасно описывает все известные в физике явления на уровне атомных объектов, но и демонстрирует свою предсказательную силу. В то же время квантовая механика – теория в высшей степени абстрактная. В основе ее – априорные, чисто метафизические конструкции с математическим аппаратом, обеспечивающим детерминизм и временную обратимость уравнений для волновой функции, а

также чисто априорное, метафизическое представление о “коллапсе волновой функции”, который реализуется в процессе измерения – взаимодействия с классическим объектом (прибором), приводя к индетерминизму и необратимости.

В использовании метафизических образов нет ничего удивительного, поскольку “целью физики является не отыскание наглядного и понятного для всех механизма явлений, а предсказание и объяснение явлений из минимума принципов, которые, сами по себе, могут быть далеко не очевидными... . Последней основой нашего знания является не чувственный опыт и основанная на нем система проверок, как думали позитивисты, а система категориальных (метафизических) интуиций, в которых происходит упорядочение опыта и которые, сами по себе, не зависят от опыта и не проверяются им. Логика – часть этой высшей структуры мышления, ее утверждения метафизичны в полном смысле этого слова, ибо они не взяты из опыта и не поддаются опытной корректировке, и, вместе с тем, они являются необходимой структурой мышления, основой строгости и всякой возможной проверки” [42]. Именно такой логической схеме, в основе которой – чисто метафизический образ “временного фрактала”, и следуем мы в связи с задачей построения общей феноменологической теории эволюции нелинейных диссипативных систем.

Развитые представления об эволюции находятся в удивительном соответствии с рядом философских воззрений (А. Шопенгауэр, С. Кьеркегор, Ф. Ницше, В. Дильтей, А. Бергсон) [43], согласно которым эволюционный процесс состоит в реализации “прыжка” от одного состояния к другому, а “мгновение – это и есть форма выражения прыжка”, причем для каждого состояния (фактически речь идет о “макросостояниях”, представляющих собой большую совокупность “микросостояний”) свойственна своя структурная организация (“система связей”).

Этот образ достаточно понятен в простых системах, в частности, при анализе динамических флуктуаций в твердофазной системе (в условиях прохождения электрического тока, при механоактивации, при каталитических превращениях и т.д.), когда каждое из локальных макросостояний системы представляет собой совокупность взаимосвязанных структурно-неравновесных (мета-стабильных) состояний [5, 15]. Фактически, в вводимом образе содержится понимание скрытой сущности эволюции и реализуется путь “от познания сущего к познанию бытия” [44]. В общем случае в единстве и изменчивости структурно-энергетических факторов при скачкообразном характере переходов между смежными состояниями и следует рассматривать эволюционный процесс для нелинейных диссипативных систем самой раз-

ной сущности. Последующий опыт, который должен включать в себя не только всестороннее использование излагаемых представлений в физико-химических и других исследованиях, но и проверку “полезности” развиваемого подхода на нерешенных пока задачах прогнозирования сложных природных явлений, позволит оценить адекватность выдвигаемой гипотезы о полихромной фрактальности эволюционных процессов разной сущности.

“СТРЕЛА ВРЕМЕНИ” И ИНДЕТЕРМИНИЗМ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ КАК РЕЗУЛЬТАТ РАСШИРЕНИЯ ВСЕЛЕННОЙ

Отметим некоторые из интересных проблем, для решения которых развитый подход может оказаться плодотворным. Одна из таких проблем – переложение на язык чисел и параметров законов биологической эволюции, реализующейся, как установлено к настоящему времени, не как процесс непрерывного развития, а посредством резких всплесков и скачков [45]. Несомненный интерес представили бы приложения развиваемой методологии к анализу пространственных структур разной сущности, формирование которых можно рассматривать как нелинейный динамический процесс в условиях воздействия сторонних источников энергии – шероховатостей поверхности твердых тел [46], структуры почв [47], крупномасштабной структуры Вселенной [48]. Как отмечалось в [48], спектр мощности, соответствующий крупномасштабному распределению масс во Вселенной, имеет характерный колмогоровский вид. Он может определяться, как и в случае развитой турбулентности, нелинейной динамикой сталкивающихся скоплений масс разных масштабов при постоянно идущих диссипационных процессах в условиях действия сторонних для основной части видимой Вселенной мощных источников энергии – гамма-барстеров [49]. Для получения нового знания об этих крайне интригующих объектах окраины нашего мира, которые, возможно, являются планковскими объектами и реализуют перманентность “Большого взрыва” (см. [16]), крайне информативным мог бы оказаться анализ пространственных распределений масс во Вселенной в различных направлениях с нахождением совокупностей параметров для соответствующих спектров мощности и разностных моментов.

Развитые представления помогают продвигнуться в понимании одного из фундаментальных вопросов естествознания, впервые осознанного более 100 лет назад Больцманом – генезиса “стрелы времени”, природы необратимости реальных процессов при обратимости уравнений динамики. В работе [15] эта проблема разрешается в принципиальном плане с привлечением “свидетеля”,

индикатора такой необратимости – “равновесного” фликкер-шума [50, 51]. “Равновесный” фликкер-шум был зафиксирован при измерении флуктуаций напряжения на электропроводящих образцах разной природы (полупроводниковые пленки, металлы, угольные резисторы) в “термодинамически равновесной системе” (“термостате”) в отсутствие электрического тока. Естественно связать этот феномен со структурной неравносностью реальных объектов [52, 53], которые никогда не являются идеальными монокристаллами с концентрацией точечных дефектов “по Больцману”, и с реализацией в таких случаях направленных тепловых потоков между термостатом и структурно-неравновесными фрагментами реальных твердотельных систем. Заметим, что развитию аномальных по величине, “сверхтемпературных” флуктуаций, генерирующих фликкер-шум в рассматриваемых твердофазных системах при их контакте с термостатом, могут способствовать локальные растягивающие механические напряжения, неизбежно возникающие в реальном твердом теле [53, 54].

При анализе обсуждаемых тепловых потоков термостат следует рассматривать как динамическую систему, в которой в общем случае могут реализовываться перестройки структурно-неравновесных фрагментов материала, из которого термостат изготовлен. Это означает, что наряду с уравнениями эволюции для анализируемого объекта необходимо дополнительно рассматривать уравнения эволюции самого термостата и выписывать потоки энергии и энтропии, которыми такой термостат обменивается с окружением. Адекватные оценки возникающих тепловых потоков между изучаемым объектом и термостатом фактически сделать невозможно, прежде всего, из-за реальной неконтролируемости структурных перестроек термостата.

Тем не менее можно утверждать, что существенное осложнение эволюции единой системы – анализируемого объекта и термостата заведомо исключает возможность обратимости эволюции данной системы в реальном времени вследствие возможных структурных перестроек матрицы термостата. Необходимость учета структурных перестроек в термостате в ходе эволюции системы в целом обуславливает практически неконтролируемый рост не только числа степеней свободы обобщенной динамической системы, но и существенное усложнение динамики отдельной обобщенной координаты вследствие увеличения числа воздействующих на ее эволюцию факторов. Эти обстоятельства существенно осложняют поиск адекватных выражений для оператора эволюции системы в целом, однако с очевидностью приводят к реальной необратимости даже на уровне отдельной траектории. Поэтому можно утверждать, что в ходе эволюции диссипативной

нелинейной подсистемы обратимость а priori не может реализоваться в реальном времени, и эволюция должна осуществляться в соответствии со вторым началом термодинамики. В этом случае термодинамические силы, действующие в ходе эволюции рассматриваемой системы в целом, включая термостат, изменяются таким образом, чтобы в каждом из образующихся стационарных состояний реализовывался локальный минимум возможного производства энтропии [55].

Наблюдение в реальных твердофазных системах “равновесного” фликкер-шума, отражающего динамику перераспределения структурной или упругой энергии в матрице с возможными локальными перестройками ее структурно-неравновесных фрагментов, указывает на то, что релаксационные потоки энергии и энтропии в структурно-неравновесных нелинейных системах проявляют себя в генерируемых последовательностях всплесков динамических переменных, а не в пуассоновской последовательности относительно малых по величине зависящих от температуры флуктуаций – белом шуме. Это означает, что фликкер-шум может рассматриваться как индикатор “стрелы времени”. Весь проведенный анализ основывался на предположении, что рассматриваемый термостат идеально “держит” заданную температуру и обменивается тепловыми потоками только с рассматриваемой подсистемой. Очевидно, что это не так.

Любой реальный термостат а priori следует считать взаимодействующим с внешними по отношению к нему системами, которые, стабилизируя его температуру, способствуют происходящим в его материале структурным перестройкам. Фактически каждый термостат оказывается “вложенным” в систему с большей суммарной энергоемкостью, и в силу этого он не может рассматриваться как идеальный. Достаточно указать, что идеальным термостатом не является даже Вселенная с реликтовым излучением, температура которого в переживаемый нами отрезок эволюции составляет около 2.7 K [56]. Все это не только усиливает реальную необратимость динамики произвольных диссипативных систем, но и фактически означает, что необратимость абсолютна. Такая логика приводит к решению проблемы “стрелы времени” и к утверждению фликкер-шума в качестве одного из ее индикаторов.

При этом, конечно, вопрос о том, каким образом приведенные выше аргументы об абсолютной невозможности введения абсолютного термостата могут быть использованы для вывода из уравнения Лиувилля конкретных уравнений эволюции, содержащих конкретную информацию о динамике структурных перестроек в реальном термостате, пока остается открытым. Для решения этого вопроса в каждом конкретном случае,

прежде всего, следует понять, какая информация о динамике твердофазной системы может быть получена из анализа фликкер-шума на основе изложенной в данной работе методологии.

С проблемой “стрелы времени” тесно связана [57] уже упоминавшаяся выше другая фундаментальная проблема современной физики, связанная с выявлением роли классического прибора в процессе измерения состояния квантового объекта. Как отмечалось выше, природа индетерминизма в квантовой механике – принципиальной невозможности измерения с наперед заданной точностью положения и импульса квантовой частицы есть следствие того, что измеряемая квантовая частица, воздействующая на измерительный прибор, и прибор, взаимодействующий с квантовой частицей, составляют единую систему [58]. Согласно В.А. Фоку [1], «мы можем назвать “прибором” такое устройство, которое, с одной стороны, может взаимодействовать с микрообъектом и реагировать на его воздействия, а с другой стороны, допускает с точностью, достаточной для данной цели, классическое описание (и, следовательно, не нуждается в дальнейших “средствах наблюдения”). Следует сразу же заметить, что в этом определении прибора совершенно несущественно, сделан ли “прибор” человеческими руками или он представляет естественное, удобное для наблюдения, сочетание внешних условий, в которые помещен микрообъект. Важно лишь то, что эти условия, как и собственно средства наблюдения, должны описываться классически».

Поскольку процесс измерения происходит во времени, состояние классического объекта вследствие указанного взаимодействия не может считаться строго заданным и определенным, равно как и состояние квантовой частицы. И именно на это обстоятельство указывает “равновесный фликкер-шум”, являющийся показателем коррелированных изменений фрагментов метастабильной структуры материала измерительного прибора в течение времени [15]. Это означает, что такой инструмент не может рассматриваться как некий стандарт и определять однозначно динамику перехода в квантовой подсистеме. Фактически, фликкер-шумовые, макроскопические флуктуации в классическом инструменте могут восприниматься как так называемые “скрытые параметры”, объективное существование которых иногда обсуждается в связи с проблемами индетерминизма в квантовой физике.

Развитая в данной работе методология анализа флуктуационных динамических явлений может быть использована для количественного исследования динамики макрофлуктуаций, генерируемых в “инструменте” в самом процессе измерения квантового состояния системы (в рабочем теле лазеров, в ряде полупроводниковых приборов, в

СКВИДах). Предлагается вместо прямого постулирования Копенгагенской интерпретации с Принципом дополнительности или признания существования гипотетических “скрытых параметров” проанализировать флуктуационные фликкер-шумовые динамические явления количественно. Реализация такой программы может привести к онтологическому переосмыслению квантовой механики – переносу ее метафизических основ в другую плоскость, а именно, – к Антропному принципу [16], “Большому взрыву”, термодинамической открытости видимой Вселенной. Тем самым появляется возможность перевести в область научного исследования и количественного анализа многочисленные дискуссии, которые ведутся уже более 70 лет в связи с Копенгагенской интерпретацией квантовой механики. Что касается принципиальной стороны вопроса, то, по нашему мнению, индетерминизм в квантовой механике, равно как и генезис “стрелы времени” – не только следствие нашего незнания точных начальных условий [21], но и результат расширения видимой Вселенной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Глобальные динамические модели рассматриваемого типа и развитая методология анализа состояния и динамики сложных нелинейных систем помогают также воспринимать адекватно уровень антропогенных воздействий на биосферу и получать, в рамках активного диалога с Природой, ответы на вопросы, крайне важные для реализации парадигмы поддерживаемого (“устойчивого”) развития. Примеры таких вопросов следующие.

1) Насколько существенен антропогенный вклад в наблюдаемое в последние двадцать лет понижение общего содержания озона (ОСО) в атмосфере и связан ли обсуждаемый антропогенный фактор в большей мере с хладагентами, нежели с другими факторами антропогенной (рост концентрации аэрозоля) и неантропогенной (поток восстановительных флюидов эндогенной природы [59]) сущности, влияющими на динамику атмосферы в целом? Не является ли наблюдаемый феномен в большей мере следствием естественных процессов в термодинамически открытой системе Земля–атмосфера, и фиксируемое некоторое снижение ОСО по прошествии некоторого времени сменится возрастанием (вспомним историю с понижением уровня Каспийского моря в 70-х годах, сменившимся значительным повышением уровня)? (Такие вопросы вполне обоснованы, поскольку в настоящее время ни одна из существующих динамических моделей озонового слоя не может считаться адекватной.)

2) Насколько существенна роль диоксида углерода, испускаемого в атмосферу в результате хозяйственной деятельности человека, в широком

обсуждаемый феномен глобального потепления? Имеющиеся на этот счет оценки об определяющей роли антропогенного фактора в фиксируемое в последние десятилетия некоторое возрастание средней температуры тропосферы при термодинамической открытости системы Земля–атмосфера, значительной “энергонасыщенности” атмосферы и при условии, что основной “кладовой” углекислоты является океан, также не могут считаться достаточно обоснованными. При этом изменения термических и циркуляционных режимов в Мировом океане, которые надежно фиксируются с помощью современных методов, могут приводить к гораздо большим динамическим флуктуациям параметров атмосферы, нежели так называемый парниковый эффект.

3) Какова роль “внешних” для Земли факторов (динамика движения планет Солнечной системы, обуславливающая сложное неинерциальное движение Солнца и Земли относительно барицентра – центра масс Солнечной системы [5]; вариации солнечной активности [20], солнечного ветра, интенсивности потока галактических космических лучей [60] и др.) в инициировании глобальных природных явлений, таких как Эль-Ниньо или крупнейшие землетрясения, извержения вулканов? Насколько можно прогнозировать такие феномены и избегать гигантских людских и финансовых потерь?

4) Насколько адекватно можно оценивать состояние природных систем разной сущности? Насколько эффективно используются богатства Природы, ее ресурсы в организации промышленных и сельскохозяйственных производств с переработкой получаемой продукции? В частности, развитая методология анализа временных рядов может быть использована для решения конкретных вопросов сельского хозяйства (например, для “паспортизации” структуры (и качества!) вспаханной почвы, для корректировки устанавливаемых цен, и т.д.).

5) Насколько изменяющаяся среда обитания, внешние эндогенные и экзогенные факторы могут определять историческое развитие этноса, государства, и насколько генетические и биоэнергетические показатели этноса наряду с фактором численности [61] могут рассматриваться в качестве адекватных параметров его эволюции? Иначе: возможна ли теоретическая история [61, 62]? Ответы на эти вопросы могут выражать (в том числе, в числах) исторический опыт человечества.

6) Насколько развитая методология анализа временных рядов может быть использована для создания новых методов медицинской диагностики; или иначе: насколько характер длинновременных корреляций в фиксируемых медицинских показателях (электроэнцефалограммы, электрокардиограммы, сердечные биения, пульс и т.д.) может

рассматриваться как важный показатель функциональной активности отдельных органов и организма в целом?

7) Каким образом можно адекватно оценивать состояние генофонда человечества и живых существ Земли? Какова роль антропогенных факторов в перманентных генетических вариациях? Острота этой проблемы усиливается в связи с предсказанным [61] выходом предельной численности населения Земли на уровень 14 млрд. человек к началу 20-х годов будущего века. С каким генетическим потенциалом человечество придет к этому рубежу? От этого будет зависеть дальнейшая судьба цивилизации.

Данная работа представляет собой попытку проанализировать многообразие естественно-научных и некоторых философских проблем, возникающих при поиске языка общения с Природой в новых условиях – при потенциальной опасности надвигающейся экологической катастрофы, когда все государственные и межгосударственные приоритеты должны быть отданы разработке стратегии сохранения цивилизации и реализации таким образом выбранного пути.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-15-97608) и гранта INTAS-97-30770.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фок В.А. // Успехи физ. наук. 1957. Т. 62. № 4. С. 461.
2. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир, 1988. 240 с.
3. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Мир, 1991. 368 с.
4. Трубников Б.А. // Природа. 1993. № 11. С. 3.
5. Тимашев С.Ф. // Рос. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 113.
6. Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986. 432 с.
7. Berry T. The Dream of the Earth. San Francisco: Sierra Club Nature and Natural Philosophy library, 1990. 247 p.
8. Тимашев С.Ф. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 11. С. 2292.
9. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. N.Y.: W.H. Freeman and Company, 1982. 464 p.
10. Feder J. Fractals. N.Y.; L.: Plenum Press, 1988. 283 p.
11. Пайтген Х.-О., Рихтер П.Х. Красота фракталов. Образы комплексных динамических систем. М.: Мир, 1993. 176 с.
12. Данилов Ю.А. // Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах. Материалы докладов международного научно-технического семинара (Москва, 16–19 ноября 1998 г.). М., 1999. С. 5.
13. Bak P. How Nature works. The Science of Self-Organized Criticality. Oxford: Oxford University Press, 1997. 212 p.
14. Kantz H., Schreiber T. Nonlinear Time Series Analysis. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 304 p.
15. Тимашев С.Ф. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 17.
16. Тимашев С.Ф. // Там же. 1998. Т. 42. № 3. С. 18.
17. Тимашев С.Ф., Крученицкий Г.М., Будников Е.Ю. и др. // Атлас временных вариаций природных, антропогенных и социальных процессов. Т. 2. Циклическая динамика в природе и обществе. М.: Научный мир, 1998. Гл. 38. С. 386.
18. Timashev S.F. // Annals of the New York Academy of Sciences, N. Y.: Proceedings of the Int. Workshop Tempus in Science and Nature (Siena, 23–26 Sep. 1998). 1999. V. 879. P. 129–142.
19. Timashev S.F., Budnikov Yeg.Yu., Kostuchenko I.G. et al. // Mathematical Models of Non-linear Excitation, Transfer, Dynamics and Control in Condensed Systems and Other Media / Ed. by L.A. Uvarova. N.Y.: Plenum Publishing Corporation, 1999. P. 17–50.
20. Kostuchenko I.G., Timashev S.F. // Int. J. Bifurcation and Chaos. 1998. V. 8. № 4. P. 805.
21. von Weizsacker C.F. // Time, Temporality, Now. Experiencing Time and Concept of Time in an Interdisciplinary Perspective / Ed. by H. Atmanspacher, E. Ruhnau. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1997. P. 91.
22. Ruhnau E. // Ibid. P. 53.
23. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1967.
24. Френкель Я.И. На заре новой физики. Л.: Наука, 1970. С. 307–308.
25. Timashev S.F., Bessarabov D.G., Sanderson R.D., Lakeev S.G. // J. Membrane Sci. In press.
26. Fisher M.E. // Rev. Mod. Physics. 1998. V. 70. № 2. P. 653.
27. Paladin G., Vulpiani A. // Phys. Rep. 1987. V. 156. № 4. P. 147.
28. Buckingham M.J. Noises in the Electronic Devices and Systems. Chichester: Ellis Horwood, 1983.
29. Суханов А.Д., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 11. С. 2073.
30. Hiley B.J., Fernandes M. // Time, Temporality, Now. Experiencing Time and Concept of Time in an Interdisciplinary Perspective / Ed. by H. Atmanspacher, E. Ruhnau. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1997. P. 365.
31. Крамер Г. Случайные величины и распределения вероятностей. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
32. Туницкий Н.Н., Каминский В.А., Тимашев С.Ф. Методы физико-химической кинетики. М.: Химия, 1972. 198 с.
33. Шноль С.Э., Пожарский Э.В., Коломбет В.А. и др. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 3. С. 30.
34. Bramwell S.T., Holdsworth P.C.W., Pinton J.-F. // Nature. 1998. V. 396. № 6711. P. 552.

35. *Lyre H.* // Time, Temporality, Now. Experiencing Time and Concept of Time in an Interdisciplinary Perspective / Ed. by H. Atmanspacher, E. Ruhnau. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1997. P. 81.
36. *Atmanspacher H.* // Ibid. P. 327.
37. *Гессен С.И.* // Логос (Международный ежегодник по философии культуры). Книга первая. М.: Мусaget, 1910. С. 118–156.
38. *Мамчур Е.А., Тьян Ю. Цао* // Вопросы философии. 1998. № 4. С. 150.
39. *Klose J.* // Time, Temporality, Now. Experiencing Time and Concept of Time in an Interdisciplinary Perspective / Ed. by H. Atmanspacher, E. Ruhnau. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1997. P. 23.
40. *Dalenoort G.J.* // Ibid. P. 179.
41. *Огурцов А.П.* От натурфилософии к теории науки. М.: Изд-во ИФРАН, 1995. С. 151.
42. *Перминов В.Я.* // Бесконечность в математике. Философские и исторические аспекты / Под ред. А.Г. Барабашева. М.: “Янус-К”, 1997. С. 199–221.
43. *Арлычев А.Н.* // Вопросы философии. 1998. № 6. С. 133.
44. *Франк С.Л.* // Там же. 1995. № 9. С. 178.
45. *Sole R.V., Manrubia S.C.* // Phys. Rev. E. 1997. V. 55. № 4. P. 4500.
46. *Morel S., Schmittbuhl J., López J.M., Valentin G.* // Ibid. 1998. V. 58. № 6. P. 6999.
47. *Yordanov O.I., Guissard A.* // Physica A. 1997. V. 238. P. 49.
48. *Pen U.-L., Seljak U., Turok N.* // Phys. Rev. Letters. 1997. V. 79. P. 1611.
49. *Meegan G.A., Pendleton G.N., Briggs M.S. et al.* // Astrophys. J. Suppl. 1996. V. 106. P. 65.
50. *Бочков Г.Н., Кузовлев Ю.Б.* // Успехи физ. наук. 1983. Т. 141. С. 151.
51. *Voss R.F., Clarke J.* // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 556.
52. *Тимашев С.Ф.* // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 661.
53. *Тимашев С.Ф.* // Там же. 1984. Т. 279. С. 1407.
54. *Жигальский Г.П.* // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 54. С. 510.
55. *Глендорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Наука, 1973.
56. *Mather J.C., Cheng E.S., Eplec R.E. et al.* // Astrophys. J. Letters. 1990. V. 354. P. L37.
57. *Primas H.* // Time, Temporality, Now. Experiencing Time and Concept of Time in an Interdisciplinary Perspective / Ed. by H. Atmanspacher, E. Ruhnau. Berlin; Heidelberg; N. Y.: Springer-Verlag, 1997. P. 243.
58. *Amann A.* // Ibid. P. 267.
59. *Сывороткин В.Л.* Рифтогенез и озоновый слой. М.: АОЗТ Геоинформмарк, 1996. 68 с.
60. *Svensmark H.* // Phys. Rev. Letters. 1998. V. 81. № 22. P. 5027.
61. *Капица С.П., Курдюмов С.П., Малинецкий Г.Г.* Синергетика и прогнозы будущего. М.: Наука, 1997. 286 с.
62. *Тимашев С.Ф.* // Учение Л.Н. Гумилева: опыт осмысления. Вторые Гумилевские чтения. М., 1998. С. 32.

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539 193

ЛОКАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В НЕОГРАНИЧЕННОМ МЕТОДЕ ХАРТРИ–ФОКА

© 2000 г. В. А. Верязов, А. В. Лeko, А. И. Панин, Р. А. Эварестов

Санкт-Петербургский государственный университет

Рассмотрен формализм вычисления локальных характеристик электронной структуры для молекул и кристаллов в неэмпирических методах квантовой химии. Выведены формулы для описания порядков связей, ковалентностей и полных валентностей атомов в молекулах и кристаллах для ограниченного и неограниченного методов Хартри–Фока. Корректность предложенного подхода проиллюстрирована расчетами методами Хартри–Фока и CASSCF электронной структуры кристалла Ti_2O_3 (для зонной и кластерной моделей).

Метод Хартри–Фока находит широкое применение для описания распределения электронной плотности, одноэлектронного спектра и полной энергии молекул и кристаллов. Для молекулярных систем обычно применяется ограниченный метод Хартри–Фока (ОХФ), в котором не учитывается пространственная поляризация функций, соответствующих электронам с различным спином. Известно, что для соединений с сильно локализованными состояниями введение данного ограничения может приводить к качественно неверным результатам [1], так как существенную роль играют эффекты электронной корреляции.

Учет электронной корреляции в рамках постхартри-фовских методов (в частности МК ССП и КВ) позволяет более точно описать взаимодействие атомов на сравнительно больших расстояниях [2]. Однако практические расчеты в рамках многоконфигурационных подходов реально осуществимы лишь для сравнительно малых систем, поскольку число конфигураций катастрофически быстро возрастает с ростом числа активных орбиталей. Особую сложность представляет учет корреляционных эффектов для кристаллических систем, для которых непосредственное использование методов CASSCF возможно только в кластерной модели кристалла. В более последовательной зонной модели кристалла возможен лишь приближенный учет корреляционных эффектов в рамках обменно-корреляционных поправок, которые, как правило, применяются в различных реализациях метода функционала плотности [3].

Неограниченный метод Хартри–Фока (НХФ) учитывает возможность пространственной поляризации функций, соответствующих различным спиновым состояниям. Основанный на использо-

вании однодетерминантного приближения метод НХФ может быть реализован для кристаллических систем [4] и в последнее время успешно применяется для описания электронной структуры оксидов переходных металлов в рамках зонной модели [5, 6]. Использование метода НХФ позволяет получить самосогласованные решения, которые соответствуют различным электронным конфигурациям системы, в частности, различным типам спинового упорядочения в кристаллах.

Описание изменений в распределении электронной плотности, соответствующей различным расчетным схемам, удобно проводить в терминах локальных характеристик, которые соответствуют наглядным представлениям о природе химической связи в молекуле или кристалле. В настоящей работе обсуждаются подходы к вычислению атомных валентностей, зарядов на атомах, ковалентных порядков связей, исходя из одночастичной матрицы плотности, вычисленной методами ОХФ, НХФ и CASSCF. На примере расчета молекулярного кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$, моделирующего кристалл Ti_2O_3 со структурой корунда, исследована возможность применения однодетерминантных подходов для описания электронной структуры соединений переходных металлов.

ОПЕРАТОР И МАТРИЦА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В ПРИБЛИЖЕНИИ ЛКАО

В методе Хартри–Фока в качестве многоэлектронной волновой функции молекулы или кристалла используется детерминант, построенный из одноэлектронных волновых функций – спин-орбиталей $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$, где $\sigma = \alpha, \beta$ – спиновые функции. Од-

ноэлектронные функции вычисляются путем решения уравнений Хартри–Фока, имеющих вид [7]:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'\right)\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int \frac{\rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \psi_i^\sigma(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = E_i^\sigma \psi_i^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1)$$

Двухэлектронная часть оператора Фока зависит от матрицы плотности, которая для однодетерминантной волновой функции выражается через спин-орбитали следующим образом:

$$\rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} = \rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^\alpha + \rho_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^\beta = \sum_{\sigma} \sum_i \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r}'). \quad (2)$$

Суммирование в (2) ведется по спин-орбиталям, соответствующим занятым одноэлектронным состояниям. Для систем с закрытыми оболочками (метод ОХФ) предполагается совпадение пространственных орбиталей, соответствующих спинам α и β ($\psi_i^\alpha(\mathbf{r}) = \psi_i^\beta(\mathbf{r})$).

При использовании метода ОХФ для описания такой простой системы как молекула водорода оказывается, что электронная плотность локализована на связывающей молекулярной орбитали даже при значительных межатомных расстояниях. Это приводит к неверному описанию диссоциационного предела. Проведя анализ многодетерминантной волновой функции для молекулы водорода, можно показать [1], что ее характер существенно зависит от расстояния между атомами. Вблизи равновесного расстояния основной вклад в полную волновую функцию вносит один детерминант, который и используется в методе ОХФ. При увеличении межатомного расстояния следует учитывать детерминанты, соответствующие электронным состояниям, локализованным на атомах. В общем случае следует ожидать, что метод ОХФ применим в тех случаях, когда в многоконфигурационной волновой функции можно выделить одну конфигурацию, вносящую наибольший вклад.

В методе НХФ орбитали для спинов α и β рассматриваются независимо, при этом операторы плотности $\hat{\rho}_\alpha$ и $\hat{\rho}_\beta$ для электронов со спинами α и β удовлетворяют соотношениям:

$$\hat{\rho}_\alpha^2 = \hat{\rho}_\alpha, \quad \hat{\rho}_\beta^2 = \hat{\rho}_\beta. \quad (3)$$

Метод НХФ правильно описывает диссоциационный предел для молекулы водорода, поскольку разрешает электронам локализоваться на атомах. Фактически использование метода НХФ позволяет электронной подсистеме иметь более низкую симметрию, чем симметрия ядерных остовов. При этом метод ОХФ является частным случаем НХФ, и для систем с закрытыми

оболочками расчет методом НХФ может приводить к симметричному решению, совпадающему с решением методом ОХФ.

Нелокальный характер оператора Фока приводит к тому, что одноэлектронные энергии занятых и вакантных орбиталей существенно различаются. В чисто ионной модели величина этого расщепления близка к значению одноцентрового кулоновского интеграла [8], что для атомов переходных металлов составляет 15–25 эВ. В процессе самосогласования “перестановка” уровней, разделенных такой энергетической щелью, маловероятна. Поэтому при расчетах ионных соединений переходных металлов следует ожидать существенной зависимости результатов от исходной электронной конфигурации.

Указанная зависимость от выбора начального приближения в методе Хартри–Фока позволяет рассчитывать отдельную атомную или молекулярную конфигурацию системы. Задавая различные начальные матрицы плотности (соответствующие той или иной конфигурации), можно получить серию различных самосогласованных решений, например, соответствующих антиферромагнитному и ферромагнитному упорядочению спинов в кристаллах [9].

В приближении ЛКАО для молекул одноэлектронные функции ψ_i^σ представляют в виде линейной комбинации базисных атомных орбиталей ϕ_λ :

$$\psi_i^\sigma = \sum_{\lambda} C_{i\lambda}^\sigma \phi_\lambda. \quad (4)$$

Поддействуем оператором плотности $\hat{\rho}_\sigma$ на атомную орбиталь ϕ_μ :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_\sigma |\phi_\mu\rangle &= \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i^\sigma\rangle \langle \psi_i^\sigma | \phi_\mu\rangle = \\ &= \sum_i^{\text{occ}} \sum_v \sum_{\lambda} C_{iv}^{\sigma*} C_{i\lambda}^\sigma S_{\lambda\mu} \phi_v = \sum_v (P^\sigma S)_{v\mu} \phi_v, \end{aligned} \quad (5)$$

где $S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – элементы матрицы перекрывания S , а $P_{v\lambda}^\sigma = \sum_i^{\text{occ}} C_{iv}^{\sigma*} C_{i\lambda}^\sigma$. Соотношение (5) означает, что оператор плотности $\hat{\rho}_\sigma$ в базе ЛКАО представляется матрицей $(P^\sigma S)$ [10]. Из соотношения (3) следует

$$(P^\sigma S)^2 = (P^\sigma S). \quad (6)$$

В приближении ЛКАО для систем с трансляционной симметрией кристаллические орбитали

$\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ представляют в виде линейной комбинации блоховских сумм атомных функций $\Phi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r})$:

$$\Psi_i^\sigma(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{\mu} C_{i\mu}^\sigma(\mathbf{k}) \Phi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (7)$$

$$\Phi_{\mu}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_n \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_n). \quad (8)$$

Атомная орбиталь $\varphi_{\mu}^{A_n}(\mathbf{r}) = \varphi_{\mu}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_n)$ центрирована на атоме А в ячейке с вектором трансляции \mathbf{R}_n . В этом случае действие оператора плотности на кристаллическую орбиталь записывается в виде

$$\hat{\rho}_{\sigma} \varphi_{\mu}^{A_0}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda n} (P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{B_n, A_0} \varphi_{\lambda}^{B_n}(\mathbf{r}), \quad (9)$$

где

$$(P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{B_n, A_0} = \frac{1}{V_{BZ}} \int_{BZ} (P^{\sigma}(\mathbf{k}) S(\mathbf{k}))_{\lambda\mu} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_n) d\mathbf{k}. \quad (10)$$

Интегрирование в (10) проводится по векторам \mathbf{k} , принадлежащим первой зоне Бриллюэна.

При самосогласованном решении уравнений Хартри–Фока–Рутаана матрицы Фока и интегралы перекрытия вычисляются в конечном числе точек зоны Бриллюэна, называемых специальными точками, а интегрирование заменяется на суммирование по этим точкам [11]. В дальнейшем при нумерации атомов в кристалле мы будем опускать индекс ячейки, предполагая сквозную нумерацию.

Полученные в результате хартри-фоковского расчета молекулярные орбитали могут использоваться в качестве стартовых при пост-хартри-фоковском учете электронной корреляции методами МК ССП. В этом случае матрица плотности вычисляется с использованием коэффициентов разложения по конфигурациям.

ЛОКАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В силу нормировки многоэлектронной волновой функции, $\text{Sp}(\hat{\rho}) = N^{\text{tot}}$ (N^{tot} – полное число электронов в системе, $\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\alpha} + \hat{\rho}_{\beta}$). Учитывая трансляционную симметрию кристалла, можно ввести нормировку плотности на элементарную ячейку.

Обозначив через N число электронов, приходящихся на ячейку, запишем в матричной форме:

$$\text{Sp}(PS) = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu}^{AA} = \sum_{\sigma} \sum_{\mu} (P^{\sigma} S)_{\mu\mu}^{AA} = N, \quad (11)$$

где индекс μ нумерует орбитали атомов, принадлежащих одной ячейке. Это соотношение позволяет использовать диагональные элементы матрицы (PS) для описания распределения электронной плотности между атомами системы. Электронная заселенность атома, в соответствии с определением Малликена [12], является суммой элементов матрицы (PS) по базисным орбиталиям этого атома:

$$N_A = \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}^{AA}. \quad (12)$$

Заряд на атоме определяется соотношением

$$Q_A = Z_A - N_A, \quad (13)$$

где Z_A – заряд ядра при полноэлектронном расчете или заряд остова при расчете с использованием псевдопотенциала. Абсолютное значение $|Q_A|$ также называют электровалентностью атома.

Учитывая соотношения (6), выражение для атомных заселенностей в методе НХФ можно записать в виде:

$$\begin{aligned} N_A &= \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} ((P^{\sigma} S)_{\mu\mu}^{AA})^2 = \\ &= \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda} (P^{\sigma} S)_{\mu\lambda}^{AB} (P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{BA} = \frac{1}{2} \left(B_{AA} + \sum_{B \neq A} B_{AB} \right), \end{aligned} \quad (14)$$

где величины

$$B_{AB} = 2 \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} \sum_{\lambda \in B} (P^{\sigma} S)_{\mu\lambda}^{AB} (P^{\sigma} S)_{\lambda\mu}^{BA} \quad (15)$$

называют порядком связи А–В на неортогональном атомном базисе [10].

При использовании ортонормированного набора базисных функций матрица перекрытия S является единичной, что существенно упрощает выражения (12)–(15). Наиболее распространенный метод получения ортонормированного базиса – симметричная ортогонализация атомных базисных функций по Левдину [13]. Матрицу плотности \tilde{P} в левдиновском базисе можно получить из матрицы P с помощью соотношения $\tilde{P} = S^{1/2} P S^{1/2}$. В этом случае выражения (13), (15) являются определением заряда в анализе заселенности по Левдину [13] и индекса Вайберга [14] соответственно.

Ковалентность C_A атома А в молекуле и кристалле естественно определить как сумму порядков всех связей этого атома [15]:

$$C_A = \sum_{B \neq A} B_{AB}. \quad (16)$$

Воспользовавшись соотношением (14), можно выразить ковалентность только через элементы матрицы (PS) на базисе орбиталей атомов А:

$$C_A = 2N_A - B_{AA} = 2 \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu}^{AA} - \\ - 2 \sum_{\sigma} \sum_{\mu \in A} \sum_{\mu' \in A} (P^\sigma S)_{\mu\mu'}^{AA} (P^\sigma S)_{\mu'\mu}^{AA}. \quad (17)$$

В том случае, когда матрица плотности удовлетворяет соотношению идемпотентности (6), “многоцентровое” (16) и “одноцентровое” (17) определения ковалентности совпадают. При нарушении данного соотношения, например, при рассмотрении систем с открытыми оболочками в методе ОХФ, ковалентности, вычисленные по формулам (16) и (17), различаются. Ряд авторов [16, 17] связывают это отличие с нескомпенсированной свободной валентностью атома.

Выражение (17) применяют для нахождения валентности атома. Однако, как было показано в [18], данное определение удовлетворительно описывает валентное состояние атома в соответствии с общепринятыми химическими представлениями только для неполярных молекул. В общем случае для описания полной валентности атома в соединении с ионно-ковалентной химической связью следует использовать определение полной валентности атома:

$$V_A = [C_A + (C_A^2 + 4Q_A^2)^{1/2}] / 2. \quad (18)$$

На примере большого числа молекул и кристаллов с ионно-ковалентной связью было показано, что формула (18) позволяет получить разумные значения валентностей [19].

В случае многодетерминантной волновой функции мы можем рассматривать матрицу компонент α и β одночастичного оператора полной плотности и использовать формулы (13)–(18) для определения локальных свойств электронной структуры в соответствии с [10, 17, 20].

Отметим, что для многодетерминантной волновой функции матрица плотности не удовлетворяет условию идемпотентности, поэтому рассмотренный выше формализм, применяемый для анализа природы химической связи, отчасти теряет свое теоретическое обоснование.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛЕ Ti_2O_3

Для сопоставления рассмотренных расчетных схем нами были выполнены расчеты электронной структуры кристалла Ti_2O_3 в кластерной и зонной модели. В предположении о чисто ионном типе химической связи атомы титана находятся в конфигурации d^1 . Неспаренные d -электроны в кристаллах переходных металлов обычно образуют узкие зоны, соответствующие атомоподобным локализованным состояниям. Относительное положение таких зон в существенной степени определяет свойства соединения, например, возможность перехода металл–диэлектрик, сопровождаемого незначительным искажением геометрии кристалла.

Кластер $[Ti_2O_9]^{12-}$ представляет собой фрагмент кристалла Ti_2O_3 , изоморфного Al_2O_3 [21], в котором два соседних атома титана окружены ближайшими соседями. Общее число электронов, приходящееся на кластер, выбрано исходя из чисто ионной модели кристалла. Атомы кислорода, которые были эквивалентны с точки зрения пространственной симметрии кристалла, в выбранном кластере разделились на две группы: расположенные на плоскости между атомами титана (O^{in}) и граничные атомы (O^{out}).

Расчеты кластера (методами ОХФ, НХФ) были выполнены с использованием программы CRYSTAL-95 [22], которая позволяет рассматривать различные электронные конфигурации кластера. Эта же программа использовалась для расчета зонной структуры кристалла Ti_2O_3 [23].

Расчеты нижних синглетного и триплетного состояний кластера $[Ti_2O_9]^{12-}$ выполнены методом CASSCF по программе GAMESS [24]. Исходные молекулярные орбитали получены путем расчета этого кластера методом ОХФ с учетом точечной симметрии по группе C_{3v} . В активное пространство метода CASSCF были включены пять верхних занятых и три нижних вакантных хартри-фоковских МО (активное пространство $[2a'2a''2e']^{10}$). При проведении оптимизации МО методом CASSCF пространственная симметрия снималась. Выбранное активное пространство порождает 1176 синглетных и 1512 триплетных многоэлектронных базисных функций.

Для описания остовных состояний в расчетах использовались псевдопотенциалы и атомные базисы, предложенные в [25].

Локальные характеристики электронной структуры молекулярного кластера, вычисленные методами ОХФ, НХФ и CASSCF, приведены в табл. 1. Метод ОХФ предсказывает высокий порядок связи между атомами титана, что, в свою очередь, приводит к завышенным значениям валентности атома титана. Подобная картина хими-

Таблица 1. Локальные характеристики электронной структуры молекулярного кластера [Ti₂O₉]¹²⁻

Свойство	Однодетерминантное приближение				CASSCF	
	ОХФ	НХФ (S _z = 0)	НХФ (S _z = 1)		S = 0	S = 1
			\bar{d}	d_{z^2}		
-E _{tot} , а. е.	137.704	137.874	137.592	137.867	137.913	137.904
Q _{Ti}	2.16	2.22	2.15	2.28	2.11	2.12
-Q _O ⁱⁿ	1.65	1.68	1.64	1.68	1.63	1.64
-Q _O ^{out}	1.90	1.90	1.90	1.90	1.89	1.89
B _{Ti-Ti}	0.88	0.03	0.60	0.01	0.09	0.01
B _{Ti-Oⁱⁿ}	0.17	0.17	0.17	0.17	0.19	0.20
B _{Ti-O^{out}}	0.30	0.27	0.31	0.27	0.31	0.32
C _{Ti}	2.32	1.37	2.05	1.34	1.62	1.56
C _O ⁱⁿ	0.68	0.63	0.70	0.62	0.70	0.71
C _O ^{out}	0.22	0.21	0.22	0.21	0.23	0.24
V _{Ti}	3.61	3.01	3.40	3.02	3.07	3.04
V _O ⁱⁿ	2.02	2.02	2.02	2.02	2.02	2.03
V _O ^{out}	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01

Примечание. Колонки, обозначенные как \bar{d} и d_{z^2} , соответствуют различным вариантам выбора начального приближения для матрицы плотности.

ческой связи не подтверждается экспериментальными данными.

Результаты метода НХФ для триплетного состояния кластера [Ti₂O₉]¹²⁻ зависят от выбора начального приближения. Одно самосогласованное решение получается в том случае, когда на начальной итерации неспаренный электрон на атоме титана помещается на выделенную по симметрии орбиталь d_{z^2} . После проведения самосогласования оказывается, что данный электрон остается локализованным на атоме титана, и не вступает в образование химических связей с другими атомами. Другие способы выбора стартовой матрицы плотности приводят к решению, для которого характерен относительно высокий порядок связи Ti-Ti. Для синглетного состояния кластера задание различных начальных конфигураций атомов не влияет на результаты расчета.

Расчеты, выполненные методом CASSCF, позволяют объяснить результаты, полученные в приближении Хартри-Фока. Синглетное состояние рассматриваемого кластера можно приближенно описать двучленной волновой функцией

$$0.8[\phi_{\text{НОМО}}^2\phi_{\text{ЛУМО}}^0] - 0.6[\phi_{\text{НОМО}}^0\phi_{\text{ЛУМО}}^2], \quad (19)$$

тогда как триплетное состояние является в основном хартри-фоковским (коэффициент при конфигурации $[\phi_{\text{НОМО}}^1\phi_{\text{ЛУМО}}^1]$ равен 0.9).

Двучленная структура волновой функции, найденная в расчетах МК ССП, показывает невозможность описания синглетного состояния данной системы в рамках метода ОХФ и объясняет, почему применение метода НХФ позволяет получить разумные результаты.

Локальные характеристики электронной структуры кристалла Ti₂O₃, полученные в результате зонных расчетов, приведены в табл. 2. Из сопоставления результатов расчета, приведенных в табл. 1 и 2, следует, что выбранный кластер удовлетворительно описывает химическую связь в кристалле Ti₂O₃.

Таким образом, предложенная схема анализа химической связи позволяет передать локальные характеристики электронной структуры в соответствии с общепринятыми химическими представлениями. Проведенные исследования показали, что электронная структура выбранного кластера адекватно описывается в методе НХФ, и учет электронной корреляции методом CASSCF

Таблица 2. Локальные свойства химической связи в кристалле Ti_2O_3 при различном спиновом упорядочении

Свойство	ОХФ		НХФ–AFM ($S_z = 0$)		НХФ–FM ($S_z = 1$)	
	\bar{d}	d_z^2	\bar{d}	d_z^2	\bar{d}	d_z^2
$-E_{tot}$, а. е.	108.655*	108.299**	108.987*	108.558**	108.977*	108.572**
Q_{Ti}	2.01	1.95	2.08	1.99	2.08	1.96
$-Q_O$	1.34	1.30	1.38	1.33	1.38	1.31
B_{Ti-Ti}	0.87	0.39	0.05	0.02	0.03	0.29
	0.01	0.13	0.01	0.12	0.01	0.05
B_{Ti-O}	0.26	0.27	0.28	0.26	0.25	0.25
	0.26	0.27	0.24	0.26	0.25	0.29
C_{Ti}	2.56	2.82	1.64	2.32	1.61	2.23
C_O	1.17	1.22	1.12	1.18	1.13	1.21
V_{Ti}	3.67	3.82	3.05	3.46	3.04	3.37
V_O	2.05	2.05	2.05	2.05	2.06	2.05

* Изолятор.

** Металл.

несущественно изменяет локальные характеристики молекулярных систем. Полученный результат оправдывает применение неограниченного метода Хартри–Фока при описании зонной структуры кристаллов с локализованными атомоподобными состояниями.

Данная работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 99-03-33255 и № 99-03-33489).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абаренков И.В., Антонова И.М., Барьяхтар В.Г. и др. // Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1991.
- Roos B. The Multiconfigurational Self-Consistent Field Theory, European Summer School in Quantum Chemistry, 1991. 77 p.
- Segall M.D., Shah R., Pickard C.J. et al. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 16317.
- Pisani C. (Ed). Quantum-Mechanical ab initio calculations of the properties of crystalline materials. Lecture Notes in Chemistry. V. 67 / Ed. by C. Pisani. Springer, 1996.
- Towler M.D., Allan N.L., Harrison N.M. et al. Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 5041.
- Catti M., Sandrone G., Dovesi R. // Ibid. 1997. V. 55. P. 16122.
- Петрашень М.И., Кристофель Н.Н., Абаренков И.В. // Вестн. ЛГУ. 1963. № 10. С. 5.
- Veryazov V.A., Tupitsyn I.I. // Book of abstracts VIth European Conference on Solid State Chemistry. Zurich, 1997. V. 2. P. A67.
- Evarestov R.A., Leko A.V., Veryazov V.A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1998. V. 210. P. R3.
- Mayer I. // Int. J. Quant. Chem. 1986. V. 29. P. 73.
- Evarestov R.A., Smirnov V.P. // Phys. State. Solidi (b). 1983. V. 119. P. 9.
- Mulliken R.S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1833.
- Löwdin P. // Adv. Quant. Chem. 1970. V. 5. P. 185.
- Wiberg K.B. // Tetrahedron. 1968. V. 24. P. 1083.
- Armstrong D.R., Perkins P.G., Stewart J.J.P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973. P. 838.
- Jug K., Fasold E., Gopinathan M.S. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 965.
- Bochicchio R.C., Reale H.F. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1993. V. 26. P. 4871.
- Evarestov R.A., Veryazov V.A. // Theoret. Chim. Acta. 1991. V. 81. P. 95.
- Evarestov R.A., Veryazov V.A. // Rev. Sol. State. Sci. 1991. V. 5. P. 415.
- Ponec R., Krack M., Jug K. // Theoret. Chim. Acta. 1996. V. 93. P. 165.
- Rice S.E., Robinson W.R. // J. Solid State Chem. 1977. V. 21. P. 145.
- Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C. et al. Crystal 95 manual. Torino, 1996.
- Верязов В.А., Лeko А.В., Эварестов Р.А. // Физика твердого тела. 1999 Т. 41. № 8. С. 71.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- Silvi B., Fourati N., Nada R., Catlow C.R. // J. Phys. Chem. Solids. 1991. V. 52. P. 1005.

**ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ
И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ**

УДК 539.192

**ЭВОЛЮЦИЯ ОДНОМЕРНЫХ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ.
ТЕХНИКА РАЗДЕЛЕНИЯ**

© 2000 г. Т. Ю. Михайлова*, В. И. Пупышев**

*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

В контексте численного описания эволюции одномерной квантовой системы рассмотрена простая конечно-разностная модель, которая позволяет избежать проблемы отражения волнового пакета от границы координатной сетки.

Описание квантовой эволюции молекулярной системы является одной из центральных задач теоретической химии и в последние годы изучается весьма интенсивно. Решение задачи об эволюции – волновая функция $\Psi(t)$ – содержит всю информацию о состоянии системы в момент времени t . На этом основана теоретическая интерпретация результатов экспериментов с высоким временным разрешением, получивших в последнее время широкое распространение.

В пределе конечного времени эволюции задача решается, как правило, с помощью крайне разнообразных численных методов посредством пропегирования во времени волновых пакетов. Одна из наиболее неприятных проблем численного описания эволюции, возникающая даже в одномерных задачах, связана с конечностью используемой координатной сетки или базиса функций. Эволюционирующий волновой пакет отражается от границы сетки как от бесконечной потенциальной стенки, однако такое граничное условие (условие Дирихле) очень редко согласуется с физическими особенностями рассматриваемой задачи.

Обычным способом решения этой проблемы является разделение координатного пространства на область значимых взаимодействий и асимптотически удаленную область, в которой потенциал задачи близок к нулю, и введение комплексного поглощающего потенциала [1–4] или комплексного поворота координатной оси [4–6] в асимптотической области. Эти методы используют тот факт, что вдали от области локализации потенциала $U(x)$ оператор эволюции совпадает с оператором эволюции свободной частицы и может быть аппроксимирован с высокой точностью независимо от величины шага по времени.

Как показано ниже, в рамках простой *трехточечной конечно-разностной схемы* та же самая идея может быть реализована непосредственно, по крайней мере, для одномерной квантовой задачи с

потенциалом $U(x)$ конечного радиуса действия. С точки зрения численных методов такое ограничение на потенциал не кажется существенным.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Рассмотрим систему с гамильтонианом

$$H(x) = -\frac{1}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (1)$$

на равномерной координатной сетке с шагом Δ . Для используемой конечно-разностной схемы

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} \Big|_{x_n} &= -\frac{1}{2m\Delta^2} [\Psi(x_{n+1}) + \\ &+ \Psi(x_{n-1}) - 2\Psi(x_n)] = \\ &= -\gamma [\Psi(x_{n+1}) + \Psi(x_{n-1}) - 2\Psi(x_n)], \end{aligned} \quad (2)$$

где $\gamma = 1/2m\Delta^2$.

Предположим, что интервал $[0, M\Delta]$ отвечает области значимых взаимодействий, а остальная часть сетки $[(M+1)\Delta, (M+N)\Delta]$ отвечает асимптотически удаленной области, т.е. M должно быть достаточно большим, а N – очень большим. При таком разделении трехдиагональная матрица конечно-разностного гамильтониана H_{fd} имеет блочную форму

$$H_{fd} = \begin{bmatrix} & & 0 & 0 & 0 \\ & H & & & \\ & & -\gamma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\gamma & & \\ 0 & 0 & 0 & H_0 & \\ 0 & 0 & 0 & & \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где размерность блока H равна $M \times M$, а блок H_0 размерности $N \times N$ имеет вид

$$H_0 = \begin{bmatrix} 2\gamma - \gamma & . & 0 \\ -\gamma & 2\gamma & -\gamma & 0 \\ . & -\gamma & 2\gamma & -\gamma \\ 0 & 0 & -\gamma & 2\gamma \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Как видно из (4), асимптотический блок H_0 имеет вид матрицы хюккелевского гамильтониана линейного полиена, собственные векторы и собственные значения которой хорошо известны. Поэтому для любой функции от оператора H_0 легко найти матричные элементы

$$f(H_0)_{kl} = \sum_{j=1}^N \frac{2}{N+1} \sin \frac{\pi k j}{N+1} \sin \frac{\pi l j}{N+1} f\left(2\gamma \left(1 - \cos \frac{\pi j}{N+1}\right)\right). \quad (5)$$

В пределе $N \rightarrow \infty$ интегральную сумму (5) можно заменить соответствующим интегралом

$$f(H_0)_{kl} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin kx \sin lx f(2\gamma(1 - \cos x)) dx. \quad (6)$$

Подчеркнем, что здесь идет речь не об изменении шага сетки Δ , а только о неограниченном увеличении асимптотической области.

ЗАДАЧА ОБ ЭВОЛЮЦИИ

Нестационарное уравнение Шредингера для рассматриваемой модельной системы можно записать в матричной форме как

$$i \frac{\partial}{\partial t} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H & V \\ V^+ & H_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}, \quad (7)$$

где размерности векторов \mathbf{a} и \mathbf{b} равны M и N соответственно. Как видно из (3), оператор V имеет вид

$$V = (-\gamma) |M\rangle \langle \tilde{1}|, \quad (8)$$

где $|M\rangle$ – единичный вектор с единственной ненулевой M -ой компонентой, а $|\tilde{1}\rangle$ – первый вектор, отвечающий блоку H_0 в (3). Предполагается, что выполнены следующие начальные условия: в момент времени $t = t_0$ $\mathbf{a}(t_0) = a_0$ и $\mathbf{b}(t_0) = 0$. Задача (7) эквивалентна системе уравнений:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a} = H \mathbf{a} + V \mathbf{b}, \quad (9a)$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{b} = V^+ \mathbf{a} + H_0 \mathbf{b}. \quad (9b)$$

Используя представление взаимодействия, получим

$$\mathbf{b} = \exp(-iH_0(t - t_0)) \boldsymbol{\eta},$$

так что при заданных начальных условиях $\mathbf{b}(t_0) = 0$ получаем для (9б) при любом $\mathbf{a}(t)$ следующее решение:

$$\boldsymbol{\eta}(t) = -i \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t_0)) V^+ \mathbf{a}(\tau) d\tau. \quad (10)$$

Подставив это соотношение в (9а), получим уравнение для \mathbf{a} – компоненты волновой функции:

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = H \mathbf{a} - iV \exp(-iH_0(t - t_0)) \times \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t_0)) V^+ \mathbf{a}(\tau) d\tau. \quad (11)$$

То есть

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = \tilde{H} \mathbf{a}, \quad (12)$$

где \tilde{H} – оператор, действие которого на \mathbf{a} определено как

$$\tilde{H} \mathbf{a} = H \mathbf{a} - iV \exp(-iH_0(t - t_0)) \times \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t_0)) V^+ \mathbf{a}(\tau) d\tau. \quad (13)$$

С учетом вида V (8), соотношение (13) преобразуется в

$$\tilde{H} \mathbf{a} = H \mathbf{a} - i\alpha(t) |M\rangle, \quad (14)$$

где

$$\alpha(t) = \gamma^2 \int_{t_0}^t \exp(iH_0(\tau - t))_{\tilde{1}\tilde{1}} a_M(\tau) d\tau, \quad (15)$$

$$a_M(\tau) = \langle M | \mathbf{a} \rangle.$$

Матричный элемент в (15) вычисляется непосредственно. В самом деле, в соответствии с (6)

$$\begin{aligned} (\exp(-iH_0 t))_{\tilde{1}\tilde{1}} &= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \sin^2 x \exp(-it2\gamma(1 - \cos x)) dx = \\ &= \frac{2}{\pi} \exp(-2i\gamma t) \int_0^{\pi} (1 - \cos 2x) \exp(-it2\gamma \cos x) dx = \\ &= 2 \exp(-2i\gamma t) J_1(2t\gamma) / 2t\gamma. \end{aligned}$$

Здесь $J_1(x)$ – функция Бесселя первого порядка. Поэтому для $\alpha(t)$ получаем вместо (15)

$$\alpha(t) = \int_{t_0}^t S(t-\tau) a_M(\tau) d\tau, \quad (16)$$

где

$$S(t) = \gamma \exp(-2i\gamma t) J_1(2\gamma t)/t. \quad (17)$$

Таким образом, задача об эволюции сводится к задаче

$$i \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{a}(t) = H \mathbf{a} - i\alpha(t)|M\rangle, \quad \mathbf{a}(t_0) = \mathbf{a}_0, \quad (18)$$

исследуемой в области $[0, (M\Delta)]$. Здесь $\alpha(t)$ определено соотношением (16).

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Уравнение (18) можно рассматривать для задач с гамильтонианом, как зависящим, так и не зависящим явно от времени. Конечно, для случая H , зависящего от t , важно, чтобы для всего рассматриваемого интервала времен область локализации потенциала была ограничена отрезком $[0, M\Delta]$. Тогда при H , зависящем от t , задачу (18) можно интегрировать, если одновременно с $\mathbf{a}(t)$ хранить для всех опорных узлов по τ значения $a_M(\tau)$ и корректировать значения α в ходе расчета.

Более простой является ситуация, когда H не зависит от t . Для таких задач решение (18) не представляет труда.

Пусть имеется алгоритм решения временного уравнения Шредингера с гамильтонианом H на отрезке $[0, M\Delta]$, т.е. в пренебрежении граничными эффектами. Это означает, что можно вычислить действие оператора $\exp(-iHt)$ на любой заданный вектор. Пусть для простоты $t_0 = 0$. Если положить в (18)

$$\mathbf{a}(t) = \exp(-iHt)\mu(t),$$

то, как и при выводе (10), получаем легко решаемое уравнение для вектора $\mu(t)$ и, следовательно, явную форму решения $\mathbf{a}(t)$ задачи (18)

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(t) &= \\ &= \exp(-iHt)|a_0\rangle - \int_0^t \exp(iH(\tau-t))|M\rangle\alpha(\tau)d\tau. \end{aligned} \quad (19)$$

Как показывает последнее соотношение, $\alpha(t)$ описывает поправку к результату, получаемому при непосредственном решении исходной задачи об эволюции на конечном интервале. Действительно, вектор

$$\mathbf{b}(t) = \exp(-iHt)|a_0\rangle \quad (20)$$

соответствует решению уравнения Шредингера без учета граничных эффектов. Поправка определяется, очевидно, функцией $\alpha(t)$ и вектором

$$\mathbf{m}(t) = \exp(-iHt)|M\rangle, \quad (21)$$

описывающим эволюцию пакета, локализованного на границе отрезка $[0, (M\Delta)]$. Очевидно,

$$\mathbf{a}(t) = \mathbf{b}(t) - \int_0^t \mathbf{m}(t-\tau)\alpha(\tau)d\tau. \quad (22)$$

Заметим, что соотношение (22) определяет зависимость от t для любых величин при данных $\mathbf{m}(t)$ и $\alpha(t)$. Полезно отметить, например, что если необходима лишь автокорреляционная функция, то умножение (22) на $\langle a_0|$ дает

$$\begin{aligned} \langle a_0|\mathbf{a}(t)\rangle &= \\ &= \langle a_0|\exp(-iHt)|a_0\rangle - \int_0^t \langle a_0|\mathbf{m}(t-\tau)\rangle\alpha(\tau)d\tau. \end{aligned} \quad (23)$$

Первое слагаемое в правой части (23) соответствует автокорреляционной функции при пренебрежении граничными эффектами, а второе слагаемое – поправка на эти эффекты. Умножение (22) на бра-вектор $\langle M|$ дает

$$a_M(t) = \langle M|\mathbf{b}(t)\rangle - \int_0^t \langle M|\mathbf{m}(t-\tau)\rangle\alpha(\tau)d\tau. \quad (24)$$

Это соотношение можно преобразовать и непосредственно в уравнение для $a_M(t)$, учитывая (16). Если же подставить в (16) соотношение (24), то получим уравнение для $\alpha(t)$:

$$\begin{aligned} \alpha(t) &= \int_0^t S(t-\tau)\langle M|\mathbf{b}(\tau)\rangle d\tau - \\ &- \int_0^t S(t-\tau)\int_0^\tau \langle M|\mathbf{m}(\tau-\zeta)\rangle\alpha(\zeta)d\zeta d\tau. \end{aligned} \quad (25)$$

Задача (25) определяет сжимающее отображение при любом конечном интервале времен и решается простыми итерациями с факториальной сходимостью [7]. Таким образом, в общем случае для устранения отражений от границы необходимо решение задачи (20) об эволюции на конечном отрезке и решение вспомогательной задачи (21). Оценив далее $\langle M|\mathbf{b}(t)\rangle$ и $\langle M|\mathbf{m}(t)\rangle$, можно решением (25) найти $\alpha(t)$ и по формуле (22) получить решение задачи об эволюции с учетом граничных эффектов.

Описанный метод является альтернативой технике комплексного абсорбирующего потенциала и позволяет предотвратить нежелательное

отражение волнового пакета от границ координатной сетки.

Эта работа была поддержана Российским фондом фундаментальных исследований в рамках конкурса молодых ученых Российской академии наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kosloff R., Kosloff D.* // J. Comp. Phys. 1986. V. 63. P. 363.
2. *Riss U.V., Meyer H.-D.* // J. Phys. B. 1993. V. 26. P. 4503.
3. *Riss U.V., Meyer H.-D.* // Ibid. 1995. V. 28. P. 1475.
4. *Rom N., Lipkin N., Moysseyev N.* // Chem. Phys. 1991. V. 151. P. 199.
5. *McCurdy C.W., Stroud C.K.* // Comp. Phys. Comm. 1991. V. 63. P. 323.
6. *Heather R.W.* // Ibid. 1991. V. 63. P. 446.
7. *Красносельский М.А., Вайникко Г.М., Забрейко П.П. и др.* Приближенное решение операторных уравнений. М.: Наука, 1969. 456 с.

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539.192

ХИМИЧЕСКАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ ПРИ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОМ ИССЛЕДОВАНИИ ПРОТЯЖЕННЫХ КОВАЛЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 2000 г. Г. Нарай-Сабо

Университет Лоранд Этвос, Отделение теоретической химии, Будапешт

Представлен обзор данных по применению концепции химической фрагментации в теории молекулярных орбиталей для протяженных ковалентных систем, позволяющей значительно сократить затраты машинного времени. Показано, что использование стандартных данных о структуре молекулы (топологии или расположении и составе реакционных центров) существенно упрощает построение приемлемого исходного приближения волновой функции и, таким образом, решение уравнения Шредингера. Локализованные молекулярные орбитали служат естественной основой для фрагментации, что также может быть использовано для представления более крупных фрагментов ковалентной системы. Для систем, в которых химические изменения локализованы лишь на нескольких атомах, в то время как остальные оказывают существенное электростатическое возмущение, возможно разделение на активные центры и окружение, что создает условия для комплексного применения методов квантовой механики и молекулярной механики. Полное квантово-механическое исследование больших ковалентных систем становится возможным в рамках метода согласованного поля фрагментов, разработанного в лаборатории автора.

В начале нашего столетия Дирак указывал, что химия, наука о молекулах, может трактоваться в рамках квантовой механики, т.е. сводиться к простой математической задаче [1]. Формальным подтверждением этого положения стало присуждение в 1998 году Нобелевской премии в области химии Вальтеру Кону и Джону Поплу. Эти два блестящих квантовых химика внесли выдающийся вклад в развитие вычислительных методов, позволяющих получить достоверную информацию о структурах молекул и их взаимодействиях, используя в качестве исходных данных лишь координаты ядра и количество электронов в молекуле. Несмотря на то, что теоретически утверждение Дирака было блестяще подтверждено, практики квантово-химической методологии хорошо знают, что одной математики вовсе недостаточно для решения уравнения Шредингера. Хотя, в принципе, разложение волновой функции по любому полному базисному набору может обеспечить и точное решение, на практике наличие некоторых α priori данных о волновой функции является необходимым предварительным условием для получения результатов, сравнимых по точности с экспериментальными величинами. Одним из первых проявлений этого было предложение использовать линейную комбинацию атомных орбиталей для построения пробных волновых функций (LCAO-приближение) [2]. Таким образом, в математическом алгоритме было учтено, что молекулы состоят из атомов. Это позволило значительно сократить затраты машинного времени при обработке классических молекул за счет

уменьшения числа базисных функций, необходимых для расширения волновой функции, и получить при этом вполне приемлемые результаты.

Полезна также концепция химической связи, учитываемая с первых дней развития квантовой химии в методах валентных связей [3]. Согласно другому квантово-химическому представлению, связь есть локализованная орбиталь, распространяющаяся в основном на соседние атомы [4, 5]. Локализованные молекулярные орбитали (LMO) обеспечивают базис для количественного описания концепции связи в вычислительной методологии, позволяя выделять более крупные фрагменты, такие как функциональные группы, реакционные центры или активные центры энзимов. В данной работе дается оценка LMO и их применения в вычислительной методологии. Особое внимание уделяется методам, использующим некоторые типы разделения активный центр/окружающая среда в очень больших ковалентных системах, таких как энзимы, поверхностно-активные вещества и цеолит-субстратные комплексы, кристаллические дефекты и активные центры полимеров. Обзор более ранних данных о применении химической фрагментации в квантово-химическом описании протяженных систем приведен в [6].

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ

Известно, что волновые функции, записанные в виде определителя, инвариантны к унитарным

преобразованиям. Таким образом, существует возможность построения молекулярных орбиталей, максимально локализованных в пространстве [7]. В результате такой локализации получают ЛМО, которые приблизительно соответствуют химическим связям в молекуле. Основные орбитали концентрируются вблизи атомного ядра, в то время как орбитали σ -связи локализуются в основном на двух смежных атомах. Орбитали неподеленных пар являются более вытянутыми, но все еще могут быть отнесены к одному атому, тогда как π -орбитали относительно диффузны, в соответствии с химической концепцией делокализации связи. Локализованные орбитали могут участвовать в образовании более сложных связей с тремя или более центрами, например, в боранах или кластерах переходных металлов. Тот факт, что ЛМО имеют значительные “хвосты”, не позволяет сделать концептуальные выводы, однако, создает трудности при строгом исследовании переносимости использования ЛМО и аддитивности свойств связи.

Проблемы, вызываемые “хвостами” ЛМО, могут быть преодолены путем использования строго локализованных молекулярных орбиталей (SLMO) при расширении волновой функции. Концепция была разработана в начале 50-х годов [8–12] и применялась при разработке полуэмпирического PCIO-метода (с учетом конфигурационного взаимодействия локализованных орбиталей по теории возмущений) [13, 14]. Так, для замкнутых ковалентных системы мы определяем SLMO как состоящие из одного центра с неподеленными парами электронов, двухцентровых σ -связей и многоцентровых π -связей

$$\phi_i^p = h_{Ai}, \quad (1)$$

$$\phi_i^\sigma = c_{Ai}h_{Ai} + c_{Bi}h_{Bi}, \quad (2)$$

$$\phi_i^\pi = \sum c_{mi}h_{mi}^{npz}, \quad (3)$$

где h_{Ai} – нормированные гибридные атомные орбитали (НАО) с центром на атоме А. Было показано, что SLMO уравнения (2) и их противофазные аналоги образуют полный базисный набор, который может быть использован для разложения в ряд молекулярной волновой функции. Полезным применением концепции SLMO было вычисление молекулярных электростатических потенциалов по данным для фрагментов связи [15–20].

ХИМИЧЕСКАЯ ФРАГМЕНТАЦИЯ

Концепция о переносимости внутримолекулярных фрагментов широко используется в экспериментальной химии [21]. Приближение инкрементов связи – практическая возможность интерпретировать и оценить дипольные моменты и

другие свойства молекул, что непосредственно связано с локализованными связями, описываемыми двухэлектронными групповыми функциями [7, 22]. Другие методы исследования рассматривают в качестве субъединиц более крупные фрагменты, такие как функциональные группы. Однако концепция локализованных связей является существенной составляющей теории и полезна при изучении более крупных фрагментов, таких как мономерные звенья полимеров, остатки аминокислот в белках или нуклеотиды в нуклеиновых кислотах. Хотя такие блоки считаются естественными, методология корректного исследования соединений мономерных звеньев может быть проблематичной.

Существуют следующие аспекты применения субъединиц в протяженных системах. Как уже указывалось во введении, лишь незначительная часть химических и физических процессов происходит в хорошо определенной локальной области более крупной системы. Такие системы могут быть подразделены на центральную область и окружающую среду, что упрощает вычисления, так как влияние последней носит в основном электростатический характер и, таким образом, может быть рассчитано классическим способом. В дальнейшем применяется концепция о переносимости составляющих блоков. Понятие о хромофоре в спектроскопии отвечает эмпирическому наблюдению, что появление определенных полос поглощения указывает на присутствие четко выделяемых фрагментов (например, цианогрупп или ароматических колец) в молекуле. Спектроскопические измерения протяженных системы удобно интерпретировать, используя понятие о хромофоре, в случае, если влияние химического окружения вносит только относительно небольшое возмущение. Понятие функциональной группы используется в основном для интерпретации реакционной способности органических веществ и при отнесениях в колебательной спектроскопии. Наличие переносимых свойств, связанных с какой-либо группой атомов, может быть также интерпретировано в терминах химической фрагментации.

Фрагментация может быть использована в вычислениях молекулярных орбиталей в двух альтернативных случаях. Анализ результатов, полученных для полной системы в терминах фрагментов, может дать новое понимание химических проблем. Интерпретация предпочтительных конформаций в органических молекулах с использованием понятия молекулярных орбиталей или классификация полос поглощения в фотоэлектронном спектре являются примерами такого подхода. С другой стороны, использование а priori данных о природе молекулярных субъединиц значительно упрощает квантово-механическое исследование всей системы.

Теоретическая основа химической фрагментации предложена в теории групповых функций, впервые сформулированной Мак-Вини [23, 24]. Метод основан на идее, согласно которой, волновая функция любой сложной системы может быть записана через волновые функции изолированных групп, составляющих систему. В этом отношении концепция коренным образом отличается от теории молекулярных орбиталей, рассматривающей орбитали, делокализованные по всей системе. Концепция отдельных электронных групп была впервые сформулирована при теоретическом обосновании π -электронных методов квантовой химии, в условиях σ - π -разделения [25]. Другим примером попытки строго сформулировать условия такого разделения является определение псевдопотенциалов остова [26]. Этот расчет основан на разделении остовных и валентных электронов в атомах и молекулах.

В теории функциональных групп полная волновая функция записывается как линейная комбинация конфигурационных функций Ψ_λ

$$\Psi = \sum \Psi_\lambda, \quad (4)$$

где конфигурационные функции получают как антисимметризованные произведения Φ_{Aa} групповых функций

$$\Psi_\lambda = A |\Phi_{Aa}(1, \dots, N_A) \Phi_{Bb}(N_A + 1, \dots, N_B) \dots|, \quad (5)$$

Φ_{Aa} , Φ_{Bb} и т.д. – N_A -электронные детерминанты, постоянные для данной многоэлектронной системы в ее электронном состоянии a , A – антисимметризатор. Для замкнутой системы Φ_{Aa} состоит из дважды заполненных молекулярных орбиталей Ψ_{Ai}

$$\Phi_{Aa} = \det |\Psi_{A1}(1) \bar{\Psi}_{A1}(2) \dots \Psi_{Aj}(N_A)| \quad (6)$$

с

$$\Psi_{Ai} = \sum c_i^A \mu \chi^A \mu. \quad (7)$$

Можно определить более общие виды групповых функций, включающих полностью коррелированные N_A -электронные волновые функции, представленные как линейная комбинация определителей.

Групповые функции могут быть оптимизированы при условии, что поляризованная энергия системы стремится к нулю. Соблюдение этого условия приводит к обобщенному виду локальной теоремы Бриллюэна

$$\langle \Phi_{Aa} | H_{eff}^A | \Phi_{Aa} \rangle = 0 \quad (8)$$

и эквивалентно требованию постоянства энергий групп. Указанные выше условия приводят к системе попарных уравнений для групповых функций, которые могут быть получены путем итера-

тивного самосогласованного решения этих уравнений.

ГИБРИДНЫЕ МЕТОДЫ

Концепция химической фрагментации успешно и широко применяется при совместном использовании методов квантовой и молекулярной механики для исследования реакций энзимов. Как указывалось выше, эти реакции могут быть локализованы на относительно небольшом фрагменте достаточно большой молекулы белка, так что квантово-механическое исследование ограничивается лишь активным центром. Следовательно, отправной точкой для квантово-механического/молекулярно-механического (QM/MM) подхода является теория реакционного поля, которая была разработана и применена несколькими группами исследователей в последние два десятилетия [27–33]. Активный центр (центральная область, С), находящийся в белке и окружающем растворителе, представлен эффективным гамильтонианом

$$H_C = H_C^0 + H_{int}, \quad (9)$$

где первое слагаемое относится к невозмущенному активному центру, а оператор взаимодействия записывается как

$$H_{int} = -\mu_C \langle F_E \rangle - \mu_C \langle g M_C \rangle, \quad (10)$$

где μ_C – оператор дипольного момента, $\langle F_E \rangle$ и $\langle g M_C \rangle$ постоянны для средних полей постоянных и индуцированных диполей окружающей среды. Как постоянное, так и индуцированное электростатические поля окружения могут быть выражены через волновую функцию $C(\Psi_C)$. Таким образом, получается следующее эффективное нелинейное уравнение

$$[H_C^0 - \mu_C(g_0 + g_i) \langle \Psi_C | \mu_C | \Psi_C \rangle] \Psi = E_C^{eff} \Psi_C, \quad (11)$$

g_0 и g_i – ориентационный и индуцированный вклады в тензор g -фактора, который обычно параметризован для воспроизведения эмпирических данных. Метод самосогласованного реакционного поля хорошо описывает поляризацию активного центра окружающей средой, что может быть очень важно, но он не объясняет эффекты переноса заряда. Однако, они, по-видимому, лишь незначительно влияют на свойства активного центра. Решение уравнения (11) может быть достаточно трудоемким, часто приводящим к проблемам сходимости, которые могут быть решены, например, упрощенным, более легко осуществимым методом “Protein Dipoles–Langevin Dipoles” Варшела [34]. Другим возможным путем упрощения вычислений является аппроксимация H_{int} в уравнении (9) простым кулоновским вкладом набора точечных зарядов.

В QM/MM-методах исследуемая система делится на четыре части: активный центр (или С, центральная область), исследуемый на квантово-механическом уровне, атомы энзима (Е), описываемые в рамках метода молекулярной механики, область связи (L), требующая особого внимания при разработке модели, и граница (В), учитывающая окружение, которое незначительно, согласно точным вычислениям. Полная энергия записывается как

$$E_{QM/MM} = E_C + E_E + E_{C,E} + E_L + E_B, \quad (12)$$

где индексы соответствуют областям, $E_{C,E}$ – постоянная величина энергии взаимодействия центральной области и окружающих атомов энзима, описываемая методами молекулярной механики.

Энергия активного центра E_C может быть получена решением уравнения Шредингера в приближении полуэмпирическом [35–43], валентной связи [44], функционала плотности [45] или *ab initio* Хартри–Фока [46]. Гамильтониан должен включать вклад, представляющий в основном кулоновское взаимодействие с атомами энзима с тем, чтобы учесть $E_{C,E}$, в то время как E_E вычисляется с использованием неких стандартных методов молекулярной механики для белков [47, 48]. Слагаемое, соответствующее пограничной области в уравнении (12), необходимо, так как конденсированные системы следует рассчитывать как имеющие конечное число атомов, что компенсирует отсечение части системы, имитируя остальную часть, не исследуемую подробно. Обычно используются периодическое [49, 50] и стохастическое [51] граничные приближения.

Область связи требует специального исследования и представляет главную проблему, связанную с QM/MM-приближением (подробную дискуссию см. [52]). В большинстве случаев свободные связи центральной области насыщаются атомами водорода (представляющими область связи) и квантово-механические вычисления проводятся для системы, полученной таким образом. Поскольку выражение для энергии может быть однозначно разложено на вклады от каждой части С и Е и их взаимодействия, упрощенная формула получается без проблем, связанных с ними. Несмотря на то, что данное приближение позволяет избежать большинства проблем, вызываемых QM/MM-разделением, по крайней мере, один серьезный недостаток остается. В случае, если какие-либо (кроме С–С) связи отсекаются с целью построения модели для квантово-механических вычислений по С, насыщающие атомы водорода могут не дать адекватную картину классической части, и в результате изменений в полярности связи ложные заряды могут аккумулироваться на граничных атомах С. Хотя эта проблема может быть преодолена приблизительным определением активного центра энзимов отсечением, напри-

мер, только C_α – C_β -связей, другие системы (поверхности, цеолиты, другие ковалентные кристаллы и т.д.) не могут быть исследованы таким образом. Основываясь на ранних предположениях [53–55], Тери с соавторами [42] предложили применить гибридные орбитали на атомах в области связи. Эти гибриды, принадлежащие связям, соединяющим С и Е, исключаются из орбитального базиса, и ассоциированные электронные плотности действуют как внешние точечные заряды на ионизированном квантово-механическом фрагменте. Хотя этот подход, развитый далее в [56, 57], обещает сделать исследование атомов связи более удобным, электронная плотность исключенных орбиталей остается неизвестной до тех пор, пока предварительно не проведены квантово-механические вычисления для всей системы. В отсутствие таких вычислений исследование поляризационных эффектов на границе может быть неадекватным.

Существенной проблемой, связанной с вычислением вклада взаимодействия, $E_{C,E}$, в уравнении (13), является исследование электростатических свойств области Е, взаимодействующей с активным центром. Практически во всех приближениях используется некий тип точечных зарядов, которые могут быть получены путем квантово-механических вычислений фрагментов энзимов. Следует указать, что анализ заселенности по Малликену дает атомные заряды, которые в общем случае не позволяют корректно описать электростатику энзима. Вместо этого пересматривается использование возможных произвольных зарядов, вычисляемых из потенциала [58]. Даже если использовать соответствующие точечные заряды, при описании взаимодействий между С и Е, затрагивающих связь, имеет место неудовлетворительная асимметрия, потому что рассматривается поляризация части С, в то время как поляризация части Е – нет. Эта проблема детально исследована в [52].

Различные версии гибридного квантово-механического/молекулярно-механического методов неоднократно применялись для изучения реакций органических веществ в растворах [59–67], энзимах [68–74], цеолитных полостях [75] и на поверхностях кристаллов [76].

МЕТОД САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ ФРАГМЕНТОВ

Один из разделов теории реакционного поля представлен методом самосогласованного поля фрагментов (Fragment Self-Consistent Field, FSCF), предполагающим квантово-механическое исследование всей ковалентной системы [77–80], при постепенно снижающихся уровнях аппроксимации в областях, все более и более удаленных от центральной области [53–55]. Полная волновая

функция раскладывается в ряд с использованием строго локализованных орбиталей в уравнениях (1)–(3), образуя полный базисный набор в сочетании с их противофазными комбинациями [81].

Согласно недавней версии FSCF метода, вся система подразделяется на три области: С, Р и N. Центральная область С определена в предыдущем разделе, Р обычно окружает область С и является поляризуемой, в то время как N, представляемая атомными монополями, включает неполяризуемое дальнее окружение. Для энзимов Р и С вместе составляют область Е. С целью лучшего понимания того, каким образом ковалентная система, состоящая исключительно из двухцентровых σ -связей, многоцентровых π -связей и одноцентровых неподеленных пар, подразделяется на подсистемы, представим ее уравнениями (1)–(3) SLMO-метода. Это – линейные комбинации атомных гибридных орбиталей, например, типичная двухцентровая SLMO состоит из двух гибридов, которые направлены друг к другу вдоль линии связи, соединяющей их центры. Теперь С определяется как набор SLMO, и волновая функция рассчитывается без учета ограничений, накладываемых строгой локализацией. Соответственно, С может также содержать неклассические связи (например, трехцентровые σ -связи или оборванные связи) при условии, что они могут быть представлены некими атомными базисными орбиталями. Поляризуемая область Р определяется как набор SLMO, для которого следует решать связанный набор вековых уравнений. В системе, где присутствуют С и Р, можно обнаружить три группы атомов: 1) атомы, все гибриды которых принадлежат области С, 2) атомы, часть гибридов которых расположена в С, остальные – в Р, и, наконец, 3) атомы, все гибриды которых находятся в Р. Важно отметить, что для атомов группы 1 обычные атомные базисные орбитали могут также использоваться в качестве альтернативных гибридов, в то время как для гибридов атомов групп 2 и 3 такая замена недопустима. Для области Р точечные заряды могут быть введены путем выборки атомов, гибриды которых сконцентрированы в атомном ядре. На границе областей Р и N будут образовываться SLMO, некоторые из их гибридных орбиталей вводятся в остов, другие – локализованы на атомах, не относящихся к точечным зарядам. Как уже было указано выше, электронная плотность остовных орбиталей неизвестна, однако, располагаясь вдали от области С, дефект, вызванный использованием стандартных плотностей, может иметь несущественное значение.

Полная электронная энергия системы С + Р + N может быть записана следующим образом:

$$E^{\text{tot}} = E^{\text{el}} + (1/2)\sum_{A,B} Q_A Q_B / R_{AB}, \quad (13)$$

где во втором, кулоновском, слагаемом индексы А и В соответствуют атомным ядрам (в С и Р) и точечным зарядам (в N). Электронная энергия E^{el} может быть разложена на три слагаемых

$$E^{\text{el}} = E^{\text{C}} + E^{\text{P}} + E^{\text{C,P}}. \quad (14)$$

Использованы следующие обозначения:

$$E^{\text{C}} = \sum_{a,b \in \text{C}} P_{ab}^{\text{C}} h_{ab}^{\text{C}} + (1/2)\sum_{a,b,c,d \in \text{C}} P_{ab}^{\text{C}} P_{cd}^{\text{C}} (ab||cd) \quad (15)$$

с

$$(ab||cd) = (ab|cd) - (1/2)(ac|bd), \quad (16)$$

$$(ab|cd) = \iint a(\mathbf{r}_1)b(\mathbf{r}_2)|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|c^*(\mathbf{r}_1)d^*(\mathbf{r}_2) \times d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (17)$$

a, b, c и d соответствуют атомным гибридным или обычным атомным базисным орбиталам. Следует учесть, что h_{ab}^{C} учитывает взаимодействие электронов с атомными остовами и точечными зарядами системы.

Энергия E^{P} вычисляется с учетом следующих допущений. Как одноэлектронная матрица h , так и матрица плотности P , являются блок-диагональными, и только элементы, соответствующие взаимодействию между гибридами в той же самой SLMO, отличны от нуля. Таким образом, имеем

$$E^{\text{P}} = \sum_{\alpha \in \text{P}} \sum_{i,j \in \alpha} P_{ij}^{\text{P}} h_{ji}^{\text{P}} + (1/2)\sum_{\alpha, \beta \in \text{P}} \sum_{i,j \in \alpha} \sum_{k,l \in \beta} P_{ik}^{\text{P}} P_{jl}^{\text{P}} (ij||kl), \quad (18)$$

h_{ij}^{P} соответствует взаимодействию со всеми атомными ядрами и точечными зарядами. Окончательно взаимодействие между электронами в областях С и Р описывается выражением

$$E^{\text{C,P}} = (1/2)\sum_{a,b \in \text{C}} \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} P_{ab}^{\text{C}} P_{ij}^{\text{P}} (ab||ij). \quad (19)$$

Преобразование уравнения (12) дает вековые уравнения со следующими фоковскими матрицами:

$$F_{ab}^{\text{C}} = h_{ab}^{\text{C}} + \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} P_{ij}^{\text{P}} (ab||ij) + \sum_{c,d \in \text{C}} P_{cd}^{\text{C}} (ab||cd), \quad (20)$$

$$F_{ij}^{\text{P}} = h_{ij}^{\text{P}} - (1/2)P_{ij}^{\text{P}} (ii||jj), \quad i, j \in \alpha, \quad i \neq j, \quad (21)$$

$$F^{\text{P}} = 0, \quad i \in \alpha, \quad j \in \beta, \quad \alpha \neq \beta, \quad (22)$$

$$F_{ii}^{\text{P}} = h_{ii}^{\text{P}} + \sum_{a,b \in \text{C}} P_{ab}^{\text{C}} (ab||ii) + (1/2)P_{ii}^{\text{P}} (ii||ii) + \sum_{j(\neq i) \in \alpha} P_{jj}^{\text{P}} (ii||jj) + \sum_{\beta(\neq \alpha) \in \text{P}} \sum_{j \in \beta} P_{jj}^{\text{P}} (ii||jj). \quad (23)$$

Версия NDDO метода FSCF использовалась совместно с компьютерным обеспечением SYBYL

[82]. Мы применили ее при изучении реакций энзимов с использованием методов CNDO/2 [83] и NDDO [84–87], так же как для аморфных твердых систем. Версия была разработана для вычислений по методу Монте-Карло для аморфных ковалентных твердых систем и молекулярных жидкостей [88–90].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Streitwieser A. (Jr.)*. Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry. N.Y.: Wiley, 1961 (Introduction).
2. *Slater J.C.* // Phys. Rev. 1930. V. 36. P. 57.
3. *Heitler W., London F.* // Z. Phys. 1927. B. 44. S. 455.
4. *Beys S.F.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 296.
5. *Edmiston C., Ruedenberg K.* // Ibid. 1963. V. 35. P. 457.
6. *Ángyán J.G., Náray-Szabó G.* // Theoretical Models of Chemical Bonding. Pt. 4 / Ed. by Z.B. Maksic. Berlin: Springer, 1991. P. 1.
7. *Surján P.R.* // Ibid. Pt. 2. 1989. P. 43.
8. *Hall G.G.* // Proc. Roy. Soc. A. 1951. V. 205. P. 541.
9. *Sandorfy C.* // Canad. J. Chem. 1955. V. 33. P. 1337.
10. *Hoyland J.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 2227.
11. *Náray-Szabó G.* // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1976. V. 40. P. 261.
12. *Surfán P.R., Révész M., Mayer I.* // J. Chem. Soc. Farad. Trans. II. 1981. V. 77. P. 1129.
13. *Diner S., Malrieu J.P., Claverie P.* // Theoret. Chim. Acta. 1969. V. 13. P. 1.
14. *Malrieu J.P.* // Modern Theoretical Chemistry. V. 7 / Ed. by G.A. Segal. L.: Plenum Press, 1977. P. 69.
15. *Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 4049.
16. *Bonaccorsi R., Scrocco E., Tomasi J.* // Ibid. 1976. V. 99. P. 4545.
17. *Agresti A., Bonaccorsi R., Tomasi J.* // Theoret. Chim. Acta. 1979. V. 53. P. 215.
18. *Náray-Szabó G.* // Int. J. Quant. Chem. 1979. V. 16. P. 265.
19. *Náray-Szabó G., Grofcsik A., Kósa K. et al.* // J. Comput. Chem. 1981. V. 2. P. 58.
20. *Nagy P., Ángyán J., Náray-Szabó G., Peinel G.* // Int. J. Quant. Chem. 1987. V. 31. P. 927.
21. *Pauling L.* The Nature of the Chemical Bond. Cornell, Ithaca, 1960.
22. *Claverie P.* // Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers. N.Y.: Wiley, 1979. P. 69.
23. *McWeeny R.* // Proc. Roy. Soc. (L.) A. 1959. V. 253. P. 242.
24. *McWeeny R.* // Rev. Mod. Phys. 1960. V. 32. P. 335.
25. *Lykos P.G., Parr R.G.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. P. 1166.
26. *Szász L.* Pseudopotential Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Wiley, 1985.
27. *Tapia O., Goscinski O.* // Mol. Phys. 1975. V. 29. P. 1653.
28. *Tapia O., Sussman F., Poulain E.* // J. Theoret. Biol. 1978. V. 71. P. 49.
29. *Tapia O., Lamborelle C., Johannin G.* // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 72. P. 334.
30. *McCreery J.H., Christoffersen R.E., Hall G.C.* // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 7191.
31. *Thole B.T., van Duijnen P.Th.* // Theoret. Chim. Acta. 1980. V. 55. P. 307.
32. *Thole B.T., van Duijnen P.Th.* // Chem. Phys. 1982. V. 71. P. 200.
33. *Chen J.L., Noodleman L., Case D.A., Bashford D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 11059.
34. *Russel S.T., Warshel A.* // J. Mol. Biol. 1985. V. 185. P. 389.
35. *Warshel A., Levitt M.* // Ibid. 1976. V. 103. P. 227.
36. *Field M.J., Bash P.A., Karplus M.* // J. Comput. Chem. 1990. V. 11. P. 700.
37. *Bash P.A., Field M.J., Davenport R.C. et al.* // Biochemistry. 1991. V. 30. P. 5826.
38. *Waszkowycz B., Hillier I.H., Gensmantel N., Payling D.W.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1991. V. 225. P. 1809.
39. *Waszkowycz B., Hillier I.H., Gensmantel N., Payling D.W.* // Ibid. 1991. V. 225. P. 2025.
40. *Vasilyev V.V., Bliznyuk A.A., Voityuk A.A.* // Int. J. Quant. Chem. 1992. V. 44. P. 897.
41. *Vasilyev V.V.* // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1994. V. 304. P. 129.
42. *Théry V., Rinaldi D., Rivail J.L. et al.* // J. Comput. Chem. 1992. V. 15. P. 269.
43. *Thompson M.A., Glendening E.D., Feller D.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 10465.
44. *Bernardi F., Olivucci M., Robb M.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 1606.
45. *Stanton R.V., Hartsough D.S., Merz K.M. (Jr.)* // J. Comput. Chem. 1995. V. 16. P. 113.
46. *Singh U.C., Kollman P.A.* // Ibid. 1986. V. 7. P. 718.
47. *Brook B.R., Bruccoleri R., Olafson B. et al.* // Ibid. 1983. V. 4. P. 187.
48. *Weiner S.J., Kollman P.A., Nguyen D.T., Case D.* // Ibid. 1986. V. 7. P. 230.
49. *Born M., von Karman T.* // Z. Phys. 1912. B. 13. S. 297.
50. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. L.: Oxford University Press, 1987.
51. *Brook C.L., Karplus M.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 6312.
52. *Bakowies D., Thiel W.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 10580.
53. *Náray-Szabó G., Surján P.R.* // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 96. P. 499.
54. *Náray-Szabó G.* / Croat. Chem. Acta. 1984. V. 57. P. 901.
55. *Ferenczy G.G., Rivail J.L., Surjan P.R., Náray-Szabó G.* // J. Comput. Chem. 1992. V. 13. P. 830.
56. *Assfeld X., Rivail J.L.* // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 263. P. 100.
57. *Gao J., Amara P., Alhambra C., Field M.J.* // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 4714.
58. *Williams D.E.* // Rev. Comput. Chem. 1991. V. 2. P. 219.
59. *Strnad M., Martins-Costa M.T.C., Millot C. et al.* // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 3643.

60. Thompson M.A. // *Int. J. Quant. Chem.* 1996. V. 60. P. 1133.
61. Gao J., Freindorf M. // *J. Phys. Chem. A.* 1997. V. 101. P. 3182.
62. Gao J. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 657.
63. Gao J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1996. V. 118. P. 4912.
64. Gao J. // *Ibid.* 1997. V. 119. P. 2962.
65. Ho L.L., MacKerell A.D. (Jr.), Bash P.A. // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 4466.
66. Thompson M.A. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1995. V. 117. P. 11341.
67. Wang J., Boyd R.J., Laaksonen A. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 104. P. 37.
68. Mulholland A.J., Richards W.G. // *Proteins: Struct. Funct. Genet.* 1997. V. 27. P. 9.
69. Harrison M.J., Burton N.A., Hillier I.H., Gould I.R. // *Chem. Commun.* 1996. P. 2769.
70. Eurenus K.P., Chatfield D.C., Brooks B.R., Hodoscsek M. // *Int. J. Quant. Chem.* 1996. V. 60. P. 1189.
71. Kerdcharoen T., Liedl K.R., Rode B.M. // *Chem. Phys.* 1996. V. 211. P. 313.
72. Merz K.M. (Jr.), Banci L. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1997. V. 119. P. 863.
73. Barnes J.A., Williams I.H. // *Chem. Commun.* 1996. P. 193.
74. Cammi R., Cossi M., Menucci B. et al. // *Int. J. Quant. Chem.* 1996. V. 60. P. 1165.
75. Braendle M., Sauer J. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997. V. 119. P. 19.
76. Gorb L.G., Rivail J.L., Thery V., Rinaldi D. // *Int. J. Quant. Chem. Quantum Chem. Symp.* 1996. V. 60. P. 313.
77. Bonaccorsi R., Ghio C., Tomasi J. // *Int. J. Quant. Chem.* 1984. V. 24. P. 637.
78. Alagona G., Bonaccorsi R., Ghio C. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* 1986. V. 135. P. 33.
79. Tomasi J., Menucci R., Cammi R. // *Molecular Electrostatic Potential: Concepts and Applications* / Ed. by J.S. Murray, K. Sen. Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 1.
80. Tomasi J., Alagona G., Bonaccorsi R., Ghio C. // *Theoretical Models of Chemical Bond. Pt. 3* / Ed. by Z.B. Maksic. Berlin: Springer, 1991. P. 545.
81. Mayer I. // *Chem. Phys. Lett.* 1982. V. 89. P. 390.
82. Náray-Szabó G., Tóth G., Ferenczy G.G., Csonka G. // *Int. J. Quant. Chem. Quantum Biol. Symp.* 1994. V. 21. P. 227.
83. Náray-Szabó G., Surján P.R., Kiss Á.I. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* 1985. V. 123. P. 85.
84. Náray-Szabó G., Ferenczy G.G. // *Ibid.* 1992. V. 261. P. 55.
85. Ferenczy G.G., Náray-Szabó G., Várnai P. // *Int. J. Quant. Chem.* In press.
86. Kádas K., Ferenczy G.G., Kugler S. // *J. Non-Cryst. Solids.* 1998. V. 227–230. P. 367.
87. Kádas K., Ferenczy G.G. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* In press.
88. Tóth G., Náray-Szabó G. // *J. Chem. Phys.* 1994. V. 100. P. 3742.
89. Tóth G., Gereben O., Náray-Szabó G. // *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* 1994. V. 313. P. 165.
90. Tóth G., Náray-Szabó G., Ferenczy G.G., Csonka G. // *Ibid.* 1997. V. 398–399. P. 129.

ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

УДК 539 192

ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ ИНТЕГРИРОВАНИЕ И МЕТОД ФАКТОРИЗАЦИИ В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

© 2000 г. А. Ю. Захаров

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

Получено представление производящего функционала и статистической суммы классических непрерывных систем с произвольным межатомным потенциалом в виде функционального интеграла. Показано, что классическая статистическая механика эквивалентна нелинейной теории комплекснозначного поля (вещественные фурье-компоненты этого поля порождаются притягивающей частью межатомных потенциалов в пространстве волновых векторов, мнимые – отталкивательной). Установлено, что существование вещественной части вспомогательного поля (и взаимного притяжения частиц в пространстве волновых векторов) является достаточным условием спонтанного нарушения симметрии в системе и наличия фазового перехода второго рода. Показано, что мнимая часть вспомогательного поля может служить причиной фазового перехода первого рода.

Метод функционального интегрирования (в частности – интеграл по путям) появился впервые, вероятно, в работах Винера по броуновскому движению [1]. Затем этот метод был положен в основу квантовой механики Фейнманом [2]. К настоящему времени функциональное интегрирование стало универсальным математическим аппаратом в квантовой теории поля [3–6], статистической физике [5–7], стохастической теории поля [8, 9], стохастической динамике [10] и др. Красота, общность и прозрачность аппарата приводят к дальнейшему расширению области его применения.

Несмотря на выдающиеся результаты 1970-х годов, теория фазовых переходов остается одной из нерешенных пока проблем физики конденсированного состояния материи. В принципе, вся термодинамика заключена в статистической сумме, нахождение которой сводится к вычислению конфигурационного интеграла кратностью порядка числа Авогадро. Одним из обстоятельств, затрудняющих решение проблемы, является “нефакторизованность” структуры подынтегральной функции, т.е. координаты каждой частицы входят в потенциальные энергии взаимодействий со всеми остальными частицами системы и представление подынтегральной функции в виде одночастичных сомножителей в общем случае, на первый взгляд, представляется невозможным.

Первыми моделями, для которых факторизация подынтегральной функции в конфигурационном интеграле была выполнена и за счет этого было получено точное решение, являлись одномерная и двумерная модели Изинга (см., к примеру, [6–8]). Факторизация трансфер-матрицы была достигнута благодаря учету взаимодействий только ближайших соседей на решетке.

Второй моделью, для которой удалось точно факторизовать по атомным координатам подын-

тегральную функцию в конфигурационном интеграле, является классическая континуальная модель с произвольным парным межатомным потенциалом, допускающим разложение Фурье [11]. Проблема “перепутывания” атомных координат была решена, однако вместо нее возникла задача вычисления негауссова функционального интеграла по вспомогательным полям, т.е. теоретико-полевая задача с самодействием. Решение этой проблемы осуществлялось в двух направлениях.

1. Использование эргодического приближения [11], основанного на эргодической теореме Вейля [12], для построения микроскопической теории фазовых переходов второго рода [13, 14].

2. Рассмотрение модельных потенциалов, для которых достаточно ограничиться гауссовым приближением для функциональных интегралов [14].

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ФОРМУЛИРОВКА КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ И ФАКТОРИЗАЦИЯ ПО АТОМНЫМ КООРДИНАТАМ

Статистическая сумма (производящий функционал) системы N нерелятивистских частиц, взаимодействующих между собой через парный центральный потенциал $v(\mathbf{r})$ и находящихся во внешнем поле $\varphi(\mathbf{r})$, равна

$$Z\{\varphi(\mathbf{r})\} = \frac{V^N}{N! \lambda^{DN}} \int_{(V \otimes)} \int_{\otimes V} \left(\prod_{s=1}^N \frac{d^D \mathbf{R}_s}{V} \right) \times \exp \left(-\beta \sum_{s=1}^N \varphi(\mathbf{R}_s) \right) \exp \left(-\frac{\beta}{2} \sum_{\substack{s, s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|) \right), \quad (1)$$

где $\lambda = (2\pi mT)^{-1/2}$ – тепловая длина волны де-Бройля, β – обратная температура ($\kappa = \hbar = 1$), V – объем системы, D – размерность пространства.

Две экспоненты, содержащие одночастичные энергии во внешнем поле и двухчастичные взаимодействия атомов соответственно, имеют принципиально различные математические структуры. Экспонента от взаимодействия с внешним полем распадается на произведение независимых одночастичных сомножителей типа $\exp(-\beta\phi(\mathbf{R}_s))$, содержащих координаты только одного атома. Аналогичное “расщепление” атомных координат во

второй экспоненте $\exp\left(-\frac{\beta}{2}\sum_{\substack{s,s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|)\right)$ возможно только после определенных преобразований.

Положим, что потенциал $v(\mathbf{r})$ абсолютно интегрируем ($v(\mathbf{r}) \in L_1(R^D)$). Тогда существует (вещественный) фурье-образ $\tilde{v}(\mathbf{k})$ межатомного потенциала и энергия межчастичных взаимодействий приводится к виду [11]:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{\substack{s,s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|) = \\ & = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega} \tilde{v}(\mathbf{k}) \left[\sum_{\substack{s,s'=1 \\ s \neq s'}}^N \exp[i\mathbf{k}(\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'})] \right] = \\ & = -\frac{N}{2}(v(0) - n\tilde{v}(0)) + \\ & + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^+} v^+(\mathbf{k}) [C^2(\mathbf{k}) + S^2(\mathbf{k})] - \\ & - \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}' \in \Omega^-} v^-(\mathbf{k}') [C^2(\mathbf{k}') + S^2(\mathbf{k}')], \end{aligned} \quad (2)$$

здесь

$$C(\mathbf{k}) = \sum_{s=1}^N \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}_s), \quad S(\mathbf{k}) = \sum_{s=1}^N \sin(\mathbf{k}\mathbf{R}_s) \quad (3)$$

суть коллективные переменные Зубарева [15], $\Omega^+ = \{\mathbf{k} | \tilde{v}(\mathbf{k}) > 0\}$, $\Omega^- = \{\mathbf{k} | \tilde{v}(\mathbf{k}) < 0\}$; $v^+(\mathbf{k}) = \tilde{v}(\mathbf{k})$, $\mathbf{k} \in \Omega^+$; $v^-(\mathbf{k}') = -\tilde{v}(\mathbf{k}')$, $\mathbf{k}' \in \Omega^-$; $v^+(\mathbf{k}) > 0$, $n = N/V$; $-Nv(0)/2$ – член, компенсирующий слагаемые $s = s'$ в правой части (2); суммы по \mathbf{k}, \mathbf{k}' (а в дальнейшем и соответствующие произведения) не содержат члена с $\mathbf{k} = 0$, который уже учтен в (2) слагаемым $N^2 \tilde{v}(0)/2V$.

Множество коллективных переменных $C(\mathbf{k}), S(\mathbf{k})$ в силу соотношений $C(\mathbf{k}) = C(-\mathbf{k}), S(\mathbf{k}) = -S(-\mathbf{k})$ линейно зависимо. Для выделения полного набора линейно независимых переменных разобьем каждое из множеств Ω^\pm на две части с помощью произвольной плоскости, проходящей через начало координат, и сохраним суммирование по \mathbf{k}, \mathbf{k}' в пределах половин этих множеств $\Omega^\pm/2$. В результате перед суммами по \mathbf{k}, \mathbf{k}' исчезнет множитель 1/2.

Подставив (2) во вторую экспоненту подынтегрального выражения (1), получим экспоненту от диагональной квадратичной формы по переменным $C(\mathbf{k}), S(\mathbf{k})$, которую сведем к экспоненте от линейных форм по этим же переменным с помощью преобразования Стратоновича–Хаббарда. В итоге найдем

$$\begin{aligned} & \exp\left(-\frac{\beta}{2} \sum_{\substack{s,s'=1 \\ s \neq s'}}^N v(|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_{s'}|)\right) = \\ & = \exp\left(\left(\frac{\beta N}{2}\right)[v(0) - n\tilde{v}(0)]\right) \times \\ & \times \left\{ \prod_{\mathbf{k} \in \Omega^+/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V dx^+(\mathbf{k}) dy^+(\mathbf{k})}{4\pi\beta v^+(\mathbf{k})} \times \right. \\ & \times \exp\left[-\frac{V}{4\beta v^+(\mathbf{k})}([x^+(\mathbf{k})]^2 + [y^+(\mathbf{k})]^2)\right] \times \\ & \times \exp(-i[x^+(\mathbf{k})C(\mathbf{k}) + y^+(\mathbf{k})S(\mathbf{k})]) \left. \right\} \times \\ & \times \left\{ \prod_{\mathbf{k}' \in \Omega^-/2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{V dx^-(\mathbf{k}') dy^-(\mathbf{k}')}{4\pi\beta v^-(\mathbf{k}')} \times \right. \\ & \times \exp\left[-\frac{V}{4\beta v^-(\mathbf{k}')}([x^-(\mathbf{k}')]^2 + [y^-(\mathbf{k}')]^2)\right] \times \\ & \times \exp(-[x^-(\mathbf{k}')C(\mathbf{k}') + y^-(\mathbf{k}')S(\mathbf{k}')]) \left. \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Соответствие между переменными (3) и переменными интегрирования здесь устанавливается следующим образом:

$$\begin{aligned} C(\mathbf{k}) & \longleftrightarrow x^+(\mathbf{k}); & C(\mathbf{k}') & \longleftrightarrow x^-(\mathbf{k}'); \\ S(\mathbf{k}) & \longleftrightarrow y^+(\mathbf{k}); & S(\mathbf{k}') & \longleftrightarrow y^-(\mathbf{k}'). \end{aligned}$$

Заметим, что атомные координаты \mathbf{R}_s содержатся только в коллективных переменных $C(\mathbf{k}), S(\mathbf{k})$; при этом экспоненты с коллективными переменными распадаются на идентичные “одно-

атомные” сомножители точно так же, как и экспонента с внешним полем в (1). Поэтому переходя от произведений по \mathbf{k} , \mathbf{k}' интегралов в (3) к функциональному интегралу по полевым переменным $x^\pm(\mathbf{k})$, $y^\pm(\mathbf{k})$ и подставляя (4) в (1) с последующим объединением соответствующих “одноатомных” сомножителей, найдем

$$Z\{\varphi(\mathbf{r})\} = A \int (F_1\{\varphi(\mathbf{r}), x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\})^N D\mu, \quad (5)$$

где

$$D\mu = \left(\prod_{\mathbf{k} \in \Omega^{+}/2} \frac{V dx^+(\mathbf{k}) dy^+(\mathbf{k})}{4\pi\beta v^+(\mathbf{k})} \times \exp \left[-\frac{V([x^+(\mathbf{k})]^2 + [y^+(\mathbf{k})]^2)}{4\beta v^+(\mathbf{k})} \right] \right) \times \left(\prod_{\mathbf{k}' \in \Omega^{-}/2} \frac{V dx^-(\mathbf{k}') dy^-(\mathbf{k}')}{4\pi\beta v^-(\mathbf{k}')} \times \exp \left[-\frac{V([x^-(\mathbf{k}')]^2 + [y^-(\mathbf{k}')]^2)}{4\beta v^-(\mathbf{k}')} \right] \right) \quad (6)$$

есть нормированная на единицу гауссова мера

$$\int D\mu = 1, \quad A = \frac{V^N \exp((\beta N/2)[v(0) - n\tilde{v}(0)])}{N! \lambda^{ND}},$$

$$F_1\{\varphi(\mathbf{r}), x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\} = \int_{(V)} \frac{d\mathbf{R}}{V} \exp \left(-\beta\varphi(\mathbf{R}) - \right. \quad (7)$$

$$-i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^{+}/2} [x^+(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}) + y^+(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{R})] - \left. - \sum_{\mathbf{k}' \in \Omega^{-}/2} [x^-(\mathbf{k}') \cos(\mathbf{k}'\mathbf{R}) + y^-(\mathbf{k}') \sin(\mathbf{k}'\mathbf{R})] \right).$$

Нетрудно заметить, что $F_1\{\varphi(\mathbf{r}), x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\}$ представляет собой конфигурационный интеграл одной частицы в комплексном внешнем поле

$$\psi(\mathbf{R}) = \varphi(\mathbf{R}) +$$

$$+ \frac{i}{\beta} \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^{+}/2} [x^+(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}) + y^+(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{R})] + \quad (8)$$

$$+ \frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}' \in \Omega^{-}/2} [x^-(\mathbf{k}') \cos(\mathbf{k}'\mathbf{R}) + y^-(\mathbf{k}') \sin(\mathbf{k}'\mathbf{R})],$$

а $(F_1\{\varphi(\mathbf{r}), x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\})^N$ – конфигурационный интеграл идеального классического газа N частиц в этом поле. Выражение (5) является статистической суммой идеального газа, усредненной по всем реализациям случайного гауссова (вследствие определения меры $D\mu$) комплекснозначного внешнего поля, представленного в виде разложения Фурье.

Таким образом, многочастичная классическая система с абсолютно интегрируемыми парными межатомными взаимодействиями эквивалентна идеальному газу частиц в гауссовом случайном комплекснозначном внешнем поле. Другими словами, парное взаимодействие между частицами в классической системе может быть точно учтено перенормировкой внешнего поля.

Положим внешнее поле $\varphi(\mathbf{r})$ равным нулю. Тогда статистическая сумма Z системы имеет вид

$$Z = A \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{\mathbf{k} \in \Omega^{+}/2} \frac{dx^+(\mathbf{k}) dy^+(\mathbf{k}) N}{4\pi n \beta v^+(\mathbf{k})} \right) \times \left(\prod_{\mathbf{k}' \in \Omega^{-}/2} \frac{dx^-(\mathbf{k}') dy^-(\mathbf{k}') N}{4\pi n \beta v^-(\mathbf{k}')} \right) \times \quad (9)$$

$\times \exp[-NH(\dots, x^+(\mathbf{k}), y^+(\mathbf{k}), \dots, x^-(\mathbf{k}'), y^-(\mathbf{k}'), \dots)],$

где

$$H(\dots, x^+(\mathbf{k}), y^+(\mathbf{k}), \dots, x^-(\mathbf{k}'), y^-(\mathbf{k}'), \dots) = H_0 - \ln F_1\{x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\} = \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^{+}/2} \frac{[(x^+(\mathbf{k}))^2 + (y^+(\mathbf{k}))^2]}{4n\beta v^+(\mathbf{k})} + \quad (10)$$

$$+ \sum_{\mathbf{k}' \in \Omega^{-}/2} \frac{[(x^-(\mathbf{k}'))^2 + (y^-(\mathbf{k}'))^2]}{4n\beta v^-(\mathbf{k}')} - \ln F_1\{x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\},$$

$$F_1\{x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\} =$$

$$= \int_{(V)} \frac{d^D \mathbf{R}}{V} \exp \left[-i \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^{+}/2} (x^+(\mathbf{k}) \cos(\mathbf{k}\mathbf{R}) + \right. \quad (11)$$

$$\left. + y^+(\mathbf{k}) \sin(\mathbf{k}\mathbf{R})) \right] \times$$

$$\times \exp \left[- \sum_{\mathbf{k}' \in \Omega^{-}/2} (x^-(\mathbf{k}') \cos(\mathbf{k}'\mathbf{R}) + y^-(\mathbf{k}') \sin(\mathbf{k}'\mathbf{R})) \right].$$

Интеграл (9) следует вычислять в термодинамическом пределе $N, V \rightarrow \infty, N/V = n = \text{const}$. Переменная N содержится в (9) явно, а переменная V –

в неявном виде: от объема V зависит величина “шага” дискретной переменной \mathbf{k} . В случае компактности множества $\Omega^+ \cup \Omega^-$ (т.е. если это множество содержится внутри шара конечного радиуса) интеграл по переменным $x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})$ имеет конечную кратность и только в термодинамическом пределе переходит в функциональный интеграл. В случае некомпактности множества $\Omega^+ \cup \Omega^-$ интеграл (9) является функциональным и до предельного перехода. Таким образом, помимо N в термодинамическом пределе стремится к бесконечности и кратность интеграла.

С формальной точки зрения функция $H(\dots, x^+(\mathbf{k}), y^+(\mathbf{k}), \dots, x^-(\mathbf{k}'), y^-(\mathbf{k}'), \dots)$ с точностью до множителя представляет собой гамильтониан некоторого комплекснозначного поля с фурье-компонентами $x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})$. Вещественные фурье-компоненты этого поля $x^-(\mathbf{k}'), y^-(\mathbf{k}')$ порождены притяжением частиц в пространстве волновых векторов (наличием множества Ω^-), а мнимые $x^+(\mathbf{k}), y^+(\mathbf{k})$ обусловлены отталкивательной частью межатомных взаимодействий Ω^+ . Гамильтониан H не является (из-за $\ln F_1\{x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})\}$) квадратичным по полевым переменным $x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})$, поэтому вспомогательное поле в общем случае является самодействующим – имеет место взаимодействие между всеми фурье-гармониками.

**ДОСТАТОЧНОЕ УСЛОВИЕ
СПОНТАННОГО НАРУШЕНИЯ
СИММЕТРИИ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНЫХ
МОДЕЛЕЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКИ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
ВТОРОГО РОДА**

Основной вклад в интеграл (9) по мере μ дают значения $x^\pm(\mathbf{k}), y^\pm(\mathbf{k})$ порядка

$$\begin{aligned} |x^\pm(\mathbf{k})| &\approx (4\pi\beta v^\pm(\mathbf{k})/N)^{1/2}, \\ |y^\pm(\mathbf{k})| &\approx (4\pi\beta v^\pm(\mathbf{k})/N)^{1/2}, \end{aligned} \quad (12)$$

т.е. бесконечно малые в термодинамическом пределе. Поэтому на первом этапе исследования гамильтониана разложим $\ln F_1$ по полевым переменным с точностью до членов второго порядка:

$$\begin{aligned} H \approx (1/4) \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^{+1/2}} ((x^+(\mathbf{k}))^2 + (y^+(\mathbf{k}))^2) \left[\frac{1}{n\beta v^+(\mathbf{k})} + 1 \right] + \\ + (1/4) \sum_{\mathbf{k} \in \Omega^{-1/2}} ((x^-(\mathbf{k}'))^2 + (y^-(\mathbf{k}'))^2) \left[\frac{1}{n\beta v^-(\mathbf{k})} - 1 \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

В данном приближении гамильтониан соответствует свободному (невзаимодействующему) полю – все фурье-гармоники поля независимы друг от друга, хотя взаимодействия между частицами в не-

которой степени уже учтены (ответ содержит фурье-трансформанту межатомного потенциала).

Положим, что множество Ω^- непусто. Тогда на температурной оси существует особая точка

$$T_s = n \max_{\mathbf{k} \in \Omega} v^-(\mathbf{k}'), \quad (14)$$

в которой квадратичная форма, определяющая гамильтониан (13), перестает быть знакоопределенной. При температурах $T \leq T_s$ поле, описываемое этим гамильтонианом, перестает быть устойчивым, и статистическая сумма в данном приближении расходится. Это означает, что при приближении температуры к T_s квадратичное (гауссово) приближение неудовлетворительно – функциональный интеграл (9) расходится по тем переменным $x^-(\mathbf{k}), y^-(\mathbf{k})$, для которых $n\beta v^-(\mathbf{k}) \geq 1$. Строго говоря, эта расходимость имеет место только в гауссовом приближении и устраняется при учете членов высших порядков по $x^-(\mathbf{k}), y^-(\mathbf{k})$ в разложении H . Члены высших порядков могут быть интерпретированы как взаимодействие “элементарных возбуждений” и перестройка системы. Более прозрачная интерпретация происходящей перестройки системы может быть получена после вычисления корреляционных функций.

Таким образом, при условии

$$\Omega^- \neq 0 \quad (15)$$

существует температура T_s (14), ниже которой в системе происходит перестройка, т.е. имеет место спонтанное нарушение симметрии.

**МОДЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
С НЕОТРИЦАТЕЛЬНЫМИ
ФУРЬЕ-ГАРМОНИКАМИ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА**

Рассмотрим случай, когда условие спонтанного нарушения симметрии (15) не выполняется, т.е. модель, в которой отсутствует межатомное притяжение в \mathbf{k} -пространстве. В этом случае при вычислении континуального интеграла (9) можно ограничиться квадратичным приближением (13) для H и вычислить получающийся гауссов интеграл. В итоге найдем

$$\ln Z_c = \ln C - (V/2) \int_{\Omega^+} \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \ln(1 + n\beta v^+(\mathbf{k})). \quad (16)$$

Поскольку $\Omega^- = 0$, а Ω^0 вклада в интеграл (16) не дает, то $v^+(\mathbf{k})$ заменяется на $\tilde{v}(\mathbf{k})$, а Ω^+ на Ω . После этих замен получим

$$\ln Z_c = \ln C - (V/2) \int_{\Omega} \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \ln(1 + n\beta \tilde{v}(\mathbf{k})). \quad (17)$$

Из (17) найдем давление P

$$P = P_{id} + n^2 \tilde{v}(0)/2 - (T/2) \int_{\Omega} \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \left[\ln(1 + n\beta \tilde{v}(\mathbf{k})) - \frac{n\beta \tilde{v}(\mathbf{k})}{1 + n\beta \tilde{v}(\mathbf{k})} \right], \quad (18)$$

где $P_{id} = nT$ – давление идеального газа.

Условие устойчивости по отношению к флуктуациям плотности имеет вид

$$\partial P / \partial n > 0. \quad (19)$$

Достаточным условием фазового перехода в системе является разрешимость системы уравнений

$$\begin{aligned} \partial P / \partial n &= T + n \tilde{v}(0) - \\ &- (T/2) \int_{\Omega} \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \frac{n(\beta \tilde{v}(\mathbf{k}))^2}{(1 + n\beta \tilde{v}(\mathbf{k}))^2} = 0, \quad (20) \\ \partial^2 P / \partial n^2 &= \tilde{v}(0) - \\ &- (T/2) \int_{\Omega} \frac{d^D \mathbf{k}}{(2\pi)^D} \frac{(\beta \tilde{v}(\mathbf{k}))^2 (1 - n\beta \tilde{v}(\mathbf{k}))}{(1 + n\beta \tilde{v}(\mathbf{k}))^3} = 0 \end{aligned}$$

вместе с (18) с области положительных n_0, P_0, β_0 . В общем случае произвольного потенциала $\tilde{v}(\mathbf{k})$ получение аналитического решения системы уравнений (20) или установление разрешимости этой системы не представляется возможным.

В качестве примеров рассмотрены классические системы со следующими межатомными потенциалами:

1) отталкивательный трехмерный потенциал Юкавы $\tilde{v}(\mathbf{k}) = A/(k^2 + a^2), A > 0$;

$$2) v(\mathbf{k}) = \frac{A}{|\mathbf{k}|^4 + a^4}, A > 0, D = 1, 2, 3;$$

3) суперпозиция двух юкавских потенциалов $\tilde{v}(\mathbf{k}) = A/(k^2 + a^2) - B/(k^2 + b^2)$ с параметрами A, a, B, b , подобранными таким образом, чтобы при всех \mathbf{k} выполнялось условие положительности $\tilde{v}(\mathbf{k})$.

Численный анализ системы уравнений (20) показывает наличие фазовых переходов во всех перечисленных случаях. Особенно интересен случай суперпозиции юкавских потенциалов, поскольку указанные параметры допускают “реалистичный” межатомный потенциал с отталкиванием на малых расстояниях и притяжением на больших.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Функционально-интегральные представления для статистических сумм решеточных моделей статистической механики давно и хорошо известны (см., напр., [5–7]). Для непрерывных моделей

имеются формальные представления [10], однако эти представления не всегда конструктивны, поскольку они связаны с обращением интегральных операторов. Подобного рода задачи часто имеют неединственное решение (в частности, если ядро оператора является знакопеременным). Здесь мы используем подход, предложенный в работе [11].

Впервые температура T_s (14) появилась, вероятно, в работах Власова [16] как точка ветвления решений нелинейного интегрального уравнения для плотности частиц. “Ответвившееся” решение было периодическим в пространстве и потому точка T_s отождествлялась с температурой кристаллизации. Неудовлетворительность этой интерпретации отмечалась в работе [17]; некоторое обобщение результатов Власова было выполнено Тябликовым [18], Базаровым [19] и другими. Большая часть возражений против подобного описания кристаллизации, высказанных в работе [17], последующими исследованиями [18, 19] (и многими другими) так и не снята.

Формула (16) была получена впервые Зубаревым [15] еще в 1954 г. Впоследствии идеи Зубарева получили некоторое продолжение в работах Юхновского с сотрудниками (см., например, работы [20]). К сожалению, в этих работах были сделаны недопустимые аппроксимации для Фурье-трансформант межатомных потенциалов, приводящие к неконтролируемым изменениям потенциалов в реальном пространстве (как известно, интегральный оператор Фурье неограничен). В результате произошло неявное изменение рассматриваемой модели – короткодействующие в координатном пространстве потенциалы заменены на дальнедействующие. В связи с этим остается неясным, какая часть результатов, содержащихся в указанных работах, соответствует исходным моделям (в частности, используемой авторами модели Изинга), а какие результаты появляются вследствие некорректных математических преобразований.

В этих работах не было замечено, что в системе может иметь место фазовый переход и в отсутствие притяжения в \mathbf{k} -пространстве.

Отметим, что нет вполне убедительных оснований отождествлять T_s с температурой фазового перехода, поскольку при приближении T к T_s сверху часть коэффициентов при $x^{\pm}(\mathbf{k}), y^{\pm}(\mathbf{k})$ стремится к нулю, вследствие чего в разложении N по полевым переменным нельзя уже ограничиваться квадратичными слагаемыми, как это сделано в (13). Соответственно, интеграл (9) за пределами квадратичного приближения перестает быть гауссовым и в общем случае явно не вычисляется. Описание фазового перехода за пределами приближения (13) с помощью эргодического приближения выполнено в работе [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wiener N.* // J. Math. and Phys. Sci. 1923. V. 2. № 3. P. 131.
2. *Feynman R.* // Rev. Mod. Phys. 1948. V. 20. № 2. P. 367.
3. *Rivers R.J.* Path Integral Methods in Quantum Field Theory. Cambridge Univ. Press, 1987. 339 p.
4. *Рамон П.* Теория поля. М.: Мир, 1984. 334 с.
5. *Васильев А.Н.* Функциональные методы в квантовой теории поля и статистике. Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. 295 с.
6. *Попов В.Н.* Континуальные интегралы в квантовой теории поля и статистической физике. М.: Атомиздат, 1976. 256 с.
7. *Amit D.J.* Field Theory, the Renormalization Group, and Critical Phenomena. N.Y.: McGraw-Hill, 1978. 336 p.
8. *Parisi G.* Statistical Field Theory. Addison-Wesley, 1988. 352 p.
9. *Itzykson C., Drouffe J.-M.* Théorie Statistique des Champs. Paris: CNRS, 1989. 392 p.
10. *Васильев А.Н.* Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамике. СПб.: ПИЯФ, 1998. 774 с.
11. *Zakharov A.Yu.* // Phys. Lett. A. 1990. V. 147. № 8/9. P. 442.
12. *Weyl H.* // Math. Ann. 1916. V. 77. № 3. S. 313.
13. *Захаров А.Ю., Локтионов И.К., Грановский Я.И.* // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 3. С. 367.
14. *Захаров А.Ю., Локтионов И.К.* // Теорет. и мат. физика. 1999. Т. 119. № 1. С. 167.
15. *Зубарев Д.Н.* // Докл. АН СССР. 1954. Т. 95. № 4. С. 757.
16. *Власов А.А.* Теория многих частиц. М.: ГИТТЛ, 1950. 348 с.
17. *Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д., Леонтович М.А., Фок В.А.* // ЖЭТФ. 1946. Т. 16. № 3. С. 246.
18. *Тябликов С.В.* // Там же. 1947. Т. 17. № 5. С. 386.
19. *Базаров И.П.* Статистическая теория кристаллического состояния. М.: Изд-во МГУ, 1972. 120 с.
20. *Юхновский И.Р.* Теория фазовых переходов второго рода. Метод коллективных переменных. Киев: Наук. думка, 1985.

**ОБЩИЕ ПРОБЛЕМЫ КВАНТОВОЙ
И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ**

УДК 539.2

**О КИНЕТИКЕ ДИФФУЗИИ С УЧЕТОМ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ
В ТЕРМИНАХ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ**

© 2000 г. М. А. Захаров

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

В рамках обобщенной решеточной модели выведена замкнутая система уравнений, описывающих перестройку многокомпонентного локально равновесного твердого раствора с учетом объемных эффектов. Эволюция раствора описана в терминах локальных химических потенциалов. Дальнейшая часть межатомных потенциалов учтена в приближении самосогласованного поля, короткодействующая – с помощью введения “собственных” (удельных) объемов компонентов.

Классическая решеточная модель твердого раствора не учитывает возможные объемные эффекты. Последние играют существенную роль как в термостатике, так и в процессах перестройки неравновесных растворов. Следует отметить, что неравновесная конфигурация является типичной для твердого раствора, что обусловлено гигантскими временами релаксации, присущими им [1–4]. Характерным примером явлений, возникающих при перестройке многокомпонентных твердых растворов и являющихся следствием объемных различий компонентов, может служить возникновение диффузионных напряжений [5, 6]. Классическая теория упругости, лежащая в основе существующих подходов к описанию генерируемых напряжений, является макроскопической по своей природе [7], и ее применимость к описанию напряжений и тем более деформаций в растворе с существенно различными атомными размерами компонентов на микроскопических масштабах порядка атомных, вызывает определенные сомнения.

Более корректным является подход, основанный на применении обобщенной решеточной модели [8–11], имеющей микроскопический характер, поскольку ее первичными понятиями являются “собственные” (удельные) объемы компонентов. Введение собственных объемов компонентов ω_i осуществим с помощью условия занятости каждого элемента пространства каким-либо компонентом [8, 9]

$$\sum_i \omega_i n_i(\mathbf{r}) = 1, \quad (1)$$

$n_i(\mathbf{r})$ – локальная плотность числа частиц i -го компонента. Данное условие позволяет учитывать интенсивное отталкивание частиц на малых расстояниях ($n_i(\mathbf{r}) \leq (1/\omega_i)$) и другие ограничения статистической термодинамики. Попутно отметим, что различия в собственных объемах приводят к отказу от двух традиционных для твердых раство-

ров понятий – терминов кристаллической решетки и вероятностей заполнения узлов [10, 11].

При переходе от термостатического описания раствора к релаксационным процессам в приближении локального равновесия, как правило, используется обычное гидродинамическое уравнение непрерывности. В частности, диффузия в m -компонентном растворе в линейном приближении, обусловленная исключительно химической неравновесностью системы, может быть описана системой нелинейных эволюционных уравнений

$$\frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \operatorname{div} \left\{ \sum_{j=1}^m L_{ij} \nabla \left(\frac{\mu_j(n_1, n_2, \dots, n_m)}{T} \right) \right\} \quad (2)$$

$(i = 1, \dots, m),$

L_{ij} – коэффициенты Онсагера, μ_i – химические потенциалы, градиенты которых играют роль термодинамических сил, T – температура системы в энергетических единицах, переменные \mathbf{r} понимаются в “гидродинамическом смысле”.

Эта система с учетом задания начальных и граничных условий, отвечающих особенностям конкретной задачи, содержит полную информацию об эволюции распределений локальных плотностей, однако точное решение этой задачи, как правило, невозможно. Нелинейность системы дифференциальных уравнений (2) вынуждает использовать те или иные формы теории возмущений (см., например, [12–17]). В результате линеаризации по локальным отклонениям плотностей исследуются соответствующие приближения.

При исследовании сильно неоднородных растворов в терминах локальных плотностей или концентраций такой подход оказывается неприменимым в силу того, что флуктуации плотностей не являются малыми и не могут служить в качестве малых параметров, по которым осуществляются разложения. Наибольшие сложности возникают при исследовании процессов распада растворов,

поскольку при больших временах возникают скачки плотностей компонентов.

В данной работе предлагается метод описания перестройки неравновесных систем, основанный на переходе от традиционных переменных локальных плотностей (концентраций) к сопряженным потокам переменным – химическим потенциалам. Такая замена переменных позволяет развить корректную версию теории возмущений, так как даже в распадающихся растворах флуктуации химических потенциалов оказываются малыми и линеаризация может осуществляться по ним. При этом эволюция системы описывается не в терминах локальных плотностей, а в распределениях химических потенциалов.

Цель настоящей работы – на основе данного метода построить теорию эволюции химических потенциалов многокомпонентного твердого раствора с учетом объемных эффектов.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАДИЯ ЭВОЛЮЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Функционал энергии Гельмгольца F для m -компонентного твердого раствора запишем в виде

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^m \iint v_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}') n_i(\mathbf{r}'') n_j(\mathbf{r}') dV'' dV' + T \sum_{i=1}^m \int n_i(\mathbf{r}) \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) dV, \quad (3)$$

где первое слагаемое есть конфигурационная часть в приближении эффективного поля с учетом только парных взаимодействий ($v_{ij}(\mathbf{r}'' - \mathbf{r}')$ – парный межатомный потенциал частиц i -го и j -го компонентов), V – объем раствора; второе слагаемое – энтропийный член в приближении регулярных растворов, $n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m n_i(\mathbf{r})$ – суммарная плотность числа частиц.

Для поиска экстремума функционала F , определяющего равновесное состояние раствора, с учетом дополнительных условий – принципа плотной упаковки (1) и закона сохранения числа частиц N_i каждого из компонентов, следуя [8, 9], введем функционал Лагранжа

$$\Phi = F - \sum_{i=1}^m \mu_i \left[\int n_i(\mathbf{r}) dV - N_i \right] - \int \Psi(\mathbf{r}) \left[\sum_{i=1}^m \omega_i n_i(\mathbf{r}) - 1 \right] dV, \quad (4)$$

где μ_i (химический потенциал i -го компонента) и $\Psi(\mathbf{r})$ – неопределенные множители Лагранжа.

Приравняв нулю вариационную производную ($\delta\Phi/\delta n_i(\mathbf{r})$) с учетом (3) и используя (1), получим замкнутую систему $(m+1)$ уравнений, описывающую равновесное состояние раствора

$$\begin{cases} \mu_i = \varphi_i(\mathbf{r}) + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}), \\ \sum_{j=1}^m \omega_j n_j(\mathbf{r}) = 1, \end{cases} \quad (5)$$

где

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^m \int v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV' \quad (6)$$

есть нелокальное самосогласованное поле, действующее на частицу i -го компонента, находящуюся в точке \mathbf{r} .

Положим, что масштаб расстояний, на которых заметно изменяются локальные концентрации, существенно превосходит радиусы действия всех межатомных потенциалов. Это допущение позволяет ввести характерную длину a_0 , локализирующую действия межатомных потенциалов. Тогда

$$\varphi_i(\mathbf{r}) \approx \sum_{j=1}^m Q_{ij} n_j(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где

$$Q_{ij} = \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| < a_0} v_{ij}(\mathbf{r} - \mathbf{r}') dV'. \quad (8)$$

Для перехода от термостатического описания раствора на основе системы (5) к гидродинамической стадии кинетики необходимо воспользоваться условием локальной равновесности системы. Это означает, что термодинамические параметры μ_i , n_i и Ψ становятся функциями как координат, так и времени, сохраняя при этом между собой связи (5), присущие равновесному раствору.

Исключая из системы (5) плотность m -го компонента и учитывая (7), получим систему m уравнений

$$\begin{aligned} \mu_i(\mathbf{r}, t) = & \frac{Q_{im}}{\omega_m} + T \ln \left(\frac{n_i(\mathbf{r}, t)}{n(\mathbf{r}, t)} \right) - \omega_i \Psi(\mathbf{r}, t) + \\ & + \sum_{j=1}^{m-1} \left(Q_{ij} - \frac{\omega_j}{\omega_m} \right) n_j(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (9)$$

определяющую связи между двумя наборами термодинамических параметров $\{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m\}$ и $\{n_1, n_2, \dots, n_{m-1}, \Psi\}$ m -компонентного локально равновесного раствора. Отсюда

$$\frac{\partial \mu_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\omega_i \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \sum_{j=1}^{m-1} \left[A_{ij} - \frac{\omega_j}{\omega_m} A_{im} \right] \frac{\partial n_j(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (10)$$

где

$$A_{ij} = Q_{ij} + T(\delta_{ij}/n_j - 1/n), \quad (11)$$

(δ_{ij} – символ Кронекера). Поскольку система (9) определяет неявную зависимость локальных плотностей от химических потенциалов, будем полагать, что A_{ij} из (11) являются функциями химических потенциалов.

Из системы эволюционных уравнений (2) и условия плотной упаковки (1) получим соотношение

$$\sum_{i,j=1}^m \operatorname{div} \{ \omega_i L_{ij} \nabla (\mu_j(\mathbf{r}, t)) \} = 0, \quad (12)$$

связывающее все химические потенциалы компонентов твердого раствора. С другой стороны, отсутствие потоков $J_i(\mathbf{r}, t) = \sum_j L_{ij} \nabla (\mu_j(\mathbf{r}, t)/T)$ на бесконечности и пренебрежение недиагональными коэффициентами Онсагера позволяет упростить (12)

$$\sum_{i=1}^m \omega_i L_{ii} \nabla (\mu_i(\mathbf{r}, t)) = 0. \quad (13)$$

Последнее допущение, несмотря на хорошо известную малость недиагональных элементов матрицы Онсагера по сравнению с диагональными (см., например, [18–20]), нуждается в обосновании. Недиagonalный коэффициент L_{ij} учитывает “перекрестные эффекты”, возникающие при перестройке раствора, связывая градиент химического потенциала j -го компонента и поток i -го компонента. Между тем ясно, что обобщенная решеточная модель позволяет учитывать взаимодействие диффундирующих компонентов даже в диагональном приближении. Действительно, произвольный химический потенциал, согласно (5) и (9), зависит от распределения всех компонентов, дальнедействующая часть межатомных потенциалов учтена в приближении самосогласованного поля, создаваемого парными потенциалами всех компонентов, а короткодействующая – с помощью принципа плотной упаковки (1).

Исключая из (10) $\Psi(\mathbf{r}, t)$ и используя (13), получим замкнутую систему эволюционных уравне-

ний, описывающих перестройку m -компонентного локально равновесного твердого раствора

$$\begin{cases} \frac{\partial \mu_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{\omega_i}{\omega_m} \frac{\partial \mu_m(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \\ + \sum_{j=1}^{m-1} B_{ij} \operatorname{div} \left\{ L_{ij} \nabla \left(\frac{\mu_j(\mathbf{r}, t)}{T} \right) \right\}, \\ \sum_{i=1}^m \omega_i L_{ii} \nabla (\mu_i(\mathbf{r}, t)) = 0, \end{cases} \quad (14)$$

где

$$B_{ij} = \left(1 - \frac{\omega_i}{\omega_m} \right) \left(A_{ij} - \frac{\omega_j}{\omega_m} A_{im} \right). \quad (15)$$

Для однозначного определения эволюции химических потенциалов необходимо дополнить систему (14) начальными и граничными условиями, определяемыми спецификой задачи.

В заключение отметим основные отличительные особенности полученной системы уравнений. Во-первых, путем введения “собственных” (удельных) объемов компонентов учтены объемные эффекты. Во-вторых, перестройка твердого раствора описывается в терминах химических потенциалов, а не локальных плотностей или концентраций. В-третьих, в уравнениях эволюции осуществлен явный учет парных межатомных взаимодействий.

В соответствии с вышеизложенным можно сформулировать некоторые направления развития данного подхода. С одной стороны, предложенный подход может быть основой для построения количественной теории эволюционных процессов в многокомпонентных твердых растворах. При таком рассмотрении возникает задача восстановления плотностей по известным распределениям химических потенциалов. С другой стороны, и это самое существенное, основная цель метода состоит в применении именно к тем состояниям твердых растворов, когда предположение о малости отклонений плотностей от равновесных значений места не имеет, а также к тем случаям, когда при малых флуктуациях плотностей разложения в ряд по ним некорректны в силу расходимости. Между тем, малость флуктуаций химических потенциалов и сходимость соответствующих рядов позволяют получать приближенные решения системы (14), быстро сходящихся к точному решению. При этом точности линейного приближения вполне достаточно для большинства практических задач.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лифшиц И.М., Степанова Г.И. // ЖЭТФ. 1957. Т. 33. № 2(8). С. 485.

2. Слезов В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. 1987. Т. 151. № 1. С. 67.
3. de Fontaine D. // Solid State Physics: Adv. Res. and Appl. 1979. V. 34. P. 73.
4. Faulkner J.S. // Progress in Materials Science. 1982. V. 27. №№ 1–2. P. 1.
5. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука, 1979. 344 с.
6. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение макроскопических включений в твердых телах. М.: Металлургия, 1971. 344 с.
7. Еремеев В.С. Диффузия и напряжения. М.: Энергоатомиздат, 1984. 184 с.
8. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Физика металлов и металловедение. 1985. Т. 59. № 2. С. 261.
9. Захаров А.Ю., Терехов С.В. // Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1985. С. 173.
10. Захаров М.А. // ФТТ. 1999. Т. 41. № 1. С. 60.
11. Захаров М.А. // Там же. 1999. Т. 41. № 7.
12. Любов Б.Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Мир, 1981. 296 с.
13. Ni W.-Ni. // Notices of the AMS. 1998. V. 45. № 1. P. 9.
14. Пенке Г. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1990. 320 с.
15. Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с.
16. Карташов Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. М.: Высш. шк., 1985. 480 с.
17. Березовский А.А. Лекции по нелинейным краевым задачам математической физики. Киев: Институт математики АН УССР, 1974. Т. 1. 452 с.; Т. 2. 392 с.
18. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угастэ Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973. 358 с.
19. Гуров К.П., Карташкин Б.А., Угастэ Ю.Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981. 351 с.
20. Ågren J. // J. Phys. Chem. Solids. 1982. V. 43. № 5. P. 421.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УДК 539.186.3+541.51

ВЛИЯНИЕ СТЕНКИ НА СОСТОЯНИЕ АТОМА ВОДОРОДА В ПОЛОСТИ

© 2000 г. В. И. Пупышев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Для задачи об атоме водорода с ядром в центре сферической полости радиуса R рассмотрено влияние стенок на поведение энергетических уровней. Показано, что энергетические уровни задачи с непроницаемыми стенками окаймляют уровни задачи с любыми конечными значениями p (p – вещественный параметр) в граничном условии на радиальную часть волновой функции типа $\partial\phi/\partial r - p\phi|_R = 0$. Найдены основные особенности поведения уровней при $R \rightarrow \infty$ и $R \rightarrow 0$. В частности, показано, что при $p > 0$ кроме уровней энергии свободного атома предельными точками спектра при $R \rightarrow \infty$ для всех значений азимутального квантового числа являются точки $E = -p^2/2$. Аналогичные результаты получены для ограниченного и быстро исчезающего на бесконечности потенциала.

При анализе состояния молекул в матрицах, растворах, дефектах кристалла или в веществе при высоких давлениях полезна модель, в рамках которой состояние молекулы рассматривается в зависимости от строения окружающей ее полости в некоторой среде (см. обзоры [1, 2]). Подобные задачи довольно хорошо изучены для полостей с непроницаемыми стенками, однако ясно, что природа среды, в которой находится полость, очень существенно влияет на состояние внедренной молекулы. К сожалению, задачи о полости с частично проницаемыми стенками трудно рассматривать аналитически. Единственная известная нам работа на эту тему – [3]. В предлагаемой работе рассмотрена простейшая задача, в которой взаимодействие частиц со средой считается короткодействующим, что позволяет моделировать природу границ полости с помощью параметров граничных условий на волновую функцию. Ниже изучаются состояния атома водорода с неподвижным ядром, расположенным в центре сферической полости радиуса R . Симметрия задачи позволяет изучать лишь радиальное уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$H = -(1/2)\partial r^2\partial + [l(l+1)/r^2 + V(r)], \quad (1)$$

где $\partial = \partial_r$ – символ производной по радиальной переменной r ; выражение в квадратных скобках обозначается как V_l . Многие из полученных результатов справедливы не только в случае атома водорода, т.е. кулоновского потенциала $V = -1/r$, но и для иных классов потенциалов, например, непрерывных, равномерно ограниченных на $[0, \infty)$ и быстро стремящихся к нулю при $r \rightarrow \infty$ (типа потенциала Морзе).

Граничные условия на радиальную часть волновой функции $\phi(r)$, кроме условия ограниченности в точке $r = 0$, рассмотрим в форме

$$\partial\phi - p\phi|_R = 0. \quad (2)$$

Вещественное число p описывает при $p > 0$ притягивающую, а при $p \leq 0$ – отталкивающую стенку. Непроницаемой полости соответствует задача Дирихле

$$\phi|_R = 0. \quad (3)$$

Предполагается, что электрон локализован в полости, т.е. волновая функция определена только на отрезке $[0, R]$.

Ниже изучается поведение энергетических уровней $E^p(R)$ описываемых задач в зависимости от R и p . Для задачи Дирихле (3) индекс p заменяется на D . Наиболее громоздко доказываемые утверждения в данной работе лишь анонсируются, а пути их доказательства лишь намечаются.

В математической теории граничных задач по гамильтониану H и условиям (2) или (3) строятся самосопряженные операторы H^p или H^D , для которых собственные функции автоматически удовлетворяют граничным условиям [4, 5]. Здесь этот формализм не используется; отметим лишь, что на достаточно гладкие функции, удовлетворяющие граничным условиям, H и H^p действуют одинаково.

Имея в виду собственные функции H , мы рассматриваем только вещественные функции, интегрируемые вместе с производными на $[0, R]$ с весом r^2 . Символы (\cdot) и $\|\cdot\|$ отвечают соответствующим скалярным произведениям и норме. Изучаемые функции нормированы условием $\|\phi\| = 1$.

При естественных граничных условиях интегрируемости с квадратом на $[0, \infty)$ говорят о свободной системе. Предполагается, что в области отрицательных энергий свободная система имеет конечный или бесконечный дискретный спектр – собственные значения ϵ_k , занумерованные в порядке возрастания энергии; значение l при этом

подразумевается фиксированным; для водорода $\epsilon_n = -1/2n^2$.

Изучение уравнения Шредингера

$$H\phi = E\phi \quad (4)$$

при условиях ограниченности ϕ в нуле и (2) можно проводить вариационными методами. При этом следует учитывать, что в изучаемых краевых задачах функционал энергии для нормированной функции имеет вид

$$H^p(\phi) = (\partial\phi, \partial\phi)/2 + (\phi, V_1\phi) - pR^2\phi^2(R)/2, \quad (5)$$

что по физическому смыслу можно интерпретировать как добавление на границе $r = R$ дополнительного потенциала типа $-p\delta(r - R)$ к “обычному” гамильтониану¹. Простые, но громоздкие оценки, типа описанных в [5], позволяют оценить функционал энергии снизу и найти, что для состояний с $l > 0$ он равномерно ограничен снизу при всех R , а для s -состояний нижняя граница имеет вид $a(p) + b(p)/R$.

ЗАДАЧА ДИРИХЛЕ

Основой анализа зависимости $E^p(R)$ от p и R здесь является анализ задачи Дирихле (3), описанной в литературе довольно подробно. Как легко показать на основе вариационного принципа, энергии $E^D(R)$ строго монотонно убывают с ростом R [6, 7]. Это довольно естественно – частица отталкивает непроницаемую стенку (именно поэтому задача Дирихле использовалась для анализа состояния вещества при высоких давлениях [8, 9]). При конечных R спектр задачи (4), (3) дискретен и при росте R уровни, по крайней мере, низшие, сходятся к уровням энергии ϵ_k свободной задачи [10, 11]. Это легко показать методом обрезания функций [12, 13]. При этом из экспоненциального поведения собственных функций $\psi_k(r)$ свободной системы следует, что сдвиг уровней $\delta_k^D(R) = E_k^D(R) - \epsilon_k$ также экспоненциально спадает с ростом R и пропорционален, например, для атома водорода, $R^2\psi_k(R)^2$ [13–15], т.е. для состояния (n, l) :

$$\delta_{nl}^D(R) = [(n-l+1)!(n+l)!]^{-1} \frac{1}{n^3} \left(\frac{2R}{n}\right)^{2n} e^{-2R/n}. \quad (6)$$

При $R \rightarrow 0$ значения $E^D(R)$ неограниченно возрастают при $l > 0$, причем, как видно из формы центробежного потенциала, не медленнее, чем $1/R^2$. При $l = 0$ та же самая оценка следует просто из соотношения неопределенностей – поскольку r не превосходит R , кинетическая энергия не мо-

жет расти медленнее, чем $1/R^2$. Эти замечания верны и для атома водорода, и для ограниченного потенциала.

Поскольку ограниченное в нуле решение уравнения Шредингера единственно, уровни энергии в задаче Дирихле (как, впрочем и для всех p) в случае (3) невырождены при данном l . Заметим, однако, что для состояний с разными l вырождение имеет место, а в случае атома водорода оно очень интересно [16].

Таким образом, на плоскости (E, R) кривые $E^D(R)$ для разных состояний образуют систему непесекающихся “полос”, границы которых как $1/R^2$ растут при малых R , а при $R \rightarrow \infty$ отвечают дискретным уровням энергии свободной системы, по крайней мере, для отрицательных энергий.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ p

Из единственности ограниченного в нуле решения следует, что задачи (4), (2) при данных R и l не могут иметь одинаковые энергии при разных p . В частности, $E^p(R)$ не может совпадать с $E^D(R)$. Таким образом, попав в одну из описанных выше “полос”, $E^p(R)$ остается в этой полосе при всех R . Соответствие между “номером” полосы и номером состояния с энергией $E^p(R)$ определяется числом узлов волновой функции ϕ данного состояния [17]. Действительно, если $\phi(r)$ имеет k узлов r_1, \dots, r_k , то $\phi(r_j) = 0$ и, следовательно, при $R = r_j$ функция ϕ – решение задачи Дирихле с той же самой энергией. Другими словами, прямая $E = E^p(R)$ на плоскости (E, R) пересекает на отрезке $[0, R]$ столько кривых $E_k^D(R)$, сколько узлов есть у ϕ , т.е. каков номер состояния задачи (4), (2). Поскольку энергии задачи Дирихле монотонны и растут при малых R как $1/R^2$, понятно, что в полосе с концами $(\epsilon_{k-1}, \epsilon_k)$ может лежать только энергия $E_k^p(R)$ (см. рис. 1). Уровень $E_0^p(R)$ всегда лежит ниже, чем $E_0^D(R)$.

Легко вычислить производные энергии $E^p(R)$ по p . Действительно, для нормированного решения ϕ с такой энергией интегрированием по частям находим:

$$\begin{aligned} \partial_p E^p(R) &= \partial_p(\phi, H\phi) = (\partial_p\phi, H\phi) + (\phi, H\partial_p\phi) = \\ &= (\partial_p\phi, H\phi) + (H\phi, \partial_p\phi) + \\ &+ (R^2/2)(\partial_p\phi\partial_r\phi - \phi\partial_{pr}^2\phi) = E^p(R)\partial(\phi, \phi) + \\ &+ (R^2/2)(\partial_p\phi\partial_r\phi - \phi\partial_{pr}^2\phi) = (R^2/2)(\partial_p\phi\partial_r\phi - \phi\partial_{pr}^2\phi). \end{aligned} \quad (7)$$

¹ Автор признателен А.В. Щербину, указавшему на это важное обстоятельство.

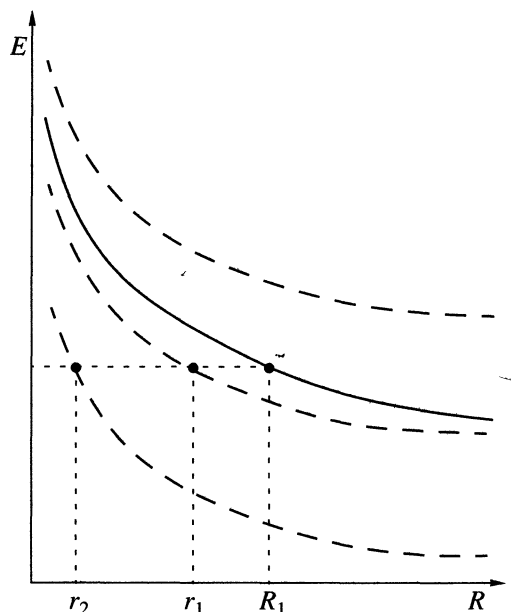


Рис. 1. Кривые $E_k^p(R)$ расположены в полосе, определяемой решениями задачи Дирихле (пунктир), при $R = R_1$ точки r_j определяют узлы волновой функции.

Вычисляя производную $\partial_{p,r}^2 \phi$ дифференцированием (2) по p , находим

$$\partial_p E^p(R) = -R^2 \phi^2(R)/2. \quad (8)$$

Учитывая вид функционала энергии в этом выражении, можно узнать теорему Гельманна–Фейнмана. Поскольку $E^p(R)$ и $E^D(R)$ невырождены, $\phi(R)$ отлично от нуля, т.е. производная энергии по p всегда отрицательна: энергия монотонно убывает с ростом p . Этот результат физически разумен – рост p означает усиление притяжения к стенкам полости.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ БОЛЬШИХ R

Рассмотрим нормированное решение $\psi(r)$ задачи (4) для свободной системы, отвечающее энергии ϵ_k . При больших r , как известно, $\psi \sim r^n \exp(-(-2\epsilon_k)^{1/2}r)$. Покажем, что для всех p к значению энергии ϵ_k при $R \rightarrow \infty$ сходится некоторая функция $E^p(R)$. Для этого рассмотрим функцию f , равную единице при $r < R - 1$ и определенную как $f(R - 1 + x) = 1 + Tx^m/(m - T)$ для $0 \leq x \leq 1$, где m – некоторое число, большее чем 2 и отличное от T . Выберем значение $T(R)$ так, чтобы при $r = R$ логарифмическая производная функции $\eta = \psi f$ равнялась p (легко проверить, что в этом случае T близко к значению $[p + (-2\epsilon_k)^{1/2}n/R]$). При увеличении R очевидно, что $\|\eta\| \rightarrow 1$.

Оценим вспомогательную величину $s(R) = \|(H^p - \epsilon_k)\eta\|$. Для функции η действие H и H^p одинаково и, следовательно,

$$\begin{aligned} s(R) &= \|(H - \epsilon_k)\eta\| = \\ &= \|f(H - \epsilon_k)\psi - \psi \partial f / r - \partial f \partial \psi - \psi \partial^2 f / 2\| = \\ &= \|\psi \partial f / r + \partial f \partial \psi + \psi \partial^2 f / 2\| < C \max(|\partial f|, |\partial^2 f|) \times \\ &\quad \times \int_{R-1}^R [\psi^2 + \partial \psi^2] r^2 dr, \end{aligned} \quad (9)$$

где C – некоторая константа. Здесь учтено, что $\partial f(r)$ отлична от нуля лишь на отрезке $[R - 1, R]$. При указанных значениях T первая и вторая производные f равномерно ограничены при всех R , а интеграл в правой части (9) убывает экспоненциально с ростом R . Но тогда $\sigma(R) = s(R)/\|\eta\| \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$. Как известно (см., например, [18]), на отрезке $[\epsilon_k - \sigma(R), \epsilon_k + \sigma(R)]$ непременно есть собственное значение оператора H^p . Но это и означает, что для некоторого значения энергии $E^p(R)$ при увеличении R пределом является ϵ_k . Заметим, что в зависимости от соотношения энергии $E^p(R)$ и $E_k^D(R)$ номер изучаемого состояния равен либо k , либо $k + 1$.

Может ли энергия $E^p(R)$ стремиться к какому-то иному пределу, отличному от “стандартного” ϵ_k ? Сделанное только что замечание о нумерации показывает, что если и может, то в области дискретного спектра такой предел должен быть лишь один. Действительно, если бы имелся и другой предел такого типа, то к уровню свободной задачи, лежащему над этим пределом, сходилась бы уровень $E^p(R)$, номер которого отличался бы на 2 от номера состояния свободной системы, что невозможно.

Рассмотрим этот вопрос с помощью качественного рассуждения. Пусть имеется нестандартное предельное значение энергии E^* для $E^p(R)$ при $R \rightarrow \infty$. При этой энергии и больших r волновая функция ψ свободной системы имеет вид $r^n \exp(+ (2E^*)^{1/2}r)$, т.е. логарифмическая производная в точке $r = R$ для такой функции близка к $q = n/R + (2E^*)^{1/2}$. Для значений p , близких к q , с учетом (8) можно оценить

$$\begin{aligned} E^p(R) &\approx E^q(R) + (p - q) \partial_p E^p(R)|_{p=q} = \\ &= E^* - (p - q) R^2 \psi(R)^2 / 2. \end{aligned} \quad (10)$$

Для нормированной на отрезке $[0, R]$ функции ψ указанного типа основной вклад в нормировочный интеграл дает, как легко понять, правый конец отрезка. Поэтому значение $R^2 \psi(R)^2$ близко к единице для больших R (здесь мы не будем делать соответствующих громоздких оценок). Но тогда

из $E^p(R) \rightarrow E^*$ при $R \rightarrow \infty$ и (10) следует, что $q = q(R) \rightarrow p$. Из вида $q(R)$ ясно, что $p = +(-2E^*)^{1/2}$, т.е., $p > 0$ и

$$E^* = -p^2/2. \quad (11)$$

Интересно, что это значение энергии не зависит от углового момента и к энергии E^* сходятся при $R \rightarrow \infty$ состояния со всеми l .

Громоздкое рассуждение показывает, что при отрицательных значениях энергии для $p \leq 0$ невозможно существование пределов, отличных от ϵ_k . То, что E^* действительно предельная точка спектров операторов H^p при $R \rightarrow \infty$ можно показать, опираясь на оценки типа (9), в которых в описанной ситуации интеграл в правой части ограничен, а производные корректирующей функции f с ростом R убывают.

АТОМ ВОДОРОДА, $R \rightarrow \infty$

Задача об атоме водорода допускает более полное описание, так как ограниченное в точке $r = 0$ решение уравнения Шредингера можно выразить через удобные параметры $\gamma = 2(l + 1)$, $\alpha = l + 1 - (-2E)^{-1/2}$, $x = 2(-2E)^{1/2}r$ и вырожденную гипергеометрическую функцию [19] в виде

$$\psi(r) = x^l e^{-x/2} F(\alpha, \gamma, x). \quad (12)$$

Граничное условие (2) с учетом свойств функции F можно представить как уравнение для энергии в форме

$$\begin{aligned} (px/(-2E)^{1/2} - 2l + x)F(\alpha, \gamma, x) = \\ = (2\alpha x/\gamma)F(\alpha + 1, \gamma + 1, x). \end{aligned} \quad (13)$$

Для сдвигов $\delta_{nl}^p(R) = E_{nl}^p(R) - \epsilon_n$ состояний, сходящихся при $R \rightarrow \infty$ к пределу для свободного атома $\epsilon_n = \epsilon_{nl}$, учитывая экспоненциальное убывание сдвига, асимптотическое выражение для F при $x \rightarrow \infty$ и поведение функции $\Gamma(\alpha)$ вблизи полюса $\alpha = -n$, повторяя фактически построения в случае задачи Дрихле (см. [14, 15]), нетрудно найти, что если p отлично от $1/k$,

$$\delta_{nl}^p(R) = \frac{np + 1}{np - 1} \delta_{nl}^D(R). \quad (14)$$

Знак множителя перед сдвигом в задаче Дирихле совпадает со знаком величины

$$\begin{aligned} (np + 1)(np - 1) &= n^2 p^2 - 1 = \\ &= 2n^2(-1/2n^2 - (-p^2/2)) = 2n^2(\epsilon_{nl} - E^*). \end{aligned} \quad (15)$$

Поэтому к значениям энергии для состояний свободного атома, лежащим выше чем "нестандартный" предел E^* , уровни $E^p(R)$ подходят сверху, а к лежащим ниже, чем E^* – снизу. Порядок следования состояний с разными l , сходящимися к данно-

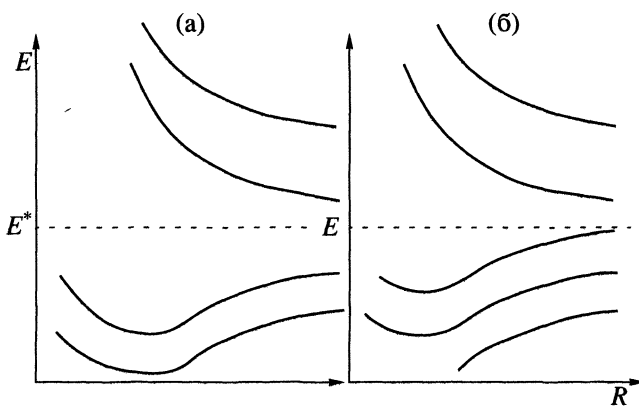


Рис. 2. Качественный вид функций $E_{nl}^p(R)$ в зависимости от знака p : а – $p < 0$, б – $p > 0$.

му пределу, в соответствии с этим, либо совпадает с порядком уровней в задаче Дирихле (т.е. сдвиг растет с уменьшением l), для состояний с $n = 3$ отвечающим, например,

$$E_{3d}^p(R) < E_{3p}^p(R) < E_{3s}^p(R), \quad (16)$$

либо (для пределов, лежащих ниже, чем E^*) является обратным (сдвиг растет с ростом l), т.е., например,

$$E_{3d}^p(R) > E_{3p}^p(R) > E_{3s}^p(R). \quad (17)$$

Заметим, что именно такого сорта порядок расположения уровней имеет место в случае задачи Неймана ($p = 0$).

Нестандартный предел $E^* = -p^2/2$ реализуется только при $p > 0$, но зато для всех значений l ; задача Неймана в этом смысле – пограничная. Интересно, что приближение E^p к пределу E^* происходит (при энергиях, отличных от $-1/2n^2$) снизу по закону

$$E^p(R) \approx -p^2/2 - (p + 2)/R. \quad (18)$$

Общий вид функций $E^p(R)$ при больших R дан на рис. 2.

ПРЕДЕЛ $R \rightarrow 0$

Как уже отмечалось, в задаче Дирихле все уровни энергии неограниченно возрастают по закону $1/R^2$ с уменьшением R . В соответствии с вышесказанным это означает, что в пределе малых R особые ситуации надо рассматривать только для основных состояний. Если $l > 0$, то, очевидно, из-за центробежного потенциала по тому же закону растет и энергия низшего состояния, однако случай $1s$ -состояний заслуживает особого внимания.

Для всех типов потенциала, как уже отмечалось, оценка энергии снизу имеет вид $a + b/R$, т.е. $R^2 E_l^p(R) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow 0$. В этом случае для ато-

ма водорода можно использовать асимптотическое поведение F при $x \rightarrow 0$ [19], и, анализируя задачу (13), получить требуемые оценки. Если $p = -1$, то $\psi = \exp(-r)$ и, очевидно, при всех R энергия $1s$ -состояния равна $-1/2$. В остальных случаях

$$E_{1s}^p(R) \approx (-3/2)(p+1)/R, \quad (19)$$

т.е. при $p < -1$ энергия растет как $1/R$, а при $p > -1$ — убывает как $-1/R$.

Для потенциала ограниченного в точке $r = 0$ аналогичные оценки легко получить по теории возмущений, опираясь на решение задачи с нулевым потенциалом, выражаемым через функции Бесселя [19, 20]. В этом случае конечный предел $E(R) \rightarrow V(0)$ соответствует задаче Неймана ($p = 0$).

В остальных случаях $E_{1s}^p(R) \approx (-3/2)p/R$, т.е. по сравнению с задачей об атоме водорода изменяется лишь “пограничное” значение p . Такое поведение $1s$ -уровня кажется очень естественным: при $p > 0$ притяжение к стенкам стягивает их. Появление отрицательных энергий естественно, если учесть вид функционала энергии (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает проведенный анализ, природа стенок полости оказывает очень существенное влияние на состояние внедренного в нее атома, даже если взаимодействие со стенками имеет очень локальный характер. Независимо от того, притягивается или отталкивается электрон от стенок полости, при энергиях меньших чем $-p^2/2$ и больших радиусах полости энергия растет с увеличением R , а при малых R (для всех состояний, кроме, возможно, основного) энергия убывает, так что на кривых $E^p(R)$ в этом случае заведомо имеются минимумы. Тем самым взаимодействие с проницаемыми стенками оказывается существенным структурным фактором, определяющим состояние атома в полости. Видимо, это — самый важный результат работы.

При $p < 0$, как и следовало ожидать [12], ситуация напоминает задачу Дирихле. Однако для притягивающих стенок возникает интересное явление: в спектре энергий появляется особая предельная точка $-p^2/2$, к которой при любых l с ростом R сходятся некоторые состояния. Эта особенность задач с $p > 0$ не зависит от деталей строения потенциала, если он достаточно быстро исчезает на бесконечности.

Для любой физически более разумной модели стенок полости детали поведения энергии, конечно, изменятся. Однако качественные представле-

ния о роли стенок в задаче об атомной или молекулярной системе в полости могут быть интересны и при использовании более реалистичных потенциалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33232а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foulter P.W. // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 4. P. 865.
2. Jaskólski W. // Phys. Rep. 1996. V. 271. № 1. P. 1–66.
3. Мухейкин И.Д. // Материалы VI Международной школы-симпозиума по химической физике. Туапсе, 1994. М.: МАТИ. С. 193–205.
4. Лионс Ж.-Л., Мадженес Э. // Неоднородные граничные задачи и их приложения. М.: Мир, 1971. 372 с.
5. Като Т. // Теория возмущений линейных операторов. М.: Мир, 1972. 740 с.
6. Рид М., Саймон Б. // Методы современной математической физики. Т. 4. М.: Мир, 1981. 428 с.
7. Любич Ю.И. // Мат. сб. Нов. сер. 1956. Т. 39(81). № 1. С. 23–36.
8. Michels A., de Boer J., Bijl A. // Physica. 1937. V. 4. № 10. P. 981.
9. De Groot S.R., ten Seldam C.A. // Ibid. 1946. V. 12. № 9–10. P. 669.
10. Núñez M.A., G. Izquierdo B. // Int. J. Quant. Chem. Symp. 1994. V. 27. № 6. P. 241.
11. Núñez M.A. // Int. J. Quant. Chem. 1994. V. 51. № 2. P. 57.
12. Pupyshov V.I., Scherbinin A.V., Stepanov N.F. // J. Math. Phys. 1997. V. 38. № 11. P. 5626.
13. Ермилов А.Ю., Щербинин А.В., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 3. С. 215.
14. Щербинин А.В., Пупышев В.И., Ермилов А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 67. № 9. С. 1779.
15. Scherbinin A.V., Pupyshov V.I., Ermilov A.Yu. // Physics of Clusters. Singapore: World Scientific, 1998. P. 279–292.
16. Pupyshov V.I., Scherbinin A.V. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 295. № 3. P. 217.
17. Левитан Б.М., Саргсян И.С. // Введение в спектральную теорию. Самосопряженные обыкновенные дифференциальные операторы. М.: Наука, 1970. 672 с.
18. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. // Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. 354 с.
19. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. // Основы теории специальных функций. М.: Наука, 1974. 304 с.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.

МЕТОД ВЫЧИСЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА
ВНУТРИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В ИОННЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

© 2000 г. И. С. Никифоров, Д. А. Филиппов

Новгородский государственный университет им Ярослава Мудрого

Предложен простой метод расчета потенциала внутрикристаллического поля в ионных соединениях. Установлено, что при суммировании не по сфере, а по элементарной ячейке потенциал кристаллического поля сходится к конечному значению уже после нескольких трансляций. Показано, что результаты расчета для оксида хрома совпадают с результатами, полученными методом “суммирования по комплексам”, но предложенный метод более прост, нагляден и правильно отражает симметрию структуры.

В настоящее время при расчете многих эффектов широкое распространение получил метод, в котором часть системы описывается квантово-механически, а часть классически. Например, при расчете многих эффектов движение электрона в атоме, входящем в соединение, описывается квантово-механическими уравнениями, а влияние окружения можно описать классически, с помощью некоторого эффективного поля. В физике твердого тела такой метод получил название метод кристаллического поля или поля лигандов.

Симметрия и величина потенциала внутрикристаллического поля определяет не только оптические, но в том числе и магнитные свойства кристаллов, а также существование некоторых, так называемых кросс-эффектов. К числу таких эффектов относится и магнитоэлектрический эффект – возникновение поляризации под действием магнитного поля и возникновение намагниченности под действием электрического поля. В СВЧ-области спектра наблюдается так называемый резонансный магнитоэлектрический эффект, который заключается в сдвиге линии магнитного резонанса под действием электрического поля.

В оптической области спектра в магнитоэлектрических кристаллах наблюдаются невзаимные оптические явления. Микроскопическая теория данных эффектов представлена в работах [1–3]. В этих работах показано, что величина этих эффектов зависит от нечетной части потенциала внутрикристаллического поля. Для точных квантово-механических расчетов необходимо знать не только симметрию, но и величину этого потенциала. В данной работе предложена довольно простая и хорошая методика расчета потенциала внутрикристаллического поля в ионных соединениях.

При расчете в первом приближении ионы, находящиеся в узлах кристаллической решетки, можно считать точечными зарядами. В следующих приближениях следует учитывать дипольный, квадрупольный и т.д. моменты ионов. Однако уже в модели точечных зарядов можно получить довольно хорошие результаты. Это объясняется тем, что дипольный и квадрупольный вклады в потенциал кристаллического поля в ионных соединениях будут величинами следующего порядка малости. В модели точечных зарядов потенциал кристаллического поля для электрона в ионе, центр которого находится в начале координат, можно представить в виде

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \frac{q_j}{|R_j - r|}, \quad (1)$$

где суммирование ведется по всем окружающим ионам. Здесь q_j – заряд j -го иона, R_j – его радиус-вектор. Для качественной оценки достаточно учесть только ближайшее окружение, что и делается в ряде работ, например, в [4]. Однако для количественной оценки необходимо учитывать ионы всего кристалла, так как кулоновский потенциал является дальнедействующим.

Для дальнейших расчетов выражение (1), следуя [5], удобно представить в виде ряда по сферическим гармоникам

$$V(r, \theta, \varphi) = \sum_j \sum_n \frac{q_j r^n}{R_j^{(n+1)} (2n+1)} \times \sum_{m=-n}^{m=n} (-1)^m Y_n^m(\theta_j, \varphi_j) Y_n^m(\theta, \varphi), \quad (2)$$

где

$$Y_n^m(\theta, \varphi) = (-1)^{\frac{(m+|m|)}{2}} \left[\frac{(2n+1)(n-|m|)!}{2(n+|m|)!} \right]^{1/2} \times \quad (3)$$

$$\times \frac{1}{(2\pi)^{1/2}} P_n^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi}.$$

Если ввести обозначения

$$C_n^0 = Y_n^0,$$

$$C_n^m = \frac{1}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} + (-1)^m Y_n^m], \quad (4)$$

$$S_n^m = \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_n^{-m} - (-1)^m Y_n^m],$$

то выражение для потенциальной энергии можно записать в виде

$$W(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n \left[\left(\sum_j \frac{4\pi q q_j}{(2n+1)R_j^{(n+1)}} \times \right. \right. \quad (5)$$

$$\left. \left. \times C_n^m(\theta_j, \varphi_j) \right) r^n C_n^m(\theta, \varphi) + \right.$$

$$\left. + \left(\sum_j \frac{4\pi q q_j}{(2n+1)R_j^{(n+1)}} S_n^m(\theta_j, \varphi_j) \right) r^n S_n^m(\theta, \varphi) \right].$$

В ионных кристаллах для атомов переходных металлов могут быть недостроены только d -оболочки, поэтому при вычислении матричных элементов шаровые функции у которых $n > 4$ дадут равные нулю матричные элементы, и при суммировании достаточно ограничиться $n = 4$.

Входящие в уравнение (5) члены $C_n^m(\theta, \varphi)$, $S_n^m(\theta, \varphi)$ при вычислении матричных элементов более удобно выразить через эквивалентные операторы Стивенсона O_n^m и Ω_n^m . С учетом этого выражение для энергии примет вид

$$W(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n [B_n^m O_n^m + D_n^m \Omega_n^m], \quad (6)$$

где O_n^m и Ω_n^m выражены через безразмерные величины $x/\langle r \rangle$, $y/\langle r \rangle$, $z/\langle r \rangle$, $\langle r \rangle$ – средний радиус иона.

Отличные от нуля компоненты B_n^m , D_n^m и определяют симметрию кристаллического поля. При суммировании по окружающим ионам большинство авторов либо ограничивалось ближайшим окружением, либо суммировали по сфере определенного радиуса [5–7]. Это приводило к тому, что четные гармоники ряда, как правило, об-

наруживали хорошую сходимость (но не всегда), а нечетные не только не сходились, но даже иногда меняли знаки. Это связано с тем, что при выделении сферы определенного радиуса разрываются связи и тем самым число положительно и отрицательно заряженных ионов в сфере оказывается различным. Это приводит к тому, что суммирование проводится не по электронейтральной, а по заряженной сфере, причем величина и знак заряда зависят от ее радиуса. Именно с этим и связан тот факт, что члены ряда расходятся.

Другой метод суммирования был предложен Вудом [8]. Он предложил проводить суммирование не по сфере, а по “комплексам” или “молекулам”. Ионы группировались в нейтральные “молекулы”, и затем суммирование проводилось по этим “молекулам”. Например, для оксида хрома простейшим очевидным выбором такой “молекулы” является композиция Cr_2O_3 . Каждая композиция состоит из неискаженного треугольника, составленного из ионов кислорода, и ионов хрома, расположенных над и под этим треугольником. В решетке имеется два типа таких бипирамид. При суммировании последовательно учитываются вклады от бипирамид, центры которых лежат на сфере или внутри сферы радиуса 1, 2, 3 и $4a$, где a – постоянная решетки.

Вместо того, чтобы суммировать по искусственно вырезанным комплексам, естественнее производить суммирование по элементарной ячейке. Но для этого вначале необходимо путем трансляций элементарную ячейку сделать симметричной. С этой целью ионы, которые располагаются в узлах, на ребрах и гранях дополнительно отображаются в противоположные стороны. При этом, естественно, ионам, располагающимся в узлах, на ребрах и гранях, приписываются заряды $q/8$, $q/4$ и $q/2$. При суммировании по объему, полученному транслированием элементарной ячейки вдоль кристаллографических осей, условие электронейтральности выполняется автоматически. Кроме того, такой объем более точно отражает симметрию кристаллической структуры, чем искусственно вырезанная сфера. Это приводит к тому, что члены ряда сходятся и их величина перестает зависеть от числа суммируемых ионов уже после 5–6 трансляций.

В качестве примера рассмотрим кристалл оксида хрома Cr_2O_3 . Результаты расчета коэффициентов в зависимости от числа трансляций приведены в таблице. Остальные коэффициенты расположения равны нулю (за исключением B_0^0). Как видно из таблицы, наблюдается хорошее схождение коэффициентов к конечным значениям уже при небольшом числе трансляций, однако, если при расчетах использовать только ближайшее окружение, то величина некоторых коэффициентов будет отличаться более, чем в два раза.

Коэффициенты кристаллического поля (10^3 см^{-1})

q	p	B_1^0	B_2^0	B_3^0	B_3^3	D_3^3	B_4^0	B_4^3	D_4^3
0	6	-26.4	-0.426	-1.137	-1.008	-0.501	-0.117	-3.668	-0.427
1	239	4.795	-1.038	-0.409	-0.877	0.206	-0.134	-3.498	-0.572
2	1919	6.165	-0.948	-0.426	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565
3	6479	6.240	-0.943	-0.427	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565
4	15359	6.254	-0.942	-0.427	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565
5	29999	6.261	-0.941	-0.427	-0.874	0.233	-0.134	-3.505	-0.565

Обозначения: q – число трансляций, p – число окружающих ионов.

Метод расчета кристаллического поля, рассмотренный в данной работе, с одной стороны довольно прост, но с другой стороны дает довольно точные результаты. В методе, предложенном Вудом, приходится в каждом конкретном случае находить “молекулу” или несколько “молекул”, которые удовлетворяют двум требованиям: во-первых, они должны быть электронейтральны, во-вторых, при их трансляции должны получаться все возможные ионы. По этим причинам метод является весьма сложным с точки зрения визуального рассмотрения пространственной структуры вещества. В нашем методе визуальное рассмотрение структуры максимально упрощается, суммирование по элементарным ячейкам хорошо поддается алгоритмизации. Кроме того, предложенный в данной работе метод, более точно отражает симметрию кристаллической структуры вещества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rado G.T.* // Phys. Rev. Letters. 1961. V. 6. № 11. P. 609.
2. *Кривецев Б.Б., Павлов В.В., Писарев Р.В.* // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. № 2. С. 284.
3. *Bichurin M.I., Filippov D.A.* // Ferroelectrics. 1997. V. 204. № 1–4. P. 225.
4. *McClure D.S.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2757.
5. *Hutchings M.T.* Solid State Physics / Ed. by F. Seitz, D. Turnbull. N.Y.: Acad. Press, 1964. P. 227.
6. *Захаров В.Д.* Электрические эффекты в парамагнитном резонансе. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск: ТИАСУР, 1975. 131 с.
7. *Artman J.O., Murphy J.C.* // Phys. Rev. 1964. V. 135. № 6A. P. 1622.
8. *Wood R.H.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1960.

**МОДЕЛИ И МЕТОДЫ
КВАНТОВОЙ ХИМИИ**

УДК 539.192

**МЕТОД РАСЧЕТА ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЛИГАНДЫ**

© 2000 г. А. М. Токмачев*, А. Л. Чугреев*, **

* Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва

** Российская академия наук, Высший химический колледж, Москва

Применяемый для расчета магнитных и оптических свойств комплексов переходных металлов (КПМ) метод эффективного кристаллического поля расширен с тем, чтобы учитывать электроны, находящиеся на тех орбиталях лигандов, заселенность которых меняется в ходе химического превращения. Построен эффективный гамильтониан для системы из сильно коррелированных электронов *d*-оболочки и электронов на пересекающихся в ходе процесса орбиталях лигандов. Показано, что учет полного конфигурационного взаимодействия для этой подсистемы позволяет определить структуру основного и возбужденных электронных состояний КПМ. Полученная вычислительная процедура применена к исследованию реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере Со-тетрафенилпорфирина.

Описание свойств комплексов переходных металлов (КПМ) представляет важную проблему для квантовой химии. Для изучения электронной структуры КПМ используются как *ab initio*, так и полуэмпирические подходы [1–5]. В некоторых случаях такие подходы позволяют достичь удовлетворительного согласия с экспериментом. Тем не менее, необходимо отметить, что несмотря на затраченные усилия, эти методы не способны надежно воспроизвести не только экспериментальные значения энергий электронных *d-d*-переходов, но зачастую даже спин и симметрию основного состояния комплекса. Более того, открытая оболочка атома переходного металла порождает большое количество низколежащих возбужденных состояний, что вызывает проблемы со сходимостью процедуры самосогласованного поля (ССП), лежащей в основе всех стандартных квантово-химических методов, и ведет к пространственной и спиновой нестабильности системы. Метод функционала плотности вообще плохо применим для описания возбужденных состояний и систем с открытой оболочкой. Трудности всех подходов, основанных на приближении самосогласованного поля обусловлены тем, что электроны в *d*-оболочке переходного металла сильно коррелированы. Теория кристаллического поля, которая учитывает корреляцию электронов в *d*-оболочке, успешно описывает экспериментальные данные, зависящие от спектра электронных состояний, но основывается на чисто эмпирическом описании взаимодействия *d*-оболочки и лигандов, что не позволяет учесть конкретную структуру лиган-

дов и вычислить параметры расщеплений одно-электронных *d*-уровней.

Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) [6], использующий комбинацию методов эффективного гамильтониана и групповых функций, учитывает как корреляции внутри *d*-оболочки, так и перенос заряда между *d*-оболочкой и лигандами. Он был применен к исследованию *d-d*-спектров большой серии КПМ [7, 8] и показал удовлетворительное (с точностью до 1000 см⁻¹) совпадение с экспериментом. Однако этот метод рассматривает корреляционные эффекты только внутри *d*-оболочки и, следовательно, не может описывать соединения и процессы, в которых электронные корреляции в лигандах важны. К числу таких процессов следует отнести реакции органических лигандов в координационной сфере КПМ. Расширению подхода ЭКП для учета электронных корреляций в лигандах, важных для описания их реакций, и посвящено настоящее сообщение.

Для большинства химических реакций можно выделить относительно небольшое количество электронных переменных (квантовых чисел одно- или многоэлектронных состояний), изменяющих свои значения в ходе химической реакции. Такие электронные переменные мы будем называть существенными. В случае реакции циклоприсоединения двух молекул олефина с образованием циклобутанового кольца существенными электронными переменными будут квантовые числа (неприводимые представления) ВЗМО и НСМО, которые пересекаются в ходе процесса, что делает эту реакцию запрещенной в соответствии с прави-

лами Вудворда–Хоффманна [9]. В случае других типов реакций выделение соответствующих электронных переменных также возможно.

Общее описание реакционной способности металлорганических соединений приведено в работе [10]. Для каждого комплекса металла с органическим лигандом, подвергающимся химическому превращению, мы проведем разбиение всех электронных переменных на подгруппы. Во-первых, выделим d -систему, включающую только d -орбитали атома переходного металла. Все остальные орбитали составляют лигандную l -систему.

Гамильтониан электронов системы должен быть переписан в соответствии с принятым разбиением электронов на группы. В методе ЭКП [8] использовалось следующее разбиение гамильтониана:

$$H = H_d + H_l + H_c + H_R, \quad (1)$$

где H_d – гамильтониан электронов d -системы, H_l – гамильтониан электронов l -системы, H_c и H_R описывают соответственно кулоновское и резонансное взаимодействие между d - и l -системами. Согласно [6], эффективный гамильтониан l -системы имеет вид

$$H_l^{\text{eff}} = H_l + \text{tr}_d(P_d H_c), \quad (2)$$

где P_d есть затравочная матрица плотности d -электронов, а tr_d предусматривает суммирование по переменным d -системы. Согласно [6], переход от исходного гамильтониана l -системы к эффективному сводится к перенормировке одноэлектронных параметров атома переходного металла

$$U_{ii}^{\text{eff}} = U_{ii} + \frac{1}{5} n_d \sum_{\mu} g_{\mu i} \quad (3)$$

и

$$Z_M^{\text{eff}} = Z_M - n_d. \quad (4)$$

Волновую функцию электронов l -системы определяем, используя приближение Хартри–Фока.

Применяя к эффективному гамильтониану H_l^{eff} процедуру ССП, получаем канонические молекулярные орбитали l -системы. В отличие от оригинального ЭКП, среди МО l -системы имеются такие, заселенность которых меняется в ходе химической реакции. Они составляют активную часть (r -система) лигандной системы. Для каждого рассматриваемого процесса выбор МО (одноэлектронных состояний), которые необходимо включить в r -систему, индивидуален.

Рассмотрим теперь разбиение полного электронного гамильтониана, отвечающее задаче описания реагирующего лиганда в КППМ

$$H = H_{d \oplus r} + H_{l \ominus r} + H'_c + H'_R, \quad (5)$$

где последние два слагаемых описывают кулоновское и резонансное взаимодействия между подсистемами $d \oplus r$ и $l \ominus r$. Используя как и в [6] парционирование по Лёвдину [11], получаем эффективный гамильтониан подсистемы $d \oplus r$

$$H_{d \oplus r}^{\text{eff}} = H_{d \oplus r} + \langle \langle H'_c + H'_{RR} \rangle \rangle_{l \ominus r}, \quad (6)$$

где резольвентное слагаемое имеет вид

$$H'_{RR} = P H'_R Q (EQ - Q H_0 Q)^{-1} Q H'_R P. \quad (7)$$

Мы использовали обозначение P для оператора проектирования на пространство состояний с фиксированным числом электронов в системах $d \oplus r$ и $l \ominus r$. Оператор Q -проектирования комплементарен оператору P . Диагональная по числу частиц в подсистемах часть гамильтониана обозначена как

$$H_0 = H_{d \oplus r} + H_{l \ominus r} + H'_c. \quad (8)$$

Получаемый таким образом эффективный электронный гамильтониан зависит от энергии. Мы полностью пренебрегаем этой зависимостью, что соответствует второму порядку операторной теории возмущений Рэлея–Шредингера по H'_R .

Для построения эффективного гамильтониана системы $d \oplus r$ мы используем МО системы $l \ominus r$, полученные при разбиении гамильтониана (1), т.е. считаем их не зависящими от степени учета корреляций внутри r -системы. Методика построения эффективного гамильтониана для системы $d \oplus r$ в нашем рассмотрении близка к аналогичному построению, проводимому в методе ЭКП. В настоящей работе мы расширили это построение для учета r -системы. Рассмотрим все вклады в эффективный гамильтониан системы $d \oplus r$

$$H_{d \oplus r}^{\text{eff}} = H_1^{d \oplus r} + H_2^{d \oplus r}, \quad (9)$$

где $H_1^{d \oplus r}$ и $H_2^{d \oplus r}$ представляют собой одноэлектронный и двухэлектронный вклады в эффективный гамильтониан соответственно.

$$H_1^{d \oplus r} = \sum_{\mu \in d} H_{1\text{at}, \mu \mu}^{d \oplus r} + \sum_{\mu, \nu \in d} H_{1\text{ECF}, \mu \nu}^{d \oplus r} + \quad (10)$$

$$+ \sum_{\mu \in d, i \in r} H_{1\text{res}, \mu i}^{d \oplus r} + \sum_{i \in r} H_{1\text{int}, ii}^{d \oplus r} + \sum_{i, j \in r} H_{1\text{dint}, ij}^{d \oplus r}$$

где

$$H_{1\text{at}, \mu \mu}^{d \oplus r} = (U_{dd} + P_{ss} g_{sd} + \quad (11)$$

$$+ \{P_{p_x p_x} + P_{p_y p_y} + P_{p_z p_z}\} \bar{g}_{pd}) \sum_{\sigma} d_{\mu \sigma}^+ d_{\mu \sigma}$$

представляет собой кулоновское взаимодействие электронов на d -орбиталях атома переходного металла, а обозначение P_{aa} использовано для диагонального элемента одноэлектронной матрицы плотности $l \ominus r$ -системы; вклад эффективного кристаллического поля равен

$$H_{1\text{ECF}, \mu\nu}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma} \left[\sum_L (P_{LL} - Z_L) V_{\mu\nu}^L - \sum_{j \in l \ominus r} \beta_{\mu j} \beta_{\nu j} \left\{ \frac{(1 - n_j/2)^2}{\Delta E_{dj}} - \frac{(n_j/2)^2}{\Delta E_{jd}} \right\} \right] d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma}, \quad (12)$$

где P_{LL} – электронная плотность на атоме L лиганда, за исключением создаваемой электронами r -системы; резонанс между d - и r -системами описывается выражением

$$H_{1\text{res}, \mu i}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma} \beta_{\mu i} (d_{\mu\sigma}^+ r_{i\sigma} + \text{h.c.}), \quad (13)$$

где h.c. обозначает эрмитово сопряженное слагаемое;

$$H_{1\text{int}, ii}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma} \left(\varepsilon_i - \sum_{j \in r} n_j (J_{ij} - (1/2)K_{ij}) \right) r_{i\sigma}^+ r_{i\sigma}, \quad (14)$$

где n_j – заселенность j -той МО r -системы, а J_{ij} и K_{ij} – кулоновский и обменный интегралы между r -МО i и j ; кулоновском взаимодействии между r - и d -системами соответствует вклад в эффективный гамильтониан

$$H_{1\text{dint}, ij}^{d \oplus r} = -n_d \sum_{\sigma} G_{dij} r_{i\sigma}^+ r_{j\sigma}, \quad (15)$$

где G_{dij} – матричный элемент кулоновского взаимодействия ($d_2 d_2 | ij$). Рассмотрим двухэлектронные вклады в эффективный гамильтониан $d \oplus r$ -системы:

$$H_2^{d \oplus r} = \sum_{\mu, \nu, \rho, \eta \in d} H_{2\mu\nu\rho\eta}^{d \oplus r} + \sum_{\mu \in d; i, j \in r} H_{2\mu ij}^{d \oplus r} + \sum_{i, j, k, l \in r} H_{ijkl}^{2d \oplus r}, \quad (16)$$

$$H_{2\mu\nu\rho\eta}^{d \oplus r} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu|\rho\eta) d_{\rho\tau}^+ d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} d_{\eta\tau}, \quad (17)$$

где использовано стандартное обозначение для двухэлектронных матричных элементов

$$H_{2\mu ij}^{d \oplus r} = \sum_{\sigma\tau} G_{\mu ij} d_{\mu\sigma}^+ d_{\mu\sigma} r_{i\tau}^+ r_{j\tau}, \quad (18)$$

$$H_{2ijkl}^{d \oplus r} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma\tau} (ij|kl) r_{k\tau}^+ r_{i\sigma}^+ r_{j\sigma} r_{l\tau}. \quad (19)$$

Поскольку число электронных переменных в нашем рассмотрении остается относительно небольшим, то нет необходимости введения дальнейших упрощений; даже имеющиеся вычислительные средства позволяют решать задачу полного конфигурационного взаимодействия (КВ) в этом ограниченном пространстве. Решение этой задачи дает энергии основного и возбужденных состояний системы $d \oplus r$, а также вклады различных конфигураций в эти состояния. Таким образом, мы можем определить, какие конфигурации дают максимальные вклады в основное состояние системы и определить изменения в волновой функции комплекса вдоль пути перегруппировки координированного лиганда.

Предложенный выше алгоритм был реализован в вычислительном пакете CATALYST. Для описания электронной структуры l -системы использованы простые полуэмпирические методы CNDO и INDO, которые продемонстрировали удовлетворительные результаты при вычислении параметров кристаллического поля в методе ЭКП [8, 12]. В качестве примера использования этой процедуры для описания электронной структуры КПМ, содержащих химически активные лиганды, рассмотрим реакцию изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере металлопорфиринов. Эта реакция хорошо изучена теоретически и экспериментально [13, 14]. В отсутствие катализатора эта реакция запрещена по симметрии, так как в ходе превращения реагента в продукт происходит пересечение МО симметрии b_1 и b_2 , являющихся ВЗМО и НСМО для норборнадиена и квадрициклана соответственно. Реакция может быть осуществлена каталитически в присутствии ряда КПМ.

Для интерпретации экспериментальных данных ранее использовалась теория Манго–Шахтшнейдера (МШ) [15]. Пересечение термов ВЗМО и НСМО не позволяет пройти превращению без нарушения орбитальной симметрии. Согласно теории МШ, в присутствии катализатора орбитальная симметрия может сохраняться за счет перехода пары электронов с ВЗМО реагента на вакантную орбиталь катализатора той же симметрии и одновременного перехода пары электронов с заполненной орбитали катализатора на НСМО реагента, чем достигается формальное снятие симметрийного запрета. Однако сравнение катали-

тической активности различных комплексов в рамках этой теории приводит к противоречию с экспериментальными данными. Так, в работе [16] было показано, что теория МШ дает неправильные результаты при объяснении сравнительной каталитической активности Со-тетрафенилпорфирина (Со-ТФП) и Мп-фталоцианина (Мп-Фц) в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен. Основное состояние Со-ТФП – это дублет ${}^2A_{1g}$ с полностью заполненными орбиталями d_{xz} и d_{yz} , имеющими ту же симметрию, что и пересекающиеся МО реагента, и следовательно, Со-ТФП не способен принимать на них электроны с ВЗМО реагента и проявлять каталитическую активность в соответствии с теорией МШ. В то же время, в Мп-Фц эти орбитали лишь однократно заполнены и способны участвовать в перераспределении электронов, что согласно теории МШ является условием проявления комплексом каталитической активности. Эксперимент же обнаруживает, что Со-ТФП проявляет значительную активность, а Мп-Фц – нет. Аналогичные проблемы возникают при описании этого каталитического процесса с позиций вибронной теории [17], так как в ее рамках основную роль в процессе активации также играет перераспределение электронов между заполненными и вакантными МО активируемой молекулы.

Объяснение сравнительной активности различных комплексов было предложено в работах [18–20]. Каталитическая активность объяснялась существенным вкладом в основное состояние конфигураций с электронными возбуждениями внутри d - и r -систем. Основными предположениями работ [18–20] были: сохранение спектра электронных возбуждений свободного катализатора при наличии координированного реагента, применимость двухорбитальной модели реакции изомеризации и синглетное основное состояние для квадрициклана–норборнадиена вдоль всего пути перегруппировки. Каталитическая активность Со-ТФП объяснялась вкладом в основное (2A_1) состоянии комплекса реакционноспособной конфигурации, являющейся прямым произведением квартета ${}^4A_{2g}$ или ${}^4B_{2g}$ Со-ТФП и триплета 3A_2 квадрициклана–норборнадиена, т.е. произведением возбужденных электронных состояний d - и r -систем. Примешивание такого состояния не может осуществиться за счет прямого взаимодействия с доминирующей конфигурацией, а происходит за счет взаимодействия каждой из них с состояниями с переносом заряда между d - и r -системами. В настоящей работе мы исследовали адекватность этого механизма, используя вычислительный пакет CATALYST.

В нашем рассмотрении мы ограничились той областью конфигураций комплекса, в которой выполняются основные предположения работы [20].

Для описания электронной структуры лигандов мы использовали метод CNDO. Путь химической реакции исследовали в предположении, что молекула катализатора Со-ТФП сохраняет свою геометрическую структуру и расстояние от атома кобальта до центра четырехчленного кольца в квадрициклане не изменяется в ходе процесса и составляет 2.00 Å. В качестве орбиталей r -системы, мы выбрали пересекающиеся в ходе перегруппировки ВЗМО и НСМО квадрициклана–норборнадиена, которые имеют симметрию b_1 и b_2 .

При исследовании перегруппировки свободной молекулы мы получили, что в крайних точках пути реакции низшие синглетное и триплетное состояния, полученные из двух орбиталей r -подсистемы разделены по энергии примерно на 7 эВ, в то время, как в области барьера реакции, максимум терма 1A_1 даже слегка превышает минимум терма 3A_2 . В той области реакционного пути, где основным состоянием реагента является синглет (то есть при условии выполнимости предположений работы [20]), основным состоянием реакционного комплекса являлся терм симметрии 2A_1 , доминирующий вклад в который дает прямое произведение основного дублетного терма Со-ТФП и основного синглетного терма реагента. Для всего пути реакции определенный вклад в основное состояние комплекса дают конфигурации с переносом заряда между Со-ТФП и реагентом (суммарный вес порядка 1%). Для спектра Со-ТФП характерно наличие низколежащего квартета ${}^4A_{2g}$. Прямое произведение этого состояния и триплета 3A_2 квадрициклана–норборнадиена дает дублет той же орбитальной симметрии, что и прямое произведение основных состояний Со-ТФП и квадрициклана–норборнадиена. Вклад этой конфигурации в основное состояние реакционного комплекса сильно меняется вдоль пути реакции, становясь максимальным вблизи вершины барьера реакции. В этой области такая конфигурация становится главной примесью в основном состоянии и имеет амплитуду около 0.15.

Таким образом, предложенный метод расчета КПМ, содержащих химически активные лиганды, в целом подтверждает картину, предложенную в работе [20], о том, что каталитическая активность Со-ТФП в реакции изомеризации квадрициклана в норборнадиен может быть обусловлена существенным вкладом в основное состояние каталитического комплекса реакционноспособной конфигурации, полученной из возбужденного квартетного состояния Со-ТФП и возбужденного триплетного состояния квадрициклана–норборнадиена.

Таким образом, в настоящей работе развит метод расчета электронных состояний комплексов переходных металлов, содержащих химически

активные лиганды, явно учитывающий корреляцию электронов как в *d*-оболочке, так и для группы существенных электронных переменных реагента. Развитый метод был реализован в виде вычислительного пакета и применен к рассмотрению изомеризации квадрициклана в норборнадиен в координационной сфере Co-ТФП.

Авторы приносят глубокую благодарность И.А. Мисуркину за ценное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32824) и INTAS (проект 94-4089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zerner M.C., Bacon A.D. // *Theoret. Chim. Acta.* 1979. V. 53. P. 21.
2. Edwards W.D., Weiner B., Zerner M.C. // *J. Phys. Chem.* 1988. V. 92. P. 6188.
3. Newton J.E., Hall M.B. // *Inorg. Chem.* 1985. V. 24. P. 2573.
4. Morokuma K. // *Ibid.* 1990. V. 25. P. 3110.
5. Stavrev K.K., Zerner M.C. // *Int. J. Quantum Chem.* 1997. V. 65. P. 877.
6. Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // *Theoret. Chim. Acta.* 1992. V. 83. P. 389.
7. Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // *Int. J. Quantum Chem.* 1996. V. 58. P. 161.
8. Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 1256, 1264.
9. Woodward R.B., Hoffmann R. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1965. V. 87. P. 395.
10. Tchougréeff A.L. // *Int. J. Quantum Chem.* 1996. V. 58. P. 67.
11. Löwdin P.-O. *Perturbation theory and its application in quantum mechanics* / Ed. by C.H. Wilcox. N.Y.: Wiley, 1966.
12. Токмачев А.М., Чугреев А.Л. // *Хим. физика.* 1999. Т. 18. № 1. С. 80.
13. Hogeveen H., Nusse B.J. // *Tetrahedron Lett.* 1973. № 38. P. 3667.
14. Bishop K.S. // *Chem. Rev.* 1976. V. 76. P. 461.
15. Mango F.D. // *Adv. Catal.* 1969. V. 20. P. 291.
16. Manassen J. // *J. Catal.* 1970. V. 18. P. 38.
17. Берсукер И.Б. // *Журн. физ. химии.* 1985. Т. 59. С. 1099.
18. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // *Докл. АН СССР.* 1986. Т. 291. С. 1177.
19. Чугреев А.Л., Мисуркин И.А. // *Теорет. и эксперим. химия.* 1988. Т. 24. С. 398.
20. Tchougréeff A.L., Misurkin I.A. // *Chem. Phys.* 1989. V. 133. P. 77.

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УДК 539.193(539.196.3):541.12

ГИДРАТИРОВАННЫЙ ЭЛЕКТРОН: НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2000 г. Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Анионы ассоциатов молекул воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с $n = 2-8$ проанализированы как прообраз гидратированного электрона. Выделены два типа структур, оптимизированных в приближении неограниченного метода Хартри–Фока: избыточный электрон локализован либо отдельным ассоциатом молекул, либо двумя встречными ассоциатами, не образующими между собой водородную связь. Установлено, что вертикальные энергии отрыва электрона от анионов, рассчитанные во втором порядке теории возмущений Меллера–Плессе, положительны при $n \geq 3$. Показано, что ассоциат из восьми молекул воды достаточен для образования гидратной оболочки электрона, так как наиболее устойчивый анион встречного строения формируется из обычной цепочечной структуры октамера. Выделены торцевой и интерфейсный типы локализации избыточной электронной плотности.

Анионы $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ получают, вводя в сверхзвуковой поток молекулярных ассоциатов воды свободные электроны или атомы в ридберговских состояниях [1–6]. Кинетическая энергия электронов не превышает 2 эВ, а при специально подобранных условиях эксперимента близка к нулю. Долгоживущие анионы воды получают в результате присоединения электрона к заранее сформированным нейтральным ассоциатам молекул. Такие структуры объединяют ≥ 11 молекул. Анионы меньшего размера имеют, по-видимому, избыток энергии Гиббса, превышающий вертикальную энергию отрыва от них электрона (ВЭО^1), и почти мгновенно теряют дополнительный электрон. Стабилизация таких структур возможна в потоке инертного газа (аргона или ксенона), содержащего не более 1% молекул и ассоциатов воды. Атомы инертного газа при столкновениях с только что образовавшимися анионами небольшого размера забирают у них избыток энергии. В итоге доля образовавшихся анионов небольшого размера возрастает, и к настоящему времени, кроме тетрамера, получены уже все анионы $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, включая димер. В чистом потоке молекул воды подобная стабилизация может достигаться путем присоединения дополнительных молекул воды, увеличивающих размер фиксируемых анионных ассоциатов.

Согласно [6], анионы $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с $n < 6$ метастабильны: экспериментальные вертикальные энергии отрыва электрона от анионов с $n = 11-69$ ап-

проксимируются прямой линией $\text{ВЭО}(n^{-1/3})$, пересекающей ось абсцисс между $n = 5$ и 6. Значит, анионы с $n < 11$ существуют (возможно, как метастабильные образования) и могут служить пробной моделью гидратированного электрона.

Обычно используемые теоретические модели – это небольшое число молекул воды, либо симметрично расположенных вокруг полости определенного размера [7–10], либо имеющих конфигурацию, близкую к строению нейтрального ассоциата [11, 12]. Специально для описания избыточного электрона атомный базис кластера расширяют значительным количеством диффузных функций, помещенных либо в центр полости, либо просто между ядрами молекул, и результат сильно зависит от числа, типа и расположения этих функций.

Подобное расширение базиса, создающее дополнительные возможности для описания избыточного электрона, может одновременно и искажать результаты. И чем больше дополнительных функций, тем вероятнее артефакты. Причиной их возникновения может быть не только тип и характер используемых функций. Гауссовы орбитали – не более, чем приближение одноцентровых функций, и показатели их экспонент оптимизированы и хорошо применимы к описанию систем с “обычными” электронными конфигурациями. Так, базисные наборы N-31G или N-311G и экспоненты Попла диффузных и поляризационных функций хороши в случае типичных образований. В случае таких сложных систем, как гидратированный электрон, данное приближение может оказаться не столь хорошим.

¹ В англоязычной литературе данная величина обычно обозначается VDE – vertical detachment energy.

Поэтому мы не дополняли базис функциями, центрированными между ядрами ассоциатов, но варьировали экспоненты атомных орбиталей. В качестве основного был выбран базис, позволяющий, согласно нашим предыдущим расчетам, корректно описывать нейтральные и положительно заряженные ассоциаты молекул воды, а именно, 4-31G, расширенный диффузными и поляризационными функциями на всех ядрах. Были сопоставлены четыре экспоненты диффузных *s*-функций, центрированных на ядрах водорода: стандартная экспонента Попла $\alpha = 0.036$ и три меньших значения $\alpha = 0.024, 0.017$ и 0.006 .

Варьировали только показатели диффузных *s*-функций водорода, поскольку, согласно предварительным расчетам, именно эти функции вносят наибольший вклад в высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) анионов [13]. Вклады *sp*-функций, центрированных на ядрах кислорода, меньше.

Этот результат согласуется с независимыми экспериментальными и теоретическими данными. Угловое распределение электронов, испущенных ассоциатом $(\text{H}_2\text{O})_{18}^-$, указывает на вероятный *s*-характер орбитали избыточного электрона [14], а в рамках теоретической модели, соединяющей квантово-механическое описание электрона с классическим описанием молекул воды, основное состояние гидратированного электрона хорошо описывается локализованной волновой функцией *s*-типа [15]. Энергия гидратации электрона, рассчитанная с использованием этой модели, составляет 3.2 эВ, в хорошем согласии с экспериментальной оценкой 3.3 эВ [6].

МЕТОД РАСЧЕТА

Структуры анионов ассоциатов воды $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с $n = 2-8$ оптимизированы в приближении неограниченного метода Хартри–Фока с базисом 4-31++G** без ограничений на взаимное расположение молекул и их внутреннюю геометрию. Энергии оптимизированных структур рассчитаны с учетом поправок второго порядка по теории возмущений Меллера–Плессе (МП2). Все обсуждаемые изомеры соответствуют минимумам на поверхностях потенциальной энергии анионов, что подтверждено анализом частот нормальных колебаний. В качестве начального приближения при оптимизации геометрии анионов обычно (но не всегда) выбирались оптимальные структуры соответствующих нейтральных ассоциатов, причем были рассмотрены циклические, цепочечные и объемные (типа клетки) конфигурации.

О возможности существования аниона судили по вертикальной энергии отрыва от него электрона:

$$\text{ВЭО} = E((\text{H}_2\text{O})_n) - E((\text{H}_2\text{O})_n^-),$$

где $E((\text{H}_2\text{O})_n^-)$ и $E((\text{H}_2\text{O})_n)$ – энергии ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ и $(\text{H}_2\text{O})_n$, имеющих одну и ту же оптимальную конфигурацию аниона.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соответственно особенностям геометрии и распределения электронной плотности выделены два основных типа анионов воды (рис. 1). В структурах первого типа избыточный электрон локализован отдельным ассоциатом молекул, причем это может быть цепочечный или объемно-циклический ассоциат, в разложении ВЗМО которого доминируют диффузные функции атомов одной молекулы, выступающей в водородных связях исключительно в роли акцептора протонов (*A*) и циклический объемный или почти плоский ассоциат, в котором приблизительно равный вклад в ВЗМО вносят диффузные орбитали четырех свободных (не вовлеченных в водородные связи) атомов водорода H_f (*B*). В структурах второго типа в локализации электрона участвуют два фрагмента, не образующие между собой водородную связь, – анион состоит из встречных молекулярных цепочек, и избыточная электронная плотность локализована вокруг ядер водорода тех молекул, которые непосредственно ориентированы друг к другу атомами водорода.

В разложении ВЗМО обычно доминируют диффузные *s*-функции, центрированные на ядрах водорода, и число этих ядер равно четырем всякий раз, когда исходная нейтральная структура допускает соответствующую перестройку.

Структуры типа 1А

Все цепочечные ассоциаты схожи (рис. 2): каждый следующий можно было бы получить из предыдущего, добавляя молекулу воды к тому концу цепочки, который вносит наименьший вклад в локализацию избыточной электронной плотности. При захвате нейтральной цепочкой электрона незначительно увеличиваются расстояния O–H в самих молекулах, и заметно изменяются параметры водородных связей: и расстояния O...H, и углы O–H...O уменьшаются. В результате в целом с превращением в анионы цепочки сокращаются и, как правило, становятся более объемными. Из двух цепочечных структур аниона пентамера изомер I напоминает сжатую пружину, а изомер II – ослабленную и изогнутую пружину (на рис. 2 приведен I).

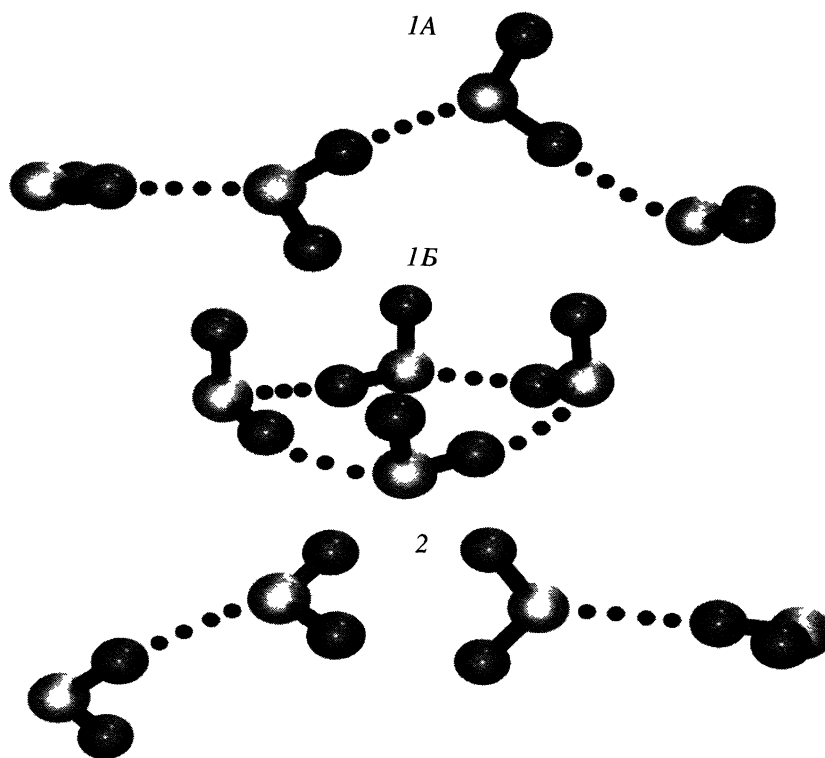


Рис. 1. Анионы тетрамера первого (А и В) и второго типов.

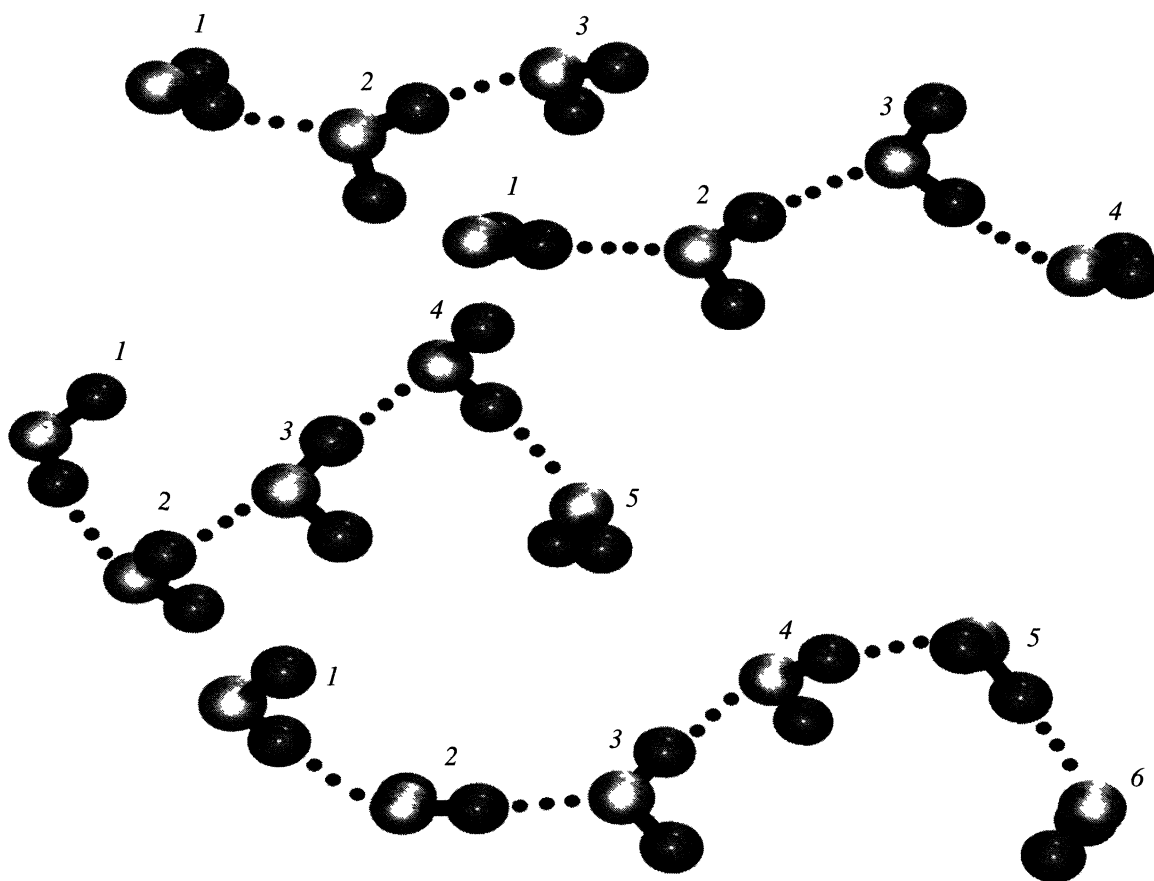


Рис. 2. Цепочечные анионные ассоциаты типа 1А.

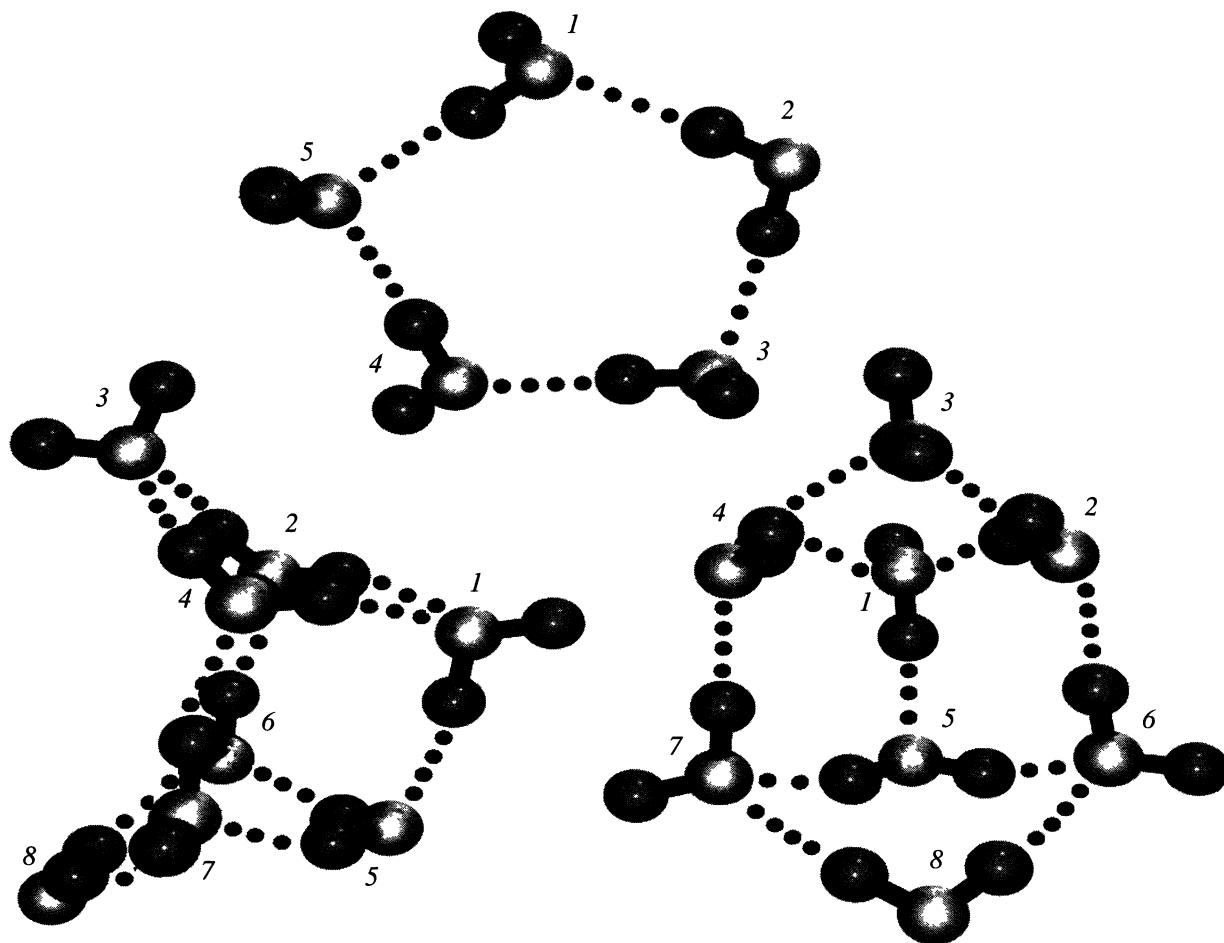


Рис. 3. Циклические анионы первого А-типа (анион кубического октамера I показан в двух проекциях).

Во всех цепочечных анионах диффузные s -орбитали, центрированные на ядрах концевой молекулы воды доминируют в разложении ВЗМО. При этом с удлинением ассоциата эта молекула

все больше поворачивается в сторону остальной цепочки, благодаря чему в ВЗМО аниона вовлекаются атомные орбитали и соседних молекул. Соответственно заряд (по Левдину) на концевой

Оценки ВЭО (эВ) анионов в зависимости от показателя экспоненты α диффузной $s(H)$ функции водорода

Анион	$\alpha = 0.036$	$\alpha = 0.024$	$\alpha = 0.017$	Анион	$\alpha = 0.036$	$\alpha = 0.024$	$\alpha = 0.017$
тип 1А				тип 1Б			
цепочечные структуры				тип 2			
Димер	-0.56	-0.37	-0.24	Тетрамер (II)	-0.26	-0.21	-0.17
Тример	-0.33	-0.17	-0.06	Пентамер (IV)	-0.23	-0.18	-0.15
Тетрамер (I)	-0.19	-0.05	0.04	Гексамер (II)	-0.15	-0.16	-
Пентамер (I)	0.06	0.06	0.13	Гексамер (III)	-0.08	-0.08	-0.06
Пентамер (II)	0.08	0.08	0.13	Димер	-0.34	-0.22	-0.15
Гексамер (I)	0.20	0.18	0.18	Тетрамер (2 & 2)	0.25	0.26	0.26
циклические структуры				Гексамер (3 & 3)	0.57	0.53	0.50
Пентамер (III)	0.11	0.23	0.28	Гексамер (2 & 4)	0.53	0.50	0.46
Октамер (I)	-0.15	-0.01	0.07	Октамер (4 & 4)	0.77	0.62	0.62
				Октамер (2 & 6)	0.72	0.68	0.65

Примечание. Нам не удалось найти такой изомер аниона циклического гексамера (III), в котором отсутствовала бы дополнительная водородная связь между молекулами 1 и 4, когда базис включал $s(H)$ -экспоненту, равную 0.017.

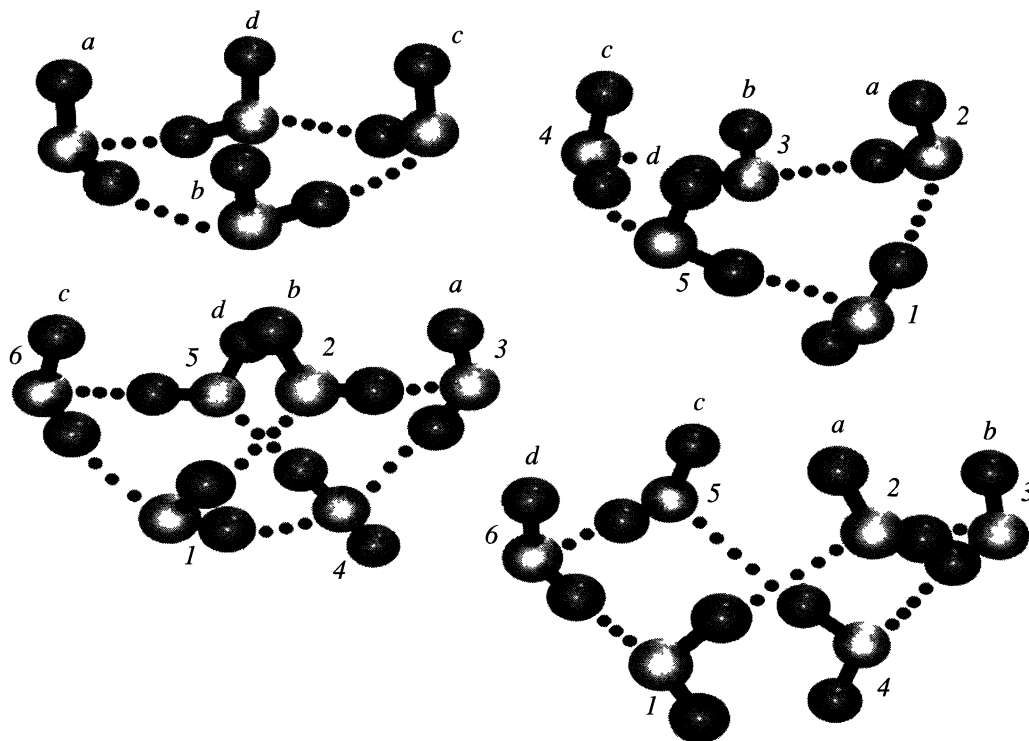


Рис. 4. Анионные структуры первого B-типа.

молекуле воды по абсолютной величине оказывается меньше:

Анион	димер	три- мер	тетра- мер (I)	пента- мер (I)	пента- мер (II)	гекса- мер (I)
Молекула k	2	3	4	5	5	6
$-q(k)$, а. е.	0.89	0.83	0.79	0.66	0.64	0.60

Аналогичен и характер локализации избыточного электрона в циклическом изомере III аниона пентамера и изомере I аниона октамера (рис. 3). Оба они имеют наименьшую полную энергию среди структур своего размера, поскольку стабилизированы наибольшим числом водородных связей. Представленный анион октамера I получается при добавлении электрона к нейтральному кубическому октамеру: куб раскрывается в одной вершине, и две из шести его граней существенно деформируются. Тем не менее структура сохраняет достаточно высокую симметрию. В обоих анионах избыточная электронная плотность локализована вокруг ядер атомов водорода одной молекулы воды ($q(5) = -0.75$ а. е. в пентамере III и $q(3) = -0.84$ а. е. в октамере I), а ВЗМО имеет по существу такой же состав, как и в цепочечных изомерах.

Вертикальные энергии отрыва электрона от анионов типа IA приведены в таблице. Увеличение диффузности s -орбиталей, центрированных на ядрах атомов водорода способствует большей устойчивости анионов. Согласно расчетам с экспо-

нентой $s(H)$ -функции, равной 0.017, дополнительный электрон может быть удержан (локализован) даже тетрамером. А с базисом, включающим стандартные диффузные экспоненты Попла, устойчивы анионы, начиная с пентамера, что в целом согласуется с экспериментальной работой [6].

Структуры типа 1B

В таких циклических довольно компактных изомерах (рис. 4) избыточный электрон локализован около ядер четырех свободных атомов водорода, образующих слегка искаженный квадрат. Нейтральный циклический тетрамер имеет симметрию S_4 : свободные атомы водорода расположены через один над и под плоскостью атомов кислорода. В присутствии дополнительного электрона тетрамер приобретает форму зонтика или медузы: все свободные атомы водорода расположены с одной стороны от плоскости кислорода, и структура в целом имеет слегка искаженную симметрию C_4 .

Циклический пентамер IV по форме напоминает открытый конверт: атомы кислорода молекул 1, 3, 4 и 5 лежат практически в одной плоскости, сбоку над которой расположена молекула 2, образующая водородные связи с молекулами 1 и 3. При добавлении электрона молекулы 2, 4 и 5, наиболее удаленные друг от друга в нейтральном изомере, сближаются. И в разложении ВЗМО

аниона доминируют диффузные функции свободных атомов водорода этих молекул и молекулы 3.

Наиболее устойчивый изомер нейтрального гексамера имеет конфигурацию раскрытой книги или призмы. С превращением в анион симметрия структуры повышается: угол между плоскостями, в каждой из которых лежит по четыре атома кислорода (1, 2, 3, 4) и (1, 4, 5, 6), наполовину уменьшается, а расположенные на торцах молекулы 2, 3, 5 и 6 образуют слегка скрученный четырехугольник. Ориентация и взаимное расположение связей O–H_н этих молекул примерно те же, что в анионе тетрамера II, и именно вокруг ядер этих четырех свободных атомов водорода локализована избыточная электронная плотность. Два изомера аниона гексамера (II и III) различаются только наличием водородной связи между молекулами 1 и 4, образующими корешок книги и практически не вносящими вклад в локализацию избыточной электронной плотности:

Анион	тетрамер (II)	пентамер (IV)	гексамер (II)	гексамер (III)
$q(a) = q(c)$, а. е.	0.01	-0.01	-0.01	0.02
$q(b) = q(d)$, а. е.	0.12	0.15	0.15	0.13

Структуры типа 2

Большинство структур типа 2 получено оптимизацией геометрии аниона, формирующегося в присутствии избыточного электрона не из одного оптимального нейтрального ассоциата, а из двух меньших, не связанных друг с другом, но достаточно сближенных (расстояние между ближайшими атомами кислорода разных фрагментов не превышало 10 Å). Подобная вариация стартовой конфигурации оптимизируемого аниона стала необходимой после расчета оптимальной структуры аниона октамера, сформировавшейся в присутствии дополнительного электрона из оптимального цепочечного октамера воды. Процесс не завершился простой деформацией исходной цепочки. Водородная связь между двумя молекулами оказалась разорвана, оторвавшаяся часть кластера реориентировалась “вокруг” электрона, и в результате он локализовался между двумя встречными цепочками, состоящими соответственно из двух и шести молекул. При этом структура дополнительно стабилизировалась новыми водородными связями. Таким образом, цепочка из восьми молекул воды уже смогла сольватировать избыточный электрон в строгом соответствии с традиционной концепцией процесса сольватации – с разрывом существующих связей между молекулами растворителя и образованием новых связей как между молекулами растворителя и

сольватируемой частицей, так и между самими молекулами растворителя.

В структурах второго типа (рис. 5) двугранный угол между плоскостями молекул воды, непосредственно смотрящих друг на друга, заключен между 0° и 90°. Меньше всего он в димере – единственном анионе второго типа, который, согласно нашим расчетам, не может удержать избыточный электрон. В остальных структурах этот угол близок к 90°. Поскольку расстояния между атомами водорода двух встречных молекул почти одинаковы (различаются не более, чем на 5–8%), можно считать, что эти атомы лежат в вершинах вытянутого тетраэдра. Соответствующие расстояния Н...Н (см. рис. 5) составляют² 5.38–5.53 Å в тетрамер-анионе 2 & 2, 5.18–5.43 и 5.10–5.31 Å в гексамер-анионах 2 & 4 и 3 & 3 и 4.97–5.43 и 4.95–5.27 Å в октамер-анионах 2 & 6 и 4 & 4 соответственно. Таким образом, среднее расстояние Н...Н сокращается по мере удлинения как одной, так и обеих цепочек, составляющих анион.

Дополнительный электрон не только не проявляет тенденции к отрыву от ассоциата (о чем свидетельствуют и оценки ВЭО, см. таблицу), но напротив, связывает воедино две цепочки. Особенно интересно то, что в устойчивых анионах гексамера и октамера второго типа, ВЭО *увеличивается с уменьшением* диффузности орбиталей $s(N)$.

Устойчивость аниона заметно повышается, а верхняя занятая орбиталь приобретает явно связывающий характер, когда число молекул хотя бы в одной из встречных цепочек превосходит 3 (гексамер 2 & 4 и октамер 2 & 6). Этот результат частично коррелирует с выводами ранних работ [8–10] о необходимости двух или даже трех координационных сфер вокруг электрона для его эффективного связывания.

Устойчивость анионов и характер локализации избыточной электронной плотности

Принято различать так называемый поверхностный и внутренний характер локализации избыточной электронной плотности. При этом обычно полагают, что внутренняя локализация возможна лишь в ассоциатах достаточно большого размера. Насколько большого – в этом мнения исследователей заметно расходятся. Так, в результате молекулярно-динамического моделирования электрона (описываемого квантово-механически) в окружении классических молекул воды авторы [16] заключили, что до $n = 32$ доминирует поверхностная локализация, а при $n \geq 64$ – внутренняя; т.е. переход от поверхностной к внутренней локали-

² Обозначения i & j показывают, что анионная структура состоит из двух встречных цепочек, состоящих из i и j молекул соответственно.

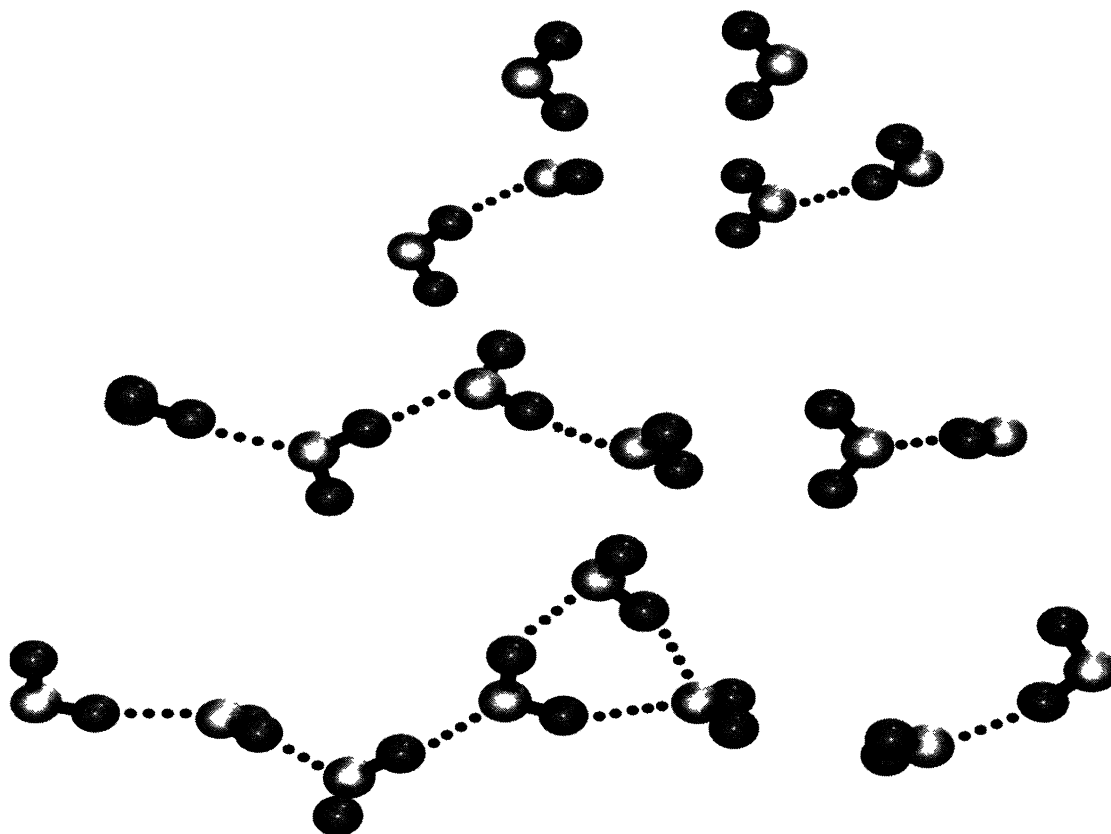


Рис. 5. Типичные анионы встречного строения.

зации избыточной электронной плотности происходит при $n \approx 32-64$. Экспериментаторы же [6], основываясь на измерениях ВЭО, полагают, что монотонная зависимость ВЭО($n^{-1/3}$) в интервале n от 11 до 69 указывает на однотипную локализацию избыточного электрона, а значит, на переход от поверхностной локализации к внутренней уже при $n = 11$ или даже 6 (данные для одного из изомеров гексамера укладываются на аппроксимирующую прямую).

Очевидно, поверхностной в строгом смысле можно было бы назвать гипотетическую локализацию дополнительного электрона вокруг ядер свободных атомов водорода октамера, расположенных снаружи куба, тем более что, как мы видели, наиболее высокую ВЭО имеют те анионы, ВЗМО которых охватывает, по крайней мере, четыре атома водорода. Однако дополнительный электрон не локализуется вокруг этих свободных атомов водорода – он инициирует разрушение кубической структуры и локализуется вокруг ядер одной молекулы, которая в деформированной структуре остается лишь акцептором протонов водородных связей. Возможной причиной могло бы быть то, что расстояния между указанными атомами (5.63 Å) слишком велики для эффектив-

ного перекрытия соответствующих диффузных функций.

Оптимальное расстояние между ядрами водорода, которому соответствует наибольшее перекрытие диффузных s -функций, можно оценить, удвоив расстояние, отвечающее максимуму функции радиального распределения электронной плотности $s(\text{H})$ -орбитали. При $\alpha = 0.017$ значение $R_{\text{max}} = 2.87 \text{ \AA}$ и соответственно $r = 2R_{\text{max}} = 5.74 \text{ \AA}$. Если же считать, что перекрытие функций $1s$ -типа достаточно велико также в области между точками перегиба радиальных функций, то допустимыми можно считать расстояния между ядрами водорода, попадающие в интервал 2.68–8.66 Å.

Итак, расстояния Н...Н между ядрами свободных атомов водорода нейтрального кубического октамера (5.63 Å) близки к оптимальному для ядер, на которых центрированы $s(\text{H})$ -функции с $\alpha = 0.017$ (5.74 Å). По-видимому, дополнительный электрон разрушает обсуждаемую кубическую структуру потому, что в ней вершины тетраэдра, занятые данными четырьмя ядрами водорода, разделены четырьмя другими вершинами, точнее молекулами, все атомы водорода которых вовлечены в водородные связи. Последнее и препятствует формированию орбитали, которая покрывала

бы весь ассоциат. Если бы каждая из восьми молекул имела один свободный атом водорода, формирование такой орбитали стало бы теоретически возможным. Однако в этом случае нельзя было бы получить полностью Н-связанную кубическую конфигурацию ассоциата, т.е. практически локализация дополнительного электрона “вокруг” незначительно деформированного кубического октамера невозможна.

Условно поверхностной можно было бы назвать локализацию электрона в анионах первого типа. Однако здесь правильнее говорить о *торцевой* локализации, поскольку избыточная электронная плотность в этих структурах локализована либо вблизи одного конца структуры, либо вокруг ядер свободных атомов водорода, расположенных по одну сторону от остальной структуры. В последнем случае анионы не устойчивы к отрыву электрона (см. таблицу), что, вероятно, обусловлено следующим. Расстояния между ядрами водорода, диффузные функции которых доминируют в разложении ВЗМО, составляют в среднем 3.53 Å в анионе тетрамера, 3.54 и 3.73 Å в анионе пентамера и 3.59 и 4.45 Å в анионе гексамера³. Эти расстояния являются по сути результатом компромисса. Оптимальные расстояния между атомами кислорода молекул воды, объединенных с помощью водородных связей в нейтральный цикл, составляют ~2.85 Å. Оптимальные же расстояния между ядрами водорода, обеспечивающие наилучшее перекрывание диффузных *s*-функций, должны быть, как отмечено выше, близки к 5.7 Å. Компромиссные расстояния в циклических анионах, по-видимому, малы и не позволяют построить энергетически выгодную орбиталь избыточного электрона.

Есть некоторые основания назвать внутренней локализацию избыточной электронной плотности в анионах второго типа, но не в том смысле, в каком этот термин используют обычно. Скорее данный тип локализации следует называть *интерфейсным*, поскольку электрон локализован между двумя встречными ассоциатами, ничем, кроме него, не связанными и при последующем отрыве электрона утрачивающими эту единственную связь между собой. Оценки ВЭО показывают, что такая локализация возможна уже в тримере и эффективна, начиная с гексамера.

Еще один вопрос, заслуживающий специального рассмотрения, – это зависимость полных энергий анионов от характера атомных базисных функций. В приближении МП2/4-31++G** энергии структур встречного типа, оптимизированных с различными показателями экспоненты

диффузной *s*(Н)-функции, изменяются следующим образом:

α	0.036	0.024	0.017	0.006
димер	-152.31642	-152.32059	-152.32310	-152.33692
тример 2& 1	-228.50006	-228.50293	-228.50465	-228.50546
тетрамер 2& 2	-304.68257	-304.68450	-304.68504	-304.68221
гексамер 3& 3	-457.04520	-457.04583	-457.04539	-457.04081
гексамер 2& 4	-457.04457	-457.04590	-457.04543	-457.04134
октамер 2& 6	-609.40674	-609.40710	-609.40634	-609.40085

Начиная с тетрамера при $\alpha \approx 0.024-0.017$ наблюдается небольшой минимум. Это можно рассматривать как свидетельство того, что оптимальная для описания избыточного (гидратированного) электрона экспонента диффузной *s*-функции водорода составляет ~0.02, а не 0.000001 или 0.001, как обычно полагают исследователи, расширяя базисные наборы для описания анионных ассоциатов воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные для ассоциатов $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ с $n \leq 8$, позволяют сформулировать предварительные ответы на два вопроса, давно привлекающие внимание исследователей: каковы размер наименьшего устойчивого аниона ассоциата воды и характер локализации избыточного электрона. Избыточная электронная плотность всегда локализована вокруг ядер свободных атомов водорода либо одной, либо нескольких молекул воды, но можно выделить два типа анионов. Первый объединяет цепочечные (А) и компактные циклические (Б) структуры, возникающие при захвате электрона отдельным ассоциатом, структурная перестройка которого практически обращается при отрыве электрона. Анионы второго типа образуются либо при захвате электрона достаточно длинной (не менее восьми молекул) цепочкой, которая при этом разрывается, создавая условия для локализации электрона между двумя ее фрагментами, ориентированными атомами водорода навстречу друг другу; либо при таком же связывании электроном двух независимых ассоциатов.

Уже тример, состоящий из встречных димерной и мономерной цепочек, имеет положительную вертикальную энергию отрыва электрона. А начиная с пентамера, все анионы первого (А) и второго типов способны удержать дополнительный электрон. Локализация избыточного электрона может быть названа торцевой в структурах первого типа и интерфейсной в структурах второго типа. При этом наиболее устойчивы те структуры, в которых в разложении ВЗМО доминируют диффузные *s*-функции, центрированные на ядрах четырех свободных атомов водорода, лежащих в

³ Приводимые в тексте межъядерные расстояния рассчитаны для анионных конфигураций, оптимизированных с экспонентой *s*(Н)-функции, равной 0.017.

вершинах искаженного тетраэдра. Существует оптимальное значение экспоненты функции $s(H)$, близкое к 0.02, при котором достигается наименьшая полная энергия устойчивых анионных структур встречного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 99-03-33251) и Программы “Университеты России – фундаментальные исследования”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haberland H., Langosch H., Schindler H.-G., Worsnop D.R.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 3903.
2. *Haberland H., Ludewigt C., Schindler H.-G., Worsnop D.R.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 3742.
3. *Knapp M., Echt O., Kreisle D., Recknagel E.* // *Ibid.* 1986. V. 85. P. 636.
4. *Desfrancois C., Khelifa N., Lisfi A. et al.* // *Ibid.* 1991. V. 95. P. 7760.
5. *Desfrancois C., Abdoul-Carime H., Khelifa N. et al.* // *Ibid.* 1995. V. 102. P. 4952.
6. *Coe J.V., Lee G.H., Eaton J.G. et al.* // *Ibid.* 1990. V. 92. P. 3980.
7. *Newton M.D.* // *J. Phys. Chem.* 1975. V. 79. P. 2795.
8. *Noel J.O., Morokuma K.* // *Ibid.* 1977. V. 81. P. 2295.
9. *Rao B.K., Kestner N.R.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 80. P. 1587.
10. *Kestner N.R., Jortner J.* // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 3818.
11. *Barnett R.N., Landman U., Dhar S. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 91. P. 7797.
12. *Tsurusawa T., Iwata S.* // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 287. P. 551.
13. *Новаковская Ю.В., Степанов Н.Ф.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1998. Т. 62. С. 1127.
14. *Campagnola J., Posey L.A., Johnson M.A.* // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 92. P. 3243.
15. *Staib A., Borgis D.* // *Ibid.* 1995. V. 103. P. 2642.
16. *Barnett R.N., Landman U., Cleveland C.L., Jortner J.* // *Ibid.* 1988. V. 88. P. 4429.

ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДВУМЕРНОГО АТОМА
ВОДОРОДА В ОДНОРОДНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

© 2000 г. А. А. Гусев, В. В. Красильников, Н. А. Чеканов

Белгородский государственный университет

Для исследования плоского атома водорода при наличии внешнего однородного магнитного поля применен метод нормальных форм Биркгоффа–Густавсона. С помощью преобразования Леви–Чивита получен новый регуляризованный классический гамильтониан, соответствующий гамильтониану двух нелинейно связанных осцилляторов, для которого выведены классическая и квантовая нормальные формы Биркгоффа–Густавсона. Для квантового аналога нормальной формы решена задача на собственные значения, из которой в аналитическом виде получены энергетический спектр и волновые функции атома водорода в постоянном магнитном поле.

В последнее время растет интерес к исследованию динамических систем, допускающих классическое хаотическое движение. Известно, что хаотическое движение возможно, например, в гамильтоновых системах с двумя степенями свободы, для которых соответствующие классические уравнения движения неинтегрируемы. Очень важной задачей для таких систем является исследование квантового поведения энергетических уровней и волновых функций [1].

В настоящей работе рассматривается двумерный атом водорода при наличии однородного магнитного поля. Несмотря на то, что данная задача интегрируема, аналитический вид ее энергетического спектра неизвестен. Цель работы состоит в том, чтобы найти приближенные собственные значения гамильтониана данной задачи. Для этого применен метод нормальных форм [2] как в классическом, так и в квантовом случаях. Упомянутый метод применяется не к исходному гамильтониану, который имеет сингулярность в начале координат, а к регуляризованному гамильтониану, совпадающему с гамильтонианом системы двух нелинейным образом связанных осцилляторов. В работе найдены квантовая нормальная форма и алгебраическое уравнение, определяющие энергетический спектр регуляризованного гамильтониана в полуклассическом приближении.

Как известно, классический гамильтониан H для плоского атома водорода, находящегося в однородном магнитном поле B , перпендикулярном к плоскости (x, y) , может быть записан в виде:

$$H = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2) - \frac{1}{(x^2 + y^2)^{1/2}} + \frac{\gamma}{2}(xp_y - yp_x) + \frac{\gamma^2}{8}(x^2 + y^2), \quad (1)$$

где p_x и p_y – импульсы, канонически сопряженные с координатами x и y . Здесь использованы атомные единицы и $\gamma = B/(2.35 \times 10^5 T)$.

Гамильтониан (1) может быть приведен к задаче двух связанных нелинейных осцилляторов с помощью преобразования Леви–Чивита [3] $(x, y, p_x, p_y) \rightarrow (q_1, q_2, p_1, p_2), t \rightarrow \tau$:

$$x = (q_1^2 - q_2^2)/2(-2E)^{1/2}, \quad y = q_1 q_2 / (-2E)^{1/2},$$

$$p_x = (q_1 p_1 - q_2 p_2)(-2E)^{1/2} / (q_1^2 + q_2^2), \quad (2)$$

$$p_y = (q_2 p_1 + q_1 p_2)(-2E)^{1/2} / (q_1^2 + q_2^2),$$

$$dt/d\tau = r/(-2E)^{1/2}, \quad r = (x^2 + y^2)^{1/2},$$

где $E < 0$ – полная энергия атома водорода в однородном магнитном поле. При этом гамильтониан (1) принимает следующий вид:

$$\tilde{H} = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2 + q_1^2 + q_2^2) + \frac{\beta}{8}(q_1 p_2 - q_2 p_1)(q_1^2 + q_2^2) + \frac{\beta^2}{128}(q_1^2 + q_2^2)^3 - (-2/E)^{1/2}, \quad (3)$$

где $\beta = \gamma/(-E)$. Гамильтонианы $H(x, y, p_x, p_y) = E$ и $\tilde{H}(q_1, q_2, p_1, p_2) = 0$ дают одни и те же классические траектории, за исключением начала координат. Легко видеть, что гамильтониан (3) является гамильтонианом двух нелинейно связанных осцилляторов и не имеет сингулярности в нуле в отличие от исходного гамильтониана (1).

Далее с помощью канонических преобразований $(q, p) \rightarrow (\xi, \eta)$, где $\xi = (\xi_1, \xi_2)$ и $\eta = (\eta_1, \eta_2)$ гамильтониан (3) (без последнего постоянного члена) приводится к нормальной форме Биркгоффа–

Густавсона [2] в виде суммы однородных полиномов от переменных (ξ, η)

$$\tilde{H}(q, p) \longrightarrow \Gamma(\xi, \eta) = \sum_{s=2}^{s_{\max}} \Gamma^{(s)}(\xi, \eta). \quad (4)$$

При помощи REDUCE-программы GITA [4] мы получили нормальную форму Биркгоффа–Густавсона вплоть до членов степени $s_{\max} = 10$:

$$\Gamma(\xi, \eta) = \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(8)} + \Gamma^{(10)},$$

где

$$\Gamma^{(2)} = \frac{1}{2}(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2),$$

$$\Gamma^{(4)} = \frac{1}{16}\beta(\eta_1\xi_2 - \eta_2\xi_1)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2),$$

$$\Gamma^{(6)} = \frac{5}{2048}\beta^2(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2)^3 -$$

$$- \frac{5}{512}\beta^2(\eta_1\xi_2 - \eta_2\xi_1)^2(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2),$$

$$\Gamma^{(8)} = \frac{15}{16384}\beta^3(\eta_1\xi_2 - \eta_2\xi_1)^3(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2) - \quad (5)$$

$$- \frac{11}{4096}\beta^3(\eta_1\xi_2 - \eta_2\xi_1)(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2)^3,$$

$$\Gamma^{(10)} = -\frac{393}{8388608}\beta^4(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2)^5 +$$

$$+ \frac{495}{1048576}\beta^4(\eta_1\xi_2 - \eta_2\xi_1)^2(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2)^3 -$$

$$- \frac{469}{524288}\beta^4(\eta_1\xi_2 - \eta_2\xi_1)^4(\eta_1^2 + \eta_2^2 + \xi_1^2 + \xi_2^2).$$

Для удобства последующего квантования введем комплексные переменные

$$z_k = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_k + i\xi_k), \quad (6)$$

$$z_k^* = \frac{1}{\sqrt{2}}(\eta_k - i\xi_k), \quad (k = 1, 2),$$

тогда нормальная форма Биркгоффа–Густавсона примет вид

$$\Gamma(z, z^*) = \Gamma^{(2)} + \Gamma^{(4)} + \Gamma^{(6)} + \Gamma^{(8)} + \Gamma^{(10)},$$

где

$$\Gamma^{(2)} = (z_1 z_1^* + z_2 z_2^*),$$

$$\Gamma^{(4)} = \frac{1}{8}i\beta(z_2 z_1^* - z_1 z_2^*)(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*),$$

$$\Gamma^{(6)} = \frac{5}{256}\beta^2(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*)^3 +$$

$$+ \frac{5}{256}\beta^2(z_2 z_1^* - z_1 z_2^*)^2(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*),$$

$$\Gamma^{(8)} = \frac{15}{2048}i\beta^3(z_1 z_2^* - z_2 z_1^*)(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*)^3 + \quad (7)$$

$$+ \frac{11}{2048}i\beta^3(z_1 z_2^* - z_2 z_1^*)^3(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*),$$

$$\Gamma^{(10)} = -\frac{393}{262144}\beta^4(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*)^5 -$$

$$- \frac{990}{262144}\beta^4(z_1 z_2^* - z_2 z_1^*)^2(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*)^3 -$$

$$- \frac{469}{262144}\beta^4(z_1 z_2^* - z_2 z_1^*)^4(z_1 z_1^* + z_2 z_2^*).$$

Используя известное правило Вейля

$$z_k^m z_k^{*n} \longrightarrow \frac{1}{2^m} \sum_{l=0}^m \frac{m!}{l!(m-l)!} \hat{a}_k^{+l} \hat{a}_k^n \hat{a}_k^{+m-l}, \quad (8)$$

где операторы \hat{a}_k^+ , \hat{a}_k ($k = 1, 2$) определяются соотношениями

$$\hat{a}_k^+ = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(\frac{\partial}{\partial \xi_k} - \xi_k\right), \quad \hat{a}_k = \frac{1}{i\sqrt{2}}\left(\frac{\partial}{\partial \xi_k} + \xi_k\right) \quad (9)$$

с обычным правилом коммутации

$$[\hat{a}_l, \hat{a}_k^+] = \delta_{lk}, \quad (10)$$

можно получить квантовую нормальную форму в виде следующего оператора:

$$\hat{\Gamma} = \hat{\Gamma}^{(2)} + \hat{\Gamma}^{(4)} + \hat{\Gamma}^{(6)} + \hat{\Gamma}^{(8)} + \hat{\Gamma}^{(10)},$$

где

$$\hat{\Gamma}^{(2)} = \hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1,$$

$$\hat{\Gamma}^{(4)} = \frac{1}{8}i\beta(\hat{a}_2^+ \hat{a}_1 - \hat{a}_1^+ \hat{a}_2)(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1),$$

$$\hat{\Gamma}^{(6)} = \frac{5}{256}\beta^2(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1)^3 +$$

$$+ \frac{5}{256}\beta^2(\hat{a}_2^+ \hat{a}_1 - \hat{a}_1^+ \hat{a}_2)^2(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1) +$$

$$+ \frac{5}{256}\beta^2(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1),$$

$$\hat{\Gamma}^{(8)} = \frac{15}{2048}i\beta^3(\hat{a}_1^+ \hat{a}_2 - \hat{a}_2^+ \hat{a}_1)(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1)^3 +$$

$$+ \frac{11}{2048}i\beta^3(\hat{a}_1^+ \hat{a}_2 - \hat{a}_2^+ \hat{a}_1)^3(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1) +$$

$$+ \frac{7}{1024}i\beta^3(\hat{a}_1^+ \hat{a}_2 - \hat{a}_2^+ \hat{a}_1)(\hat{a}_1^+ \hat{a}_1 + \hat{a}_2^+ \hat{a}_2 + 1), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}^{(10)} = & -\frac{393}{262144}\beta^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1)^5 - \\ & -\frac{990}{262144}\beta^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_2 - \hat{a}_2^+\hat{a}_1)^2(\hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1)^3 - \\ & -\frac{469}{262144}\beta^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_2 - \hat{a}_2^+\hat{a}_1)^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1) - \\ & -\frac{1950}{262144}\beta^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1)^3 - \\ & -\frac{1198}{262144}\beta^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_2 - \hat{a}_2^+\hat{a}_1)^2(\hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1) - \\ & -\frac{1185}{262144}\beta^4(\hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1). \end{aligned}$$

Для диагонализации квантовой нормальной формы (11) введем новые операторы так, как это делается в работе [5]

$$\hat{b}_1^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1^+ + i\hat{a}_2^+), \quad \hat{b}_2^+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(i\hat{a}_1^+ + \hat{a}_2^+) \quad (12)$$

с правилом коммутации

$$[\hat{b}_i, \hat{b}_k^+] = \delta_{ik}. \quad (13)$$

Заметим, что гамильтониан \hat{N} двух несвязанных осцилляторов и оператор углового момента \hat{L} имеют следующие выражения:

$$\hat{L} = i(\hat{a}_1^+\hat{a}_2 - \hat{a}_2^+\hat{a}_1) = -\hat{b}_1^+\hat{b}_1^+ + \hat{b}_2^+\hat{b}_2^+, \quad (14)$$

$$\hat{N} = \hat{a}_1^+\hat{a}_1 + \hat{a}_2^+\hat{a}_2 + 1 = \hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1, \quad (15)$$

с помощью которых можно определить квантовую нормальную форму.

Гамильтониан (11) принимает вид

$$\hat{\Gamma} = \hat{\Gamma}^{(2)} + \hat{\Gamma}^{(4)} + \hat{\Gamma}^{(6)} + \hat{\Gamma}^{(8)} + \hat{\Gamma}^{(10)},$$

где

$$\hat{\Gamma}^{(2)} = \hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1,$$

$$\hat{\Gamma}^{(4)} = \frac{1}{8}\beta(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1),$$

$$\hat{\Gamma}^{(6)} = \frac{5}{256}\beta^2(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1)^3 +$$

$$+ \frac{5}{256}\beta^2(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)^2(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1) +$$

$$+ \frac{5}{256}\beta^2(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1),$$

$$\begin{aligned} \hat{\Gamma}^{(8)} = & \frac{15}{2048}\beta^3(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1)^3 + \\ & + \frac{11}{2048}\beta^3(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)^3(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1) + \\ & + \frac{7}{1024}\beta^3(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\hat{\Gamma}^{(10)} = -\frac{393}{262144}\beta^4(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1)^5 -$$

$$- \frac{990}{262144}\beta^4(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)^2(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1)^3 -$$

$$- \frac{469}{262144}\beta^4(-\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2)^4(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1) -$$

$$- \frac{1950}{262144}\beta^4(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1)^3 -$$

$$- \frac{1198}{262144}\beta^4(\hat{b}_1^+\hat{b}_2 - \hat{b}_2^+\hat{b}_1)^2(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1) -$$

$$- \frac{1185}{262144}\beta^4(\hat{b}_1^+\hat{b}_1 + \hat{b}_2^+\hat{b}_2 + 1).$$

Чтобы вычислить энергетический спектр E нашего исходного гамильтониана (1), сперва необходимо решить задачу на собственные значения для оператора (16)

$$\hat{\Gamma}|\lambda\rangle = \lambda(E)|\lambda\rangle, \quad (17)$$

где $|\lambda\rangle$ – векторы состояния и $\lambda(E)$ – собственные значения, которые зависят от энергии E начального гамильтониана (1). Легко проверить, что векторы состояния

$$\begin{aligned} |\lambda\rangle & := |n, l\rangle = \\ & = ((n+l)!(n-l)!)^{-1/2}(\hat{b}_1^+)^{(n+l)}(\hat{b}_2^+)^{(n-l)}|0\rangle, \end{aligned} \quad (18)$$

где вакуумное состояние $|0\rangle$ определено в виде $\hat{b}_1|0\rangle = \hat{b}_2|0\rangle = 0$, являются собственными векторами уравнения (17). Квантовые числа n, l являются собственными значениями операторов (14), (15)

$$\hat{N}|n, l\rangle = n|n, l\rangle, \quad \hat{L}|n, l\rangle = l|n, l\rangle \quad (19)$$

и должны принимать следующие значения: $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ и $l = \pm n, \pm(n-1), \dots$, чтобы волновая функция атома водорода была однозначной [6].

Таким образом, можно легко определить собственные значения $\lambda(E)$ в виде

$$\begin{aligned} \lambda(E_{nl}) = & 2n + 1 - \frac{\beta}{4}l(2n + 1) + \\ & + \frac{5\beta^2}{128}(-4l^2n - 2l^2 + 4n^3 + 6n^2 + 4n + 1) + \\ & + \frac{\beta^3}{1024}l(-88l^2n - 44l^2 + 120n^3 + \\ & + 180n^2 + 118n + 29) + \frac{\beta^4}{32768}(-1876l^4n - 938l^4 + \\ & + 3960l^2n^3 + 5940l^2n^2 + 4168l^2n + 1094l^2 - \\ & - 1572n^5 - 3930n^4 - 5880n^3 - 4890n^2 - 2250n - 441). \end{aligned} \quad (20)$$

Уравнения (17) и (20) приводят к следующему алгебраическому соотношению:

$$\lambda(E_{nl}) = (-2/E_{nl})^{1/2}, \quad (21)$$

которое определяет энергетический спектр E_{nl} двумерного атома водорода при наличии одно-родного магнитного поля.

В заключение авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований (код проекта № 98-02-16160) и Конкурсный центр при Санкт-Петербургском университете (код проекта № 97-0-143-5) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gutzwiller M.C.* Chaos in Classical and Quantum Mechanics. N.Y.: Springer, 1990.
2. *Gustavson F.* // Astron. J. 1966. V. 21. P. 670.
3. *Stiefel E.L., Scheifele G.* Linear and Regular Celestial Mechanics. Berlin: Springer, 1971.
4. *Basios V., Chekanov N.A., Markovski B.L. et al.* // Comp. Phys. Commun. 1995. V. 90. P. 355.
5. *Uwano Y.* // Physica D. 1989. V. 35. P. 1.
6. *Cisneros A., McIntosh H.* // J. Math. Phys. 1969. V. 10. P. 277.

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 541.572

**ВОЗБУЖДЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ
ТЕТРАОКСИДА OsO₄ И ТЕТРАОКСОКАТИОНА IrO₄⁺**

© 2000 г. А. И. Дементьев*, А. В. Зайцевский**, Ю. М. Киселев**

*Московский государственный педагогический университет

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Выполнены неэмпирические расчеты низколежащих электронных состояний молекулы OsO₄ и изоэлектронного ей иона IrO₄⁺ в приближении квазирелятивистского псевдопотенциала. Энергии возбуждений найдены в рамках дифференциальной схемы конфигурационного взаимодействия (полученная энергия возбуждения 35045 см⁻¹ для перехода в первое синглетное состояние OsO₄ хорошо согласуется с экспериментальным значением 35000 см⁻¹).

Информация о низших электронных состояниях молекулы OsO₄ и тетраоксоиона IrO₄⁺ важна для интерпретации существующих экспериментальных данных и для оценки вероятности получения соединений иридия в высших степенях окисления. Молекула OsO₄ интенсивно изучалась как экспериментально, так и теоретически. В работе [1] были выполнены расчеты характеристик ее основного электронного состояния в рамках одноэлектронного приближения. Неэмпирические расчеты возбужденных электронных состояний обсуждаемых систем на высоком неэмпирическом уровне ранее не проводились. Так как молекула OsO₄ легко может быть получена в газовой фазе и ее спектр лежит в доступной для проведения эксперимента области, она является одной из немногих тетраэдрических систем, в спектре поглощения которых удалось наблюдать и проанализировать дискретные системы полос.

Впервые спектр поглощения OsO₄ был получен Лифшицем и Розенбомом [2, 3] и подробно исследован Лангсетом и Квиллером [4]. Наблюдаемые в спектре полосы были отнесены к трем системам, 0–0-переходы которых расположены при 33388, 36225 и 38101 см⁻¹ соответственно. Всего было обнаружено 17 групп полос в области 3200–2200 Å. Более детальный спектр поглощения OsO₄ был записан Веллсом с соавторами [5]. Сложный характер спектра затруднил его интерпретацию. В частности, была отмечена возможность присутствия в спектре множества “горячих” линий и большая вероятность появления в основном электронном состоянии резонансов Ферми и Кориолиса, так как $\nu_2 \cong \nu_4$ и $3\nu_4 \cong \nu_1, \nu_3$. В дополнение к этому необходимо учесть наложение на спектр вращательной структуры. Авторы пришли к заключению, что из системы полос

в области 31261–45596 см⁻¹ нельзя получить достоверную информацию об эффекте Яна–Теллера вырожденного возбужденного электронного состояния OsO₄, которое было отнесено к неприводимому представлению T₂ группы тетраэдра. В спектре также были обнаружены три очень слабые системы полос, и было высказано предположение, что если они относятся к синглет-триплетным переходам, то спин-орбитальное взаимодействие должно быть слабым и не превышать величин, типичных для молекул с легкими атомами. В 1973 г. Фостер и др. [6] получили спектр OsO₄ в матрице SF₆. По матричным сдвигам, а также с помощью данных фотоэлектронной спектроскопии они отнесли две первые наиболее интенсивные полосы с максимумами поглощения 35000 и 42000 см⁻¹ к переходам с занятых молекулярных орбиталей (МО) t₂ и t₁ на первую виртуальную МО симметрии e. В этой работе были также отнесены полосы, отвечающие более высоким энергиям. Сложная структура полос ассоциировалась с электронно-колебательным взаимодействием. Такое отнесение было впервые подтверждено теоретически Вистом и Греем [7] на основе аналогии с электронной структурой иона MnO₄⁻. В работе [8] электронная оболочка OsO₄ была рассчитана методом X_α в приближении дискретного варьирования (X_α-ДВМ). Энергии электронных переходов оценивались по разности одночастичных энергий в приближении переходного состояния; полученное значение энергии вертикального синглет-синглетного электронного перехода почти на 10000 см⁻¹ отличается от экспериментальной величины (см. таблицу). Такое расхождение между расчетной и экспериментальной величинами не удивительно, так в этой работе не

учитывалось много факторов, существенных для точности расчета:

1) степень учета релятивистских поправок (использование нерелятивистского приближения должно сильно зависеть равновесные межъядерные расстояния в OsO₄);

2) качество приближения для коррелированной волновой функции;

3) электронно-колебательные взаимодействия в первом возбужденном вырожденном электронном состоянии (эффект Яна–Теллера первого порядка).

В данной работе мы на примере расчета первого синглет-синглетного электронного перехода (¹T₂–¹A₁) для молекулы OsO₄ попытались выяснить можно ли, используя современный уровень квантово-механических расчетов, дать оценку этой величины для тяжелых молекул с достаточной надежностью.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Адекватное описание электронного строения соединений элементов II переходного ряда невозможно без последовательного учета релятивистских эффектов. В нашем расчете воспроизведение так называемых скалярных релятивистских эффектов достигалось путем использования усредненных по спину релятивистских остовных потенциалов. Спин-орбитальное взаимодействие игнорировалось, так как косвенные спектроскопические данные и расчетные значения расщеплений одноэлектронных уровней [8, 9] указывают на то, что их вклад в энергии изучаемых переходов не должен превышать 1000 см⁻¹. К остовным были отнесены электронные оболочки 1–4*s*, 2–4*p*, 4*f* осмия (иридия), а также – из соображений сбалансированности расчетной схемы – 1*s*-оболочки атомов кислорода. Таким образом, явно описывалась зависимость волновых функций от координат 40 электронов. Релятивистские псевдопотенциалы были взяты из работ [10, 11].

Детальный анализ корреляции столь большого числа электронов в рамках стандартных вариантов метода конфигурационного взаимодействия (КВ) с несколькими исходными конфигурациями (НИК) чрезвычайно трудоемок и вряд ли целесообразен вследствие возможных отклонений от размерной согласованности. Поэтому мы обратились к принципу организации процедуры КВ, непосредственно ориентированному на воспроизведение энергий переходов (дифференциальная схема КВ [12, 13]). В его основе лежит то обстоятельство, что значительная часть базисных слейтеровских детерминантов вносит почти одинаковые вклады в энергии исходного и конечного состояний.

Энергии (ΔE) вертикальных электронных переходов молекулы OsO₄ и ионов IO₄⁺

Система и переход	ΔE , см ⁻¹	Метод расчета
OsO ₄ (¹ T ₂ – ¹ A ₁)	26939	X _α -ДВМ [10]
	33700	оценка [1]
	33029	MCSCF (базис 'min')
	31245	ДКВ (базис 'min')
	35045	ДКВ (базис 'max')
OsO ₄ (¹ T ₂ – ³ A ₁)	35000	эксперимент [5, 6]
	11049	X _α -ДВМ [10]
	32416	ДКВ (базис 'max')
IO ₄ ⁺ (¹ T ₂ – ¹ A ₁)	24820	оценка [1]
	28336	MCSCF (базис 'min')
	22993	ДКВ (базис 'max')

Среди одночастичных функций (МО) выделяются поднаборы активных МО (т.е. тех, числа заселенности которых для разных исходных конфигураций могут отличаться), инактивных и вторичных МО (соответственно двукратно занятых и вакантных во всех исходных конфигурациях). Далее базис слейтеровских детерминантов формируется при помощи одно- и двучастичных возбуждений исходных конфигураций, исключая переносы двух электронов с инактивных на вторичные МО (инактивные двукратные возбуждения). В практике расчетов по стандартной схеме КВ НИК 1 + 2 именно такие возбуждения часто порождают подавляющее большинство многоэлектронных базисных функций. Вместе с тем несложные оценки во втором порядке многочастичной теории возмущений показывают, что их вклады в энергию перехода должны быть малы; напротив, вклады таких детерминантов в величину отклонения вариационных методов от размерной согласованности могут быть значительными. Применение процедуры отбора [14] к оставшейся совокупности детерминантов позволило понизить размерность задачи КВ до 10⁵, тогда как размерность соответствующей проблемы КВ НИК 1 + 2 составила бы 10⁹. Базисные молекулярные виртуальные орбитали находились как решения хартри-фокских уравнений для молекулярного иона с дробными заселенностями валентных и низших виртуальных МО. В расчетах методом дифференциального КВ (ДКВ) “активными” считались верхние занятые МО 3*a*₁, 4*t*₂, 1*t*₁ и первые виртуальные МО 2*e*, 5*t*₂, 4*a*₁ (всего 14 орбиталей). Вычисления проводились с описанием симметрии при помощи абелевой подгруппы C_{2v} группы тетраэдра.

Для выяснения устойчивости результатов по отношению к выбору одночастичного базиса была проведена серия расчетов, в которых базисные

наборы сгруппированных гауссовых функций последовательно расширялись от $(8s7p6d)/[6s5p3d]$ Os (Ir) и $(4s5p)/[2s2p]$ O (базис 'min') [10, 11] до $(8s7p6d2f)/[6s5p4d2f]$ Os (Ir), $(5s5p2d)/[3s3p2d]$ O (базис 'max'). Значения экспоненциальных множителей составляли 0.505 и 1.35 для f -функций на Os (Ir) и 1.5 и 0.5 d -функций кислорода.

Расчеты проводились при межъядерных расстояниях $r(\text{Os}-\text{O}) = 1.697 \text{ \AA}$ (экспериментальное значение 1.71 \AA [15]), $r(\text{Ir}-\text{O}) = 1.76 \text{ \AA}$, найденных в хартри-фоковском приближении с последующим учетом корреляции во втором порядке теории возмущений Мёллера-Плессета [1].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Валентная электронная оболочка OsO_4 (IrO_4^+) по данным расчетов методом ССП выглядит следующим образом: $1a_1^2 1t_2^6 2t_2^6 2a_1^2 3t_2^6 1e^4 3a_1^2 4t_2^6 1t_1^6$. Порядок следования одночастичных энергий совпадает с полученным в приближении X_α -РВ. Рассчитанные нами и известные из публикаций энергии электронных переходов приведены в таблице. Прежде всего отметим, что вычисленные на уровне ДКВ (базис 'max') энергии переходов практически не меняются при расширении базисной системы функций, замене набора МО и при дальнейшем расширении размерности диагонализуемой матрицы гамильтониана. Таким образом, можно надеяться, что нам удалось практически исключить при расчетах ошибки, связанные с выбором базиса и степенью учета корреляции. Если учесть, что, как уже отмечалось, погрешность связанная с пренебрежением спин-орбитальным взаимодействием, мала и использованные псевдопотенциалы достаточно надежны (судя по результатам расчетов атомных спектров), то рассчитанные энергии переходов исследуемых систем получены с достаточной степенью достоверности. Рассчитанные нами значения электронных переходов молекулы OsO_4 существенно отличаются от значений, найденных ранее в приближении X_α -ДВМ [10]. Для первого электронного перехода в синглетное состояние, теоретическая энергия полностью совпадает с энергией в максимуме первой полосы поглощения (35045 и 35000 см^{-1} соответственно).

Полученная величина энергии запрещенного по спину электронного перехода тетраоксида осмия (32146 см^{-1}) указывает на тот факт, что этот переход также может вносить вклад в низкоэнер-

гетическую слабоинтенсивную часть первой полосы поглощения этой молекулы. Полученные энергии переходов хорошо согласуются с выполненными ранее Ю.М. Киселёвым оценками этих величин на основе анализа и интерполяции экспериментальных данных различных тетраоксидов металлов. К сожалению, мы не смогли учесть электронно-колебательные взаимодействия в вырожденном первом синглетном состоянии OsO_4 , которые, по всей видимости, и определяют структуру первой полосы поглощения. Заметим также, что ведущие конфигурации в волновых функциях изученных возбужденных электронных состояний отвечают однократно заселенным МО $3t_2$ и $2e$, что согласуется с принятым отнесением [16] этих переходов, хотя вклад конфигураций с более высокими возбуждениями весьма существен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дементьев А.И., Кузнецов М.Л., Киселев Ю.М. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1167.
2. Lifschitz J., Rosenbohm E. // Z. Phys. Chem. 1921. В. 97. S. 1.
3. Kato S. // Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. 1930. V. 13. P. 248.
4. Langseth A., Qviller B. // Z. Phys. Chem. 1934. В. 27В. S. 79.
5. Wells E.J., Jordan A.D., Alderdice D.S., Ross I.G. // Aust. J. Chem. 1967. V. 20. P. 2315.
6. Foster S., Jordan A.D., Alderdice D.S., Ross I.G. // Ibid. 1973. V. 95. P. 6578.
7. Viste A., Gray B.B. // Inorg. Chem. 1964. V. 3. № 8. P. 1113.
8. Тополь И.А., Вовна В.И., Казачек М.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1987. № 4. С. 456.
9. Burstain B.E., Green J.C., Kaltsoyannis N. // Inorg. Chem. 1994. V. 33. P. 2315.
10. Rauk A., Ziegler T., Ellis D.E. // Theor. Chim. Acta. 1974. V. 34. P. 49.
11. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al. // Ibid. 1990. V. 77. P. 123.
12. Schwerdtfeger P., Dolg M., Schwarz W.H.E. et al. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 1762.
13. Miralles J., Gastell O., Caballol R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. 1993. V. 172. P. 33.
14. Garsia V.M., Gastell O., Caballol R., Malrieu J.-P. // Chem. Phys. Letters. 1995. V. 238. P. 222.
15. Spiegelmann F., Malrieu J.P. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1984. V. 17. P. 433, 1259.
16. Молекулярные постоянные неорганических соединений / Под ред. К.С. Краснова. Л.: Химия, 1979.

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 539.193

**РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОННЫХ $d-d$ -СПЕКТРОВ ОКСИДОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭФФЕКТИВНОГО
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В КЛАСТЕРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ**

© 2000 г. М. Г. Разумов*, А. Л. Чугреев**

* *Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва*** *Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”, Москва**Российская академия наук, Высший химический колледж, Москва*

Метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) использован для вычисления основных и возбужденных состояний d -оболочек в оксидах переходных металлов первого ряда. В рамках указанного подхода проанализированы данные о спектрах оптического поглощения и спектрах энергетических потерь электронов. Расчеты выполнены в кластерном приближении. Кубические кластеры различного размера использованы для моделирования ионов переходных металлов в объеме кристаллов, на их поверхностях (100) и вблизи кислородных вакансий. Достигнуто хорошее согласие между вычислениями, выполненными для кластеров минимального размера и для ряда кластеров с размером от 27 до 125 атомов без какой-либо корректировки параметров. При учете влияния кулоновского поля кристалла за счет рассмотрения кластеров достаточного размера достигнуто соответствие с экспериментальными данными.

Электронная структура материалов, родственных оксидам переходных металлов (ОПМ), таких как сверхпроводящие купраты [1] и др., представляет значительный интерес. Согласно [2], тип низкоэнергетических возбужденных состояний материала является основой для отнесения оксида к одному из двух классов: диэлектрики Мотта–Хаббарда (ДМХ) в том случае, если возбуждения $d^n d^n \rightarrow d^{n+1} d^{n-1}$ со средней энергией U характеризуются наиболее низкими энергиями, или диэлектрики с переносом заряда, если низшими по энергии оказываются возбуждения $d^n \rightarrow L^{\mp} d^{n \pm 1}$ со средней энергией Δ . Классификация, предложенная в [2], не исключает, однако, модельных представлений [3] о том, что электронные состояния ОПМ могут быть описаны как состояния ионного диэлектрика (подобного MgO или CaO), дополненные локальными мультиплетами d -электронов. При возбуждениях d^n -оболочек электроны не покидают соответствующий ион металла, а перераспределяются внутри его открытой d -оболочки. Эти возбуждения называются возбуждениями кристаллического поля (КП) и отвечают за оптический спектр ОПМ [3, 4]. Для того, чтобы вычислить $d-d$ -возбуждения КП, можно использовать кластерное приближение (т.е. рассмотреть одиночный ион переходного металла (ИПМ) и его ближайшее окружение). Для проведения квантово-химических вычислений в рамках этой общей постановки в литературе применяют

различные версии ab initio-методов, использующих приближение самосогласованного поля (ССП).

На разных стадиях расчета кластеров ОПМ возникают две проблемы. Во-первых, ab initio-методы могут применяться только к кластерам небольшого размера, и таким образом, корректность этого приближения не может быть проверена путем увеличения размера кластера. Во-вторых, метод SSP – плохое начальное приближение для изучения электронной структуры комплексов переходных металлов (КПМ). Проблема состоит в том, что приближение SSP размывает мультиплетную структуру свободного иона переходного металла, которая фактически сохраняется в КПМ [5]. Основное состояние КПМ не может быть представлено единственным детерминантом Слэтера, и потому должны быть учтены другие конфигурации. Разложение конфигурационного взаимодействия (КВ), использующее орбитали SSP в качестве базиса одноэлектронных состояний, сходится довольно медленно, что требует включения большого числа конфигураций. В то же время основная часть этих конфигураций необходима только для компенсации внутренних дефектов исходного приближения SSP.

Полуэмпирический метод эффективного кристаллического поля (ЭКП) [6], описывающий электронную структуру КПМ, является результатом попытки обосновать теорию кристаллического поля [7] с использованием левдиновского парционирования [6]. Метод ЭКП применялся к анализу $d-d$ -возбуждений ОПМ в кластерном приближе-

нии [8] с использованием кластеров минимального размера MO_6^{10-} и MO_5^{8-} для моделирования ионов переходных металлов в объеме и на поверхности кристалла. Было показано, что метод ЭКП может использоваться для интерпретации данных, полученных различными экспериментальными методами. Однако кластеры, использованные в [8], были слишком малы, и поэтому приходилось принимать некоторые специальные меры, чтобы имитировать влияние кулоновского поля остальной части кристалла (потенциал Маделунга). Для кластеров $MO_n^{2(n-1)-}$, рассмотренных в [8], было показано, что учет поля Маделунга необходим для корректного описания $d-d$ -спектров. Однако в [8] (как и в других работах, использующих кластеры минимального размера [9–11]), потенциал Маделунга был оценен с использованием формальных зарядов (± 2), приписанных ионам в решетке, хотя реальные атомные заряды существенно отклоняются от формальных значений [3]. Тем не менее, использование формальных зарядов кажется приемлемым и в *ab initio*, и в полужемпирических расчетах минимальных кластеров, так как заряды на атомах кислорода, найденные в рамках указанных схем [8–11], были достаточно близки к -2 , чтобы оправдать вышеупомянутую оценку для потенциала Маделунга. Не было, однако, ясно, как эти результаты будут изменяться при увеличении размера кластера.

В настоящей работе мы учитывали в расчете столько атомов, сколько возможно, и явно вычисляли все величины, связанные с кристаллом. Этот подход позволил нам оценить все эффекты кристаллического окружения. Эффективные заряды на атомах, полученные из расчета кластеров большого размера, ближе к значениям в реальном кристалле; МО больших кластеров также, вероятно, ближе к зонным состояниям кристалла. Чтобы выяснять влияние размера кластера на расщепление d -уровней, мы, используя метод ЭКП, описанный ранее [6], и не предпринимая перепараметризации метода, вычислили электронную структуру для ряда кубических кластеров, представляющих из себя фрагменты оксидных кристаллов: $[M_{13}O_{14}]^{2-}$, $[M_{32}O_{32}]$ и $[M_{63}O_{62}]^{2+}$ ($3 \times 3 \times 3$, $4 \times 4 \times 4$ и $5 \times 5 \times 5$ атомов в кластере соответственно), где $M = Mn, Fe, Co$ и Ni . Также использовались кластеры $[M_{63}O_{61}]^{4+}$ для вычисления электронных мультиплетов ИПМ вблизи кислородной вакансии. Расщепление d -уровней было рассчитано для ИПМ, помещенных в центр кластеров (внутренний ион или ион вблизи кислородной вакансии) или в центре грани кубических кластеров (ион на поверхности (100) кристалла). Как и в [8], мы использовали полужемпирические параметры резонансного взаимодействия металл–кислород β^{M-O} , полученные для того, чтобы описать $d-d$ -спектры ионов $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и экспоненты Бёрнса для

d -орбиталей металла [12]. Ранее было показано, что стандартные значения экспонент атомных орбиталей кислорода удовлетворительно воспроизводят экспериментальную зависимость $10Dq$ от расстояния Cu–O, в ряду соединений Ln_2CuO_4 [13]. Мы также использовали значения параметров Рака B и C , характерные для свободных ионов.

Некоторые замечания касаются процедуры сопоставления энергий поверхностных состояний – расчетных и измеренных различными экспериментальными методами. Неопределенность здесь возникает в связи с тем, что даже для поверхностей, структура которых не изменяется радикально, межатомные расстояния все равно не равны в точности межатомным расстояниям в объеме кристалла, известным из рентгеноструктурного эксперимента. Аналогично, для оксидов, содержащих ян-теллеровские ИПМ: их геометрии искажены, и ближайшее окружение не является точно октаэдрическим. Тем не менее, все вычисления выполнены для значений межатомных расстояний, полученных из рентгенографического эксперимента и потому относящихся к объему кристалла.

Метод ЭКП, подробно описанный в [6], был тщательно оттестирован как на молекулярных комплексах [12], так и на оксидных кластерах [8, 13] малого размера и доказал свою применимость. Метод основан на разделении электронных переменных для d -оболочки и остальных электронов, которые названы электронами лигандов (l -электронами). В рамках этого метода можно показать, что электроны в d -оболочке описываются эффективным гамильтонианом, аналогичным стандартному гамильтониану теории кристаллического поля:

$$H_d^{\text{eff}} = \sum_{\mu\nu\sigma} U_{\mu\nu}^{\text{eff}} d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\rho\eta} \sum_{\sigma\tau} (\mu\nu|\rho\eta) d_{\mu\sigma}^+ d_{\nu\sigma} d_{\rho\tau}^+ d_{\eta\tau}, \quad (1)$$

где вклад кулоновского взаимодействия электронов совпадает с таковым в свободном ионе, а эффективные одноэлектронные параметры $U_{\mu\nu}^{\text{eff}}$ содержат поправки как от кулоновского, так и от резонансного взаимодействия между d - и l -системами:

$$U_{\mu\nu}^{\text{eff}} = \delta_{\mu\nu} U_{dd} + W_{\mu\nu}^{\text{ion}} + W_{\mu\nu}^{\text{cov}},$$

$$W_{\mu\nu}^{\text{ion}} = \delta_{\mu\nu} \left(\sum_{i \in s, p} g_{\mu i} P_{ii} \right) + \sum_L Q_L V_{\mu\nu}^L, \quad (2)$$

$$W_{\mu\nu}^{\text{cov}} = - \sum \beta_{\mu i} \beta_{\nu i} \left(\frac{1 - n_i}{\Delta E_{di}} - \frac{n_i}{\Delta E_{id}} \right).$$

Здесь P_{ii} – диагональный матричный элемент одноэлектронной матрицы плотности *l*-системы; Q_L – эффективный заряд на атоме лиганда *L*, $V_{\mu\nu}^L$ – матричный элемент оператора потенциальной энергии *d*-электрона в поле единичного заряда, помещенного на атом лиганда *L*; n_i – число заполнения *i*-й МО лиганда ($n_i = 0$ или 1); $\Delta E_{di}(\Delta E_{id})$ – энергия, необходимая для переноса электрона из *d*-оболочки (с *i*-й МО) на *i*-ю МО (в *d*-оболочку); $\beta_{\mu i}$ – резонансный интеграл между μ -й *d*-орбиталью и *i*-й МО лиганда [6]. Согласно [6], оценки для энергетических знаменателей ΔE_{di} и ΔE_{id} в уравнении (2) имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta E_{di} &= I_d - A_i - g_{di}, \\ \Delta E_{id} &= I_i - A_d - g_{di},\end{aligned}\quad (3)$$

где I_d – потенциал ионизации *d*-оболочки, A_i – сродство к электрону *l*-системы, соответствующее помещению электрона на *i*-ю вакантную *l*-МО, g_{di} – кулоновское взаимодействие между электроном в *d*-оболочке и дыркой на *i*-й *l*-МО, I_i – потенциал ионизации, соответствующий удалению электрона с *i*-й заполненной *l*-МО, A_d – сродство *d*-оболочки к электрону.

Мы провели расчеты ряда кластеров ОПМ. Результаты расчета электронной структуры лигандов приведены в табл. 1. Распределение зарядов получено в рамках стандартного квантовохимического подхода, использующего полуэмпирический вариант ССП для расчета электронной структуры лигандов, который выполняется в рамках процедуры ЭКП. Видно, что вычисленные эффективные заряды на атомах значительно отличаются от формальных (0.8–1.05 против 2.0). Наблюдается слабая тенденция в сторону увеличения абсолютных значений зарядов при увеличении размера кластера. Очевидно, что источник различия между формальными и эффективными зарядами – делокализация электронов по зонам/орбиталям кристалла/кластера. Согласно оценкам [3], реальные заряды в кристалле KCl составляют ~50% от формальных. Наши вычисления для кластеров, образованных двухвалентными катионами металлов и анионами O^{2-} , дают аналогичные результаты.

Расщепление *d*-орбиталей характеризуется параметром $10Dq$. Рассчитанные значения $10Dq$ в зависимости от размера кластера приведены в табл. 2 в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Как и в случае эффективных атомных зарядов, эти величины также имеют определенную зависимость от размера кластера. Спин и симметрия основного состояния в объеме кристалла, найденные методом ЭКП, во всех случаях согласуются с экспериментальными данными [14]. Вычисленные энергии d^n -мультиплетов

Таблица 1. Рассчитанные значения зарядов на атомах для кластеров оксидов металлов различного размера (E – ширина запрещенной зоны, эВ)

Оксид	Атом	Размер кластера			E
		$3 \times 3 \times 3$	$4 \times 4 \times 4$	$5 \times 5 \times 5$	
NiO	Ni	0.82	0.82	0.85	11.82
	O	-0.80	-0.85	-0.84	
CoO	Co	0.86	-0.87	0.90	11.25
	O	-0.84	-0.89	-0.89	
FeO	Fe	0.92	0.94	0.96	10.61
	O	-0.89	-0.95	-0.96	
MnO	Mn	0.98	1.01	1.03	9.71
	O	-0.94	-1.01	-1.02	

Таблица 2. Рассчитанные значения $10Dq$ (эВ) для кластеров оксидов металлов различного размера

Оксид	Размер кластера			Опыт
	$3 \times 3 \times 3$	$4 \times 4 \times 4$	$5 \times 5 \times 5$	
NiO	1.04	0.90	0.87	0.85 [17]
CoO	1.03	0.93	0.90	1.00 [26]
FeO	1.15	1.07	1.04	1.20 [14]
MnO	0.90	0.86	0.84	–

для кластеров размера $5 \times 5 \times 5$ представлены в табл. 3–5 вместе с имеющимися экспериментальными данными. Способы установления соответствия между экспериментальными данными – спектрами оптического поглощения (СОП) и спектрами энергетических потерь электронов (СЭПЭ) – и вычисленными энергиями состояний детально описаны в [8]. Спектроскопия ОП исследует состояние в объеме кристалла, в то время как СЭПЭ чувствительна к поверхностным состояниям. Объемные состояния могут проявиться в СЭПЭ в том случае, когда максимумы огибающих нескольких поверхностных состояний близки к энергиям объемных состояний. Используя такой способ интерпретации СЭПЭ, в [8] удалось проинтерпретировать СЭПЭ на поверхности NiO, экспериментально измеренный в [15]. Тем не менее, некоторые проблемы остались нерешенными в [8].

Широко распространена точка зрения, что как СОП, так и СЭПЭ измеряют переходы между одними и теми же объемными состояниями NiO в диапазоне энергий 1.05–1.1 эВ. Тем не менее, расчеты ЭКП [8], выполненные на кластерах минимального размера, и экспериментальные СЭПЭ на чистой поверхности NiO [16] противоречат этому предположению. В действительности линия 1.05–1.1 эВ наблюдается в СЭПЭ на чистой поверхности NiO. Однако при адсорбции молекул NO

Таблица 3. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах NiO

Состояние	Расчет	СОП	СЭПЭ
${}^3A_{2g}(B), {}^3B_1(S), {}^3B_1(V)$	0.00	0.00	0.00
${}^3E(S)$	0.49		0.60 [16, 27]
${}^3E(V)$	0.52		
${}^3B_2(S)$	0.86		0.80 [15]
${}^3T_{2g}(B)$	0.87	0.85? [17]	
${}^3B_2(V)$	0.99		
${}^3A_2(S)$	1.02		1.05 [15]
${}^3A_2(V)$	1.09	1.13 [17]	
${}^3E(S)$	1.18		1.1 [16, 27]
${}^3E(V)$	1.33		
${}^3T_{1g}(B)$	1.48		1.4 [15]
${}^1A_1(V)$	1.81	1.95 [17]	
${}^1A_1(S)$	1.91		1.62 [16]
${}^1B_1(S)$	2.10		1.87 [16]
${}^1B_1(V)$	2.12		
${}^1E_g(B)$	2.12	2.15 [17]	
${}^1E(B)$	2.53		
${}^3A_2(S)$	2.55		2.75 [27]
${}^1E(V)$	2.56		
${}^3A_2(V)$	2.63		
${}^1B_2(S)$	2.86		2.90 [27]
${}^3E(S)$	2.86		
${}^1T_{2g}(B)$	2.92	2.75 [17]	
${}^1A_2(V)$	2.98		
${}^1B_2(V)$	3.00		
${}^3E(V)$	3.01		
${}^3T_{1g}(B)$	3.04	2.95 [17]	
${}^1A_2(S)$	3.03		3.10 [27]
${}^1A_1(S)$	3.26		3.25 [15]
${}^1A_{1g}(B)$	3.28	3.25 [17]	

Примечание. Символы (B), (S) и (V) относятся к иону металла в объеме кристалла, на поверхности и в объеме вблизи кислородной вакансии соответственно.

на поверхности Ni, эта линия расщепляется, чего не должно было произойти с объемным состоянием. Таким образом, показан составной характер этой поверхностной линии в СЭПЭ (детали см. в [8]). Расчеты [8] также обосновывают такую интерпретацию этой полосы. Однако причина появления слабой линии в СЭПЭ, наблюдаемой в [17], приблизительно при тех же значениях энергии, оставалась неясной. Очевидно, указанная линия не может отвечать состоянию иона Ni на поверхности, так как в этом случае ее нельзя было бы наблюдать в СОП. Первоначальное отнесение этой линии к разрешенному объемному переходу [17]

Таблица 4. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах CoO

Состояние	Расчет	Опыт
${}^4T_{1g}(B), {}^4A_2(S), {}^4A_2(V)$	0.00	0.00
${}^4E(S)$	0.03	0.05 [18]
${}^4E(V)$	0.07	
${}^4B_2(S)$	0.38	0.45 [18]
${}^4B_2(V)$	0.44	
${}^4E(S)$	0.68	0.85 [27]
${}^4T_{2g}(B)$	0.77	0.90–1.1 [26]
${}^4E(V)$	0.78	
${}^4B_1(S)$	1.26	
${}^4B_1(V)$	1.44	
${}^2A_1(V)$	1.53	
${}^2E_g(B)$	1.64	1.61 [26]
${}^2A_1(S)$	1.65	
${}^4A_{2g}(B)$	1.67	
${}^2E(V)$	2.08	2.03 [26]
${}^2B_1(S)$	2.11	2.05 [27]
${}^2E(S)$	2.14	
${}^2B_1(V)$	2.15	2.05 [26]
${}^4E(S)$	2.18	
${}^4E(V)$	2.25	
${}^2A_2(S)$	2.26	2.25 [27]
${}^2A_2(V)$	2.26	
${}^2T_{1g}(B)$	2.32	2.26–2.33 [26]
${}^2T_{2g}(B)$	2.35	
${}^2E(S)$	2.40	
${}^2B_2(S)$	2.42	
${}^2B_2(V)$	2.44	
${}^4T_{1g}(B)$	2.45	2.49–2.56 [26]
${}^2E(V)$	2.46	
${}^4A_2(S)$	2.62	
${}^2A_1(S)$	2.70	
${}^2E(S)$	2.75	
${}^2E(V)$	2.76	
${}^2A_1(V)$	2.79	
${}^4A_2(V)$	2.84	
${}^2A_2(S)$	2.86	
${}^2A_2(V)$	2.88	
${}^2T_{1g}(B)$	2.91	2.66 [26]
${}^2A_{1g}(B)$	2.93	
${}^2A_2(S)$	3.12	
${}^2A_2(V)$	3.19	
${}^2E(S)$	3.20	3.2 [27]

Примечание. В работе [26] использован метод СОП, в остальных – СЭПЭ.

находится в противоречии как с ее низкой интенсивностью, так и с результатами наших вычислений на кластерах минимального размера. Тем не менее, на основе проведенных в настоящей работе вычислений мы смогли провести отнесение линии 1.0–1.15 эВ в СОП. Наш расчет $5 \times 5 \times 5$ -кластеров NiO показывает, что ион Ni^{2+} , находящийся в объеме решетки, но имеющий рядом кислородную вакансию, имеет возбужденное состояние 3A_2 с требуемой энергией (~1.09 эВ). Мы предполагаем, что переход в это состояние и наблюдается в СОП [17].

Другой пример, хорошо изученный экспериментально, – CoO (табл. 4). В этом случае, как и в случае NiO, результаты вычислений для иона Co^{2+} в объеме кристалла не очень сильно отличаются для кластеров минимального размера и кластеров $5 \times 5 \times 5$. Однако для состояний иона Co^{2+} на поверхности при увеличении размера кластера значительно улучшается описание низкоэнергетических состояний, наблюдаемых в СЭПЭ высококого разрешения (СЭПЭВР) [18]. Согласно вычислениям и измерениям в [11, 18], самое низшее возбужденное состояние 4E имеет энергию 0.05 эВ. Это очень хорошо согласуется с вычислениями настоящей работы. В [8] энергия возбужденного состояния 4E была оценена в 0.45 эВ для минимального поверхностного кластера CoO_5^{8-} . Следует отметить, что замечательное согласие между нашими расчетами методом ЭКП и экспериментальными СЭПЭВР было достигнуто в настоящей работе за счет рассмотрения кластеров большего размера.

Подробных экспериментальных данных по состояниям поверхностных ионов и FeO и MnO в литературе не имеется. По этой причине мы сравнивали результаты наших вычислений для кластеров FeO и MnO с данными по ОП, описанными в [14, 19] (табл. 5, 6). Видно, что достигнуто приемлемое соответствие между рассчитанными и экспериментальными данными. Наши результаты для MnO согласуются с теорией [20] относительно положения уравнения состояния ${}^4T_{1g}(G)$ в спектре иона Mn^{2+} в октаэдрическом кислородном окружении. Согласно приведенному в [20] анализу данных ЭПР, энергия этого состояния должна быть выше 1.7 эВ, что согласуется с нашими расчетами. Более подробное обсуждение теории [20] дано в работе [21]. Нам остается только добавить, что в случае ионов Mn^{2+} их спектр относительно слабо чувствителен к значению параметра $10Dq$. Он в большей степени определяется параметрами Рака (*B* и *C*) кулоновского взаимодействия между *d*-электронами.

Электронные состояния иона Fe^{2+} в оксиде железа(II) не могут быть легко определены вследствие значительной нестехиометрии последнего.

Таблица 5. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах MnO

Состояние	Расчет	СОП [14]
${}^6A_{1g}(B), {}^6A_1(S), {}^6A_1(V)$	0.00	0.00
${}^4A_2(V)$	2.82	
${}^4T_{1g}(B)$	2.92	2.9
${}^4E(V)$	2.93	
${}^4A_2(S)$	2.95	
${}^4E(S)$	3.09	
${}^4T_{2g}(B)$	3.30	
${}^4B_1(V)$	3.33	
${}^4E(V)$	3.33	
${}^4E(S)$	3.37	
${}^4B_1(S)$	3.39	
${}^4B_2(S)$	3.44	
${}^4B_2(V)$	3.45	
${}^4A_{1g}(B)$	3.45	3.5
${}^4E_g(B)$	3.45	3.5
${}^4A_1(V)$	3.45	
${}^4A_1(S)$	3.45	

Кристаллы вустита (Fe_xO) имеют значительный дефицит ионов железа; MgO, легированный Fe^{2+} , также проявляет существенную нестехиометрию в том смысле, что значительная часть ионов железа окислена до Fe^{3+} и занимает неоктаэдрические позиции в кристалле. Восстановительная обработка этих кристаллов переводит все ионы железа в форму Fe^{2+} . Однако значительная их часть остается в неизвестных кристаллографических позициях, что осложняет анализ спектров и установление соответствия с расчетами. Тем не менее, измерения СОП в [19] и результаты метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) [22] показывают, что значение параметра $10Dq$ составляет ~1.0 эВ. Похожий результат получен в [23], где соответствующее значение было оценено в ~1.25 эВ на основании СОП примесей Fe^{2+} в MgO. Наш расчет для $5 \times 5 \times 5$ -кластера FeO дает значение $10Dq = 1.04$ эВ, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными, упомянутыми выше. В табл. 6 представлены данные по состояниям ионов Fe^{2+} в кластерах FeO в сравнении с имеющимися экспериментальными данными по СОП.

Теперь мы можем попытаться оценить влияние различий кристаллического окружения на расщепление *d*-уровней, анализируя различные теоретические доводы и экспериментальные данные. Согласно [14], параметры примесных ионов двухвалентных переходных металлов в MgO должны быть близки к параметрам ИПМ в их оксидах. Тем не менее они не обязаны совпадать с

Таблица 6. *d-d*-Переходы в $5 \times 5 \times 5$ -кластерах FeO

Состояние	Расчет	Состояние	Расчет
${}^5T_{2g}(B), {}^5E(S), {}^5E(V)$	0.00	${}^3E(V)$	2.60
${}^5B_2(S)$	0.13	${}^3E(S)$	2.61
${}^5B_2(V)$	0.21	${}^3T_{2g}(B)$	2.79
${}^5A_1(S)$	0.47	${}^3E(V)$	2.82
${}^5A_1(V)$	0.48	${}^3E(S)$	2.83
${}^5E_g(B)$	1.04	${}^1T_{1g}(B)$	2.85
${}^5B_1(S)$	1.14	${}^3B_2(S)$	2.85
${}^5B_1(V)$	1.37	${}^3B_1(V)$	2.85
${}^3E(V)$	1.68	${}^3B_1(S)$	2.85
${}^3T_{1g}(B)$	1.72	${}^1E(V)$	2.88
${}^3E(S)$	1.80	${}^3A_1(S)$	2.89
${}^3B_2(V)$	1.97	${}^3B_2(V)$	2.90
${}^1A_{1g}(B)$	2.02	${}^3A_2(S)$	2.92
${}^3B_2(S)$	2.11	${}^3E_g(B)$	2.94
${}^3T_{2g}(B)$	2.14	${}^3A_1(V)$	2.94
${}^3A_2(V)$	2.15	${}^1E(S)$	2.98
${}^3A_2(S)$	2.22	${}^3A_2(V)$	2.99
${}^3A_2(V)$	2.26	${}^3T_{1g}(B)$	3.00
${}^3A_2(S)$	2.29	${}^3E(S)$	3.14
${}^1A_1(V)$	2.42	${}^1E_g(B)$	3.19
${}^3E(S)$	2.44	${}^3E(V)$	3.21
${}^3E(V)$	2.46	${}^3E(S)$	3.25
${}^1A_1(S)$	2.56	${}^3E(V)$	3.30
${}^3T_{1g}(B)$	2.58		

Примечание. Для состояний ${}^5F_g(B)$, ${}^3T_{1g}(B)$ и ${}^3T_{1g}(B)$ методом СОП получены значения 1.2 [14], 2.64 [19] и 3.28 [19] соответственно.

ними. Причину можно легко определить с точки зрения теории ЭКП. Известно [8], что доминирующий вклад в ковалентную часть ЭКП ($W_{\mu\nu}^{\text{cov}}$) определяется виртуальным переносом электронов в *d*-оболочку с заполненной *l*-МО (в нашем случае это *O2p*-зона/орбиталь кристалла/кластера). Их потенциал ионизации, который оказывает влияние на величину знаменателя в (3), чувствителен к деталям электронной структуры кристалла. Энергия зоны *O2p* естественно зависит от того, является ли она зоной кристалла ОПМ или MgO. Другие слагаемые в знаменателе вряд ли так сильно чувствительны к составу кристалла.

Обычно считается, что энергия первого перехода в октаэдрически координированном примесном ионе Ni^{2+} в решетке MgO равна 0.99–1.00 эВ (см. [4]). Энергия этого перехода, которая может быть измерена относительно легко для низких концентраций примеси, также равняется $10Dq$. Однако наши расчеты для кластеров NiO, прове-

денные в связи с интерпретацией в [8] данных по СОП, приведенных в [17], показывают, что параметр $10Dq$ для NiO имеет несколько меньшее значение (~0.87–0.90 эВ). Возможная причина этого – различное расположение *O2p*-зон в этих двух кристаллах. Действительно, согласно измерениям методом РЭС [24], энергия зоны *O2p* в MgO на 1.0–1.5 эВ выше, чем в NiO. (Энергия фотона, излученного в переходе $O2p \rightarrow O1s$ (K_{α} -полоса в РЭС) для MgO больше энергии аналогичного перехода в NiO на это значение.) Соответственно значения I_i и знаменатели ΔE_{id} меньше для кристалла MgO, чем для кристалла NiO. Этот фактор обуславливает увеличение параметра $10Dq$ в примесных ионах Ni^{2+} в MgO по сравнению с NiO.

Такой же вывод может быть получен в рамках примесной модели [25], согласно которой энергии линий в ионизационных спектрах соответствуют формуле, аналогичной (3). Влияние деталей электронной структуры кристаллической матрицы, очевидно, не может быть воспроизведено вычислениями, проведенными для минимальных кластеров, которые используются в литературе для представления как примесных ионов переходных металлов в решетках оксидов главной группы, так и для представления этих ионов в решетках их собственных оксидов. Состояния, локализованные на атомах кислорода в таких вычислениях, всегда одинаковы независимо от природы кристалла.

Таким образом, метод (ЭКП) позволяет проводить систематические вычисления кристаллического поля для различного лигандного окружения, которые позволяют получить важную информацию, касающуюся экспериментальных исследований электронной структуры ОПМ. При использовании метода ЭКП для расчета примесных ионов в кристаллах особенно важно позаботиться о правильном описании электронных состояний и электронных энергий лигандов (энергии кислородных зон для конкретного случая ОПМ). В настоящей работе это достигнуто путем рассмотрения кластеров ОПМ достаточного размера (до 125 атомов). В этом случае могут быть хорошо воспроизведены даже очень тонкие особенности состояний поверхностных ионов переходных металлов (как, например, 4E -состояние в CoO).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-03-32781 и № 96-03-32829). Авторы признательны А.А. Левину, И.А. Мисуркину, П.Н. Дьячкову, В.А. Тихомирову и А.В. Судакову за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bednorz J.G., Müller K.A. // Z. Phys. B. 1986. В. 64. S. 189.

2. *Zaanen J., Sawatzky G.A.* // *J. Allen. Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 418.
3. *Harrison W.A.* *Electronic structure and the properties of solids.* San Francisco: Freeman, 1990.
4. *Morrison C.A.* *Crystal Fields for Transition-Metal Ions in Laser-Host Materials.* Berlin: Springer-Verlag, 1992.
5. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // *Int. J. Quant. Chem.* 1996. V. 58. P. 161.
6. *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // *Electron-Electron Correlation Effects in Low-Dimensional Conductors and Superconductors* / Ed. by A.A. Ovchinnikov, I.I. Ukrainskii. Berlin: Springer-Verlag, 1991; *Судаков А.В.* Дис. ... канд. физ.-мат. наук. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992; *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // *Theor. Chim. Acta.* 1992. V. 83. P. 389.
7. *Bethe H.* // *Ann. Phys.* 1929. V. 3. P. 133.
8. *Tchougréeff A.L.* // *J. Mol. Catal.* 1997. V. 119. P. 377.
9. *Bagus P.S., Wahlgren U.* // *Mol. Phys.* 1977. V. 33. P. 641. *Johansen H., Wahlgren U.* // *Mol. Phys.* 1977. V. 33. P. 651.
10. *Janssen G.J.M., Nieuwpoort W.C.* // *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* 1988. V. 22. P. 679; *Janssen G.J.M., Nieuwpoort W.C.* // *Phys. Rev. B* 1988. V. 38. P. 3449.
11. *Staemmler V.* // *Proc. NATO Advanced Study Institute on Metal-Ligand Interactions: Structure and reactivity* / Ed. by N. Russo, D.R. Salahub. Dordrecht; Boston; L.: Kluwer Acad. Publ., 1996. P. 473.
12. *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 1257; *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 68. P. 1135; *Судаков А.В., Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // *Журн. физ. химии.* 1994. Т. 68. С. 1265; *Soudackov A.V., Tchougréeff A.L., Misurkin I.A.* // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 68. P. 1142.
13. *Чугреев А.Л., Мисуркин И.А.* // *Журн. физ. химии.* 1997. Т. 71. С. 1048.
14. *Cox P.A.* *Transition Metal Oxides.* Oxford: Clarendon Press, 1992.
15. *Cox P.A., Williams A.A.* // *Surf. Sci.* 1985. V. 152. P. 791.
16. *Freitag A., Staemmler V., Cappus D. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1993. V. 210. P. 10.
17. *Newman R., Chrenko R.M.* // *Phys. Rev.* 1959. V. 114. P. 1507.
18. *Haßel M., Kühlenbeck H., Freund H.-J. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 240. P. 205.
19. *Belazy K.W.* // *J. Phys. Chem. Sol.* 1977. V. 38. P. 671.
20. *Low W., Rosengartin G.* // *Paramagnetic Resonance* / Ed. by W. Low. N.Y.: Acad. Press, 1963. P. 314.
21. *Kuang X.-Y.* // *Phys. Rev. B* 1988. V. 37. P. 9719.
22. *Schedel-Niedrig Th., Weiss W., Schlögl R.* // *Ibid.* 1995. V. 52. P. 17499.
23. *Hjortsrberg A., Vallin J.T., Ham F.S.* // *Ibid.* 1988. V. 37. P. 3196.
24. *Anisimov V.I., Kuiper P., Nordgren J.* // *Ibid.* 1994. V. 50. P. 8257.
25. *Gunnarsson O., Schönhammer K.* // *Ibid.* 1985. V. 31. P. 4815.
26. *Pratt G.W., Coelho R.* // *Phys. Rev.* 1959. V. 116. P. 281.
27. *Gorschlüter A., Merz H.* // *Phys. Rev. B.* 1994. V. 49. P. 17293.

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 539.194

**ИЗОМЕРИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ
МОЛЕКУЛ ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2000 г. В. Г. Соломоник, А. В. Маренич

Ивановский государственный химико-технологический университет

Неэмпирическим методом Хартри–Фока и по теории возмущений Мёллера–Плессета второго порядка в расширенных базисах сгруппированных функций гауссового типа и с применением релятивистских эффективных остовных потенциалов рассчитаны равновесные геометрические параметры, энергии изомеризации, силовые поля, частоты колебаний и интенсивности в ИК-спектрах молекул M_2WO_4 ($M = Li, Na, K$). Найдено, что химическая связь в молекулах может быть приближенно описана схемой $(M^+)_2[WO_4]^{2-}$, где оксоанион WO_4^{2-} – тетраэдр, деформированный и поляризованный в поле двух катионов M^+ . Обнаружено, что молекулы M_2WO_4 существуют в двух изомерных формах. Основным изомером имеет симметрию D_{2d} и соответствует *бис*-бидентатной координации катионов M^+ анионом WO_4^{2-} . У другого изомера, имеющего симметрию C_s и также соответствующего *бис*-бидентатной координации катионов M^+ , последние прилежат к двум соседним ребрам O–O искаженного тетраэдра WO_4^{2-} . Показано, что степень деформации фрагмента WO_4^{2-} заметно меняется с изменением положения катионов M^+ относительно аниона и уменьшается при замене атомов M их более тяжелыми аналогами по подгруппе ($Li \rightarrow Na \rightarrow K$). Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися в литературе экспериментальными данными о строении и колебательных спектрах молекул M_2WO_4 .

Молекулы хроматов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов M_2XO_4 ($X = Cr, Mo, W$) были объектами исследований методом газовой электронографии [1, 2] и методами ИК- и КР-спектроскопии с применением техники матричной изоляции [3–7]. Результаты исследований не дали достаточно полного и ясного представления о строении этих молекул. Все опытные данные были интерпретированы в рамках лишь одной конфигурации ядер молекулы M_2XO_4 -*бис*-бидентатной симметрии D_{2d} , в которой атомы M прилежат к двум противоположным ребрам O–O искаженного тетраэдра XO_4 (см. рис. 1а). Возможность изомерии молекул M_2XO_4 ($X = Cr, Mo, W$) ранее не обсуждалась. Теоретические исследования молекул хроматов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов до сих пор не проводились.

В нашей публикации представлены результаты первого неэмпирического исследования молекул вольфраматов лития, натрия и калия. Цель исследования: определить геометрическое строение молекул M_2WO_4 ; выяснить особенности их силовых полей и колебательных спектров; установить закономерности изменения молекулярных параметров при замене атома M его более тяжелым аналогом по подгруппе периодической системы элементов ($Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow \dots$) с целью прогнозирования строения и спектров молекул вольфраматов рубидия и цезия. Свойства фраг-

ментов WO_4 молекул M_2WO_4 сопоставлены со свойствами свободного иона WO_4^{2-} , рассчитанными нами [8] в тех же теоретических приближениях, что были использованы для молекул M_2WO_4 .

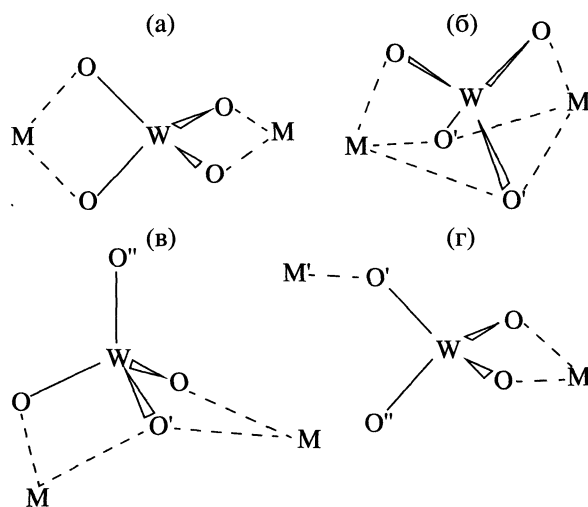


Рис. 1. Альтернативные конфигурации молекул M_2WO_4 : а – *бис*-бидентатная (*bb*) симметрии D_{2d} ; б – *бис*-тридентатная (*tt*) симметрии C_{2v} ; в – *бис*-бидентатная (*bb'*) симметрии C_s ; г – моно-бидентатная (*mb*) симметрии C_s .

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты выполнены по программе GAMESS [9] с базисными наборами сгруппированных гауссовых функций для атомов лития ($9s3p1d/[4s3p1d]$), натрия ($12s8p1d/[6s4p1d]$) и калия ($14s11p3d/[9s8p3d]$). Подробное описание этих базисов приведено в работе [10]. Для атомов O и W использованы эффективные (для W – релятивистские) остовные потенциалы Стивенса и др. [11, 12]. Валентные орбитали атома кислорода описаны базисом 31G [11], дополненным поляризационной d -функцией с экспонентой 0.8. Валентные орбитали атома вольфрама описаны базисом ($7s7p5d/[4s4p3d]$) [12].

Оптимизация геометрических параметров и расчет колебательных спектров молекул выполнены методом Хартри–Фока (HF). Относительные энергии альтернативных конфигураций молекул уточнены по теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) с использованием равновесных геометрических параметров, оптимизированных в приближении HF. В расчетах методом MP2 использовано приближение замороженных остовов: при построении волновой функции не учитывались возбуждения электронов с молекулярных орбиталей, соответствующих атомным орбиталам $1s$ (Na) и $1s, 2s, 2p$ (K).

Оптимизация геометрических параметров молекул M_2WO_4 проведена с использованием аналитически вычисленных градиентов. Расчеты силовых полей и производных дипольных моментов по нормальным координатам проведены численным методом с использованием методик и программ из работы [13].

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ M_2WO_4

Были рассмотрены четыре типа конфигураций ядер в молекулах M_2WO_4 . Конфигурация первого типа имеет симметрию D_{2d} и соответствует *бис*-бидентатной (*bb*) координации двух катионов M^+ анионом WO_4^{2-} (рис. 1а). Конфигурация второго типа имеет симметрию C_{2v} и отвечает *бис*-тридентатной (*tt*) координации (рис. 1б). Были также рассмотрены две конфигурации симметрии C_s , которые соответствуют *бис*-бидентатной (*bb'*) (рис. 1в) и моно-бидентатной (*mb*) (рис. 1г) координациям двух катионов M^+ анионом WO_4^{2-} . Рассчитанные в приближении HF оптимальные геометрические параметры, заряды на атомах по Малликену, дипольные моменты и относительные энергии рассмотренных структур представлены в табл. 1.

Полная оптимизация геометрических параметров альтернативных конфигураций с последующим вычислением матриц силовых постоянных показали, что основной равновесной configura-

цией всех рассмотренных молекул M_2WO_4 ($M = Li, Na, K$) является *бис*-бидентатная симметрия D_{2d} . *Бис*-Бидентатные структуры *bb'* симметрии C_s соответствуют локальным минимумам на поверхностях потенциальной энергии (ППЭ) всех изученных молекул. Относительная энергия *bb'* структуры $h(bb') = E(bb') - E(bb)$ при учете электронной корреляции уменьшается на 5–6 кДж/моль, но остается весьма высокой: 21–22 кДж/моль. *Бис*-Тридентатные структуры *tt* еще менее стабильны и соответствуют седловым точкам первого, третьего и второго порядков на ППЭ молекул Li_2WO_4 , Na_2WO_4 и K_2WO_4 соответственно. Учет электронной корреляции приводит к понижению относительных энергий $h(tt) = E(tt) - E(bb)$ молекул Li_2WO_4 и K_2WO_4 на 15 и 24% соответственно и к возрастанию на 6% величины $h(tt)$ молекулы Na_2WO_4 . Структура *mb* молекулы Li_2WO_4 в приближении HF соответствует локальному минимуму на ППЭ, ее относительная энергия $h(mb) = E(mb) - E(bb) = 26$ кДж/моль. Результаты исследования внутримолекулярной перегруппировки $mb \rightarrow bb$ показали, что величина барьера, разделяющего локальный (*mb*) и глобальный (*bb*) минимумы, очень мала: 2 кДж/моль. Уточнение профиля минимального энергетического пути той же перегруппировки методом MP2 с использованием геометрических параметров, оптимизированных в приближении HF, показало, что структура *mb* не отвечает какой-либо особой точке на ППЭ молекулы Li_2WO_4 . Более того, величина $h(mb)$ при учете электронной корреляции повышается до 39 кДж/моль. У молекул Na_2WO_4 и K_2WO_4 структуры типа *mb* не отвечают каким-либо особым точкам ППЭ.

Величины малликеновских зарядов на атомах металлов $q(M)$ близки к +1, что свидетельствует о высокой полярности химических связей между фрагментом WO_4 и атомами металла в молекуле M_2WO_4 . Средние величины равновесных межъядерных расстояний $R_e(W-O)$ близки к $R_e(W-O) = 1.769$ Å в свободном ионе WO_4^{2-} (симметрии T_d) [8]. Значения валентных углов α_e, β_e и γ_e в структурах *bb, bb'* и *tt* отличаются от величины тетраэдрического угла ($109^\circ 28'$) на 1–24°. Следовательно, строение молекул M_2WO_4 может быть приближенно описано моделью $(M^+)_2[WO_4]^{2-}$, в которой фрагмент WO_4 молекулы M_2WO_4 представляет собой ион WO_4^{2-} , электронно поляризованный и геометрически деформированный в поле двух катионов M^+ . Степень и характер поляризации и деформации оксоаниона заметно меняется с изменением положения катионов относительно аниона. При переходе от *bb*-структуры к configura-

Таблица 1. Свойства молекул M_2WO_4

Свойство	Li ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄	K ₂ WO ₄	Rb ₂ WO ₄	Cs ₂ WO ₄
	расчет ab initio			оценка	
структура bb					
$R_e(MO)$	1.910	2.270	2.592	2.72	2.84
$R_e(WO)$	1.763	1.763	1.763	1.763	1.763
$\alpha_e(OWO)$	96.5	101.0	102.5	104	105
$-E$	145.03141	453.80628	1328.42029		
$q(W)$	1.48	2.02	1.77		
$q(O)$	-0.93	-0.96	-0.97		
$q(M)$	1.11	0.90	1.05		
структура bb'					
$R_e(WO'')$	1.706	1.716	1.722	1.72	1.72
$R_e(WO')$	1.828	1.818	1.805	1.81	1.81
$R_e(WO)$	1.769	1.766	1.766	1.77	1.77
$R_e(MO')$	1.929	2.308	2.666	2.80	2.93
$R_e(MO)$	1.884	2.242	2.550	2.68	2.79
$\alpha_e(O'WO)$	95.4	100.5	102.4	104	106
$\beta_e(O''WO)$	115.0	113.1	112.4	112	112
$\gamma_e(O''WO')$	114.8	111.7	110.6	110	110
θ_e	173.2	168.1	165.7	165	165
μ_e	9.2	12.6	14.2		
$h(HF)$	26	26	28		
$h(MP2)$	21	21	22	22	22
структура tt					
$R_e(WO)$	1.714	1.794	1.765		
$R_e(WO')$	1.833	1.732	1.760		
$R_e(MO)$	3.122	2.059	2.616		
$R_e(MO')$	1.978	3.887	3.145		
$\alpha_e(OWO)$	117.2	113.5	121.1		
$\beta_e(O'WO')$	85.4	108.1	101.8		
μ_e	10.6	0.7	9.5		
$h(HF)$	159	85	68		
$h(MP2)$	137	91	53	50	48

Примечание. Размерность величин межъядерных расстояний $R_e - \text{Å}$, валентных углов $\alpha_e, \beta_e, \gamma_e$ и двугранных углов $\theta_e - \text{град.}$, дипольных моментов $\mu_e - \text{D}$, атомных зарядов по Малликену $q - \text{a. e.}$, полных энергий $E - \text{a. e.}$, относительных энергий $h(tt) = E(tt) - E(bb)$ и энергий изомеризации $h(bb') = E(bb') - E(bb) - \text{кДж/моль}$; $\theta_e - \text{двугранный угол, образованный плоскостями } WO_2 \text{ и } O_2M \text{ в цикле } WO_2M \text{ (см. рис. 2)}$.

рациям пониженной симметрии искажение фрагмента WO_4^{2-} возрастает (см. табл. 1).

Рассмотрим закономерности изменения молекулярных параметров вольфраматов щелочных металлов в ряду $Li_2WO_4 \rightarrow Na_2WO_4 \rightarrow K_2WO_4$. Расчеты показали, что высота энергетического барьера $h(tt)$ в этом ряду понижается, а величина энергии изомеризации $h(bb')$ остается приблизительно постоянной. Степень поляризации и деформации оксоаниона убывает при замене атома ме-

талла M его более тяжелым аналогом по подгруппе Периодической системы элементов, что может быть объяснено уменьшением поляризующей способности иона M^+ с ростом его ионного радиуса. Корреляция параметров Z молекул M_2WO_4 с радиусом R иона M^+ может быть описана уравнениями:

$$Z = a + bR, \quad (1)$$

$$Z = a + bR^{-1}. \quad (2)$$

Таблица 2. Частоты колебаний ω_i (см^{-1}), ИК-интенсивности A_i (км/моль) и распределения потенциальной энергии (РПЭ) колебаний молекул M_2WO_4 (структура bb симметрии D_{2d})

Тип	i	Li_2WO_4			Na_2WO_4			K_2WO_4		
		ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ
A_1	1	1027	–	1.00d	1019	–	1.00d	1022	–	1.00d
	2	579	–	$0.93r + 0.07\alpha$	435	–	$0.41r + 0.59\alpha$	410	–	$0.31r + 0.68\alpha$
	3	436	–	$0.09r + 0.89\alpha$	264	–	$0.70r + 0.29\alpha$	193	–	$0.85r + 0.13\alpha$
B_2	4	924	614	0.99d	908	647	0.99d	906	682	0.99d
	5	573	397	1.00r	436	95	$0.30r + 0.70\alpha$	413	103	$0.22r + 0.77\alpha$
	6	472	83	$0.22r + 0.78\alpha$	295	92	$0.92r + 0.08\alpha$	224	82	0.98r
B_1	7	308	–	1.00 ϕ	319	–	1.00 ϕ	324	–	1.00 ϕ
E	8	861	514	0.98d	887	836	0.99d	889	787	0.99d
	9	386	138	$0.17r + 0.37\phi + 0.40\chi$	346	87	$0.08d + 0.10r + 0.66\phi + 0.16\chi$	343	78	$0.07r + 0.73\phi + 0.12\chi + 0.07d$
	10	313	2	$0.18d + 0.69r + 0.12\chi$	218	0	$0.84r + 0.13\chi$	177	1	$0.84r + 0.14\chi$
	11	158	44	$0.56\phi + 0.41\chi$	72	77	$0.32\phi + 0.62\chi$	49	59	$0.28\phi + 0.66\chi$

При использовании величин ионных радиусов $R(\text{M}^+)$ из работы [14] (определены авторами [14] по экспериментальным данным о равновесных межъядерных расстояниях в молекулах галогенидов щелочных металлов) уравнение (1) с высокой точностью аппроксимирует вычисленные ab initio равновесные геометрические параметры $R_e(\text{MO})$, $R_e(\text{MO}')$, $\alpha_e(\text{OWO})$, $\alpha_e(\text{O}'\text{WO})$ изомеров bb и bb' , а уравнение (2) – величины относительных энергий $h(tt)$ и параметры $\beta_e(\text{O}''\text{WO})$, $\gamma_e(\text{O}''\text{WO})$, θ_e изомера bb' . С использованием уравнений (1) и (2) и ионных радиусов $R(\text{Rb}^+) = 1.260 \text{ \AA}$, $R(\text{Cs}^+) = 1.375 \text{ \AA}$ [14] были оценены молекулярные параметры вольфрамов рублидия и цезия (табл. 1).

О влиянии электронной корреляции на результаты неэмпирических расчетов свойств молекул M_2WO_4 мы можем косвенно судить по результатам расчетов свойств иона WO_4^{2-} , выполненных нами ранее [8] методом CISD+Q. Полагая корреляционные поправки к теоретическим значениям параметров фрагмента WO_4 молекул M_2WO_4 приблизительно равными таковым для свободного иона WO_4^{2-} , можно ожидать, что учет корреляции электронов в молекулах M_2WO_4 приведет к возрастанию расстояний $R_e(\text{W}-\text{O})$ на 0.02 \AA и к уменьшению на 25% силовых постоянных $f_{\text{W}-\text{O}}$ и $f_{\text{O}-\text{W}-\text{O}}$.

СИЛОВЫЕ ПОЛЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ M_2WO_4

Расчитанные нами частоты колебаний, ИК-интенсивности и распределения потенциальной энергии (РПЭ)¹ колебаний по колебательным ко-

ординатам молекул M_2WO_4 приведены в табл. 2 и 3. Использованные системы координат показаны на рис. 2а и 2б. Координата ϕ_{mn} изомера симметрии D_{2d} (рис. 2а) описывает изменение угла между связями d_m и d_n . Для описания неплоской деформации циклов WO_2M использованы коор-

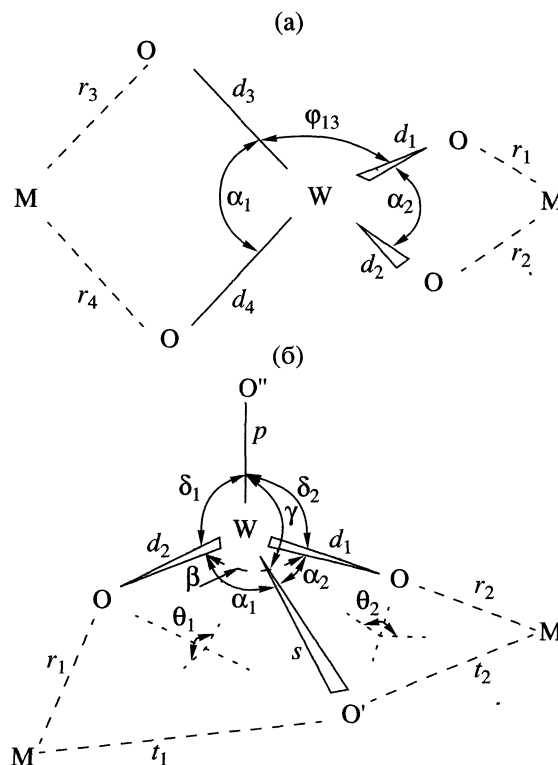


Рис. 2. Колебательные координаты молекул M_2WO_4 : а – координаты для изомера bb симметрии D_{2d} ; б – координаты для изомера bb' симметрии C_s .

¹ В табл. 2 и 3 даны вклады в РПЭ, превышающие 0.06 (6%).

Таблица 3. Частоты колебаний ω_i (см⁻¹), ИК-интенсивности A_i (км/моль) и распределения потенциальной энергии (РПЭ) колебаний молекул M_2WO_4 (структура bb' симметрии C_s)

Тип	i	Li_2WO_4			Na_2WO_4			K_2WO_4		
		ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ	ω_i	A_i	РПЭ
A'	1	1076	132	$0.08d + 0.90p$	1056	110	$0.14d + 0.83p$	1047	87	$0.20d + 0.76p$
	2	953	340	$0.76d + 0.18p$	944	368	$0.71d + 0.25p$	941	392	$0.63d + 0.32p$
	3	800	387	$0.84s + 0.12d$	796	417	$0.86s + 0.12d$	813	396	$0.84s + 0.14d$
	4	580	172	$0.63r + 0.31t$	405	78	$0.17r + 0.60\alpha + 0.10\delta$	386	62	$0.10r + 0.65\alpha + 0.09\gamma + 0.10\theta$
	5	445	57	$0.11r + 0.57\alpha + 0.13\delta + 0.13\theta$	350	43	$0.32r + 0.23\delta + 0.23\theta + 0.14\gamma$	343	39	$0.28r + 0.18\gamma + 0.21\delta + 0.18\theta$
	6	372	87	$0.34r + 0.20t + 0.23\theta$	320	11	$0.43\gamma + 0.50\delta$	326	14	$0.43\gamma + 0.54\delta$
	7	311	3	$0.12t + 0.11\alpha + 0.24\gamma + 0.43\delta$	278	24	$0.25r + 0.28t + 0.38\alpha$	209	24	$0.59r + 0.23t + 0.15\alpha$
	8	262	2	$0.10r + 0.41t + 0.22\alpha + 0.15\delta$	153	5	$0.28r + 0.55t$	109	5	$0.28r + 0.55t$
	9	174	28	$0.53\gamma + 0.33\theta$	88	24	$0.10\alpha + 0.18\gamma + 0.57\theta$	57	15	$0.14t + 0.13\alpha + 0.12\gamma + 0.53\theta$
A''	10	904	495	$0.99d$	897	541	$0.99d$	895	553	$0.99d$
	11	567	204	$0.56r + 0.34t + 0.09\alpha$	445	64	$0.11r + 0.21t + 0.67\alpha$	411	68	$0.09r + 0.15t + 0.75\alpha$
	12	479	24	$0.18t + 0.78\alpha$	350	2	$0.11t + 0.79\delta$	346	6	0.89δ
	13	362	25	$0.38r + 0.35t + 0.09\alpha + 0.10\delta$	277	39	$0.68r + 0.15\alpha + 0.16\delta$	218	25	$0.90r$
	14	331	3	$0.23r + 0.23t + 0.47\delta$	236	12	$0.32r + 0.63t$	181	24	$0.15r + 0.81t$
	15	193	7	$0.08\alpha + 0.17\delta + 0.71\theta$	92	1	$0.10\delta + 0.83\theta$	66	0	$0.11\delta + 0.83\theta$

Таблица 4. Корреляция частот в ИК-спектрах фрагмента WO_4^{2-} молекул M_2WO_4 и свободного иона WO_4^{2-}

Ион WO_4^{2-} в молекуле M_2WO_4 симметрии C_s (изомер bb')	Свободный ион WO_4^{2-} (T_d)	Ион WO_4^{2-} в молекуле M_2WO_4 симметрии D_{2d} (изомер bb)
$\omega_1(A')$	$\longleftrightarrow \omega_1(A_1) \longleftrightarrow$	$\omega_1(A_1)$
$\omega_5(A')$ для $M = Li$ $\omega_4(A')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_2(E) \searrow$	$\omega_3(A_1)$ для $M = Li$ $\omega_2(A_1)$ для $M = Na, K$
$\omega_{14}(A'')$ для $M = Li$ $\omega_{12}(A'')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_2(E) \searrow$	$\omega_7(B_1)$
$\omega_2(A')$	$\swarrow \omega_3(F_2) \searrow$	$\omega_4(B_2)$
$\omega_3(A')$ и $\omega_{10}(A'')$	$\swarrow \omega_3(F_2) \searrow$	$\omega_8(E)$
$\omega_7(A')$ для $M = Li$ $\omega_5(A')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_4(F_2) \searrow$	$\omega_6(B_2)$ для $M = Li$ $\omega_5(B_2)$ для $M = Na, K$
$\omega_8(A')$ и $\omega_{12}(A'')$ для $M = Li$ $\omega_6(A')$ и $\omega_{11}(A'')$ для $M = Na, K$	$\swarrow \omega_4(F_2) \searrow$	$\omega_9(E)$

динаты χ_i , соответствующие повороту двух связей в цикле относительно третьей.

Девять нормальных колебаний молекулы M_2WO_4 коррелируют с колебаниями иона WO_4^{2-} .

Остальные шесть колебаний соответствуют движению катионов M^+ относительно иона WO_4^{2-} .

Следует, конечно, помнить об условности такого разделения колебательных движений молекулы:

рассчитанные РПЭ колебаний показывают, что некоторые колебания являются существенно смешанными по форме и поэтому не поддаются однозначной интерпретации. Колебательное представление свободного тетраэдрического иона WO_4^{2-} : $A_1 + E + 2F_2$. Ион WO_4^{2-} в изомере *bb* имеет колебательное представление $2A_1 + B_1 + 2B_2 + 2E$, а в изомере *bb'* – $6A_1 + 3A''$. Корреляции колебаний свободного вольфрамат-иона с колебаниями иона WO_4^{2-} в молекулах M_2WO_4 представлены в табл. 4. Наиболее интенсивны в ИК-спектрах молекул M_2WO_4 валентные колебания фрагмента WO_4^{2-} .

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Сравним результаты неэмпирических расчетов колебательных спектров изученных молекул с результатами исследований ИК- и КР-спектров продуктов испарения вольфраматов щелочных металлов, изолированных в инертных матрицах [3–7]. Интерпретация колебательных спектров была проведена авторами этих работ в предположении о бис-бидентатной структуре (D_{2d}) молекул M_2WO_4 . В спектрах комбинационного рассеяния молекул K_2WO_4 и Cs_2WO_4 , изолированных в неоновых матрицах [7], найдена частота полностью симметричного валентного колебания фрагмента WO_4^{2-} : $\nu_1(A_1) = 925 \text{ см}^{-1}$. В высокочастотной области ИК-спектров молекул M_2WO_4 [3–6] наблюдались по две близлежащие полосы приблизительно одинаковой интенсивности, которые были отнесены к валентным колебаниям фрагмента WO_4^{2-} симметрии B_2 и E : $834\text{--}841 \text{ см}^{-1}$ (B_2) и $827\text{--}830 \text{ см}^{-1}$ (E) (аргоновая матрица). В ИК-спектрах молекул Na_2WO_4 [3] и K_2WO_4 [5] были обнаружены полосы, отнесенные к деформационным колебаниям фрагмента WO_4^{2-} : $364\text{--}375 \text{ см}^{-1}$ (B_2) и $304\text{--}306 \text{ см}^{-1}$ (E) (аргоновая матрица). Результаты неэмпирического расчета подтверждают правильность такого отнесения наблюдаемых полос. В ИК-спектре молекул K_2WO_4 , изолированных в аргоновой матрице [5], наблюдалась полоса 218 см^{-1} , отнесенная авторами [5] к одному из колебаний связей К–О. Результаты наших расчетов показывают, что эта полоса может быть отнесена к валентному колебанию $\omega_6(B_2)$ связей К–О изомера D_{2d} молекулы K_2WO_4 (расчет: $\omega_6(B_2) = 224 \text{ см}^{-1}$). Какие-либо иные полосы, которые могли бы быть отнесены к колебаниям, соответствующим движению катионов M^+ относи-

тельно аниона WO_4^{2-} , в спектрах молекул M_2WO_4 [3–6] не были обнаружены, хотя, согласно нашим расчетам, ИК-интенсивность некоторых из этих полос должна быть достаточно велика (например, ИК-интенсивность A_5 у молекулы Li_2WO_4 достигает 60% от интенсивности наиболее сильной полосы в ИК-спектре, см. табл. 2).

Рассчитанные нами частоты колебаний молекул M_2WO_4 систематически завышены по сравнению с опытными величинами: частоты валентных колебаний – на 3–10%, деформационных – на 12–15%. Такое расхождение теории и эксперимента объясняется недостаточной полнотой использованного в наших расчетах набора базисных функций, учетом электронной корреляции и пренебрежением эффектами ангармоничности и, с другой стороны, некоторым отличием частот колебаний молекул в матрицах от частот колебаний свободных молекул.

С целью уточнения рассчитанных силовых полей и более детального сопоставления теоретических и экспериментальных колебательных спектров молекул M_2WO_4 мы провели эмпирическое масштабирование вычисленных *ab initio* силовых полей основных изомеров молекул M_2WO_4 . Была использована общепринятая процедура масштабирования квантово-механических силовых полей [15]: рассчитанные по теоретическим силовым полям частоты колебаний подгонялись к наблюдаемым частотам путем варьирования методом наименьших квадратов коэффициентов, масштабирующих теоретические силовые постоянные молекулы. При варьировании двух коэффициентов (c_d и $c_\alpha = c_\rho$) среднее абсолютное отклонение частот, вычисленных с масштабированным квантово-механическим силовым полем, от наблюдаемых составило 23 см^{-1} для Li_2WO_4 , 4 см^{-1} для Na_2WO_4 и 7 см^{-1} для K_2WO_4 . Окончательная, точная подгонка теоретических частот к экспериментальным была проведена путем отдельного варьирования коэффициентов, масштабирующих силовые постоянные различных типов симметрии.

Полный набор частот колебаний молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 был рассчитан по силовому полю, перенесенному из молекулы K_2WO_4 и масштабированному по наблюдаемым частотам колебаний молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 . При этом были использованы оцененные нами величины равновесных геометрических параметров молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 . Используя величины коэффициентов, масштабирующих силовые поля основных изомеров M_2WO_4 , мы также уточнили силовые поля и частоты колебаний изомеров *bb'*. Частоты колебаний молекул M_2WO_4 , вычисленные с использованием масштабированных силовых полей, представлены в табл. 5.

Важной экспериментальной информацией, позволяющей проверить правильность предлагае-

Таблица 5. Частоты колебаний ν_i (см^{-1}) молекул M_2WO_4 , вычисленные с использованием масштабированных квантово-механических силовых полей^{а)}

Тип ν		Li_2WO_4	Na_2WO_4	K_2WO_4	Rb_2WO_4	Cs_2WO_4
структура bb						
A_1	1	929	923	925^{г)}	925	925^{з)}
	2	574	388	362	358	357
	3	327	238	181	126	102
B_2	4	839^{б)}	836^{в)}	836^{л)}	836^{ж)}	835^{и)}
	5	564	376^{в)}	351^{л)}	349	349
	6	356	272	218^{е)}	167	150
B_1	7	236	264	276	276	277
E	8	830^{б)}	830^{в)}	831^{л)}	830^{ж)}	830^{и)}
	9	353	306^{в)}	306^{л)}	307	309
	10	304	211	172	163	161
	11	133	68	47	35	30
	структура bb'					
A'	1	1012	983	965	969	969
	2	897	879	867	870	870
	3	754	740	749	752	753
	4	571	365	343	341	345
	5	382	315	308	304	298
	6	343	269	279	282	289
	7	245	247	196	147	128
	8	219	144	104	87	81
	9	143	83	55	40	32
A''	10	850	834	824	826	823
	11	564	396	362	360	357
	12	390	303	300	298	295
	13	325	250	206	184	179
	14	273	223	173	142	126
	15	177	90	65	62	61

^{а)} Жирным шрифтом выделены экспериментальные значения частот (использованы в процедуре масштабирования).

^{б)} ИКС МИ (N_2) [3], ^{в)} ИКС МИ (Ar) [3], ^{г)} СКР МИ (Ne) [7],

^{д)} ИКС МИ (N_2) [5], ^{е)} ИКС МИ (Ar) [5], ^{ж)} ИКС МИ (N_2) [6],

^{з)} СКР МИ (Ne) [7], ^{и)} ИКС МИ (N_2) [4].

мых спектральных отнесений и достоверность выводов о строении молекул M_2WO_4 , являются измеренные авторами работы [5] изотопические сдвиги частот двух валентных колебаний фрагмента WO_4^{2-} молекулы K_2WO_4 , полученные путем обогащения препарата вольфрамата калия изотопом ^{18}O . Частоты колебаний шести изотопомеров молекулы K_2WO_4 , рассчитанные нами по масштабированному квантово-механическому силовому полю, сопоставлены с наблюдаемыми в табл. 6. Результаты расчетов прекрасно согласуются с наблюдаемым спектром: среднее абсолютное отклонение вычисленных частот от экспериментальных составляет лишь 0.6 см^{-1} .

Интересно оценить, каково относительное содержание двух изомеров молекулы M_2WO_4 в газовой фазе вольфраматов щелочных металлов в условиях термодинамического равновесия. Термодинамические функции идеальных газов, содержащих изомеры bb и bb' молекул M_2WO_4 , были вычислены в приближении “жесткий ротатор – гармонический осциллятор” по теоретическим молекулярным постоянным с использованием уточненных значений частот колебаний молекул из табл. 5. Отдельное рассмотрение каждого из двух изомеров в данном случае допустимо, так как наши расчеты показали, что энергетические барьеры, разделяющие изомеры bb и bb' молекул M_2WO_4 , достаточно велики: около 30 кДж/моль . Термодинамические функции идеальных газов $\text{M}_2\text{WO}_4(bb)$ и $\text{M}_2\text{WO}_4(bb')$ и величины относительных энергий $h(bb')$ (последние вычислены методом MP2 для $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ и оценены (см. табл. 1) для $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) были использованы нами для расчета относительного содержания двух изомеров молекул вольфраматов щелочных металлов в газовой фазе в условиях равновесия. Температуры, при которых проводили испарение вольфраматов щелочных металлов в работах [3–7], были равны 1470 K для Li_2WO_4 , Na_2WO_4 и K_2WO_4 , 1200 K для Rb_2WO_4 , 1070 K для Cs_2WO_4 . При таких темпера-

Таблица 6. Теоретические и наблюдаемые [5] частоты колебаний ν_i (см^{-1}) изотопических разновидностей изомера bb молекулы K_2WO_4

Изотопимер		ν_4			ν_8		
		симметрия	теория	опыт	симметрия	теория	опыт
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	D_{2d}	B_2	835.0	835.9	E	831.4	830.8
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	D_{2d}	B_2	793.4	792.3	E	789.4	790.1
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	C_{2v}	A_1	831.2	830.8	B_1	808.9	808.4
					B_2	789.6	790.1
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	C_2	A	833.6	834.6	B	804.5	804.3
					B	791.8	792.3
$^{18}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	C_s	A'	834.5	834.6	A'	831.3	830.8
					A''	797.9	797.5
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	C_s	A'	816.4	815.8	A'	792.5	792.3
					A''	789.5	790.1

Таблица 7. Средние амплитуды колебаний l_y (Å) молекул M_2WO_4

Тип l_y	Li_2WO_4 1100 К	Na_2WO_4 1100 К	K_2WO_4 1100 К	Rb_2WO_4 1070 К		Cs_2WO_4 1170 К	
	теория	теория	теория	теория	опыт [2]	теория	опыт [1]
структура bb							
$l(W-O)$	0.056	0.053	0.053	0.053	0.052(7)	0.054	0.05(1)
$l(M-O)$	0.187	0.193	0.214	0.211	0.23(2)	0.220	0.22(3)
$l(W...M)$	0.121	0.134	0.141	0.136	0.27(2)	0.141	0.18(2)
$l(M...O)$	0.224	0.264	0.293	0.289	0.55(8)	0.304	0.38(4)
$l(M...M)$	0.171	0.188	0.197	0.191	–	0.198	0.45(5)
$l(O...O)^a)$	0.119	0.120	0.121	0.119	0.09(3)	0.124	–
$l(O...O)^b)$	0.160	0.148	0.143	0.142	0.12(3)	0.148	–
структура bb'							
$l(W-O'')$	0.045	0.047	0.048	0.048		0.049	
$l(W-O')$	0.062	0.060	0.059	0.058		0.061	
$l(W-O)$	0.053	0.053	0.053	0.053		0.055	
$l(M-O')$	0.192	0.211	0.251	0.248		0.259	
$l(M-O)$	0.171	0.181	0.200	0.197		0.206	
$l(W...M)$	0.124	0.137	0.149	0.145		0.150	
$l(M...M)$	0.299	0.355	0.428	0.427		0.465	
$l(M...O)$	0.222	0.242	0.264	0.256		0.275	
$l(M...O'')$	0.232	0.303	0.381	0.386		0.406	
$l(O...O'')$	0.148	0.139	0.138	0.136		0.142	
$l(O...O')$	0.127	0.127	0.127	0.124		0.128	
$l(O...O)$	0.161	0.146	0.141	0.142		0.157	

a) Атомы O находятся в одном цикле WO_2M , b) атомы O находятся в разных циклах WO_2M .

турах, согласно результатам наших расчетов, содержание изомера симметрии C_s (bb') составляет 39% (Li_2WO_4), 43% (Na_2WO_4), 46% (K_2WO_4), 37% (Rb_2WO_4) и 30% (Cs_2WO_4). С ростом температуры относительное содержание C_s -изомера увеличивается (см. рис. 3).

Возможность изомерии молекул M_2WO_4 авторы работ [3–7] не обсуждали. В ИК-спектрах молекул K_2WO_4 и Cs_2WO_4 , изолированных в азотных матрицах, были наблюдаемы полосы низкой интенсивности: 969, 910, 888, 859 и 785 cm^{-1} в спектре вольфрамата калия [5]; 908, 884, 767 cm^{-1} в спектре вольфрамата цезия [4]. Полосы были отнесены авторами работ [4, 5] к полимерным молекулам вольфрамов калия и цезия. Не исключено, что некоторые из этих полос относятся к валентным колебаниям фрагмента WO_4^{2-} в изомерах симметрии C_s (ср. с теоретическими частотами в табл. 5).

Методом газовой электронографии было изучено строение молекул Rb_2WO_4 [2] и Cs_2WO_4 [1]. Расшифровка электронограмм была проведена в предположении о бис-бидентатной структуре этих молекул симметрии D_{2d} . Найдены следующие гео-

метрические параметры: $R_g(WO) = 1.798(9)$ Å, $R_g(RbO) = 2.69(2)$ Å, $\alpha(OWO) = 104(2)^\circ$ для молекулы Rb_2WO_4 [2]; $R_g(WO) = 1.82(2)$ Å, $R_g(CsO) = 2.78(4)$ Å, $\alpha(OWO) = 104(4)^\circ$ для молекулы

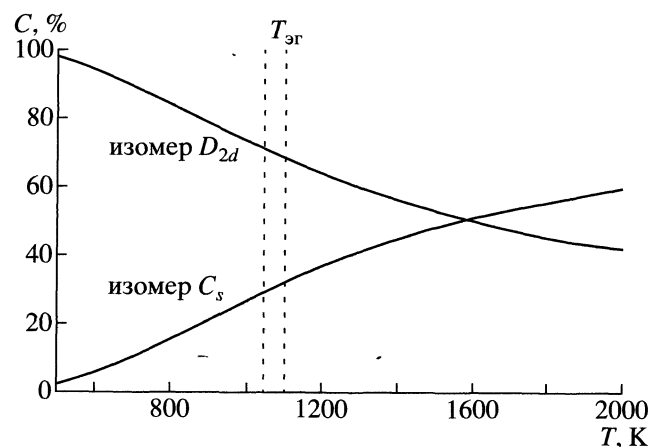


Рис. 3. Температурная зависимость относительного содержания в газовой фазе изомеров молекул Rb_2WO_4 симметрии $D_{2d}(bb)$ и $C_s(bb')$ в условиях термодинамического равновесия. Штриховыми линиями выделен интервал температур электронографического эксперимента [2].

Cs_2WO_4 [1]. Оцененные нами величины равновесных геометрических параметров основных изомеров *bb* молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 (см. табл. 1) согласуются с результатами электронографических исследований в пределах погрешностей эксперимента. Теоретические величины средних амплитуд *l* колебаний молекул вольфраматов щелочных металлов, представленные в табл. 7, рассчитаны по стандартной методике [16] с использованием масштабированных квантово-механических силовых полей. Там же приведены экспериментальные значения *l* для молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 . Теоретические величины средних амплитуд колебаний фрагмента WO_4^{2-} молекул Rb_2WO_4 и Cs_2WO_4 близки к соответствующим опытным значениям, тогда как теоретические величины $l(\text{W}\dots\text{M})$, $l(\text{M}\dots\text{O})$, $l(\text{M}\dots\text{M})$ существенно ниже экспериментальных.

Наблюдаемое в дифракционных экспериментах [1, 2] увеличение ширины пиков на кривых радиального ядер-ядерного распределения, соответствующих расстояниям $\text{W}\dots\text{M}$, $\text{M}\dots\text{O}$ и $\text{M}\dots\text{M}$, можно объяснить наличием в исследованных газах наряду с основным изомером молекул M_2WO_4 (симметрии D_{2d}) заметных количеств второго изомера (симметрии C_s). Существенное различие величин межъядерных расстояний $\text{W}\dots\text{M}$, $\text{M}\dots\text{O}$ и $\text{M}\dots\text{M}$ в двух изомерах должно приводить к существенному уширению соответствующих пиков на кривой радиального распределения, и следовательно, к завышению эффективных (усредненных по двум изомерам) величин среднеквадратичных амплитуд колебаний этих пар ядер в том случае, когда расшифровка электронограмм проводится с применением теоретической модели, не учитывающей факт изомерии молекул M_2WO_4 .

Было бы полезно провести дополнительные дифракционные и спектроскопические исследования молекул вольфраматов щелочных металлов, выполнив интерпретацию их результатов с учетом особенностей строения этих молекул, выявленных в настоящей работе.

Работа поддержана Министерством образования Российской Федерации (Конкурсный центр фундаментального естествознания при Санкт-Петербургском государственном университете), грант № 97-0-9.1-262.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ugarov V.V., Ezhov Ju.S., Rambidi N.G. // J. Mol. Struct. 1975. V. 25. P. 357.
2. Ежов Ю.С., Сарвин А.П. // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21. № 5. С. 40.
3. Spoliti M. Matrix Isol. Spectrosc. Lect. and Discuss. NATO Adv. Study Inst. Montpellier. July 17–31. 1980 // Dordrecht e.a. 1981. P. 473–484.
4. Atkins R.M., Gingerich K.A. // High Temp. Sci. 1981. V. 14. № 2. P. 103.
5. Beattie I.R., Ogden J.S., Price D.D. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982. № 3. P. 505.
6. Bencivenni L., Gingerich K.A. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 1. P. 53.
7. Nagarathna H.M., Bencivenni L., Gingerich K.A. // Ibid. 1984. V. 81. № 2. P. 591.
8. Соломоник В.Г., Маренич А.В. // Журн. неорганической химии. В печати.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 11. P. 1347.
10. Слизнев В.В., Соломоник В.Г. // Координационная химия. 1996. Т. 22. № 9. С. 699.
11. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
12. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // Canad. J. Chem. 1992. V. 70. № 2. P. 612.
13. Соломоник В.Г. Неэмпирические исследования силовых полей, колебательных спектров и строения неорганических молекул и ионов: Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1993. 519 с.
14. Dunbar J.H., Maclagan R.G.A.R., Parr R.G. // J. Mol. Struct. 1974. V. 23. № 1. P. 121.
15. Fogarasi G., Pulay P. // Vibrational Spectra and Structure. V. 14. Amsterdam etc., 1985. P. 125–219.
16. Сивин С. Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. М.: Мир, 1971. 488 с.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.634

ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ФУНКЦИЯ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ МОНОХЛОРАЦЕТАЛЬДЕГИДА В ОСНОВНОМ ЭЛЕКТРОННОМ СОСТОЯНИИ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

© 2000 г. В. А. Батаев, И. А. Годунов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Рассмотрена применимость квантово-химических приближений различного уровня (RHF, MP2, CASSCF, CISD) для описания необычной для молекул с замещенными метильными волчками формы потенциальной кривой внутреннего вращения (имеющей, по существу, две потенциальные ямы) в молекуле монохлорацетальдегида CClH_2CHO в основном электронном состоянии. Установлено, что все использованные квантово-химические методы, различающиеся как способом учета электронной корреляции, так и степенью полноты базиса АО (в том числе и использующие приближение эффективного основного потенциала) корректно описывают сложную форму потенциала внутреннего вращения в области, соответствующей *транс*-конформеру. Обнаружена существенная связь торсионного движения со скелетными колебаниями молекулы. Получено хорошее согласие имеющимися экспериментальными данными.

Настоящая работа является частью наших систематических исследований строения конформационно нежестких молекул в основных и возбужденных электронных состояниях [1–3]. Недавно мы получили электронно-колебательный спектр молекулы CClH_2CHO , а также начали неэмпирические квантово-химические расчеты молекул $\text{CR}^n\text{R}^m\text{CHO}$ ($\text{R}^n, \text{R}^m = \text{H, Cl}$) в основных и низших возбужденных триплетных состояниях [4]. В данной работе рассмотрена применимость ряда неэмпирических методов для описания тонких конформационных эффектов, экспериментально наблюдаемых для молекулы монохлорацетальдегида CClH_2CHO в основном электронном состоянии.

Ранее [5–7] для этого соединения отмечались сложность конформационных равновесий и их существенное различие в конденсированной фазе или растворах и в газовой фазе. Как было установлено методами микроволновой спектроскопии, в газовой фазе существуют только *цис*- и *транс*-конформеры (по отношению к двугранному углу ClCCO) [8]. Анализ этих данных [8, 9] и электронографическое исследование [10] установили необычную для молекул с замещенными метильными волчками форму потенциала внутреннего вращения: плоский и широкий минимум в окрестности основного (~94%) *транс*-конформера с небольшим “горбиком” при 180° , высота которого составляет ~60% от энергии нулевого уровня, а положения минимумов (*гош*-конформаций) отвечают отклонению двугранного угла ClCCO от 180° на $\sim 17^\circ$.

Расчеты методом Хартри–Фока в базисах 3-21G* и 6-31G*, а также с использованием теории возмущений Меллера–Плессета второго по-

рядка в базисе 3-21G* позволили авторам [11] воспроизвести качественно описанную форму потенциала.

МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Для анализа устойчивости оценок параметров потенциала мы выбрали ограниченный вариант метода Хартри–Фока (RHF), теорию возмущений Меллера–Плессета второго порядка на его основе (MP2), а также метод конфигурационного взаимодействия с учетом одно- и двукратно возбужденных конфигураций (CISD). Расчеты проводились также многоконfigurационным методом ССП (MCSCF) в варианте CASSCF, в активное пространство которого были включены орбитали, близкие к граничным и локализованные в основном на карбонильном фрагменте: $\sigma_{\text{CO}}, \pi_{\text{CO}}, n_{\text{O}}, \pi_{\text{CO}}^*, \sigma_{\text{CO}}^*$. Выбор методов обусловлен возможностью корректного сравнения полученных результатов с планируемыми расчетами электронно-возбужденных состояний этой молекулы. Расчеты выполнялись с помощью программного пакета GAMESS [12] в базисах АО от 6-31G** до 6-311++G**, дополненного *f*-функциями на тяжелых атомах; применялось также приближение псевдопотенциала Стивенса–Баша–Крауца (SBK) [13] для того, чтобы оценить применимость этого сравнительно простого подхода к задаче о торсионном движении.

ТОРСИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Найденные оценки параметров потенциала внутреннего вращения (величины разности энер-

Таблица 1. Характеристики критических точек на потенциальной кривой внутреннего вращения монохлорацетальдегида

Метод	Энергии, см ⁻¹			φ, град.		Метод	Энергии, см ⁻¹			φ, град.	
	ΔE	TS	h	TS	гош		ΔE	TS	h	TS	гош
RHF/3-21G* [11]	157	903	86	–	142.0	MP2/6-31++G**	451	–	26	–	152.4
RHF/6-31G* [11]	509	694	12	–	155.0	RHF/6-311++G**	608	–	37	–	159.7
MP2/6-31G* [11]	272	767	0	–	180.0	MP2/6-311++G**	409	–	78	–	143.7
RHF/6-31G**	499	718	12	59.7	156.7	RHF/6-311++G** (f)	583	–	31	–	151.1
MP2/6-31G**	255	760	13	61.2	156.1	MP2/6-311++G** (f)	363	–	53	–	147.4
CASSCF/6-31G**	505	–	56	–	145.4	RHF/SBK (p, d)	583	–	32	–	151.1
CISD/6-31G**	351	–	13	–	156.6	MP2/SBK (p, d)	319	–	61	–	145.2
RHF/6-31++G**	670	643	16	57.6	155.5	CISD/SBK (p, d)	414	–	54	–	146.4

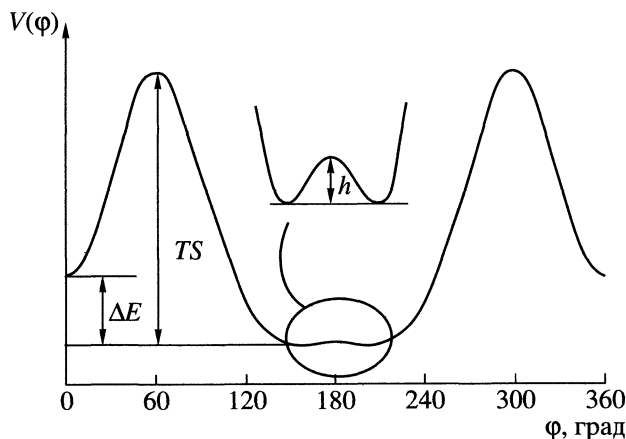
Обозначения см. рисунок.

Таблица 2. Параметры потенциала V(φ) внутреннего вращения (см⁻¹)

Метод	-V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	-V ₅	-V ₆
RHF/6-31G**	981.4	550.4	509.5	59.5	14.9	14.9
MP2/6-31G**	707.1	542.0	479.7	70.7	14.5	19.2
RHF/SBK (p, d)	1092.1	527.9	556.6	58.7	15.6	17.2
RHF/6-311++G** (f)	1076.5	488.1	539.5	63.3	16.0	16.7
CASSCF/6-31G**	911.2	370.5	470.5	45.4	8.3	13.5

гий конформеров и потенциальных барьеров) хорошо согласуются с описанными выше предположениями о его форме (см. табл. 1). Исключение составляют данные [11] об отсутствии “горбика” при расчете методом MP2/6-31G*.

Высота “горбика” в зависимости от метода расчета колеблется от 12 до 78 см⁻¹ (при малой величине барьера такой разброс значений следует считать незначительным). Учет электронной корреляции по теории возмущений Меллера–



Потенциальная функция внутреннего вращения молекулы монохлорацетальдегида в основном электронном состоянии (MP2/6-31G**).

Плессета или с помощью метода CASSCF для одного и того же базиса АО увеличивает высоту и ширину “горбика”. Расширение стандартного базисного набора 6-31G** приводит к тому же эффекту. Базис SBK с эффективным остоным потенциалом [13] близок по качеству к базису 6-311++G** (f).

Весьма чувствительна к выбору метода расчета оказалась разность энергий *цис*- и *гош*-конформаций ΔE (от 255 до 670 см⁻¹). При одинаковых базисах АО и теория возмущений, и метод конфигурационного взаимодействия заметно понижают значение ΔE.

Более детально форма торсионного потенциала была исследована с помощью следующих методов: RHF/6-31G**, MP2/6-31G**, RHF/SBK(p, d), RHF/6-311++G** (f) и CASSCF/6-31G**. В качестве торсионной координаты выбирался двугранный угол C1C2O с шагом изменения 15 град, все остальные геометрические параметры молекулы оптимизировались. Полученный потенциал приближался функцией вида

$$V(\varphi) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N V_k (1 - \cos k\varphi), \quad (1)$$

коэффициенты V_k которой даны в табл. 2. Интересно отметить (см. табл. 2), что наиболее чувствительным к методу расчета оказывается коэффи-

Таблица 3. Геометрические параметры *гош*-конформации

Параметр	Эксперимент		6-31G**				6-311++G**(f)		SBK (p, d)		
	ЭД	MBC	RHF	MP2	CASSCF	CISD	RHF	MP2	RHF	MP2	CISD
$r(\text{C}=\text{O})$	1.206(3)	1.206(18)	1.184	1.220	1.221	1.201	1.178	1.208	1.197	1.234	1.215
$r(\text{C}-\text{C})$	1.521(5)	1.524(15)	1.515	1.516	1.510	1.513	1.514	1.514	1.529	1.535	1.532
$r(\text{C}-\text{H}_a)$	1.093(12)	1.105*	1.093	1.103	1.088	1.096	1.094	1.087	1.109	1.121	1.115
$r(\text{C}-\text{Cl})$	1.782(4)	1.784(15)	1.783	1.776	1.786	1.755	1.784	1.767	1.782	1.781	1.779
$r(\text{C}-\text{H}_1)$	1.093(12)	1.093*	1.078	1.086	1.078	1.081	1.078	1.091	1.091	1.102	1.096
$r(\text{C}-\text{H}_2)$	1.093(12)	1.093*	1.082	1.089	1.081	1.084	1.082	1.095	1.094	1.106	1.100
$\angle \text{CCO}$	123.3(6)	122.0*	121.4	121.7	121.4	121.6	122.0	122.5	121.8	122.4	122.2
$\angle \text{CCH}$	112.4(38)	116.0*	116.3	115.8	117.0	116.1	116.0	115.4	116.1	115.6	115.8
$\angle \text{CCCl}$	110.4(3)	109.21(38)	111.6	111.4	111.0	111.5	111.1	110.4	111.1	110.8	110.9
$\angle \text{CCH}_1$	110.3(15)	110.3*	109.9	109.4	110.1	109.5	110.2	109.6	109.8	109.4	109.5
$\angle \text{CCH}_2$	110.3(15)	110.3*	109.4	109.1	110.1	109.1	109.2	108.5	108.9	108.6	108.7
$\angle \text{CH}_a$ (вых.)	0*	0*	1.3	1.4	1.5	1.3	1.3	1.4	1.4	1.3	1.8
$\angle \text{H}_1\text{CH}_2$	109.5*	109.5*	109.4	109.1	109.7	109.1	109.8	109.7	109.7	109.7	109.7
$\angle \text{ClCCO}$	180*	180*	156.7	156.1	145.4	156.6	151.1	147.4	151.1	145.2	146.4

Примечание. ЭД – данные электронной дифракции [10], MBC – геометрические параметры получены [11] с использованием данных микроволновой спектроскопии [8]. Звездочкой отмечены принятые значения геометрических параметров. Межъядерные расстояния даны в Å, а углы – в градусах.

Таблица 4. Геометрические параметры *цис*-конформера

Параметр	MBC	6-31G**				6-311++G**(f)		SBK (p, d)		
		RHF	MP2	CASSCF	CISD	RHF	MP2	RHF	MP2	CISD
$r(\text{C}=\text{O})$	1.203*	1.181	1.217	1.217	1.198	1.174	1.205	1.193	1.231	1.212
$r(\text{C}-\text{C})$	1.510(15)	1.511	1.513	1.509	1.510	1.510	1.512	1.526	1.534	1.530
$r(\text{C}-\text{H}_a)$	1.105*	1.097	1.106	1.092	1.099	1.099	1.112	1.113	1.124	1.118
$r(\text{C}-\text{Cl})$	1.767(13)	1.768	1.763	1.772	1.761	1.769	1.753	1.768	1.766	1.765
$r(\text{C}-\text{H}_{1,2})$	1.093*	1.083	1.091	1.082	1.085	1.083	1.095	1.095	1.107	1.101
$\angle \text{CCO}$	126.0*	126.1	125.8	125.6	125.9	126.5	126.0	126.5	126.2	126.3
$\angle \text{CCH}_a$	113.0*	112.4	112.4	113.5	112.5	112.2	112.4	112.2	112.3	112.3
$\angle \text{CCCl}$	113.42(24)	114.0	113.5	113.9	113.8	114.4	113.8	114.4	114.1	114.3
$\angle \text{CCH}_{1,2}$	109.7*	108.8	108.5	109.2	108.5	108.5	107.8	108.2	107.7	107.9
$\angle \text{H}_1\text{CH}_2$	107.5*	107.9	107.6	108.0	107.7	108.0	107.8	108.1	107.8	107.9

Примечания см. табл. 3.

циент V_1 ряда (1), связанный прежде всего, с величиной разности энергий конформеров. На рисунке приведена потенциальная функция внутреннего вращения, полученная методом MP2/6-31G**.

Геометрические параметры *гош*- и *цис*-конформаций молекулы монохлорацетальдегида (табл. 3, 4) достаточно хорошо согласуются с экспериментальными оценками [8, 11]. Однако следует учитывать, что обработка экспериментальных данных в [11] проводилась в предположении C_s -симметричной (т.е. *транс*-) конформации, что не могло не повлиять на оценки остальных геометрических параметров. Как это обычно имеет место при расчетах молекул карбонильных соедине-

ний, длина CO -связи, полученная методом Хартри–Фока, несколько занижена по сравнению с экспериментальной, учет электронной корреляции увеличивает это значение. Различные наборы АО в рамках одного метода в целом дают весьма близкие результаты. Использование псевдопотенциала в различных приближениях (RHF, MP2 и CISD) приводит к вполне удовлетворительным значениям геометрических параметров.

В табл. 5 приведены рассчитанные и экспериментальные значения вращательных постоянных монохлорацетальдегида. Видно, что для *цис*-конформера рассчитанные и экспериментальные значения для *транс*-конформера находятся меж-

Таблица 5. Экспериментальные и рассчитанные значения вращательных постоянных (МГц) и их относительные отклонения (Δ , %)

Метод	Конформация	A	B	C	ΔA	ΔB	ΔC
RHF/6-31G**	<i>цис</i>	15568	3827	3131	2.5	-0.8	-0.2
	<i>гош</i>	33143	2712	2576	-1.4	0.7	1.1
	<i>транс</i>	35857	2680	2533	6.7	-0.5	-0.7
MP2/6-31G**	<i>цис</i>	15057	3854	3128	-0.9	-0.1	-0.3
	<i>гош</i>	32757	2687	2555	-2.5	-0.2	0.2
	<i>транс</i>	35608	2655	2509	5.9	-1.4	-1.6
CASSCF/6-31G**	<i>цис</i>	15139	3731	3115	-0.3	-0.7	-0.6
	<i>гош</i>	30357	2719	2599	-9.7	0.9	2.0
	<i>транс</i>	35764	2651	2506	6.4	-1.6	-1.7
CISD/6-31G**	<i>цис</i>	15352	38556	3141	1.1	-0.1	0.2
	<i>гош</i>	33138	2708	2573	-1.4	0.5	0.9
	<i>транс</i>	35888	2676	2529	6.8	-0.6	-0.8
RHF/SBK (<i>p, d</i>)	<i>цис</i>	15440	3753	3078	1.6	-2.7	-1.9
	<i>гош</i>	31300	2705	2575	-6.9	0.4	1.0
	<i>транс</i>	35152	2656	2509	4.6	-1.4	-1.6
MP2/SBK (<i>p, d</i>)	<i>цис</i>	14914	3740	3049	-1.8	-3.1	-2.8
	<i>гош</i>	29463	2683	2563	-12.3	-0.4	0.5
	<i>транс</i>	34748	2613	2469	3.4	-3.0	-3.2
CISD/SBK (<i>p, d</i>)	<i>цис</i>	15181	3753	3068	-0.1	-2.7	-2.2
	<i>гош</i>	30010	2704	2580	-10.7	0.4	1.2
	<i>транс</i>	34998	2637	2491	4.1	-2.1	-2.3
RHF/6-311++G** (<i>f</i>)	<i>цис</i>	15721	3798	3117	3.5	-1.6	-0.6
	<i>гош</i>	31789	2737	2605	-5.4	1.6	2.2
	<i>транс</i>	35783	2684	2536	6.5	-0.3	-0.5
MP2/6-311++G** (<i>f</i>)	<i>цис</i>	15284	3852	3137	0.6	-0.2	0.1
	<i>гош</i>	30497	2754	2625	-9.3	2.2	2.9
	<i>транс</i>	35469	2683	2534	5.5	-0.4	-0.6
Эксперимент [8]	<i>цис</i>	15189.9	3858.5	3135.55			
	<i>транс</i>	33609.44	2693.64	2549.46			

ду рассчитанными для *транс*- и *гош*-конформаций, что соответствует их усреднению по соответствующему колебательному состоянию.

Интересен вопрос об изменении геометрических параметров молекулы в процессе торсионного движения несимметричного волчка. Даже для молекулы ацетальдегида с симметричным волчком было установлено, что внутреннее вращение является многомерным процессом [14–16], связанным со скелетными колебаниями молекулы. В работе [17] была предложена трехмерная модель внутреннего вращения в ацетальдегиде, учитывающая кроме торсионного движения неплоское колебание карбонильного фрагмента и плоское деформационное ССО-колебание. Можно ожидать, что в случае асимметричного волчка $CClH_2$ эти эффекты будут более значительными. В процессе торсионного движения угол выхода CH -связи альдегидной группы из плоскости ССО и валентный

угол ССО меняются на ~5–6 град (MP2/6-31G**), в то время как для ацетальдегида (RHF/6-311++G**) и родственной молекулы с симметричным волчком фторала CF_3CHO (RHF/6-31G**) эти изменения не превышают 2 град [18].

ТОРСИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ

Для расчета спектра торсионных колебаний проводилось численное решение одномерного уравнения Шредингера [19] с гамильтонианом

$$\hat{H}(\varphi) = -\frac{d}{d\varphi}F(\varphi)\frac{d}{d\varphi} + V(\varphi), \quad (2)$$

где $V(\varphi)$ – эффективный потенциал внутреннего вращения, представленный в форме (1), а $F(\varphi) = h/8\pi^2cI_{\text{пр}}$ – приведенная вращательная постоянная ($I_{\text{пр}}$ – приведенный момент инерции). Функция

Таблица 6. Частоты торсионных переходов (см⁻¹)

Метод	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 5
	<i>цис</i> -конформер					<i>транс</i> -конформер				
RHF/6-31G**	148	137	124	110	88	20	37	41	45	48
MP2/6-31G**	146	136	125	112	96	18	35	38	41	44
RHF/SBK (<i>p, d</i>)	149	138	125	109	–	11*	38	37	44	47
CASSCF/6-31G**	131	119	105	86	–	4*	40	26	38	40
RHF/6-311++G**(f)	147	136	123	104	–	12*	37	37	43	47

* Торсионное расщепление нулевого колебательного уровня.

Таблица 7. Рассчитанные и экспериментальные частоты (см⁻¹) и формы колебаний для *транс*-конформера CСН₂СНО

№	Форма колебания	Опыт [6]	6-31G**		6-31++G**		6-311++G**	
			RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
1	CH ₂ (вал. асим.)	2962	3338	3252	3338	3247	3319	3198
		2947						
		2853						
2	CH ₂ (вал. сим.)	2846	3259	3169	3258	3160	3238	3111
		2837						
		2821						
3	CH _a (вал.)	2811	3181	3053	3188	3062	1349	2994
		2800						
		1761						
4	СО (вал.)	1751	2034	1790	2016	1763	2003	1765
		1744						
		1427						
5	CH ₂ (ножн.)	1410	1582	1506	1578	1492	1578	1471
		1375						
6	СНО (деф.)	1252	1537	1447	1532	1438	1526	1430
		1244						
7	CH ₂ (веерн.)	1236	1404	1327	1405	1327	1397	1313
		1208						
8	CH ₂ (крут.-деф.)	1041	1313	1229	1312	1213	1306	1209
		1027						
9	СС (вал.)	943	1128	1086	1128	1086	1122	1079
		930						
10	СНО (непл.)	812	1146	1065	1145	1059	1142	1053
		800						
11	ССl (вал.)*	744	877	853	876	849	879	853
		736						
12	CH ₂ (маятн.)*	470	769	730	768	730	764	731
		455						
13	ССО (деф.)	290	494	468	495	468	496	469
		275						
14	СССl (деф.)	–	305	285	306	288	309	297
		–						
15	ССН ₂ (торс.)	–	47	45	61	53	61	64

* Колебания переотнесены по сравнению с работой [6] на основании расчета форм колебаний, проведенного в данной работе.

Таблица 8. Рассчитанные и экспериментальные частоты (см⁻¹) и формы колебаний для *цис*-конформера CСН₂CHO

№	Форма колебания	Опыт [6]	6-31G**		6-31++G**		6-311++G**	
			RHF	MP2	RHF	MP2	RHF	MP2
1	CH ₂ (вал. асим.)	2991 } 2983 }	3289	3211	3288	3202	3269	3152
2	CH ₂ (вал. сим.)		3235	3148	3235	3139	3219	3093
3	CH _a (вал.)		3126	3013	3128	3015	3089	2947
4	CO (вал.)		2052	1806	2034	1780	2022	1783
5	CH ₂ (ножн.)		1581	1501	1575	1485	1572	1461
6	CHO (деф.)		1534	1442	1529	1431	1523	1420
7	CH ₂ (веерн.)		1454	1364	1455	1361	1448	1341
8	CH ₂ (крут.-деф.)	1127 } 1117 }	1333	1245	1330	1222	1326	1216
9	CHO (непл.)		1148	1072	1147	1065	1144	1054
10	CC (вал.)		1031	988	1031	987	1022	977
11	CCl (вал.) ^a	775	681	801	679	796	678	794
12	CH ₂ (мятн.)		771	719	769	712	763	700
13	CCO (деф.) ^a	640 } 630 } 624 }	836	656	833	651	830	652
14	CCCl (деф.)		235	222	230	217	229	216
15	CClH ₂ (торс.)	146 ^b	162	159	158	148	162	150

^a Колебания имеют более сложную форму (включающую изменение геометрических параметров CCl, CCO и CC).

^b Данные получены при исследовании твердого образца при -180°C.

$F(\varphi)$ определялась вдоль оптимизированного пути торсионного движения в виде

$$F(\varphi) = \sum_{k=0} F_k \cos k\varphi \quad (3)$$

по вычисленным в каждой точке геометрическим параметрам молекулы.

Рассчитанные частоты торсионных переходов приведены в табл. 6. Экспериментальное [6] значение торсионной частоты (146 см⁻¹) для твердого состояния монохлорацетальдегида очень близко к оценке, полученной для *цис*-конформера (а не *транс*!).

Интересно, что при изменении метода расчета торсионные частоты меняются мало; наибольшие отклонения связаны с методом CASSCF. Так, хотя разности энергий между конформерами, рассчитанные RHF и MP2 в базисе 6-31G**, различаются в ~2 раза, частоты торсионных переходов для каждого из конформеров практически не зависят от метода расчета.

Как было отмечено выше, авторы работы [9] оценили высоту "горбика" в ~60% от энергии нулевого уровня. Наш анализ системы торсионных уровней дает следующие оценки: RHF/6-31G** –

86%, MP2/6-31G** – 95%, RHF/6-311++G**(f) – 146%, RHF/SBK(p, d) – 150%, CASSCF/6-31G** – 203%. Поэтому для методов, в которых высота "горбика" выше нулевого уровня, переходы, обозначенные в табл. 6 как 0 → 1, на самом деле отвечают торсионному расщеплению нулевого уровня.

Гармонические частоты колебаний молекулы монохлорацетальдегида для *цис*- и *гош*-конформации приведены в табл. 7 и 8 и в целом согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Как следовало ожидать, значения торсионной частоты для *цис*-конформера, полученные с помощью гамильтониана (2), близки и к экспериментальному и гармоническим. Однако для *транс*-конформера пологость потенциала в гармоническом приближении может приводить к некорректным оценкам.

Заметная связь торсионного движения со скелетными колебаниями молекулы, возможно, требует применения многомерных моделей. Однако, и одномерная модель вращения (с учетом изменения геометрии вдоль пути реакции) может давать относительно устойчивые оценки энергий торсионных переходов.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность В.И. Пупышеву за полезное обсуждение материалов статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов № 96-15-97469 и № 98-03-33233а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Годунов И.А., Яковлев Н.Н. // Журн. структур. химии. 1995. Т. 36. № 2. С. 269.
2. Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А. // Журн. физ. химии. В печати.
3. Bataev V.A., Pupyshov, V.I., Godunov I.A. // J. Mol. Struct. 1999. V. 481. P. 263.
4. Батаев В.А., Кудич А.В., Михайлов М.Н. и др. // Матер. Всерос. школы-конф. им. В.А. Фока по квантовой и вычислительной химии. Новгород, 14–19 декабря 1998 г. (<http://qcc.ioc.ac.ru/fock/proceedings/1/70/tesis-1.html>).
5. Beliani J, Williams R.L. // J. Chem. Soc. 1958. P. 3465.
6. Lucazeau G., Novak A. // J. Chim. Phys., Physicochim. Biol. 1970. V. 67. P. 1614.
7. Karabatsos G.J., Fenoglio D.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 1124.
8. Ford R.G. // J. Chem. Phys. 1975, V. 65. № 1. P. 354.
9. Mallow T.B., Jr., Carreira L.A. // Ibid. 1977. V. 66. № 9. P. 4246.
10. Dyngeseth S., Schei H., Hagen K. // J. Mol. Struct. 1983. V. 102. P. 45.
11. Durig J.R., Phan H.V., Little T.S., Van der Veken B.J. // J. Mol. Struct. (Theochem.). 1989. V. 202. P. 143.
12. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
13. Stevens W.J., Basch H., Krauss M. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 12. P. 6026.
14. Ozkabak A.G., Goodman L. // Ibid. 1992. V. 96. P. 5958.
15. Goodman L., Leszczynski J., Kundu T. // Ibid. 1994. V. 100. P. 1274.
16. Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1519.
17. Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C. // Ibid. 1995. V. 99. P. 8510.
18. Батаев В.А., Пупышев В.И., Годунов И.А. // Журн. структур. химии. 1998. Т. 39. № 3. С. 514.
19. Абраменков А.В. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. С. 1048.

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 547.173+539 194

**БЫСТРЫЙ СИНХРОННЫЙ ОБМЕН АТОМОВ ФТОРА
В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСАХ
ИНТЕРГАЛОГЕНОВ (XF₃)₂ (ГДЕ X = Cl, Br, I) И (FH)₂...ClF₃**

© 2000 г. Р. М. Миняев

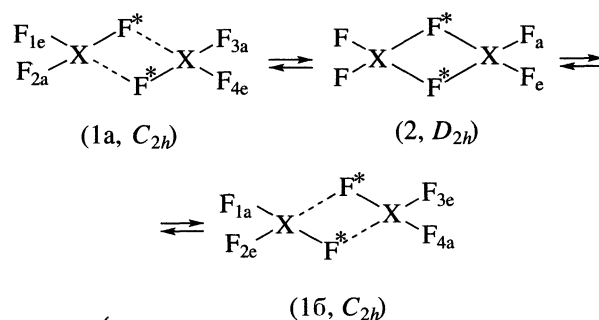
*Научно-исследовательский институт физической и органической химии
Ростовского государственного университета*

С помощью *ab initio* методов (RHF, MP2(fc) и V3LYP с базисами 6-31G**, 6-311++G** и LanL2DZ показано, что интергалогены XF₃, где X = Cl, Br, I, в газовой фазе образуют стабильные димеры с резко возрастающей энергией димеризации при переходе от Cl к Br и к I, и в этих димерах (XF₃)₂ происходит быстрый синхронный (“концертный”) двойной фторный обмен с низкими энергетическими барьерами ≈2–10 ккал/моль. Установлено, что молекула ClF₃ может также образовывать достаточно стабильные би-(FH...ClF₃) и тримолекулярные (FH)₂...ClF₃ комплексы, в которых происходит быстрый концертный обмен атомов фтора с низкими энергетическими барьерами (≈10–15 ккал/моль).

Выяснение природы слабых межмолекулярных взаимодействий, формирующих стабильные многомолекулярные комплексы, – первый шаг на пути качественного и количественного понимания на микроскопическом уровне различных явлений в конденсированных средах, кластерах и биологических системах [1–4]. Важную роль на этом пути играют исследования слабых межмолекулярных взаимодействий в газовой фазе [3–6]. Первое хорошо изученное межмолекулярное взаимодействие – водородная связь (H-связь) [7–9], которая, согласно современным представлениям, имеет донорно-акцепторную природу [10]. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования различных межмолекулярных комплексов последних двух десятилетий показали, что донорно-акцепторное взаимодействие имеет значительно более широкий спектр действия, чем предполагалось ранее, почти всегда вносит преобладающий вклад в стабилизацию комплекса и определяется взаимодействием электроноизбыточного фрагмента одной молекулы и электронодефицитного другой молекулы межмолекулярного комплекса [10].

Недавно было показано, что донорно-акцепторное взаимодействие ответственно за формирование димерной структуры интергалогенов (XF₃)₂ (X = Cl, Br, I) [11]. В настоящей работе с помощью неэмпирических расчетов показывается, что донорно-акцепторное взаимодействие не только стабилизирует устойчивую структуру димеров интергалогенов (XF₃)₂ (X = Cl, Br, I), но также формирует межмолекулярные “проводящие мостики”, по которым происходит быстрый (низкобарьерный) межмолекулярный синхронный

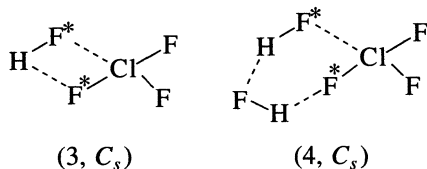
(“концертный”, одностадийный или кооперативный) двойной перенос атомов фтора:



Предположение, что фторный обмен в растворах ClF₃ с активационным барьером в 4.8 ккал/моль происходит межмолекулярно через первоначальное образование димера (ClF₃)₂, было сделано еще в 1957 г. на основании исследования концентрационной и температурной зависимостей ¹⁹F ЯМР-спектров [12]. Позже было показано, что ускорению лигандного обмена в растворах ClF₃ способствуют небольшие примеси FH, образующиеся при взаимодействии ClF₃ с водой [13]. Теоретические исследования внутримолекулярного фторного обмена в ClF₃, предсказывающие более чем в 3–5 раз (в зависимости от уровня приближения) превышающие экспериментальные значения энергетического барьера [14, 15], также свидетельствовали в пользу межмолекулярного лигандного обмена. Однако детальный механизм лигандного обмена, возможность и энергетика образования би-((ClF₃)₂ и ClF₃...FH) или тримолекулярных (ClF₃...FH)₂ комплексов, а также структуры переходных состояний в реакциях

фторного обмена остаются неясными до настоящего времени.

В данной работе с помощью *ab initio* методов также показывается, что молекулы ClF_3 и FH могут образовывать довольно прочные би- (3, C_s) и тримолекулярные (4, C_s) комплексы



стабилизированные образованием $\text{Cl}\cdots\text{F}$ - и H -связей, и в этих комплексах может происходить быстрый концертный фторный обмен с достаточно низкими энергетическими барьерами.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Первоначальная оптимизация геометрии проводилась ограниченным методом Хартри–Фока (RHF) с базами 6-31G**, 6-311++G** и псевдопотенциальным базисом LanL2DZ [16, 17]. Полученные RHF-результаты в качестве стартовых затем использовались в расчетах с учетом электронной корреляции (режим замороженного остова, frozen-core) по теории возмущения Мёллера-Плессета второго порядка (MP2) и DFT (B3LYP) с использованием пакета программ Gaussian-94 [17] и Gamess [16] на рабочих станциях Durango и DEC Alphastation-500. Оптимизация геометрии молекулярных структур, отвечающих стационарным точкам (минимумам ($\lambda = 0$) и седловым ($\lambda = 1$)¹) на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проводилась до величины градиента 10^{-6} а. е./бор (режим “tight” в Gaussian-94). Расчеты матриц силовых постоянных в программе Gaussian-94 осуществлялись аналитически, а в Gamess – численно.

Энергии димеризации и комплексации (энергии образования водородных и донорно-акцепторных $\text{X}\cdots\text{F}$ -связей) рассчитывались без учета суперпозиционной (BSSE) ошибки [19], как разности полных энергий димеров или комплексов и составляющих их изолированных молекул. Суперпозиционная ошибка – не физическое явление, и ее учет до сих пор вызывает дискуссии [20] (см. также комментарии в [21]). Полные энергии мономеров, используемые для оценки энергии водородных связей в ассоциатах и димерах, находились оптимизацией геометрии со стартовыми параметрами, взятыми из конформаций, которую они имели в соответствующих ассоциатах или димерах.

¹ Здесь и далее λ – число отрицательных собственных значений матрицы Гессе в данной стационарной точке [18].

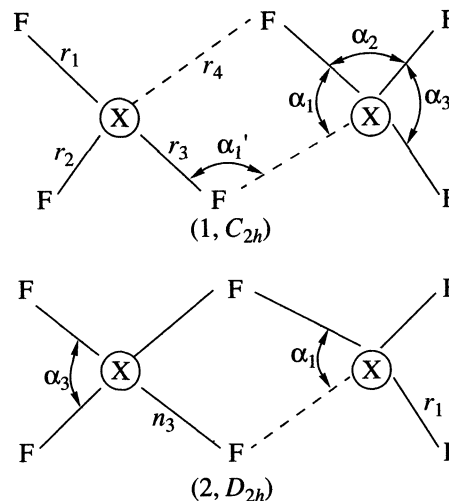


Рис. 1. Геометрические структуры устойчивого димера 1 и переходного состояния 2.

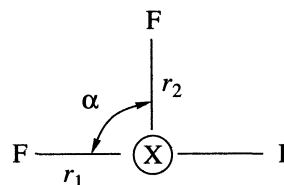


Рис. 2. Геометрическая структура устойчивых мономеров ClF_3 , BrF_3 и IF_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Фторный обмен в димере $(\text{ClF}_3)_2$ и комплексах $\text{ClF}_3\cdots\text{FH}$, $\text{ClF}_3\cdots(\text{FH})_2$

В данной работе исследовались только комплексы, в которых межмолекулярный фторный обмен приводит к топомеризации (обмену экваториальных и аксиальных атомов фтора). Из таких систем, согласно *ab initio*- и DFT-расчетам, образуются только прочные би- (1 (C_{2h}) и 3 (C_s)) и тримолекулярные (4 (C_s)) комплексы. Тримеры $(\text{ClF}_3)_3$, тетрамолекулярные и другие комплексы не изучались. Исследуемые структуры приведены на рис. 1–3. Рассчитанные геометрические и энергетические характеристики устойчивых структур мономера и димера 2 молекулы ClF_3 представлены в табл. 1–6.

Димер 1 ($\text{X} = \text{Cl}$) имеет плоскую структуру и стабилизирован формированием двух достаточно прочных молекулярных донорно-акцепторных $\text{F}\cdots\text{Cl}$ -“связей”, определяемых взаимодействием неподеленной электронной пары $n_\sigma(\text{F})$ атома фтора и вакантной σ^* -орбитали, локализованной на атоме хлора [11]. Энергия димеризации ClF_3 в зависимости от уровня приближения находится в пределах 6–9 ккал/моль и сравнима с энергиями сильных водородных связей [6–9]. Обращает на себя внимание резкое удлинение аксиальных $\text{Cl}-\text{F}$ -связей в 2, участвующих в образовании межмолеку-

Таблица 1. Геометрические характеристики устойчивого димера 1 и переходного состояния 2 (r_i , Å; α_i , град)

Параметр	X = Cl				X = Br			X = I		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	V	VI	VII
димер 1, $C_{2h} (\lambda = 0)$										
r_1	1.660	1.737	1.757	1.750	1.861	1.847	–	1.958	2.018	2.020
r_2	1.577	1.637	1.638	1.658	1.791	1.787	–	1.901	1.976	1.972
r_3	1.707	1.792	1.814	1.848	1.954	1.978	–	2.043	2.152	2.123
r_4	2.819	2.656	2.653	2.533	2.592	2.460	–	2.629	2.485	2.557
$\alpha_1(\alpha'_1)$	70.9	74.5	72.8	75.1	(112.7)	(106.1)	–	(116.7)	(112.3)	(113.7)
α_2	85.8	86.5	86.5	86.6	82.5	86.4	–	80.2	82.5	82.1
α_3	88.8	88.3	88.2	89.4	85.0	90.1	–	83.1	87.5	83.1
состояние 2, $D_{2h} (\lambda = 1)$										
r_1	1.588	1.687	1.698	1.704	1.815	1.820	1.928	1.931	2.008	2.007
r_3	2.072	2.041	2.060	2.090	2.194	2.161	2.188	2.275	2.292	2.286
$\alpha_1(\alpha'_1)$	84.7	81.6	79.6	81.4	(105.7)	(102.3)	(106.7)	(110.5)	(110.3)	(111.3)
α_3	92.4	93.3	93.7	93.8	90.6	93.8	95.7	90.3	94.7	94.8

Примечание. Методы: I – RHF/6-31G (d, p), II – MP2/6-31G (d, p), III – MP2/6-311 + G (d, p), IV – B3LYP/6-311 + G (d, p), V – RHF/LanL2DZ, VI – B3LYP/LanL2DZ, VII – MP2/LanL2DZ.

лярных Cl...F-связей, по сравнению с подобными связями в мономере ClF₃. Следует отметить, что для адекватного описания геометрических и электронных характеристик гипервалентных интерга-

логенных систем требуются достаточно широкие базисы [14, 15]. Из данных табл. 2 можно видеть, что практически все представленные методы удовлетворительно описывают Т-образную структуру ClF₃ с различающимися аксиальными и экваториальными Cl–F-связями. Поэтому можно ожидать, что димеры также описываются достаточно удовлетворительно на уровне DZP-базисов. Однако из табл. 2 можно заключить также, что только TZP-базис 6-311G(3df, 2p), включающий диффузные 3d- и 4f-функции на галогенах, приводит к результатам, согласующимся с газофазными микроволновыми данными [22].

Реакция двойного фторного обмена $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 16$ (X = Cl) проходит через переходное состояние 2 D_{2h} -симметрии (см. рис. 1). Предсказываемый расчетами энергетический барьер существенно зависит от уровня приближения. Так, HF-расчеты дают величину барьера в 22.3 ккал/моль, MP2 расчеты снижают значение барьера (10.5 – базис 6-31G** и 8.2 ккал/моль – 6-311++G**) более чем в 2 раза, т.е. более чем на 50% энергетический барьер реакции $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 16$ имеет корреляционную природу. Расчеты B3LYP предсказывают самое низкое значение энергетического барьера (2.8 ккал/моль) и, по-видимому, занижают его вследствие переоценки гипервалентных свойств интергалогенов [11]. Учет энергии нулевых гармонических колебаний в среднем немного снижает (≤ 1 ккал/моль) энергетический барьер. Таким образом, результаты MP2- и DFT-расчетов находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальной величиной (4.8 ккал/моль) и значительно

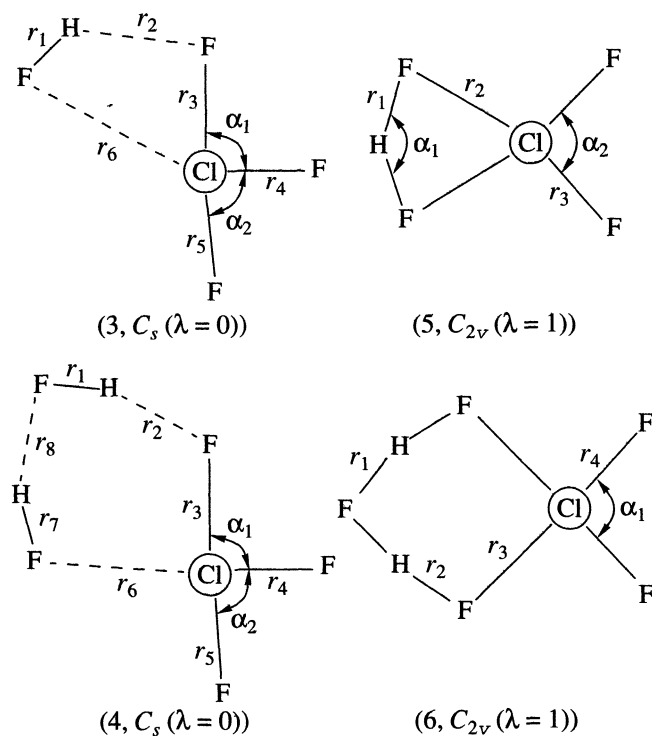


Рис. 3. Геометрические структуры устойчивых комплексов 3 и 4 молекулы ClF₃ с HF и переходных состояний 5 и 6 в реакциях фторного обмена.

Таблица 2. Геометрические характеристики устойчивых мономеров XF_3 (C_{2v} ($\lambda = 0$), длины связей r_i , Å; валентные углы α_i , град)

Метод	r_1	r_2	α	Метод	r_1	r_2	α
X = Cl				X = Br			
RHF/6-31G (d, p)	1.672	1.578	86.3	RHF/LanL2DZ	1.884	1.795	83.5
MP2/6-31G (d, p)	1.746	1.641	87.3	MP2/LanL2DZ	1.964	1.884	84.4
MP2/6-311 + G (d, p)	1.765	1.642	87.1	V3LYP/6-311 + G (d, p)	1.864	1.783	84.6
MP2/6-311 + G (3df, 2p)	1.706	1.598	87.5	опыт [26]	1.810	1.721	86.2
V3LYP/6-311 + G (d, p)	1.768	1.662	87.5	X = I			
V3LYP/6-311 + G (3df, 2p)	1.721	1.616	87.9	RHF/LanL2DZ	1.972	1.901	81.7
опыт [22]	1.698	1.598	87.5	MP2/LanL2DZ	2.032	1.974	82.6
				V3LYP/LanL2DZ	2.031	1.975	82.7

Таблица 3. Геометрические характеристики устойчивых комплексов 3 и 4 молекулы ClF_3 с FH и переходных состояний 5 и 6 в реакциях фторного обмена (рис. 3, методы I–IV см. табл. 1)

Параметр	I	II	III	IV
комплекс 3, C_s ($\lambda = 0$)				
r_1	0.906	0.934	0.924	0.932
r_2	1.937	1.992	1.992	1.915
r_3	1.716	1.805	1.803	1.821
r_4	1.576	1.636	1.637	1.656
r_5	1.654	1.735	1.734	1.752
r_6	2.880	2.841	2.896	2.799
α_1	85.4	86.4	86.4	86.0
α_2	87.0	88.0	87.9	87.8
комплекс 4, C_s ($\lambda = 0$)				
r_1	0.916	0.934	0.936	0.950
r_2	1.702	1.681	1.677	1.620
r_3	1.756	1.823	1.836	1.873
r_4	1.573	1.633	1.634	1.656
r_5	1.640	1.723	1.742	1.738
r_6	2.720	2.523	2.643	2.529
r_7	0.913	0.945	0.933	0.948
r_8	1.738	1.717	1.739	1.654
α_1	84.7	86.0	86.1	86.2
α_2	87.8	88.9	88.8	89.9
состояние 5, C_{2v} ($\lambda = 1$)				
r_1	1.126	1.157	1.142	1.151
r_2	2.146	2.081	2.100	2.135
r_3	1.579	1.674	1.684	1.700
α_1	152.3	147.3	149.6	149.1
α_2	94.0	94.4	94.6	94.7
состояние 6, C_{2v} ($\lambda = 1$)				
r_1	1.211	1.171	1.161	1.164
r_2	1.147	1.124	1.110	1.119
r_3	2.169	2.098	2.119	2.129
r_4	1.570	1.658	1.664	1.688
α_1	93.5	93.0	93.3	93.2

Таблица 4. Полная ($E_{\text{полн}}$, а. е.) и относительная (ΔE , ккал/моль) энергии, число отрицательных собственных значений гессиана (λ), энергия нулевых гармонических колебаний (ZPE , а. е.) и наименьшая (ω_1 , см^{-1}) или мнимая частоты ($i\omega$, см^{-1}) в комплексах 1–6, предсказываемые расчетами

Метод	$-E_{\text{полн}}$	ΔE	λ	ZPE	$i\omega, \omega_1$
1, C_{2h} , X = Cl					
I	1514.97809	0	0	0.01743	27
II	1516.38304	0	0	0.01561	28
III	1516.83309	0			
IV	1519.22974	0	0	0.01349	42
2, D_{2h} , X = Cl					
I	1514.94260	22.3	1	0.01660	$i312$
II	1516.36631	10.5	1	0.01442	$i275$
III	1516.81778	8.2			
IV	1519.22530	2.8	1	0.01270	$i142$
3, C_s					
I	857.50645	0	0	0.02122	54
II	858.39377	0	0	0.01989	72
III	858.69741	0	0	0.01827	44
IV	860.10005	0	0	0.01802	65
4, C_s					
I	957.53730	0	0	0.03510	23
II	958.61310	0	0	0.03302	18
III	958.99399	0			
IV	960.60202	0	0	0.03121	372
5, C_{2v}					
I	857.46425	26.5	1	0.01762	$i867$
II	858.36802	16.1	1	0.01657	$i741$
III	858.66869	18.0	1	0.01534	$i887$
IV	860.08129	11.8	1	0.01492	$i680$
6, C_{2v}					
I	957.50961	17.4	1	0.03054	$i695$
II	958.59728	9.9	1	0.02853	$i845$
III	958.97318	13.1			
IV	960.59021	7.4	1	0.02650	$i829$

Примечание. 1 а. е. = 627.5095 ккал/моль = 2625.5 кДж/моль. Методы I–IV см. табл. 1.

Таблица 5. Полная ($E_{\text{полн}}$, а. е.) энергия, энергии димеризации, комплексообразования (ΔE , ккал/моль) и нулевых гармонических колебаний (ZPE , а. е.) и наименьшая частота (ω_1 , см^{-1}) в молекулах XF_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и FH , предсказываемые расчетами

Метод	$-E_{\text{полн}}$	ΔE	ZPE	ω_1
ClF_3, C_{2v}				
I	757.48444	5.8	0.00834	374
II	758.18406	9.4	0.00733	319
III	758.41004	8.2	0.00641	281
IV	759.60949	6.7	0.00631	290
BrF_3, C_{2v}				
V	310.98195	15.8	0.00623	252
VII	311.43387	16.6	0.00733	179
IV	2873.59724	10.2	0.00568	217
IF_3, C_{2v}				
V	309.31572	21.6	0.00594	224
VII	309.74286	21.1	0.00512	181
VI	310.80355	34.0	0.00499	166
$\text{FH}, C_{\infty v}$				
I	100.01169	6.5; 18.5	0.01023	4492
II	100.19464	9.4; 24.9	0.00955	4192
III	100.27879	5.4; 16.5	0.00956	4198
IV	100.48235	5.2; 17.5	0.00934	4099

Примечание. Для XF_3 величины ΔE – относительные энергии двух изолированных молекул XF_3 (энергии димеризации); для FH – относительные энергии двух $\text{ClF}_3 + \text{FH}$ и трех $\text{ClF}_3 + \text{FH} + \text{FH}$ (второе число) изолированных молекул (энергии комплексообразования). Методы I–VII см. табл. 1.

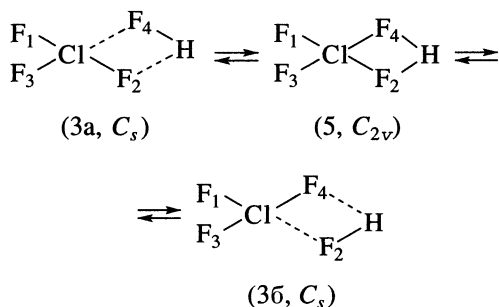
Таблица 6. Полная ($E_{\text{полн}}$, а. е.) и относительная (ΔE , ккал/моль) энергии, число отрицательных собственных значений гессиана (λ), энергия нулевых гармонических колебаний (ZPE , а. е.) и наименьшая (ω_1 , см^{-1}) или мнимая частоты ($i\omega$, см^{-1}) в комплексах 1 и 2 ($X = \text{Br}, \text{I}$), предсказываемые расчетами

Метод	$-E_{\text{полн}}$	ΔE	λ	ZPE	$\omega_1, i\omega$
1, C_{2h} , $X = \text{Br}$					
VIII	621.98905	0	0	0.01350	47
VII	622.89426	0	0	0.01076	60
IV	5747.21069	0	0	0.01226	60
2, D_{2h} , $X = \text{Br}$					
V	621.97415	9.3	1	0.01260	$i191$
VII	622.89426	0	0	0.01076	60
IV	5747.20856	1.3	1	0.01143	$i89$
1, C_{2h} , $X = \text{I}$					
VIII	618.66583	0	0	0.01302	50
VII	619.51932	0	0	0.01134	44
VI	621.66125	0	0	0.01087	35
2, D_{2h} , $X = \text{I}$					
V	618.64595	12.5	2	0.01660	$i169; i40$
VII	619.51574	2.2	1	0.01052	$i61$
VI	621.66031	0.6	1	0.01029	$i46$

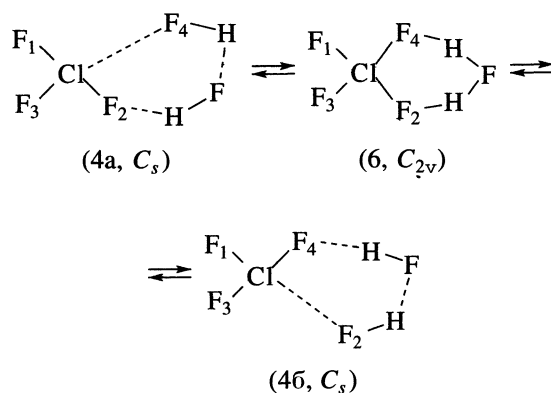
Примечание. Методы IV–VII см. табл. 1, VIII – метод HF/LanL2DZ.

ниже предсказываемого теоретически барьера внутримолекулярной топомеризации в ClF_3 [14, 15].

Влияние примесей HF на механизм и энергетику процесса фторного обмена моделировалось процессами, проходящими в стабильных плоских би- (3) и тримолекулярных (4) комплексах, которые ClF_3 может образовывать с HF (см. рис. 3 и табл. 4). Неплоских комплексов, отвечающих минимумам на ППЭ, найти не удалось. Комплексы 3 и 4 стабилизированы образованием достаточно прочных $\text{H}\cdots\text{F}$ - и $\text{F}\cdots\text{Cl}$ -связей (см. табл. 4). Так же как и в димере 1 ($X = \text{Cl}$), в комплексах 3 и 4 происходит резкое удлинение аксиальных $\text{Cl}\cdots\text{F}$ -связей, участвующих в формировании $\text{F}\cdots\text{Cl}$ -связей. Реакция двойного фторного обмена $3a \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 3b$ в бимолекулярном комплексе 3, так же как и реакция $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$ ($X = \text{Cl}$), проходит синхронно через симметричное переходное состояние 5 (C_{2v}) с предсказываемым HF-, MP2- и V3LYP-расчетами энергетическим барьером, соответственно равным 26.5, 16.1 (18.0, здесь и далее число в скобках обозначает MP2-результат с базисом 6-311++G**) и 11.8 ккал/моль:



Реакция фторного обмена $4a \rightleftharpoons 6 \rightleftharpoons 4b$ в тримолекулярном комплексе 4, аналогично предыдущим реакциям, также проходит синхронно через симметричное переходное состояние 6 (C_{2v}) с предсказываемым HF-, MP2- и V3LYP-расчетами энергетическим барьером, соответственно равным 17.4, 9.9 (13.1) и 7.4 ккал/моль. Так же как и для димера 1, учет энергии нулевых гармонических колебаний в среднем немного снижает (≤ 0.5 ккал/моль) энергетический барьер обеих реакций $3a \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 3b$ и $4a \rightleftharpoons 6 \rightleftharpoons 4b$, существенно не изменяя общую картину механизма этих реакций:



Таким образом, проведенные *ab initio*-расчеты показывают, что молекулы ClF_3 и IF_3 могут образовывать между собой достаточно прочные би- (1, 3) и тримолекулярные (4) комплексы, в которых может происходить быстрый фторный обмен. Однако в димере 1 энергетические барьеры фторного обмена ниже, чем в ди- (3) и тримолекулярном (4) комплексе, что свидетельствует о предпочтительном фторном обмене через предварительное образование димера 1 ($X = \text{Cl}$).

Фторный обмен в димерах $(\text{BrF}_3)_2$ и $(\text{IF}_3)_2$

Согласно *ab initio*- и DFT-расчетам, молекулы BrF_3 и IF_3 , так же как и ClF_3 , в газовой фазе образуют достаточно прочные димеры 1 ($X = \text{Br}, \text{I}$) с симметрией C_{2h} (см. табл. 6 и рис. 1). Энергия димеризации интегралогенов, как можно видеть из данных табл. 5, растет в ряду ClF_3 , BrF_3 и IF_3 и для последнего достигает значений (~21–34 ккал/моль), сравнимых с энергиями ковалентных связей. Это свидетельствует об увеличении гипервалентных свойств галогенов в данном ряду [11]. Формирование димерной структуры $(\text{BrF}_3)_2$ в жидкой фазе согласуется в данными ^{19}F ЯМР [12] и ИК-спектроскопии [23], рентгенодифракционными исследованиями [24] и с расчетами радиальных функций распределения [25]. Экспериментальные данные, подтверждающие существование димерной структуры для IF_3 в жидкой фазе, автору неизвестны. Так же как для $X = \text{Cl}$, в димерах 1 ($X = \text{Br}, \text{I}$) происходит сильное удлинение аксиальных $X-\text{F}$ -связей, участвующих в образовании межмолекулярных $X\cdots\text{F}$ -связей, по сравнению с подобными связями в мономере XF_3 (см. рис. 2). При этом различие между меж- ($X-\text{F}$) и внутримолекулярными ($X\cdots\text{F}$) связями в ряду димеров ClF_3 , BrF_3 и IF_3 уменьшается. Геометрия мономеров BrF_3 и IF_3 , рассчитанная в настоящей работе, достаточно хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными [26] и недавними расчетами [27, 28].

Реакции $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) двойного фторного обмена проходят через переходные состояния 2 ($X = \text{Br}, \text{I}$) симметрии D_{2h} с очень низкими барьерами (~1–10 ккал/моль). Здесь следует отметить, что для $X = \text{I}$ метод RHF предсказывает неплоское ваннообразное строение C_{2v} -симметрии переходной структуры 2 с энергией, почти не отличающейся от плоской D_{2h} -структуры, а для $X = \text{Br}$ расчеты MP2/LanL2DZ предсказывают существование димера $(\text{BrF}_3)_2$ в форме 2 симметрии D_{2h} , что характерно для интергалогенов в твердой фазе [11, 29]. Эти различия между методами в предсказании типа стационарной точки на соответствующих ППЭ для Br и I , по-видимому, связаны с недостаточностью используемых базисов и

слабым учетом релятивистских поправок для этих тяжелых атомов. Учет энергии нулевых гармонических колебаний практически не изменяет ни энергий димеризаций, ни энергетических барьеров реакций $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$ ($X = \text{Br}, \text{I}$).

Таким образом, проведенные неэмпирические расчеты свидетельствуют, что в газовой фазе интергалогены XF_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) формируют стабильные димерные структуры 1 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), связанные донорно-акцепторной $X\cdots\text{F}$ -связью и с возрастающей в этом ряду энергией димеризации. В указанных димерах происходит быстрый (низкобарьерный) концертный (двойной одностадийный) фторный обмен. Пример реакции $1a \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 1b$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) свидетельствует о том, что не только протоны могут участвовать в низкобарьерных концертных (кооперативных) реакциях. Другие многоэлектронные атомы или группы при подходящих стереохимических условиях [30, 31] также участвуют в низкобарьерных кооперативных реакциях переноса.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 98-03-33169а) и Министерства общего и профессионального образования (код проекта № 97-9.1-288). Расчеты димеров $(\text{BrF}_3)_2$ и $(\text{IF}_3)_2$ были проведены в суперкомпьютерном центре Университета Эмори (Cherry L. Emerson Center for Scientific Computation, Emory University, Atlanta, Georgia, USA).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lehn J.-M.* Supramolecular Chemistry. N.Y.: VCH, 1995. 270 p.
2. *Kirby A.J.* // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996. B. 35. S. 707; *Adv. Phys. Org. Chem.* 1994. V. 29. P. 87.
3. *Suhm M.A., Nesbitt D.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 1995. P. 45.
4. *Bacič Z., Miller R.E.* // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 12945.
5. *Leopold K.R., Fraser G.T., Novick S.E., Klempner W.* // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. P. 1807.
6. *Legon A.C., Millen D.J.* // *Principles of Molecular Recognition* / Ed. by A.D. Buckingham, A.C. Legon, S.M. Roberts. N.Y.: Blackie Academic and Professional, 1993. P. 16–42.
7. *Jeffrey G.A., Saenger W.* Hydrogen bonding in biological structures. Berlin: Springer-Verlag, 1991. 569 p.
8. *Perrin C.L., Nielsen J.B.* // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1997. V. 48. P. 511.
9. *Hibbert F.* // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1986. V. 22. P. 113.
10. *Haaland A.* // *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1990. B. 28. S. 992.
11. *Landrum G.A., Goldberg N., Hoffmann R., Minyayev R.M.* // *New J. Chem.* 1998. P. 883.
12. *Muetterties E.L., Philips W.D.* // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 322.

13. *Hamer A.N., Leese J., Bently P.G.* // Chem. Abstr. 1959. V. 53. P. 15772f (see also *Alexakos L.G., Cornwell C.D.*) // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2098.
14. *Minyaev R.M.* // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 188. P. 203.
15. *Schwerdtfeger P.* // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 2968.
16. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347 (Gauss, Version 1996).
17. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 94, Revision A.1. Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 1992.
18. *Миняев Р.М.* // Успехи химии. 1994. Т. 63. С. 939.
19. *Sammi R., Bonaccorsi R., Tomasi J.* // Theor. Chim. Acta. 1985. V. 68. P. 271–283.
20. *Duijneveldt van F.B., Duijneveldt-van de Rijdt van J.G.C.M., Lenthe van J.H.* // Chem. Rev. 1994. V. 94. P. 1873.
21. *Стариков А.Г., Миняев Р.М.* // Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. С. 1.
22. *Smith D.F.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 609.
23. *Frey R.A., Redington R.L., Aljibury A.L.K.* // Ibid. 1971. V. 54. P. 344.
24. *Mitt'kin V.N., Yur'ev G.S., Zemskov S.V., Kazakova V.I.* // J. Struct. Chem. 1987. V. 28. P. 60.
25. *Saxena V.* // Can. J. Chem. 1993. V. 71. P. 2189.
26. *Magnuson D.W.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 223.
27. *Boldyrev A.I., Zhdankin V.V., Simons J., Stang P.J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 10569.
28. *Pak C., Xie Y., Huis T.J.V., Schaefer H.F.* // Ibid. 1998. V. 120. P. 1115.
29. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. Т. 2. Гл. 9. 694 с.
30. *Миняев Р.М.* // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 1. С. 13.
31. *Миняев Р.М., Стариков А.Г., Ленин Е.А.* // Там же. 1998. № 11. С. 2146.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.145'623:547.814

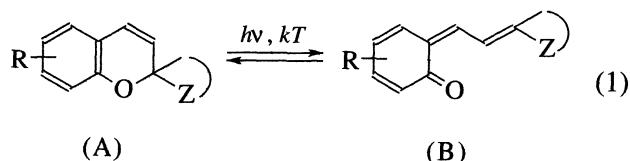
ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИЯХ. ТРИПЛЕТНЫЙ МЕХАНИЗМ РАСКРЫТИЯ
И ЗАМЫКАНИЯ ПИРАНОВОГО ЦИКЛА

© 2000 г. К. К. Калниньш

Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург

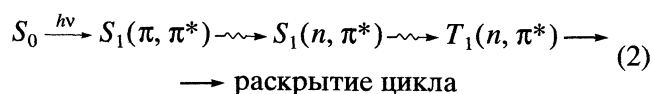
С целью изучения механизма мономолекулярных химических реакций выполнены расчеты пространственной и электронной структуры и спектров поглощения некоторых представителей спиропиранов (СП). Показано, что расчетные энергии триплетных состояний СП близки к экспериментальным энергиям активации термораскрытия пиранового цикла. Соответствующие низколежащие электронные переходы локализованы на пирановом цикле, о чем свидетельствует распределение спиновой плотности в триплетном состоянии. Сделан вывод о том, что термораскрытие спиропиранов протекает через низшее триплетное состояние. Для окрашенных открытых форм СП, имеющих плоское строение, квантово-химическим расчетом предсказан переход между цвиттер-ионным и хиноидным состояниями в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий, причем такой переход сопровождается значительным изменением спектра поглощения.

Известно большое число спиропиранов (СП), проявляющих фотохромизм [1–5]. Их специфические свойства определяются наличием в молекуле двух фрагментов, взаимно ортогональных по отношению к центральному углеродному спироатому. Под действием фотооблучения СП, как правило, бесцветные в закрытой форме (А), претерпевают раскрытие пиранового цикла с образованием окрашенной открытой (мероцианиновой) формы (В):



ловлены удлинением разрываемой связи $S_{\text{спиро}}-O$ уже в основном состоянии.

Структура и электронные характеристики спиропиранов широко исследовались квантово-химическими методами [5, 6, 9–12]. В [11, 12, 14] рассмотрен вопрос об устойчивости и, следовательно, возможности экспериментального наблюдения различных поворотных изомеров открытых форм. Особый интерес представляют исследования механизма фото- и термохромизма СП. Фотораскрытие пиранового цикла рассматривается по традиционной схеме



Реакция (1) строго обратима, и в неполярной среде форма В нестабильна, но скорость обратной термо- или фотохимической реакции замыкания цикла зависит от химического строения молекулы СП и природы заместителей R и Z. Для некоторых СП наблюдается и термохимическая реакция раскрытия цикла [6, 7], энергия активации которой составляет 19–22 ккал/моль [7].

Теоретические расчеты спиропиранов с помощью полуэмпирических методов оказались весьма эффективными при интерпретации спектров поглощения фотоокрашенных форм спиропиранов [8–12]. С помощью рентгеноструктурных данных [13] установлена связь между структурными факторами спиропиранов и их фотохимической активностью. Показано, в частности, что фотохимические свойства СП во многом обус-

с участием триплетного возбужденного состояния формы А [8, 15]. Расчетные данные предсказывают низкие энергии (<0.5 эВ) триплетных состояний открытых форм [12, 14], однако, фосфоресценция этих форм не зарегистрирована.

Термораскрытие СП и обратный процесс термомоциклизации мероцианинов, в соответствии с господствующим взглядом на механизм химических реакций, считаются протекающими в основном электронном состоянии, несмотря на очевидное сходство фото- и термопроцессов. При исследовании этого вопроса (см., например, [10, 16, 17]) представлена лишь данная точка зрения, в подтверждение которой привлекаются квантово-химические расчеты на основе метода переходного состояния [17].

В [18, 19] предложен принципиально другой подход к механизму термохимических реакций,

согласно которому, реакция протекает через низколежащее электронно-возбужденное состояние молекулы или комплекса молекул. В рамках такого подхода может быть проведено рассмотрение фото- и термораскрытия с единой точки зрения, как это сделано, например, в случае мономолекулярных реакций анионных σ -комплексов [20].

Спиропираны представляют собой удобные модели для исследования механизма мономолекулярных химических реакций. Во-первых, преимущественным (а в большинстве случаев и единственным) химическим процессом является раскрытие/замыкание шестичленного пиранового цикла, и, во-вторых, реакции СП протекают под действием как фото-, так и термовозбуждения. В настоящей работе приведены результаты расчета основного и низших возбужденных состояний некоторых СП, проявляющих термохромизм. Расчетные энергии триплетных состояний СП сопоставлены с экспериментальными энергиями активации термораскрытия СП, и на этой основе предложен новый механизм термохимических реакций СП.

Согласно [18, 19], термохимическая реакция протекает через низколежащее электронно-возбужденное состояние комплекса реагентов (бимолекулярные реакции) или изолированной молекулы (мономолекулярные реакции). В последнем случае приходится учитывать влияние среды, и реакция не является строго мономолекулярной, поскольку испытывает каталитическое влияние молекул растворителя. Если отвлечься от эффектов среды (инертные и малополярные растворители), то центральным вопросом становится выяснение природы электронного состояния, в котором происходит разрыв химической связи. Таким состоянием не может быть основное состояние молекулы как имеющее замкнутую электронную оболочку и, следовательно, не обладающее химической активностью. Низшим электронно-возбужденным состоянием молекулы является триплетное, и именно это состояние, которое может быть термически заселено в процессе столкновения молекул, во многих случаях следует рассматривать как реакционное. Задача, таким образом, состоит в том, чтобы корректно рассчитать энергию и свойства низших триплетов молекул СП.

В табл. 1 приведены расчетные и экспериментальные данные для некоторых СП, проявляющих фото- и термохромизм. Молекулы I–XI в закрытой форме состоят из двух взаимно перпендикулярных фрагментов, каждый из которых имеет плоское строение, за исключением небольшого искривления вблизи центрального углеродного атома. Соединения I и II (табл. 1) близки по строению и отличаются местом присоединения ароматических колец. Подобны также соединения VIII и IX, X и XI, отличающиеся положением заместителей. В каждой из этих трех пар можно

ожидать близкие значения структурных и электронных характеристик, например, дипольных моментов, что действительно подтверждается расчетом (табл. 1).

Расчет энергий триплетных состояний проведен двумя полуэмпирическими методами (PM3 и CNDO/S) с включением конфигурационного взаимодействия. Метод CNDO/S уже давно используется для расчета спектров поглощения и во многих случаях дает хорошие результаты, в том числе и при расчете энергий триплетов; PM3 является наилучшим из полуэмпирических методов при оптимизации геометрии молекул, но он лишь недавно стал применяться для расчета электронных спектров. Для более корректного расчета энергий равновесных триплетных состояний была использована оптимизированная геометрия, что позволило учесть имеющую место в реальной системе внутримолекулярную колебательную релаксацию в возбужденном триплетном состоянии. В этом случае мы получаем энергии не вертикальных переходов синглет–триплет, а так называемых непрямым переходов, которые реализуются в термическом процессе.

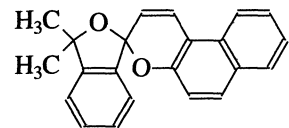
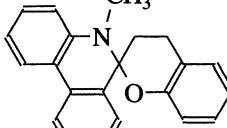
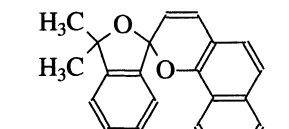
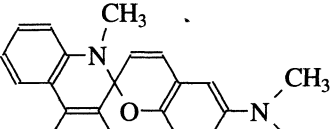
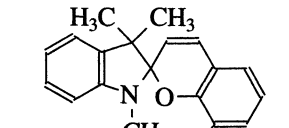
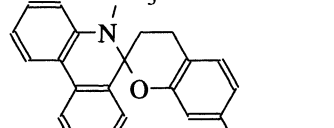
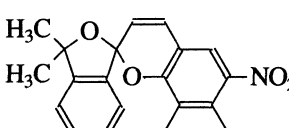
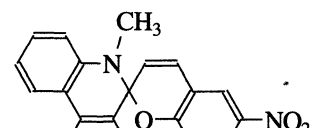
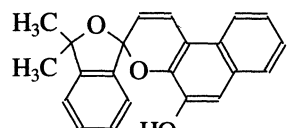
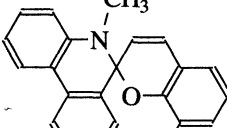
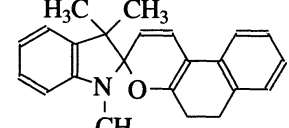
Экспериментальные энергии активации реакции раскрытия пиранового цикла в табл. 1 сопоставлены с расчетными энергиями триплетных состояний спиропиранов в закрытой форме. Для первых шести соединений низшие триплеты относятся к возбуждению в пирановом цикле (табл. 1), что подтверждается распределением спиновой плотности в триплетном состоянии (рис. 1). Низшее триплетное состояние СП, которое генерируется путем термической активации в темновых условиях, характеризуется локализацией электронной плотности на углеродных атомах пиранового кольца.

Результатом такого возбуждения являются разрыхление связи C–O и ее последующий разрыв. Фотораскрытие цикла также считается протекающим через триплетное состояние СП [8, 15], характер которого, по-видимому, близок к рассматриваемому термически активированному триплету.

Соединения I–VI являются типичными термохромами, которые претерпевают реакцию раскрытия цикла в ряде растворителей, в том числе и малополярных [7, 17]. Интересно сравнить соединения I и II, которые близки по химическому строению (табл. 1), но отличаются по скорости реакции термораскрытия пиранового цикла: соединение I раскрывается заметно легче. Эти соединения действительно имеют почти совпадающие расчетные характеристики электронного строения, однако, энергия триплета для I на 2–3 ккал/моль меньше, чем для II. На такую же величину различаются энергии термораскрытия [7], а для энергий активации (табл. 1) различие составляет 6.3 ккал/моль.

Остальные соединения из этой группы также демонстрируют удовлетворительное совпадение

Таблица 1. Расчетные энергии низших триплетных состояний и экспериментальные энергии активации (E_a) термораскрытия пиранового цикла (ккал/моль)

№	Соединение	$E_T(\text{PM3})$	$E_T(\text{CNDO/S})$	E_a	№	Соединение	$E_T(\text{PM3})$	$E_T(\text{CNDO/S})$
I		28.83	28.28	16.3 [7]	VII		39.24	42.29
II		32.72	30.55	23.6 [7]	VIII		39.58	42.24
III		31.58	29.38	27.1 [7]	IX		40.62	43.51
IV		34.92	32.28	9.33 [16]	X		41.10	31.16
V		27.51	26.93	21.46 [16]	XI		56.43	31.80
VI		27.97	26.30	27.17 [16]				

Примечание. Для соединений I–VI энергии относятся к π - π^* -переходам в пирановом цикле, для VII–IX – в фенантридиновом фрагменте; для соединений X и XI значения $E_T(\text{CNDO/S})$ относятся к n - π^* -переходу NO_2 -группа–кольцо, а $E_T(\text{PM3})$ – к π - π^* -переходу в фенантридиновом фрагменте (X) и фенантридиновый фрагмент–пирановый цикл (XI).

энергий низших триплетов с экспериментальными энергиями активации термической реакции, за исключением соединения IV, для которого величина $E_a = 9.33$ ккал/моль [17], по-видимому, не точна. Это видно из сравнения соединений I и IV, которые почти тождественны по химическому строению (см. табл. 1) и, следовательно, не могут

иметь столь различающиеся энергии активации термораскрытия пиранового цикла. Важно отметить, что оба расчетных метода дают близкие значения энергии низшего триплетного.

Таким образом, квантово-химический анализ электронного строения спиропиранов I–VI показал, что низшее триплетное состояние отвечает

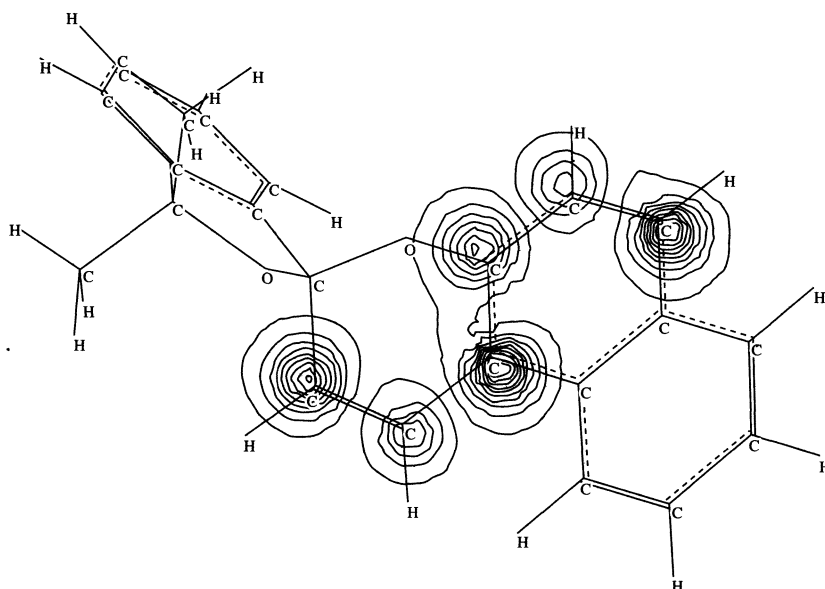


Рис. 1. Распределение спиновой плотности в триплетном состоянии спиропирана I (табл. 1).

π - π^* -возбуждению, локализованному преимущественно в пирановом цикле. Энергии триплетных состояний удовлетворительно совпадают с энергиями активации термораскрытия цикла, что свидетельствует в пользу представлений о протекании термической реакции через возбужденное триплетное состояние. При фотовозбуждении, в отличие от терморекции, раскрытие цикла может произойти как в синглетном, так и в триплетном возбужденном состояниях.

Триплетный механизм фотореакции подтверждается тем, что раскрытие цикла имеет место при триплетной сенсibilизации [15], однако, в общем случае не исключается и синглетный механизм. Распределение электронной плотности в синглетном и триплетном состояниях отличается незначительно и в обоих случаях отвечает π - π^* -возбуждению, которое локализовано преимущественно в пирановом цикле. На этом основании с уверенностью можно сделать вывод о том, что, как и в случае фотореакции, термическое заселение низшего триплета должно привести к раскрытию цикла.

Структурные характеристики спиропиранов приведены в табл. 2, причем для соединений I и IV сохранена одна и та же нумерация атомов цен-

трального фрагмента молекул (рис. 2). Видно, что расчетная длина разрываемой связи C1–O2 (C1–O7) удовлетворительно согласуется с экспериментом для соединений I и IV, но существенно занижена для СП III. В последнем случае специфическое состояние центрального спироатома C1, по-видимому, не вполне точно описывается расчетным методом PM3.

Спиропираны VII–XI на основе фенантридина [21, 22] также проявляют термохромизм и окрашиваются в протондонорных (спирт) или полярных растворителях, однако, по электронному строению они отличаются от рассмотренной группы СП I–VI. Низшее триплетное состояние отвечает π - π^* -возбуждению в фенантридиновом фрагменте или переходу фенантридин–пирановое кольцо (соединение XI), причем энергия триплетов заметно выше (табл. 1), чем для соединений I–VI. Для спиропирана X и XI метод CNDO/S предсказывает наименьшую энергию для n - π^* -перехода в нитрогруппе. Возбуждения этого типа химически неактивны в отношении раскрытия пиранового цикла (за исключением, может быть, XI), поэтому в обычных условиях терморекция не должна про-

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные [13] (в скобках) длины связей, Å

№	C1–O2 (I, IV) C1–O7 (III)	O2–C3 (I, IV) O7–C5 (III)	C1–O15 (I, IV) C1–N12 (III)	O15–C17 (I, IV) N12–C14 (III)
I	1.423(1.444)	1.423(1.417)	1.377(1.372)	1.456(1.461)
IV	1.427(1.456)	1.420(1.407)	1.365(1.354)	1.462(1.458)
III	1.435(1.496)	1.517(1.453)	1.363(1.342)	1.436(1.398)

текать, что действительно имеет место в неполярных инертных средах.

В протонодонорных растворителях (спирт) реакция раскрытия цикла катализируется водородной связью в возбужденном состоянии [23], которая создает инверсию триплетов $n-\pi^*$ - и $\pi-\pi^*$ -типа (энергия первого из них повышается при образовании Н-связи), тогда как $\pi-\pi^*$ -триплетный уровень, напротив, снижается и может стать термически достижимым.

Открытые окрашенные формы спиропиранов (табл. 3) находятся в нескольких конформациях, причем наиболее устойчива плоская *транс-цис*-конформация (форма B_1), которая существует в кристаллическом состоянии [13]. В работе [24] сложный характер спектра МЦ связывается с наличием четырех различных стереоизомеров, однако, в [13] на основе данных рентгеноструктурного анализа эта точка зрения ставится под сомнение. После раскрытия пиранового цикла молекула СП проходит целый ряд конформационных превращений, после которых она принимает наиболее устойчивую, близкую к планарной структуру B_1 или B_2 (рис. 3). Помимо структур, приведенных на рис. 3, возможно существование неплоского изомера B_3 , которое не подтверждается экспериментальными данными, но вытекает из теоретического расчета (локальный минимум на поверхности потенциальной энергии).

Необходимость в привлечении формы B_3 возникла в связи с имеющимся заметным расхождением между расчетными и экспериментальными спектрами поглощения окрашенных открытых форм. Так, например, для спиропирана IX расчет дает интенсивный низкочастотный переход 23437 см^{-1} ($f = 1.069$), тогда как на опыте наблюдается интенсивная полоса ($\epsilon = 4.37$) при гораздо более низкой частоте 17637 см^{-1} (567 нм) [22]. По сравнению с B_1 форма B_3 поглощает в согласующейся с экспериментом спектральной области $18000\text{--}16000\text{ см}^{-1}$, но соответствующие электронные переходы относятся к внутримолекулярному переносу заряда и, в противоречии с экспериментом, имеют низкую интенсивность.

Расхождение имеет место также между расчетной и экспериментальной геометрией открытых форм. Для всех изученных спиропиранов (табл. 3) расчет дает выраженную хиноидную форму при расположении связей $C=C-C=C$ в центральном фрагменте, тогда как по данным рентгеноструктурного анализа [13] открытые формы имеют цвиттер-ионное строение с центральной двойной связью в фрагменте $C=C-C=C$. Столь большие различия нельзя связать с особенностями метода РМЗ, который во многих случаях весьма точно предсказывает геометрию молекул.

С целью выяснения причин такого расхождения выполнена оптимизация структуры СП IV

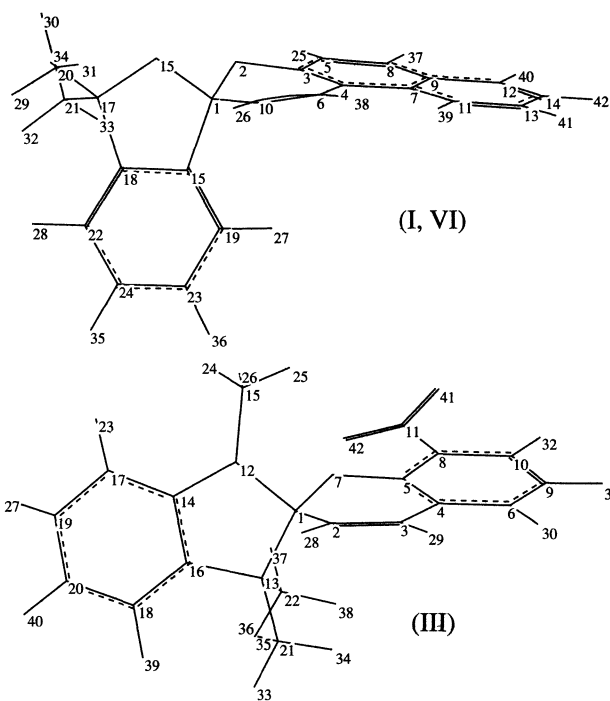


Рис. 2. Нумерация атомов в СП I, III и VI

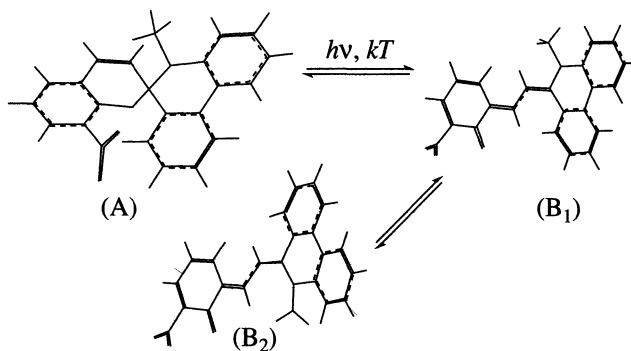


Рис. 3. Конформационные превращения СП.

при фиксации для центрального фрагмента рентгеновской геометрии. Рассчитанная при этих условиях структура IVб имеет плоское строение и лишь на 8 ккал/моль менее выгодна, чем полностью оптимизированная форма IVа, но для нее получен большой дипольный момент (10.9 D), и, самое главное, эта структура поглощает в более низкочастотной области (ср. IVа и IVб в табл. 3). Аналогичные данные получены для других представителей СП.

Расчеты методом Паризера-Парра-Попла (ППП) [10] показали удовлетворительное согласие с экспериментальным спектром [9] для хиноидного строения открытой формы СП VI. Однако наши расчеты (табл. 3) методом CNDO/S при использовании оптимизированной геометрии, имею-

Таблица 3. Теплоты образования открытой формы B_1 (ΔH_{so}) относительно закрытой формы $A(S_0)$, энергии триплета (E_T) (ккал/моль), дипольные моменты $\mu(D)$ и расчетные спектры поглощения формы B_1 (E , см^{-1}); f – сила осциллятора; μ_{so} – дипольный момент формы $A(S_0)$

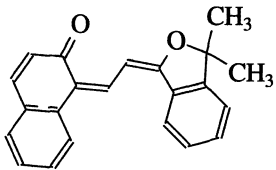
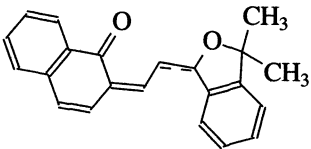
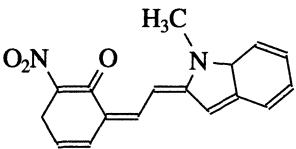
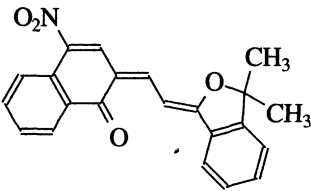
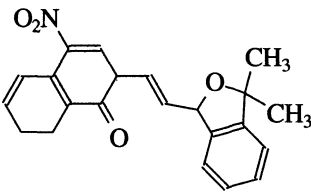
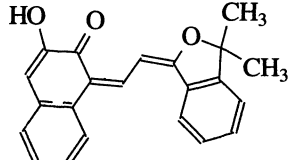
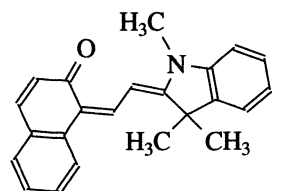
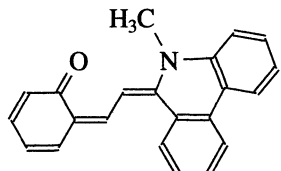
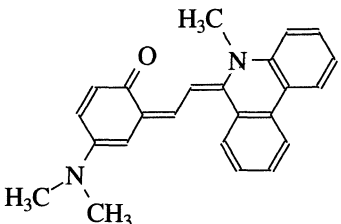
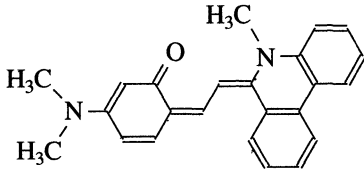
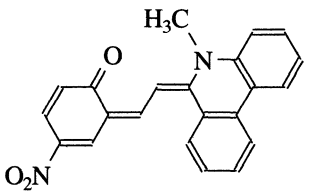
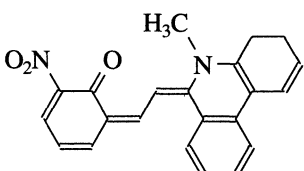
№	Соединение	ΔH_{so} (μ)	$E_T(\mu)$	μ_{so}	E	f
I		12.43 (4.2)	30.80 (3.6)	2.2	23836 25349	0.02 0.94
II		12.72 (3.8)	27.88 (2.5)	2.2	24668 24886	0.00 1.24
III		7.26 (8.6)	25.90 (8.7)	5.4	24392 24461	0.20 0.59
IVa		11.39 (7.8)	33.63 (5.6)	6.6	23231 25786 25893	0.85 0.28 0.17
IVb		19.60 (10.9)	24.15 (5.8)	6.6	20744 23909	1.16 0.23
V		12.78 (5.7)	35.27 (3.3)	1.0	26162 26243	0.60 0.37
VI		2.66 (2.4)	31.47 (2.6)	2.9	25051 26176	0.00 0.80
VII		9.83 (4.1)	22.85 (2.8)	1.9	23561 27368	1.18 0.00

Таблица 3. Окончание

№	Соединение	ΔH_{so} (μ)	E_T (μ)	μ_{so}	E	f
VIII		11.04 (2.6)	18.27 (3.5)	2.4	22053 24730	1.05 0.00
IX		11.43 (2.5)	23.63 (1.7)	2.1	23437 25157	1.07 0.01
X		12.11 (11.05)	30.42 (10.8)	5.7	21163 25911 28532	1.18 0.01 0.09
XI		7.87 (10.8)	23.09 (9.6)	6.6	22652 27111	1.19 0.00

щей выраженную хиноидную структуру, расходящаяся с экспериментом [9] (низкочастотная полоса 540 нм (18500 см^{-1})), и только задание цвиттер-ионного строения (рис. 4) для центрального фрагмента открытой формы VI приводит к удовлетворительному согласию расчета с опытом.

Таким образом, открытые формы СП могут находиться в нескольких состояниях (цвиттер-ионном, хиноидном) в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий и фазового состояния. Для изолированных молекул в вакуумных условиях квантово-химическим расчетом установлено хиноидное строение IVa. В конденсированной фазе под действием межмолекулярных сил (H-связь, диполь-дипольные взаимодействия) происходит перераспределение электронной плотности (рис. 4), и стабилизируются более полярные формы, одновременно с этим понижается частота интенсивного электронного перехода (табл. 3), локализованного на центральном фрагменте молекулы. Как можно видеть из рис. 4, так называемая цвиттер-ионная структура отличается от хиноидной лишь некоторым перераспределением зарядов на атомах. Между этими структурами нет четкой границы, и они плавно переходят друг в

друга в зависимости от характера взаимодействий молекул.

На диаграмме энергетических состояний (рис. 5) процесс термораскрытия пиранового цикла можно представить как термическое заселение релаксированного триплетного состояния T_1^V , в котором осуществляется разрыв связи C-O. Последующая цепь конформационных превращений завершается образованием устойчивой открытой формы B_1 . Последняя энергетически менее выгодна, чем исходная форма СП, и, как показывает опыт, легко претерпевает обратную реакцию замыкания цикла. Обращает внимание близость энергий возбужденных состояний исходного СП и его открытой формы. Из данных, приведенных на рис. 5, следует, что обратная реакция должна протекать с большей скоростью, чем прямая реакция раскрытия цикла вследствие более низкой (относительно соответствующего основного состояния) энергии триплета открытой формы. Энергетические интервалы на рис. 5 получены с помощью метода CNDO/S, а теплоты образования молекул в основном состоянии рассчитаны методом PM3.

Триплетный канал фотораскрытия цикла не полностью идентичен термораскрытию, поскольку

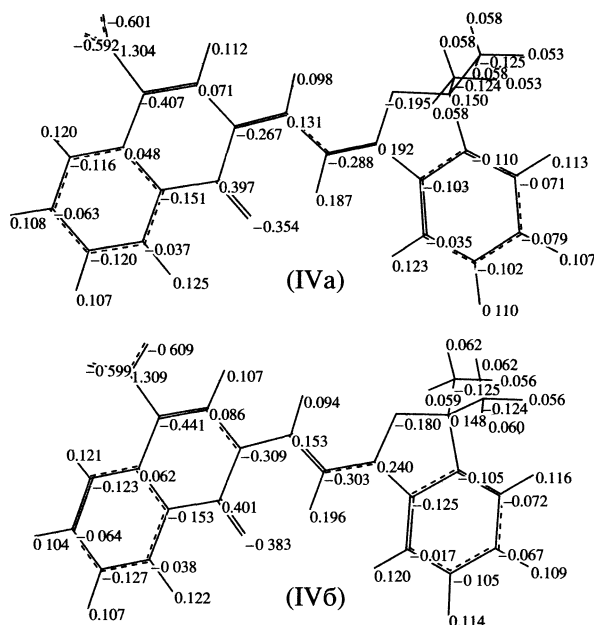


Рис. 4. Заряды на атомах в молекуле открытой формы спиропирана IVa и в той же молекуле после фиксации рентгеновской геометрии для центральной группы атомов и последующей оптимизации (структура IVб).

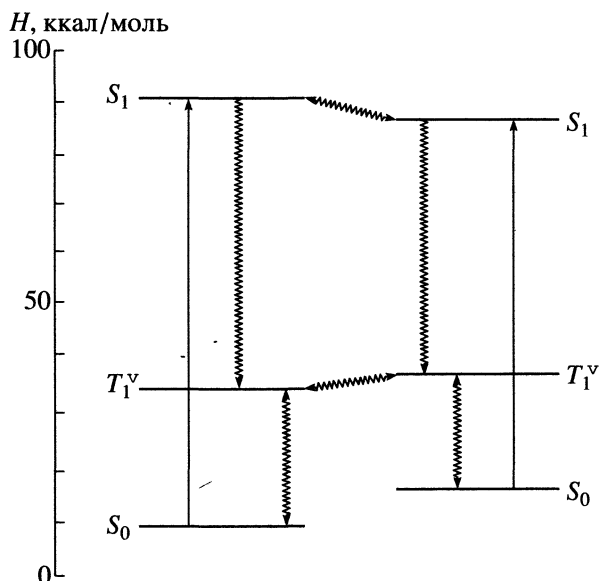


Рис. 5. Диаграмма энергетических состояний для закрытой (слева) и открытой форм спиропирана I; волнистыми стрелками показаны неоптические термически активированные переходы между энергетическими состояниями молекулы.

в первом случае могут быть вовлечены “горячие” (колебательно-возбужденные) состояния, тогда как в термореакции принимают участие только низшие по энергии, химически активные состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1968.
2. Органические фотохромы / Под ред. А.В. Ельцова. Л.: Химия, 1982.
3. Koszar J. Light Sensitive Systems. N.Y.: J. Wiley, 1965. Ch. II.
4. Bertelson R.C. // Photochromism / Ed. by G.H. Brown. N.Y.: J. Wiley Intersci., 1971. Ch. III.
5. Симкин Б.Я., Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е. // Химия гетероцикл. соединений. 1978. № 9. С. 1180.
6. Минкин В.И., Ниворожкин Л.Е., Трофимов Н.С. и др. // Журн. орган. химии. 1975. Т. 11. № 4. С. 828.
7. Локишин В.А., Волошин Н.А., Трофимова Н.С. и др. // Изв. СК НЦ ВШ. 1983. № 1. С. 68.
8. Tyer N.W., Becker R.S. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 5. P. 1289.
9. Tinland B., Decoret C. // Gazz. Chim. Ital. 1971. V. 101. № 10. P. 792.
10. Tyutyulkov N., Stoyanov S., Taseva M., Schuster P. // J. Signal AM. 1975. B. 3. Heft 6. S. 435.
11. Ferre Y., Vincent E.-I., Metzger J. et al. // Tetrahedron. 1974. V. 30. № 6. P. 787.
12. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Ниворожкин Л.Е., Лукьянов Б.С. // Химия гетероцикл. соединений. 1974. № 1. С. 67.
13. Алдошин С.М. // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 7. С. 1144.
14. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Ниворожкин Л.Е. // Химия гетероцикл. соединений. 1974. № 1. С. 76.
15. Bercovici T., Fischer E. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 24. P. 5687.
16. Симкин Б.Я., Макаров С.П., Минкин В.И. // Химия гетероцикл. соединений. 1982. № 8. С. 1028.
17. Макаров С.П., Симкин Б.Я., Минкин В.И. // Там же. 1988. № 2. С. 172.
18. Калниньш К.К. Электронное возбуждение в химии. СПб: Изд-во СПГУТД, 1998. 324 с.
19. Kalninsh K.K. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 79. № 3. P. 427.
20. Калниньш К.К., Куценко А.Д. // Журн. структур. химии. 1991. Т. 32. № 4. С. 36.
21. Мартынов В.П., Шелепин Н.Е., Лосева Н.С. и др. // Химия гетероцикл. соединений. 1971. № 2. С. 167.
22. Захс Э.Р., Мартынов В.П., Поняев А.И. // Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 8. С. 1387–1398.
23. Калниньш К.К. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 5. С. 166.
24. Bercovici T., Heiligman-Rim R., Fisher E. // Mol. Photochem. 1969. V. 1. № 1. P. 23.

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

УДК 539.192:541.64

**ФРАКТАЛЬНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ОРБИТАЛИ
В БИОПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ**

© 2000 г. Ф. Торренс

Университет Валенсии, Испания

Структура и форма полипептидной цепи белков определяется гибридизованными состояниями атомных орбиталей в молекулярной цепи. Вклад s -орбиталей в sp^n -гибридные орбитали (величина s) вычислен из фрактальных размерностей (D) 81 белка. Проанализированы третичные структуры восьми белков четырех структурных классов. Установлено, что белки β -структурного класса количественно отличаются от других классов: они показывают более высокую величину s для $sp^{2.10}$ -гибридов, как и для плоских sp^2 -гибридов. Сравнение белков с гауссовой цепью проведено в терминах стерического отталкивания. Железосодержащие белки сравнены с моделью случайных блужданий без повторений (self-avoiding random walk, SAW); выделены два класса: ферригемопротеины и железосодержащие белки. Рассмотрено удивительное явление – белок имеет $sp^{0.5}$ -орбитали. Получена зависимость фрактальной размерности гибридных орбиталей от ионной силы.

Большой интерес с биологической точки зрения вызывает фрактальная размерность структуры белков [1]. До недавнего времени для анализа структур чаще всего использовали евклидову и дифференциальную геометрии, ограниченные изучением таких форм как круг, эллипс, парабола, сфера и дифференциальные кривые или поверхности. Для неправильных форм эти геометрии не могут быть использованы. В этом случае может быть применена теория фракталов. Теория рассматривает неправильные формы и дает количественные методы выделения регулярности из кажущейся нерегулярной формы.

В этой работе мы обсудим применение модели фрактальной размерности гибридных орбиталей для 81 белка. Ниже мы определим фрактальную размерность третичной структуры белка и опишем метод ее измерения. Согласно определению, фрактальная размерность относится к связанному состоянию атомных орбиталей, и могут быть вычислены фрактальные гибридные орбитали. Затем показано применение модели для анализа третичной структуры четырех структурных классов белков.

ФРАКТАЛЬНАЯ РАЗМЕРНОСТЬ БЕЛКОВ

Мандельброт [2–4] впервые применил фрактальную геометрию [5, 6]. Фундаментальное соотношение фрактальной геометрии предсказывает, что число мономерных сегментов N длины ϵ связано со средней длиной L биополимерной цепи [7–11]

$$N = (L/\epsilon)^D,$$

где D – фрактальная размерность. Для того чтобы вычислить D для биополимера, необходимо определить число мономеров $N(L)$ как функцию радиального расстояния L от произвольного начала координат и подогнать $N(L)$ до L^D . Для белков можно использовать рентгеноструктурные кристаллографические координаты [12] α -углеродов для обозначения положения мономеров. Мы определяем длину белка L как функцию измеряемой величины ϵ следующим образом (см. рис. 1). Мы делим белковую цепь на m равных сегментов и используем получающиеся равноудаленные внутренние α -углероды как начала координат. Процедура выполняется для каждой величины ϵ – варьируемого параметра. Фрактальная размерность определяется по наклону зависимости в двойных логарифмических координатах.

В этой работе мы использовали VABEL-программу, которая реализует основные операции

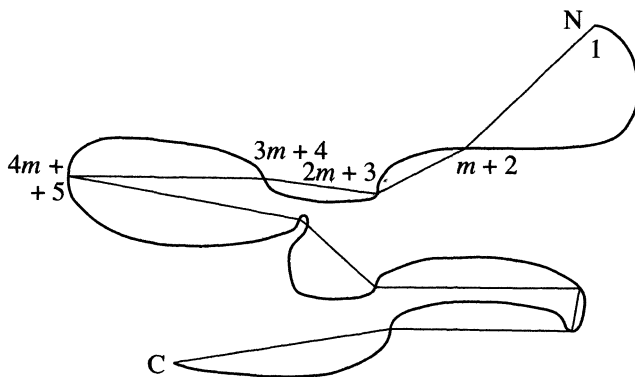


Рис. 1. Измерение длины белка.

Таблица 1. Вклад s -орбитали в sp^n -гибридные орбитали, определенный из фрактальной размерности доступной для растворителя поверхности некоторых белков (N_r – номер остатка)

Вторичная структура	Белок	N_r	D [35]	s	n
α -Спираль	гемоглобин	141	1.40	0.26	2.9
	миоглобин из спермы кита	153	1.42	0.25	3.1
β -Слой	иммуноглобулин	208	1.26	0.33	2.0
	трипсин (рН 8)	223	1.30	0.31	2.2
α -Спирали и β -слои в отдельных участках	лизоцим (из белка куриных яиц)	129	1.42	0.25	3.1
	рибонуклеаза А	124	1.33	0.29	2.4
Чередующиеся участки α -спиралей и β -слоев	аденилаткиназа (из свиньи)	194	1.36	0.28	2.6
	фосфоглицераткиназа	408	1.33	0.29	2.4
	среднее	198	1.34	0.29	2.5
Гауссова цепь	–	–	1.50	0.21	3.8

между 37 файлами, используемыми при молекулярном моделировании [13]. Мы записали версию этой программы, названную VABELPDB, для анализа информации базы данных PDB. Алгоритм для выявления водородных связей реализован в ТОРО-программе [14–19].

ФРАКТАЛЫ ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЕЙ В МОДЕЛЯХ БЕЛКОВ

Концепция фракталов недавно была применена для исследования ряда свойств белков [19]. Белок является полипептидной цепочкой, образованной аминокислотными остатками с помощью пептидных связей. Энзим – тип белка с каталитически активной и длинной цепочкой; его структура и форма определяются гибридованными состояниями атомных орбиталей в молекулярной цепи.

Полипептидная цепь белков и энзимов похожа на кривую Кох, форма и конформация которой связана с углом связи атомных орбиталей [20–25]. Угол связи может быть рассмотрен как генератор. В предположении, что $AO = OB$, $\angle AOB = \theta$, число интервалов $N = 2$, отношение подобия $\gamma = 1/[2(1 - \cos\theta)]^{1/2}$, фрактальная размерность дается формулой

$$D = \ln N / \ln(1/\gamma) = 2 \ln 2 / \ln[2(1 - \cos\theta)].$$

Для данной молекулярной цепи, в соответствии с принципами ортогональности гибридных молекулярных орбиталей, угол связи θ_{ij} между орбиталями ψ_i и ψ_j дается формулой

$$\cos\theta_{ij} = -[s_i s_j / (1 - s_i)(1 - s_j)]^{1/2}, \quad (1)$$

где s_i и s_j – вклады s -орбитали в гибридные орбитали ψ_i и ψ_j соответственно. Уравнение (1) может быть упрощено:

$$\cos\theta = -s/(1 - s).$$

Для эквивалентных гибридных орбиталей ($s_i = s_j = s$), следовательно, имеем

$$D_{ij} = 2 \ln 2 / \ln[2(1 + \{s_i s_j / [(1 - s_i)(1 - s_j)]\}^{1/2})] \text{ и} \\ D = 2 \ln 2 / \ln\{2[1 + s/(1 - s)]\}.$$

Очевидно, величина D зависит от связанного состояния атомных орбиталей, т.е. $D = 1.262$ для sp^2 -гибридизации.

Связь гибридизации со структурными свойствами [26–29], такими как константа связывания углерод–водород, определенная методом ^{13}C ЯМР, обсуждалась ранее [30]. Версия фрактальной модели гибридных орбиталей была реализована в ТОРО-программе [14–18] для теоретического представления формы молекул. Другая версия алгоритма реализована в GEPOLE-программе [31–34] для вычисления объема и поверхности молекулы.

РЕЗУЛЬТАТЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Третичная структура 43 белков выбрана таким образом, чтобы охватить пять структурных классов белковых молекул, проанализированных авторами [35]. Их данные о фрактальной размерности суммированы в табл. 1, где выбраны восемь белков, которые охватывают четыре структурных класса. В среднем фрактальная размерность составляет 1.34. Эту величину можно сравнить с полученной для идеальной гауссовой цепи (1.50). Различие сравниваемых величин может быть объяснено тем, что указанные белки более вытянуты, чем случайная цепь, благодаря стерическому отталкиванию между ближайшими атомами. В частности, белки β -структурного класса характеризуются более низкой структурной размерностью.

Величина вклада s -орбитали в sp^n -гибридные орбитали (s), вычисленная из фрактальной размерности, показана на рис. 2.

Таблица 2. Величина s в гибридных орбиталях, определенная из фрактальной размерности доступной для растворителя поверхности железосодержащих белков

Белок	N_f	I , моль/л	D [23, 24]	s	n
Ферригеомопротеины					
Миоглобин. H ₂ O спермы кита	153	кристалл	1.54 ± 0.04	0.19 ± 0.02	4.3 ± 0.5
Миоглобин. OH спермы кита	153	~0.25	1.61 ± 0.05	0.15 ± 0.02	5.5 ± 1.0
Миоглобин. N ₃ спермы кита	153	–	1.55 ± 0.05	0.18 ± 0.02	4.5 ± 0.7
Цитохром С тунца	103	кристалл	1.59 ± 0.05	0.16 ± 0.02	5.1 ± 0.9
Цитохром С лошади	103	0.1/кристалл	1.67 ± 0.03	0.13 ± 0.01	6.8 ± 0.8
Цитохром С-551 <i>P. aeruginosa</i>	82	кристалл	1.42 ± 0.04	0.25 ± 0.02	3.1 ± 0.3
Цитохром С-551 <i>P. aeruginosa</i>	82	1.1	1.43 ± 0.09	0.24 ± 0.05	3.1 ± 0.8
Цитохром С-551 <i>P. aeruginosa</i>	82	0.1	0.78 ± 0.13	0.66 ± 0.10	0.5 ± 0.2
Цитохром Р-450 <i>P. putida</i>	414	0.2	1.64 ± 0.03	0.14 ± 0.01	6.1 ± 0.7
Среднее*	155	–	1.56 ± 0.05	0.18 ± 0.02	4.8 ± 0.7
Железосеросодержащие белки (Fe₂S₂ · Cys₄)					
Ферредоксин <i>S. platensis</i>	98	кристалл	1.41 ± 0.05	0.25 ± 0.03	3.0 ± 0.4
Ферредоксин <i>S. maxima</i>	98	~0.005	1.34 ± 0.06	0.29 ± 0.03	2.5 ± 0.4
Путидаредоксин <i>P. putida</i>	106	1.04	1.34 ± 0.03	0.29 ± 0.02	2.5 ± 0.2
Путидаредоксин <i>P. putida</i>	106	0.04	1.11 ± 0.03	0.43 ± 0.02	1.3 ± 0.1
Среднее	102	–	1.30 ± 0.04	0.31 ± 0.03	2.3 ± 0.3
Среднее по таблице*	138	–	1.47 ± 0.05	0.23 ± 0.03	4.0 ± 0.6

* За исключением третьего значения для цитохрома С-551 *P. aeruginosa*.

Наибольшая величина s находится в области 0.25–0.3333, соответствующей орбиталям между плоской sp^2 и тетраэдрической sp^3 . Среднее значение 0.29 предсказывает $sp^{2.5}$ -гибридные орбитали – промежуточные между плоской sp^2 - и тетраэдрической sp^3 -орбиталями. Несмотря на малое количество исследованных белков, могут быть прослежены некоторые общие тенденции. В частности, белки α -спиральной конформации показывают низшую величину s , которая предсказывает тетраэдрические sp^3 -гибридные орбитали. Примечательно, что белки с β -слоистой структурой имеют величину s , которая предсказывает $sp^{2.1}$ -орбитали, довольно близкие к плоским sp^2 -орбиталям.

Особая группа белков – железосодержащие белки. Они являются электрически заряженными. Фрактальная модель была применена авторами [23, 24] для шести железосодержащих белков. Их результаты для фрактальной размерности четырех ферригеомопротеинов и двух Fe₂S₂ · Cys₄-белков приведены в табл. 2. Некоторые вычисления были проведены при различных значениях ионной силы. Величина D предполагает, что эти глобулярные белки могут быть моделированы структурой, подобной представленной моделью случайных блужданий (self-avoiding random walk (SAW)) [2–4].

Величина D в SAW-модели аппроксимируется методами теории ренорм-групп [37, 38], численными методами [39, 40], дающими значение 5/3 [41]. В частности, фрактальная размерность для цитохрома Р-450 из *P. putida* согласуется с этим. Для

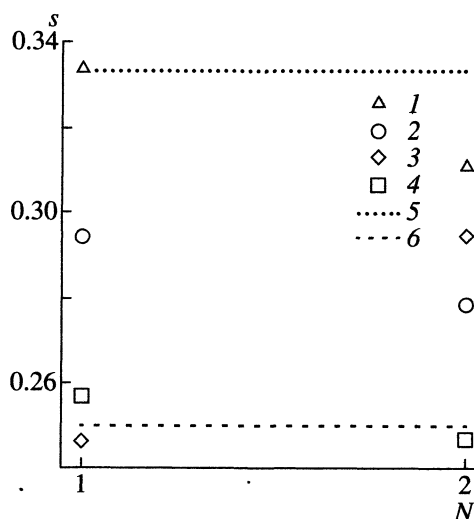


Рис. 2. Величина s в sp^2 -гибридных орбиталях, соответствующих некоторым белкам, выбранным так, чтобы охватить пять структурных классов третичных структур: 1 – β -слой, 2 – чередующиеся участки α -спиралей и β -слоев, 3 – отдельные α -спирали и β -слои, 4 – α -спираль; 5 и 6 – sp^2 - и sp^3 -гибридные орбитали соответственно (N – номер белка).

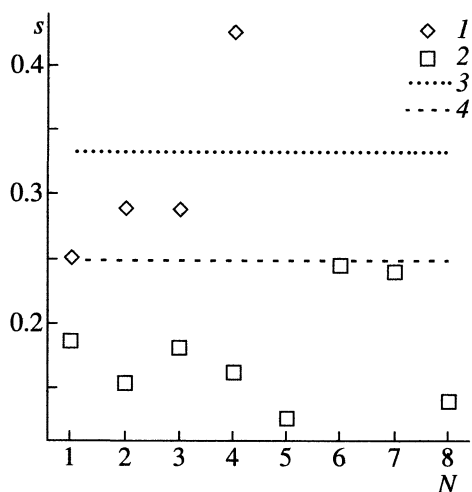


Рис. 3. Величина s в sp^n -гибридных орбиталях железосодержащих белков: 1 – железосеросодержащие белки, 2 – ферригемопротейны; 3 и 4 – sp^2 - и sp^3 -гибридные орбитали.

наибольшего из исследованных белков Р-450 получена оценка $D = 1.64 \pm 0.03$. Это совпадает с фрактальной размерностью в SAW-модели. Причина в том, что указанный белок более сжат в компактном агрегате благодаря силам притяжения между остатками. Напротив, цитохром С-551 с отличающейся структурой дает более низкую фрактальную размерность.

Данные для $Fe_2S_2 \cdot Cys_4$ – ферредоксина из *S. maxima* [42], однако, дают величину D , которая ниже полученной для гемопротейнов. Она меньше, чем для идеальной гауссовой цепи ($1.34 < 1.50$). Это объясняется тем, что данный белок более вытянут, чем случайная цепь благодаря стерическому отталкиванию между ближайшими атомами. Оба источника (из морской водоросли) дают ферредоксина, отличающиеся только четырьмя аминокислотными остатками [43]. Широкая область значений фрактальной размерности ($0.78 \leq D \leq 1.67$) указывает на то, что в этом показателе заключена более специфическая структурная информация.

Третья величина для цитохрома С-551 *P. aeruginosa* представляет исключение. Анализ результатов при низкой ионной силе I дает только оценку D , которая предсказывает нижний предел величины. Зависимость фрактальной размерности от I водных растворов белка получена в [23, 24]. Показано, что фрактальная размерность цитохрома С-551 увеличивается с ростом ионной силы растворителя. С увеличением концентрации соли до 1.1 NaCl значение D возрастает от 0.78 ± 0.13 до 1.43 ± 0.09 , последняя величина находится в согласии с полученной из рентгеноструктурных данных.

Отметим, что подобные результаты получены для путидаредоксина. Определены фрактальные размерности для двух замороженных растворов, которые отличались только составом растворителя. Как и для С-551, значения D для путидаредоксина увеличиваются с ростом ионной силы растворителя. При увеличении концентрации соли до 1.04 M NaCl значение D растет от 1.11 ± 0.03 до 1.34 ± 0.03 , последняя величина согласуется с вычисленной фрактальной размерностью для ферредоксина.

Структура и форма полипептидной цепи железосодержащих белков определяются гибридизированными состояниями атомных орбиталей в молекулярной цепи. В соответствии с этими представлениями, два класса железосодержащих белков различаются между собой количественно:

1) для ферригемопротейнов среднее значение $D = 1.56 \pm 0.05$ предсказывает $s = 0.18 + 0.02$ и $sp^{4.8 \pm 0.7}$ -гибридные орбитали, выше тетраэдрической sp^3 ;

2) для железосеросодержащих белков среднее значение $D = 1.30 \pm 0.04$ дает $s = 0.31 \pm 0.03$ и $sp^{2.3 \pm 0.3}$ -орбитали, между плоской sp^2 - и тетраэдрической sp^3 -орбиталями. Эти два класса четко разделены на рис. 3 линией $s = 0.25$, соответствующей тетраэдрическим sp^3 -орбиталям.

В среднем железосодержащие белки показывают фрактальную размерность $D = 1.47 \pm 0.05$, которая предсказывает $s = 0.23 \pm 0.03$ и $sp^{4.0 \pm 0.6}$ -орбитали, выше тетраэдрических sp^3 -орбиталей. Из этих средних величин должна быть исключена третья величина для цитохрома С-551 *P. aeruginosa* вследствие ее большой статистической неопределенности. Зависимость фрактальной размерности гибридных орбиталей от ионной силы растворителя наблюдается для цитохрома С-551 и путидаредоксина.

Авторы [24] также применили фрактальную модель для 60 белков, охватывающих различные структурные классы белковых молекул. Их результаты для фрактальной размерности суммированы в табл. 3. Величина D заключена между 1 и 2. Область значений D : 1.19 - 1.82. Обычно статистическая неопределенность составляет ± 0.04 [24]. В среднем $D = 1.48$. Эта величина близка к полученной для идеальной гауссовой цепи (1.48–1.50). Соответствующая интерпретация – существует равновесие между силами притяжения и стерическим отталкиванием. Вычисленная средняя величина s в sp^n -гибридных орбиталях составляет 0.22 и предсказывает $sp^{3.6}$ -гибридные орбитали, выше тетраэдрических sp^3 . Значение n лежит в довольно широкой области.

Таблица 3. Величина s в гибридных орбиталях, определенная из фрактальной размерности доступной для растворителя поверхности некоторых белков

Белок	N_f	$D [22]$	s	n	Белок	N_f	$D [22]$	s	n
Цитохром С2	112	1.69	0.12	7.4	Парвальбумин	108	1.50	0.21	3.8
Цитохром С тунца 3 СУТ	103	1.60	0.16	5.3	Лизоцим Т4	164	1.67	0.13	6.8
Цитохром С тунца 4 СУТ	103	1.57	0.17	4.8	Лизоцим куриный	129	1.73	0.10	8.8
Цитохром С-550	134	1.61	0.15	5.5	Агглютининлектин	164	1.82	0.07	14.1
Цитохром С-551 351С	82	1.42	0.25	3.1	Гексокиназа	457	1.81	0.07	13.3
Цитохром С-551 451С	82	1.42	0.25	3.1	Фосфоглицераткиназа лошади	408	1.69	0.12	7.4
Цитохром В5	87	1.45	0.23	3.3	Аденилаткиназа	194	1.49	0.21	3.7
Цитохром В5	85	1.46	0.23	3.4	Алкогольдегидрогеназа	374	1.70	0.12	7.7
Миоглобин спермы кита	153	1.54	0.19	4.3	Малатдегидрогеназа	325	1.69	0.12	7.4
Гемоглобин лошади α/β	141	1.50	0.21	3.8	Лактатдегидрогеназа	329	1.63	0.15	5.9
Гемоглобин лошади α/β	146	1.50	0.21	3.8	Глицеральдегид 3Р ₁ дегидрогеназа	333	1.49	0.21	3.7
Гемоглобин миноти	148	1.48	0.22	3.6	Флаводоксин	138	1.38	0.27	2.7
Легтемоглобин	153	1.49	0.21	3.7	Роданаза	293	1.52	0.20	4.1
Гемэритрин <i>T. dyscritum</i>	113	1.43	0.24	3.1	Субтилизин	275	1.70	0.12	7.7
Гемэритрин <i>P. gouldii</i>	113	1.41	0.25	3.0	Актиндин	218	1.64	0.14	6.1
Железосодержащие белки с высоким потенциалом	85	1.48	0.22	3.6	Папаин	212	1.66	0.13	6.6
Ферредоксин <i>P. aerogenes</i>	54	1.31	0.31	2.3	Термолизин 3TLN	316	1.62	0.15	5.7
Ферредоксин <i>P. aerogenes</i>	98	1.41	0.25	3.0	Термолизин 4TLN	316	1.63	0.15	5.9
IGG FAV тяжелый	220	1.26	0.33	2.0	Карбоксипептидаза В	299	1.54	0.19	4.3
IGG FAV легкий	208	1.19	0.38	1.7	Карбоксипептидаза А 3СРА	307	1.59	0.16	5.1
Димер Бенс-Джонса тяжелых мономеров	216	1.24	0.35	1.9	Карбоксипептидаза А 4СРА	307	1.53	0.19	4.2
Димер Бенс-Джонса легких мономеров	216	1.20	0.37	1.7	Трипсин 3РТN	223	1.48	0.22	3.6
Преальбумин	228	1.25	0.34	1.9	Трипсин 2РТN	223	1.48	0.22	3.6
Конкавалин А лектин 3СНА	237	1.28	0.32	2.1	Эластаза	240	1.43	0.24	3.1
Конкавалин А лектин 2СНА	237	1.26	0.33	2.0	α -Химотрипсин 2СНА	236	1.44	0.24	3.2
Рибонуклеаза S	104	1.31	0.31	2.3	α -Химотрипсин 3СНА	236	1.42	0.25	3.1
Супероксиддисмутаза	151	1.32	0.30	2.3	Протеаза <i>S. griseus</i>	185	1.36	0.28	2.6
Тиоредоксин	103	1.41	0.25	3.0	Ингибитор субтилизина	107	1.28	0.32	2.1
Карбоангидраза С	257	1.45	0.23	3.3	Панкреатический ингибитор трипсина	58	1.23	0.35	1.8
Карбоангидраза В	256	1.52	0.20	4.1	Среднее	196	1.48	0.22	3.6
Стафилококковая нуклеаза	141	1.43	0.24	3.1	Среднее по табл. 1-3	186	1.46	0.23	4.1

Подобная структурная интерпретация величин s и n затруднена для белков с несколькими типами вторичной структуры. Например, вторичная структура лизоцима яичного белка имеет четыре спирали, включающие 37 остатков, антипараллельный β -слой охватывает 14 остатков и дисульфидный мостик между Cys-6 и Cys-127, соединяющий концы. Фрактальная размерность $D = 1.73$ предсказывает $s = 0.10$ и $sp^{8.8}$ -гибридные орбитали.

Средняя фрактальная размерность всех белков в табл. 1–3 составляет 1.46. Для 81 белка вычисленная величина $s = 0.23$ предсказывает $sp^{4.1}$ -гибридные орбитали, выше тетраэдрических sp^3 -орбиталей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Структура и форма полипептидной цепи белков определяются гибридованными состояниями атомных орбиталей в молекулярной цепи. Величина s для sp^n -гибридных орбиталей вычислена из фрактальной размерности для 81 белка. Из изложенного могут быть сделаны следующие выводы.

1. Продемонстрировано, что принципы, определяющие сворачивание локальной и глобальной структур остова, могут быть охарактеризованы в терминах представлений фрактальной теории. Сравнение фрактальной размерности белковых молекул, гауссовой цепи и SAW-модели выявило некоторые особенности этих принципов.

2. Оценки D для 81 белка получены методом, который идентифицирует геометрическое и статистическое самоподобие координат α -углеродов; область величин $1 \leq D \leq 2$ является хорошим тестом структуры и коррелирует с главными элементами вторичной структуры.

3. Белки структурных классов α - и β -типов в этом представлении различаются от других классов количественными характеристиками.

4. Вычислена фрактальная размерность третичных структур некоторых железосодержащих белков; два класса железосодержащих белков различаются количественными характеристиками: ферригемопротейны и железосеросодержащие белки. Обсуждено удивительное явление – белок имеет $sp^{0.5}$ -гибридные орбитали. Зависимость фрактальной размерности и фрактальных гибридных орбиталей от ионной силы растворителя установлена для цитохрома C-551 и пугида-редоксина.

5. Проанализирована фрактальная размерность третичной структуры других 60 белков, охватывающих различные классы белковых молекул, вычислен показатель n для белков, его значение лежит в довольно широкой области.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jou D, Llebot J.E. Introducción a la Termodinamica de Procesos Biologicos. Barcelona: Labor, 1989. P. 157–160.
2. Mandelbrot B.B. Fractals: Form, Chance, and Dimension. San Francisco: Freeman, 1977.
3. Mandelbrot B.B. The Fractal Geometry of Nature. San Francisco: Freeman, 1982.
4. Mandelbrot B.B. Multifractals and $1/f$ Noise. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
5. Gardner M. // Sci. Am. 1978. V. 238. № 4. P. 16.
6. McDermott J. // Smithsonian. 1983. V. 14. P. 110.
7. Havlin S., Ben-Avraham D. // J. Phys. A. 1982. V. 15. P. L311.
8. Havlin S., Ben-Avraham D. // Ibid. 1982. V. 15. P. L317.
9. Havlin S., Ben-Avraham D. // Ibid. 1982. V. 15. P. L321.
10. Torrens F., Sánchez-Marín J., Nebot-Gil I. // J. Mol. Graphics Mod. In press.
11. Tanford C. Physical Chemistry of Macromolecules. N.Y.: Wiley, 1961. P. 152–154.
12. Bernstein F.C., Koetzle T.F., Williams G.J.B. et al. // J. Mol. Biol. 1977. V. 112. P. 535.
13. Walters P., Stahl M. Program BABEL. Tucson: University of Arizona, 1994.
14. Torrens F., Orti E., Sánchez-Marín J. // J. Chim. Phys. Phys.–Chim. Biol. 1991. V. 88. P. 2435.
15. Torrens F., Sánchez-Marín J., Nebot-Gil I. // J. Mol. Graphics. 1996. V. 14. P. 245.
16. Torrens F. // J. Mol. Catal. A. 1997. V. 119. P. 393.
17. Torrens F., Sánchez-Marín J., Nebot-Gil I. // J. Mol. Struct. (Tehochem). 1998. V. 426. P. 105.
18. Torrens F., Sánchez-Marín J., Nebot-Gil I. // J. Mol. Graphics Mod. In press.
19. Vicsek T. Fractal Growth Phenomena. Singapore: World Scientific, 1989.
20. Li H.O., Li Y., Zhao H.M. Personal communication.
21. Stapleton H.J., Allen J.P., Flynn C.P. et al. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1456.
22. Allen J.P., Colvin J.T., Stinson D.G. et al. // Biophys. J. 1982. V. 38. P. 299.
23. Wagner G.C., Colvin J.T., Allen J.P., Stapleton H.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5589.
24. Colvin J.T., Stapleton H.J. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 4699.
25. Li H.O., Zhao H.M. // Nature J. (Shanghai). 1989. V. 12. P. 894.
26. Mosher M.D., Ojha S. // J. Chem. Educ. 1998. V. 75. P. 888.
27. Friebolin H. Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy. Weinheim: VCH, 1993. P. 95.
28. Laszlo P., Stang P. Organic Spectroscopy. N.Y.: Harper and Row, 1971.
29. Williams D.H., Fleming I. Spectroscopic Methods in Organic Chemistry. L.: McGraw-Hill, 1980. P. 125–127.
30. Torrens F. // IEEE Trans. Inf. Technol. Biomed. (submitted for publication).
31. Pascual-Ahuir J.L., Silla E., Tomasi J., Bonaccorsi R. // J. Comput. Chem. 1987. V. 8. P. 778.

32. Pascual-Ahuir J.L., Silla E. // *Ibid.* 1990. V. 11. P. 1047.
33. Silla E., Tuñón I., Pascual-Ahuir J.L. // *Ibid.* 1991. V. 12. P. 1077.
34. Silla E., Villar F., Nilsson O. et al. Molecular volumes and surfaces of biomacromolecules via GEPOL: A fast and efficient algorithm. *J. Mol. Graphics.* 1990. V. 8. P. 168.
35. Isogai Y., Itoh T. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1984. V. 53. P. 2162.
36. Vila A.J. Personal communication.
37. De Gennes P.G. // *Phys. Lett. A.* 1972. V. 38. P. 339.
38. Le Gillou J.C., Zinn-Justin J. // *Phys. Rev. Lett.*, 1977. V. 39. P. 95.
39. Kremer K., Baumgartner A., Binder K. // *Z. Phys. B.* 1981. B. 40. S. 331.
40. Barr R., Brender C., Lax M. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. P. 2702.
41. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry.* Ithaca: Cornell University Press, 1953.
42. Gayda J.P., Bertrand P., Deville A. et al. // *Biochem. Biophys. Acta.* 1979. V. 581. P. 15.
43. Matsubara H., Hase T., Wakabayashi S., Wada K. // *The Evolution of Protein Structure and Function.* / Ed. by D.S. Sijman, M.A.B. Branzier. N.Y.: Acad. Press, 1980. P. 245–266.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

УДК 539.193/539.196.3/541.12

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДЫ С ДЕФЕКТАМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ЦЕОЛИТА

© 2000 г. Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, Н. Ф. Степанов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Представлена молекулярная модель адсорбции воды на атомах алюминия, координированных тремя атомами кислорода цеолитного каркаса. На основании расчетов в приближении Хартри–Фока предложены два механизма образования протонных центров в цеолитах с участием молекул воды.

Широкое применение цеолитов как кислотных катализаторов инициировало появление большого числа экспериментальных и теоретических исследований, посвященных изучению природы кислотных центров. Много внимания уделено созданию квантово-химических моделей активных центров, дополняющих экспериментально полученные данные (см., например, обзоры [1–3]). В большинстве таких работ рассматриваются кислотные свойства $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$ -групп в составе цеолитного каркаса; структура и свойства таких активных центров моделируются с помощью молекулярных фрагментов, содержащих несколько атомов алюминия и кремния.

Экспериментально было установлено, что кислотные центры могут возникать в результате адсорбции воды на дефектах цеолитной структуры. Так, изучение адсорбции воды методом ^1H ЯМР широких линий показало, что кислотность дегидроксилированных образцов после адсорбции небольших количеств воды больше, чем цеолитов, не подвергнутых термообработке [4–7]. Предполагается, что в процессе высокотемпературной обработки в кристаллической решетке возникают дефекты – атомы алюминия в трехкоординированном состоянии. В результате адсорбции воды на таких центрах образуются соединения, проявляющие протонную кислотность. Недостаточные знания о структуре дефектов цеолитного каркаса и их адсорбционных комплексов с молекулами воды не позволяют сделать надежных выводов о механизме возникновения новых кислотных центров.

Настоящая работа посвящена установлению структуры кислотных центров, образующихся при адсорбции воды на трехкоординированных атомах алюминия и продолжает начатые ранее неэмпирические квантово-химические исследования взаимодействия молекул воды с дефектами кристаллической решетки цеолита [8, 9].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ И ВЫБОР МОДЕЛИ

Для моделирования дефекта кристаллической решетки цеолита в работе был использован молекулярный фрагмент (МФ) $\text{Z8} = \text{AlSi}_7\text{O}_{10}\text{H}_{11}$ циклического строения (рис. 1), имитирующий строение вторичных структурных элементов цеолитного каркаса. В качестве концевых атомов в молекулярной модели использованы атомы водорода. Размер МФ позволяет полностью учитывать кислородное окружение не только атома алюминия, но и соседнего атома кремния. Ядерные конфигурации соединений Z8 , $\text{Z8-H}_2\text{O}$ и $\text{Z8-(H}_2\text{O)}_2$ были полностью оптимизированы в рамках ограниченного метода Хартри–Фока (ОХФ) с помощью пакета GAMESS [10]. В расчетах был использован базисный набор 6-31 ГФ, дополненный поляризационными функциями на атомах алюминия и кремния. Ранее было установлено, что использование такого базисного набора позволяет хорошо воспроизводить структурные особенности адсорбционных комплексов, но завышает энергию межмолекулярных взаимодействий. Так, включение в базисный набор d -функций на атомах кислорода приводит к уменьшению на 15% энергии взаимодействия молекулы воды с модельным фрагментом.

Характеристики равновесной геометрии МФ приведены в табл. 1. Межъядерные расстояния AlO больше, чем расстояния SiO . Углы OSiO изменяются в пределах 106° – 111° , т.е. близки к тетраэдрическим. Атом алюминия практически находится в плоскости окружающих его трех атомов кислорода. Тетраэдрические субъединицы (SiO_4 и AlO_3) образуют кольца так, что угол AlOSi примерно на 10° меньше, чем углы SiOSi . Входящие в состав одного кольца атомы расположены в одной плоскости; заметно отклоняется только атом кислорода активного центра O^1 , соединяющий атомы алюминия и кремния. Сочлененные четырехчленные (по числу атомов алюминия и

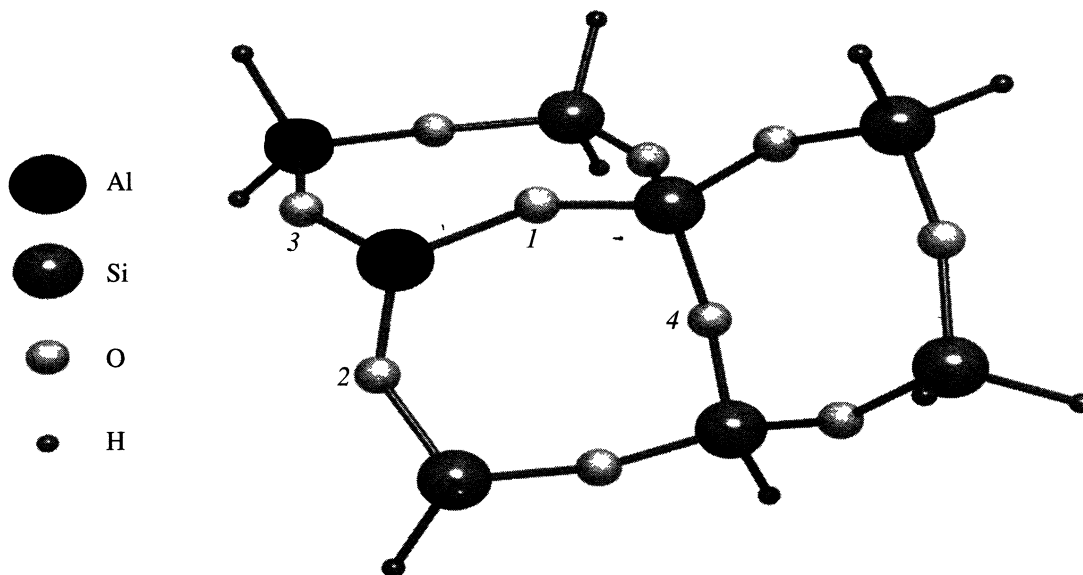


Рис. 1. Структура модельного фрагмента Z8.

кремния) кольца расположены под углом примерно 120° друг к другу.

Моделируемые активные центры являются дефектами кристаллической решетки цеолитов, которые могут возникнуть на одной из граней гексагональной призмы в цеолитах со структурой фожазита. Взаимное расположение колец в равновесной структуре МФ хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа для соответствующего фрагмента правильной структуры цеолита типа Y. Таким образом, с одной стороны, образование описанных дефектов не должно вызывать значительных изменений в строении решетки. С другой стороны, выбранный нами относительно небольшой по размеру модельный фрагмент хорошо воспроизводит не только ближайшее окружение активного центра, но и такую важную характеристику, как жесткость цеолитного каркаса.

В работе были изучены два типа взаимодействия молекулы воды с активным центром. Моле-

кула может координироваться у атома алюминия или диссоциировать на активном центре, образуя гидроксильную группу, связанную с атомом алюминия, и протон у “мостикового” атома кислорода. В обоих случаях присутствие четырехкоординированного атома алюминия в структурах адсорбционных комплексов указывает на их возможную протонную кислотность. О кислотности соответствующей OH-группы в образовавшихся соединениях судили по характеру взаимодействия со второй молекулой воды.

В системах данного типа эталоном может служить свободный ион H_3O^+ , проявляющий наибольшие протонодонорные свойства. Поэтому критерием “кислотности” анализируемых комплексов вода-цеолит может быть близость структурных параметров, распределения электронной плотности, а также частот и форм нормальных колебаний соответствующих фрагментов OH к аналогичным характеристикам иона H_3O^+ .

Таблица 1. Характеристики модельного фрагмента Z8

Межъядерные расстояния, Å		Углы, град		Заряды на атомах, а. е.		
				атом	по Малликену	по Левдину
AlO ¹	1.69	O ¹ AlO ²	115	Al	+ 1.29	+ 0.60
AlO ²	1.68	O ¹ AlO ³	116	Si	+ 1.39	+ 0.63
AlO ³	1.68	O ² AlO ³	127	O ¹	-0.80	-0.38
SiO ¹	1.62	O ¹ SiO ⁴	108	O ²	-0.80	-0.38
SiO ⁴	1.61	SiO ⁴ Si	148	O ³	-0.80	-0.38
		AlO ¹ Si	141	O ⁴	-0.73	-0.38

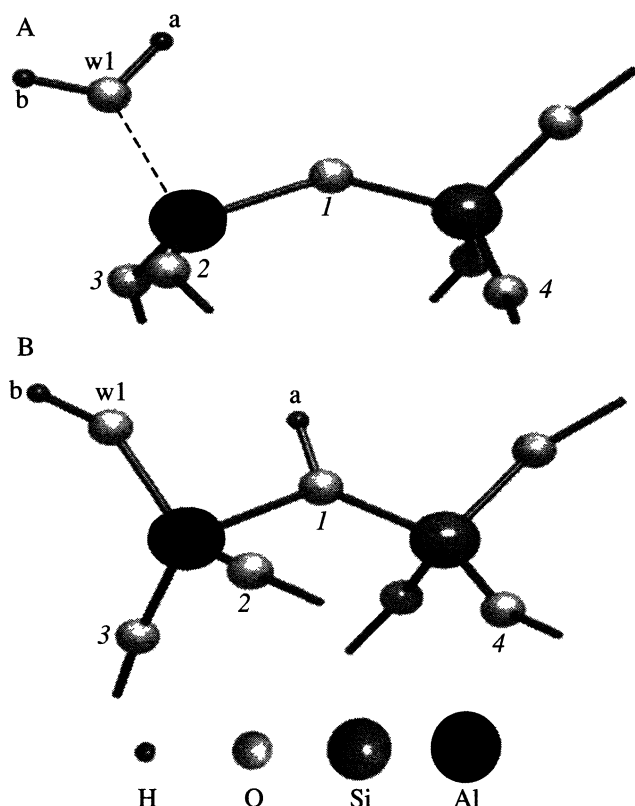


Рис. 2. Фрагменты структуры адсорбционных комплексов Z8–H₂O.

Структуры всех адсорбционных комплексов были полностью оптимизированы, и в стационарных точках поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) проведен полный колебательный анализ в гармоническом приближении. Для оценки энергии взаимодействия молекул воды с активным центром были рассчитаны адиабатические энергии диссоциации комплексов на молекулы воды и соответствующий МФ, учитывающие энергии нулевых колебаний.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

На ППЭ комплекса Z8–H₂O найдены два минимума, соответствующие структурам, которые могут сформироваться при координации молекулы воды у атома алюминия (изомер А) или при ее диссоциации под влиянием активного центра (изомер В). В результате диссоциации образуется гидроксильная группа, связанная с атомом алюминия, и протон у мостикового атома кислорода. Фрагменты адсорбционных комплексов, показывающие расположение молекулы воды относительно активного центра, изображены на рис. 2. Изомер А прочнее на 11 кДж/моль (с учетом энергии нулевых колебаний).

В комплексах Z8–(H₂O)₂ вторая молекула воды выступает в роли основания и образует как акцептор протона водородную связь с “кислотной” ОН-группой, в результате чего соответствующее межъядерное расстояние О–H^a увеличивается до 1 Å. Образующаяся водородная связь ($R(\text{OO}) = 2.50 \text{ \AA}$ для изомеров А и В) несколько укорочена по сравнению с водородной связью, возникающей между молекулами воды в газовой фазе ($R(\text{O}^1\text{O}^2) = 2.84 \text{ \AA}$, $R(\text{OH}) = 0.96 \text{ \AA}$ по данным расчета ОХФ/6-31ГФ), что свидетельствует о более сильном взаимодействии между молекулами воды в присутствии адсорбирующей поверхности. Кроме того, атомы, участвующие в образовании водородной связи в комплексах, не лежат на прямой: угол ОН^aО приблизительно равен 160°. Фрагменты структур адсорбционных комплексов Z8–(H₂O)₂ представлены на рис. 3. Образование изомера типа А в данном случае энергетически еще более выгодно: $\Delta E = 18 \text{ кДж/моль}$.

В адсорбционных комплексах типа А межъядерное расстояние $\text{AlO}^{\text{w}1}$ несколько больше трех прочих расстояний AlO и изменяется от 1.91 до 1.87 Å в зависимости от числа молекул воды в комплексе. В изомерах типа В то же самое происходит с межъядерным расстоянием AlO^1 , которое уменьшается от 1.93 до 1.89 Å в результате присо-

Таблица 2. Адсорбционные комплексы Z8–H₂O

Межъядерные расстояния, Å			Углы, град			Заряды на атомах, а. е.				
						атом	по Малликену		по Левдину	
	А	В		А	В		А	В	А	В
$\text{AlO}^{\text{w}1}$	1.91	1.71	O^1AlO^2	114	105	Al	+1.34	+1.40	+0.43	+0.42
AlO^1	1.73	1.93	$\text{O}^{\text{w}1}\text{AlO}^1$	95	90	Si	+1.39	+1.43	+0.62	+0.67
AlO^2	1.71	1.70	O^1SiO^4	111	106	O ¹	–0.83	–0.91	–0.41	–0.35
SiO^1	1.61	1.70	AlO^1Si	141	133	O ²	–0.82	–0.81	–0.39	–0.41
$\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^{\text{a}}$	0.95	–	$\text{H}^{\text{a}}\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^{\text{b}}$	116	–	O ³	–0.82	–0.82	–0.41	–0.39
$\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^{\text{b}}$	0.95	0.94	$\text{H}^{\text{a}}\text{O}^1\text{Al}$	–	105	O ^{w1}	–0.86	–0.92	–0.37	–0.55
$\text{O}^1\text{H}^{\text{a}}$	–	0.96				H ^a	+0.51	+0.52	+0.38	+0.39

единения второй молекулы воды. Таким образом, кислородное окружение атома алюминия в адсорбционных комплексах практически одинаково, независимо от типа образовавшейся структуры. Основные геометрические характеристики комплексов приведены в табл. 1 и 2.

Происходящие при взаимодействии с молекулами воды изменения в структуре МФ локальны и затрагивают только ближайшее окружение атома алюминия: уменьшаются углы OAlO, и в среднем на 0.4 Å увеличиваются расстояния AlO. Структурные изменения заметнее в комплексах Z8-(H₂O)₂, так как в них кислородное окружение атома алюминия более приближено к тетраэдрическому. Появление “мостикового” протона приводит к уменьшению соответствующего угла AlOSi примерно на 10° (табл. 3).

Затрагивающая только атомы активного центра релаксация структуры не изменяет взаимного расположения концевых атомов модельного фрагмента. Это дает основания надеяться, что использование предложенной молекулярной модели не приводит к переоценке структурной “нежесткости” активного центра. Поэтому можно использовать адиабатические энергии диссоциации комплексов как теоретические оценки теплот адсорбции воды на дефектах структуры цеолита.

Все рассмотренные адсорбционные комплексы устойчивы к диссоциации на молекулы воды и модельный фрагмент. Схема, иллюстрирующая результаты расчетов, представлена на рис. 4. Согласно полученным оценкам, большие начальные теплоты адсорбции воды могут быть следствием ее взаимодействия с такими структурными дефектами, как трехкоординированный атом алюминия. Присоединение второй молекулы воды должно сопровождаться примерно в два раза меньшим тепловым эффектом независимо от ти-

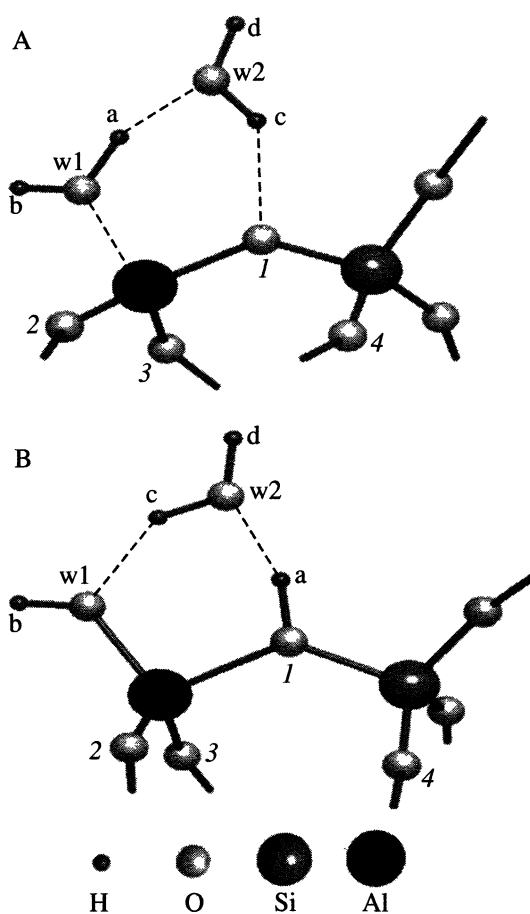


Рис. 3. Фрагменты структуры адсорбционных комплексов Z8-(H₂O)₂.

па образующегося комплекса. Кроме того, сравнивая энергии диссоциации комплексов, модельные фрагменты которых имеют и не имеют гидроксильные группы (например, Z8-H₂O и Z4-H₂O

Таблица 3. Адсорбционные комплексы Z8-(H₂O)₂

Межъядерные расстояния, Å			Углы, град			Заряды на атомах, а. е.				
						атом	по Малликену		по Левдину	
	A	B		A	B		A	B	A	B
AlO ^{w1}	1.87	1.75	O ¹ AlO ²	112	106	Al	+1.38	+1.42	+0.44	+0.43
AlO ¹	1.75	1.90	O ^{w1} AlO ¹	99	98	Si	+1.40	+1.43	+0.62	+0.65
AlO ²	1.71	1.71	O ¹ SiO ⁴	109	107	O ¹	-0.89	-0.98	-0.43	-0.37
SiO ¹	1.62	1.69	AlO ¹ Si	138	130	O ²	-0.81	-0.81	-0.41	-0.39
OH ^a	0.99	1.00	H ^a O ^{w1} H ^b	117	-	O ³	-0.82	-0.82	-0.40	-0.40
O ^{w1} H ^b	0.95	0.95	H ^c O ^{w2} H ^d	116	117	O ^{w1}	-0.94	-0.95	-0.41	-0.56
O ^{w2} H ^c	0.96	0.97				H ^a	+0.59	+0.61	+0.39	+0.40
O ^{w2} H ^d	0.95	0.95				H ^b	+0.49	+0.43	+0.36	+0.32
O ^{w1} O ^{w2}	2.50	-	O ^{w2} H ^a O ^{w1}	155	-	O ^{w2}	-0.94	-0.94	-0.60	-0.62
H ^a O ^{w2}	1.57	1.54	O ^{w2} H ^a O ¹	-	158	H ^c	+0.53	+0.53	+0.35	+0.35
O ¹ O ^{w2}	-	2.50				H ^d	+0.45	+0.44	+0.32	+0.32

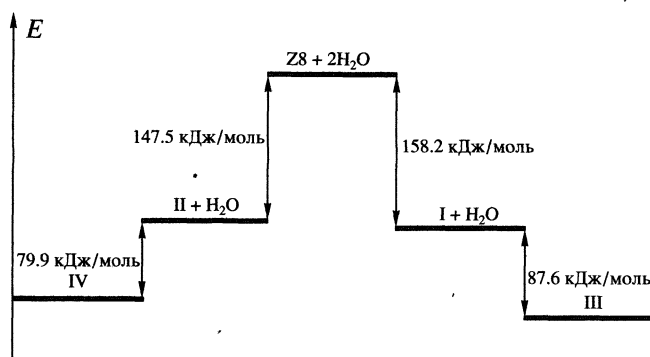


Рис. 4. Адиабатические энергии диссоциации адсорбционных комплексов (I–IV см. табл. 4).

из [9]), можно предположить, что адсорбция воды на сильно аморфизированных образцах будет сопровождаться большими тепловыми эффектами. Это связано с возможностью образования дополнительных водородных связей между молекулами воды и концевыми ОН-группами, образующимися при разрушении кристаллической структуры, что увеличивает энергию взаимодействия молекулы воды с адсорбционным центром.

В табл. 4 приведены частоты колебаний ОН-групп, полученные в результате полного колебательного анализа, выполненного для описанных адсорбционных комплексов в гармоническом приближении.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существование двух изомерных структур адсорбционных комплексов свидетельствует о двух возможных механизмах формирования кислотного центра при участии молекулы воды. Роль протонного центра может играть сама молекула воды, которая при координации у атома алюминия по своим структурным и зарядовым характеристикам становится похожа на ион H_3O^+ . Кроме того, при диссоциации молекулы воды под влиянием дефекта кристаллической решетки цеолита может образоваться группа $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$, в которой и расстояние $\text{O}-\text{H}$, и заряд на атоме водорода ближе к аналогичным параметрам иона H_3O^+ , чем к обычной струк-

турной гидроксильной группе. $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$ -Группы существуют в регулярной структуре цеолита, и их кислотные свойства хорошо известны. Кислотные свойства координированной молекулы воды были рассмотрены в работах [8, 9].

Используя в качестве характеристик кислотности межъядерные расстояния OH^a и заряды на атомах гидроксильных групп в комплексах $\text{Z8}-\text{H}_2\text{O}$, можно предположить, что в результате диссоциации молекулы воды образуется более сильный протонный центр. Это подтверждают и результаты колебательного анализа: частота валентного колебания “мостиковой” ОН-группы в комплексе $\text{Z8}-\text{H}_2\text{O}-\text{B}$ меньше частот колебаний адсорбированной молекулы воды в комплексе $\text{Z8}-\text{H}_2\text{O}-\text{A}$.

Поскольку кислотно-основные свойства вещества проявляются только при взаимодействиях, более корректным является сравнение протонных центров адсорбционных комплексов на примере изомеров $\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2$. Вторая молекула воды в этих комплексах выступает в роли основания. Распределение зарядов и межъядерные расстояния OH^a указывают на более ярко выраженные кислотные свойства изомеров типа В.

Следуя экспериментальным методам определения кислотности ОН-групп цеолитов, сравним оценки теплот адсорбции второй молекулы воды и сдвиги частот валентных колебаний ОН-группы в комплексах $\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2$. Сильный красный сдвиг частоты валентного колебания кислотной ОН-группы происходит из-за образования водородной связи со второй молекулой воды. Величина сдвига характеризует возникающую водородную связь, а следовательно, и кислотно-основные взаимодействия в адсорбционном комплексе. Сильный сдвиг соответствующей частоты наблюдается в комплексах $\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2$ независимо от их структуры, что свидетельствует об образовании прочной водородной связи. В комплексе $\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{A}$ образуется водородная связь с параметрами $R(\text{O}^{\text{w}1}\text{O}^{\text{w}2}) = 2.50 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^a) = 1.57 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^a) = 0.99 \text{ \AA}$, угол $(\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^a\text{O}^{\text{w}2}) = 155^\circ$, а сдвиги частот антисимметричного и симметричного валентного колебания адсорбированной молекулы воды равны 898 и 754 cm^{-1} соответственно. В комплексе $\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{B}$

Таблица 4. Частоты гармонических колебаний (cm^{-1}) ОН-групп в адсорбционных комплексах

$\text{Z8}-\text{H}_2\text{O}-\text{A}$ (I)	$\text{Z8}-\text{H}_2\text{O}-\text{B}$ (II)	$\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{A}$ (III)	$\text{Z8}-(\text{H}_2\text{O})_2-\text{B}$ (IV)
$\nu(\text{OH})_{\text{as}} = 4122$	$\nu(\text{O}^1\text{H}^a) = 3956$	$\nu(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^d) = 4145$	$\nu(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^d) = 4153$
$\nu(\text{OH})_{\text{s}} = 3978$		$\nu(\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^b) = 4109$	$\nu(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^c) = 3652$
$\nu(\text{HOH}) = 1767$		$\nu(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^c) = 3852$	$\nu(\text{O}^1\text{H}^a) = 3077$
		$\nu(\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^a) = 3224$	$\delta(\text{H}^c\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^d) = 1748$
		$\delta(\text{H}^c\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^d) = 1860$	$\delta(\text{H}^a\text{O}^1\text{Si}) = 1583$
		$\delta(\text{H}^a\text{O}^{\text{w}1}\text{H}^b) = 1732$	

водородная связь с относительным расположением атомов кислорода и водорода на расстояниях $R(\text{O}^1\text{O}^{\text{w}2}) = 2.50 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^{\text{w}2}\text{H}^{\text{a}}) = 1.54 \text{ \AA}$, $R(\text{O}^1\text{H}^{\text{a}}) = 1.00 \text{ \AA}$ и углом $(\text{O}^1\text{H}^{\text{a}}\text{O}^{\text{w}2}) = 158^\circ$ создает сдвиг частоты валентного колебания OH^{a} -группы, равный 901 см^{-1} . Таким образом, колебательный анализ подтверждает вывод о большей кислотности гидроксильной группы в изомере В.

Сравнение оценок теплот адсорбции второй молекулы воды, показывает, что больший тепловой эффект должен наблюдаться в случае взаимодействия молекулы воды с координированной атомом алюминия молекулой воды, а не с “мостиковой” OH -группой. Этот факт, однако, не противоречит сделанным выше выводам, так как рассматриваемая величина связана с энергетической устойчивостью комплексов, и с осторожностью должна использоваться в качестве характеристики кислотно-основного взаимодействия.

Таким образом, правильный вывод, основанный на данных колебательного анализа, состоит в том, что в результате диссоциации молекулы воды под влиянием трехкоординированного атома алюминия в составе кремнекислородного каркаса образуются более сильные кислотные центры, чем в случае молекулярной адсорбции воды на дефектах структуры. Тем не менее, в рассмотренном случае вряд ли можно говорить о значительном различии в кислотности комплексов разных типов. Полученные данные свидетельствуют прежде всего о том, что молекулярная адсорбция воды на дефектах цеолитной структуры может приводить к образованию кислотных центров, сравнимых по силе с $\text{AlO}(\text{H})\text{Si}$ -группами, но несколько более устойчивых.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена молекулярная модель взаимодействия воды с дефектами цеолитной структуры. Молекулярный фрагмент, предложенный для моделирования дефекта решетки (атома алюминия, координированного тремя атомами кислорода цеолитного каркаса), позволяет адекватно воспроизводить ближайшее химическое ок-

ружение атома алюминия и жесткость решетки цеолита. В результате взаимодействия молекулы воды с атомом алюминия в трехкоординированном состоянии кислотные центры могут образовываться как при диссоциации молекулы воды, так и в случае ее координации у атома алюминия. Адсорбция воды вызывает локальные изменения строения кремнекислородного каркаса, связанные, главным образом, с формированием кислородного тетраэдра вокруг атома алюминия и зависящие от количества адсорбированной воды. Образующиеся кислотные центры сходны по строению и сравнимы по устойчивости и кислотным свойствам OH -групп. Тем не менее, координация молекулы воды у атома алюминия приводит к образованию энергетически более устойчивых протонных центров, а диссоциация воды – менее стабильных, но более эффективных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках программы “Ведущие научные школы” (код проекта 96-15-97469).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Santen R., Kramer G. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 3. P. 637.
2. Farneth W.E., Gorte R. // Ibid. 1995. V. 95. № 3. P. 615.
3. Sauer J., Ugliengo P., Garrone E., Saunders V. // Ibid. 1994. V. 94. № 7. P. 2095.
4. Batmack P., Doremieux-Morin C., Fraissard J. // Cat. Lett. 1991. P. 119.
5. Honger M., Freude D., Pfeifer H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. № 4. P. 657.
6. Batmack P., Doremieux-Morin C., Vincent R., Fraissard J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 38. P. 9779.
7. Heeribout L., Semmer V., Batmack P. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1995. V. 91. № 21. P. 3933.
8. Степанов Н.Ф., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Домрачева Т.М. // Докл. РАН. 1998. Т. 359. № 4. С. 507.
9. Домрачева Т.М., Новаковская Ю.В., Кубасов А.А., Степанов Н.Ф. // Журн. физ. химии. В печати.
10. Schmidt M., Dalgridge K., Boatz J. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

УДК 539.192

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

© 2000 г. А. В. Шабатина, А. Ю. Ермилов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

На основе неэмпирического квантово-химического метода исследованы колебательные спектры системы Na_3SbS_4 в водном растворе. Расчет спектров комбинационного рассеяния соответствующего аниона проведен на основе тетраэдрической модели. На первом этапе описание влияния растворителя проведено в рамках модели самосогласованного реакционного поля. Впоследствии предложен метод, явно учитывающий усредненное электростатическое поле ионного окружения. Установлено, что в рамках модели реакционного поля геометрическая конфигурация и частоты колебаний, при которых дипольный момент не меняется, нечувствительны к параметрам модели. Частоты колебаний типа F_2 ($d\mu/dQ \neq 0$) сдвигаются в красную область, причем смещение коррелирует с рассчитанной величиной интенсивности полосы в ИК-спектре. Модель ионного окружения позволяет рассматривать нейтральную систему. Учет усредненного поля противоионов ведет к уменьшению межъядерных расстояний в комплексе и повышению всех частот колебаний, что улучшает согласие с экспериментальными данными.

Соединения сурьмы часто сопутствуют месторождениям золота и других ценных металлов (Ag, Hg), что обуславливает особый интерес к их исследованию [1]. Настоящая работа посвящена интерпретации спектров комбинационного рассеяния (КР) водных растворов комплексов на основе соединений Sb(V) . Выбор исследуемой модели основан на анализе поляризованных компонент линий в спектрах комбинационного рассеяния водных растворов сульфидных комплексов сурьмы, который указывает на наличие в растворе высокосимметричной структуры [2]. Для соединений Sb(V) это предполагает наличие тетраэдрических систем SbS_4^{3-} , все четыре частоты которых – типа A_1 , $2F_2$ и E , активны в КР-спектрах. Экспериментально [1, 2] также наблюдаются четыре частоты.

ОПИСАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ: МОДЕЛИ SCRF И ИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ

Влияние растворителя на спектры комбинационного рассеяния системы SbS_4^{3-} на первом этапе было исследовано в рамках простейшей модели среды – самосогласованного реакционного поля (SCRF) [3]. В этой модели предполагают, что молекула помещена в полость (чаще всего сферической формы [4]), за границами которой находится неструктурированная среда с диэлектрической проницаемостью ϵ (рис. 1).

Электрическое поле молекулы растворенного вещества, создаваемое зарядом и дипольным мо-

ментом, поляризует окружающую среду, и полученное таким образом поле среды реагирует на помещенную в нее молекулу. В таком подходе [5] влияние растворителя учитывается добавлением дополнительного слагаемого H_1 к оператору Гамильтона изолированной молекулы H_0

$$H = H_0 + H_1.$$

Слагаемое H_1 выражается через операторы полного дипольного момента молекулы ($\hat{\mu}$) и напряженности электрического поля среды (\hat{R}):

$$H_1 = -(\hat{\mu}; \hat{R}).$$

Поле растворителя, называемое реакционным полем, полагают пропорциональным среднему

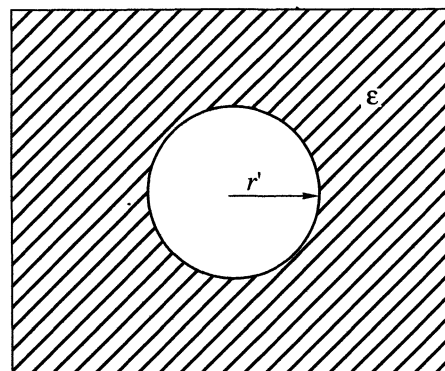


Рис. 1. Модель самосогласованного реакционного поля.

значению дипольного момента молекулы μ

$$\hat{R} = g\mu,$$

где g – фактор Онсагера [6], характеризующий силу реакционного поля, $\mu = \langle \Psi | \hat{\mu} | \Psi \rangle$, а Ψ – электронная волновая функция для возмущенной системы. В случае полости сферической формы фактор Онсагера является множителем вида

$$g = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)r'^3,$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, а r' – радиус полости. Поскольку оператор H_1 содержит зависимость от волновой функции, нахождение реакционного поля представляет собой нелинейную задачу, предполагающую применение итерационной процедуры. Для расчетов в приближении Хартри–Фока можно объединить поиск реакционного поля с итерациями самосоглазованного поля (ССП) в единую схему путем модификации фокиана. Вклад растворителя сводится к дополнительному слагаемому вида $-(\tilde{\mu}; \hat{R})$, где $\tilde{\mu}$ – одноэлектронный оператор дипольного момента. При этом выражение для энергии нейтральной системы записывается в виде

$$E = \langle \Psi | H_0 | \Psi \rangle - 0.5g\mu^2.$$

Для заряженных частиц с общим зарядом Q необходимо учитывать ион-дипольное взаимодействие среды и иона путем добавления еще одного слагаемого к общей энергии

$$E_{\text{иона}} = -0.5(1 - 1/\epsilon)Q^2/r'.$$

Следует отметить, что единственными параметрами модели SCRF являются фактор Онсагера и полный заряд (для заряженных систем).

Выбор радиуса полости в этой модели является ключевым моментом, так как сила взаимодействия среды и рассматриваемой молекулы пропорциональна $1/r^3$. Оценки радиуса различными методами были проведены в работах [5, 7]. Наиболее простой подход заключается в расчете этого параметра исходя из наибольшего межъядерного расстояния в молекуле с добавлением к нему ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

В данной работе проводились исследования, связанные с оптимальным выбором радиуса сферической полости. На основе результатов расчетов высокосимметричного модельного комплекса SbS_4^{3-} был предложен новый подход к решению этой проблемы. Он заключается в согласовании спектральных характеристик, получаемых экспериментально, с радиусом r' . Предложенное значение параметра составило 3.53 Å. Радиус полости был оценен также методом, основанным на геометрических характеристиках исследуемой молекулы, что дало $r' = 4.19$ Å.

Тетраэдрическая молекула SbS_4^{3-} не имеет дипольного момента, поэтому слагаемое в гамильтониане $-0.5g\mu^2$, описывающее действие среды, равно нулю. Таким образом, гамильтониан системы в среде отличается лишь вкладом $-0.5(1 - 1/\epsilon)Q^2/r'$, не зависящим от геометрической конфигурации рассматриваемой системы. Поскольку гамильтониан свободной молекулы и модельный гамильтониан системы в растворе отличаются лишь на постоянную величину, у них одинаковые электронные волновые функции, а следовательно, расчет равновесной геометрической конфигурации дает совпадающие результаты. Более того, расчеты электронной функции и молекулярных свойств оказываются идентичными во всех точках потенциальной поверхности, где дипольный момент равен нулю. В применении к колебательной задаче это означает совпадение величин частот колебаний, при которых дипольный момент не изменяется (типа A_1, E). При колебаниях типа F_2 дипольный момент у системы появляется, что вызывает сдвиг частот, пропорциональный фактору Онсагера g и величине $(d\mu/dQ)^2$. Так как вклад среды в гамильтониане записывается со знаком минус, то эти частоты сдвигаются в красную область. Интересно отметить, что меняются именно те частоты колебаний, которые активны в ИК-спектре.

Применение модели SCRF к данной системе не позволяет описать изменение геометрической конфигурации при переходе от газовой фазы к раствору. Прежде всего, это связано с неизменностью волновой функции в обоих вариантах расчета. Необходимо также подчеркнуть, что данная модель не позволяет описывать сильные (ион-ионные) взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества. В случае Na_3SbS_4 наиболее существенным является взаимодействие аниона SbS_4^{3-} с противоионами, обеспечивающими нейтральность раствора в целом.

Расширение первоначальной модели предполагает сохранение тетраэдрической симметрии, поскольку анализ поляризованных компонент линий в спектрах комбинационного рассеяния водных растворов сульфидных комплексов сурьмы указывает на наличие в растворе высокосимметричной структуры. Учет электростатического поля противоионов проводился при условии сохранения тетраэдрической симметрии системы путем добавления точечных зарядов дробной величины. При решении колебательной задачи предполагалось, что добавленные точечные заряды имеют бесконечную массу и расположены на одинаковом расстоянии от центра молекулы (r_0). Этот вклад во взаимодействие заряженных части считался доминирующим. Полученная система точечных зарядов имела геометрическую конфигурацию усечен-

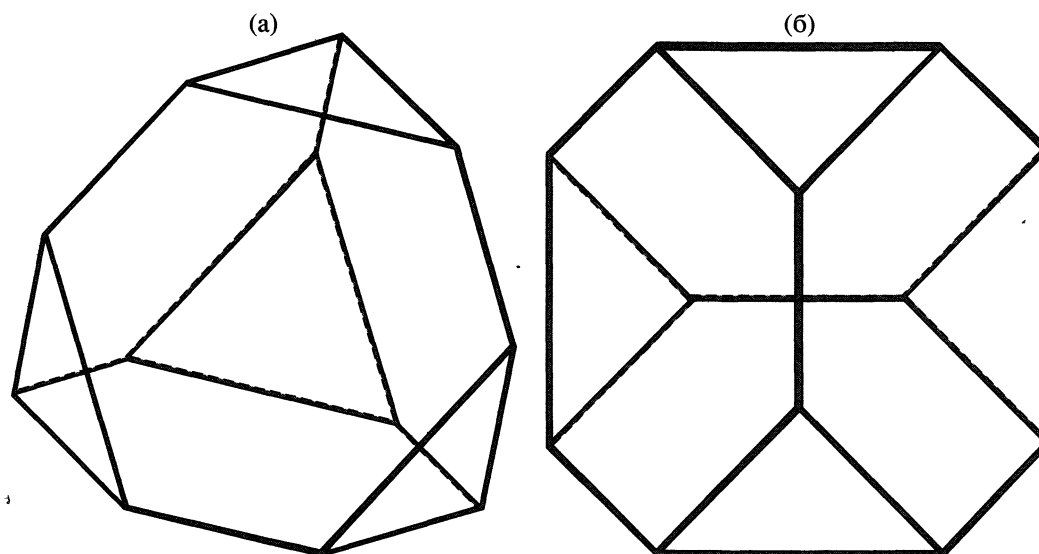


Рис. 2. Геометрическая конфигурация системы точечных зарядов (а) и проекция системы точечных зарядов на плоскость вдоль оси S_4 (б).

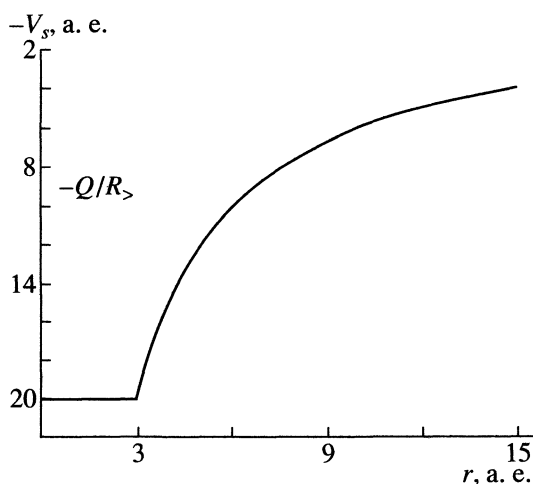


Рис. 3. Сферически симметричная часть потенциала усредненного электростатического поля точечных зарядов.

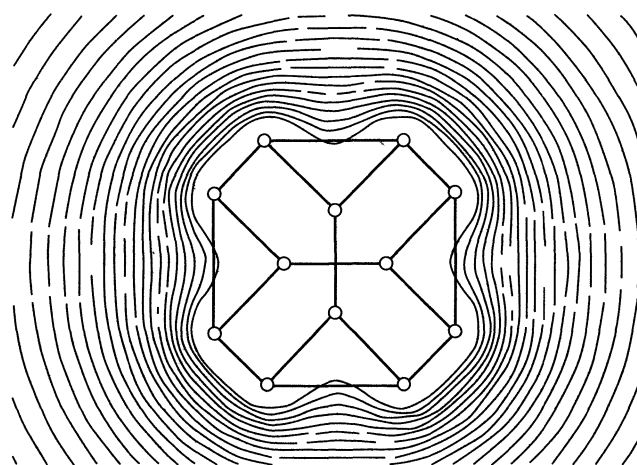


Рис. 4. Поверхности уровней потенциала электростатического поля точечных зарядов

ного тетраэдра (рис. 2). Сферически симметричная часть полученного потенциала V_s имеет вид [8]

$$V_s(\vec{r}) = -\frac{Q}{R_s} = \begin{cases} -\frac{Q}{r_0}, & r \leq r_0 \\ -\frac{Q}{r}, & r > r_0 \end{cases}$$

График этого потенциала изображен на рис. 3. Поверхности уровней потенциала точечных зарядов показаны на рис. 4, откуда видно, что его сферически симметричная компонента вносит главный вклад.

Использование модельного потенциала такого вида эквивалентно помещению исследуемого

комплекса в полость ограниченного размера. Это должно приводить к сокращению равновесных геометрических параметров и к увеличению частот колебаний в молекуле, что и показали результаты проведенных расчетов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Равновесные геометрические параметры и частоты колебаний модельных систем в основном электронном состоянии были рассчитаны в рамках ограниченного варианта метода самосогласованного поля для замкнутых оболочек. Для атома сурьмы использовано приближение эффективно-

го основного потенциала (ЭОП) в варианте SBK (Stevens–Basch–Krauss) [9].

Для атомов S использован [10] трехэкспонентный валентный базис (11s, 7p)/(6s, 4p), дополненный поляризационной функцией *d*-типа с экспонентой, равной 0.54. Такой более гибкий базис на атомах серы выбран с целью улучшения описания перераспределения избыточного отрицательного заряда в комплексе SbS_4^{3-} .

Изолированный анион. Сначала были рассчитаны характеристики изолированного аниона SbS_4^{3-} , равновесная геометрическая конфигурация которого имеет симметрию T_d . Все колебания аниона (типа A_1 , $2F_2$, E) активны в КР-спектре. В табл. 1 рассчитанные характеристики аниона сопоставлены с экспериментальными данными.

Результаты расчетов равновесного расстояния Sb–S и частот колебаний вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными¹. Завышение оценки межъядерного расстояния Sb–S сравнительно невелико и вполне понятно, учитывая тенденцию избыточного заряда к делокализации. Самый серьезный недостаток этого расчета состоит в огромной величине избыточного отрицательного заряда (–3), так что данный анион не может существовать как изолированная система в отсутствие окружения противоионов или нейтральных молекул растворителя. Действительно, энергия высшей занятой молекулярной орбитали положительна ($E = 0.1245$ а.е.), что подтверждает склонность данной системы к автоионизации. Расчет такого аниона, вообще говоря, некорректно принимать даже в качестве начального приближения. Тем не менее, полученные результаты находятся в приемлемом согласии с экспериментальными данными, и для дальнейших исследований требуется понять причины взаимной компенсации ошибок в этом расчете. Описание электронного строения анионов составляет серьезную проблему, и хорошо известны общие тенденции таких расчетов. Так, хотя система SbS_4^{3-} имеет тенденцию к автоионизации, при расчетах в конечном базисе без использования достаточно диффузных функций этот канал закрыт. В таких расчетах имеет место увеличение межъядерных расстояний, имитирующее делокализацию электронной плотности. Однако ключевым моментом в расчете аниона SbS_4^{3-} является приближение замкнутых оболочек, используемое в ограниченном варианте метода ССП. Высшая занятая молекулярная орбиталь (МО) трехкратно вырождена, и ее делокализации соответствует одновременное удаление на бесконечность шести электронов.

¹ Межъядерное расстояние получено рентгенографически на кристаллической структуре соли Шлиппе ($\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [12].

Таблица 1. Экспериментальные и рассчитанные значения межъядерных расстояний и частот колебаний в анионе SbS_4^{3-} (T_d)

Эксперимент [11, 12]	Расчет
ν , cm^{-1}	
380 (деполяриз.)	360 (F_2)
366 (поляриз.)	334 (A_1)
178	187 (F_2)
156	139 (E)
r (Sb–S), Å	
2.33	2.39

В качестве дополнительного обоснования мы провели численный эксперимент, моделирующий процесс автоионизации системы SbS_4^{3-} . Мы добавили в базисный набор функции гауссова типа, имитирующие локализацию электрона и оптимизировали их расстояние относительно центра комплекса. Оказалось, что минимальному значению энергии отвечает расположение центров функций между (!) атомами сурьмы и серы. Иначе говоря, в расчете ограниченным методом Хартри–Фока автоионизация системы искусственно подавляется. Можно говорить о том, что расчет имитирует поведение аниона в некоторой полости, ограничивающей расположение электронов. Поскольку нас интересует не изолированная система, а ее состояние в водном растворе, то указанная модель кажется достаточно разумной в качестве начального приближения.

Отметим, что расчет ограниченным методом Хартри–Фока существенно завышает энергию комплекса на диссоциационном пределе. Этот фактор препятствует завышению оценок равновесных расстояний, так что даже при таком большом избыточном заряде системы вычисленное расстояние Sb–S лишь на 0.06 Å больше экспериментального. Иначе говоря, погрешности использованного подхода компенсируются, приводя к вполне приемлемым значениям расстояний и частот колебаний.

Несмотря на необходимость осторожного использования получаемых данных, можно констатировать удовлетворительное совпадение результатов расчета с экспериментом. Главным является тот факт, что частота полностью симметричного колебания оказалась сопоставимой с частотой колебания, отвечающей поляризованной линии в спектре. При попытке интерпретации колебательных спектров системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--N}_2\text{S--S--H}_2\text{O}$ ранее [1] эта частота приписывалась несимметричным комплексам, например, $\text{SbS}_2(\text{SH})^{-2}$, что не подтверждается экспериментальными данными.

Существенные недостатки использованного простого приближения заставляют искать другие варианты моделирования, позволяющие добиться

Таблица 2. Зависимость спектральных свойств (ν , см^{-1}) тетраэдрической молекулы SbS_4^{3-} от радиуса сферической полости r' в растворе ($\epsilon = 80$)

r' , Å	F_2	A_1	F_2'	E
10.0	360	334	187	139
5.0	357	334	186	139
4.0	353	334	185	139
3.7	350	334	184	139
3.5	347	334	183	139
3.0	329	334	177	139

Примечание. В газовой фазе $F_2 = 360$, $A_1 = 334$, $F_2' = 187$, $E = 139 \text{ см}^{-1}$. Значение r (Sb–S) для всех значений r' , а также в газовой фазе составляет 2.39 Å.

ся, в частности, лучшего воспроизведения высоких частот колебаний и корректного описания электронного строения системы. Для реализации поставленной задачи необходимо было учесть компенсацию избыточного отрицательного заряда растворителем.

Модель самосогласованного реакционного поля. Первые попытки моделирования среды были основаны на континуальных моделях описания растворителя как изотропного диэлектрика, характеризуемого постоянной среднестатистической диэлектрической проницаемостью ϵ в рамках модели SCRF. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты подтверждают сделанные ранее замечания о применении модели реакционного поля к высокосимметричным системам. Учет влияния сольватации в рамках модели SCRF весьма избирательно влияет на рассчитываемые характеристики комплексов. Так, во всем интервале изменения параметра r' (3–10 Å) равновесные расстояния Sb–S и частоты колебаний типа A_1 и E остаются постоянными. В красную область смещаются те частоты колебаний (типа F_2), при которых происходит изменение дипольного момента. Несомненно, что и геометрические параметры, и колебательные частоты системы (все, а не только некоторые) в газовой фазе и в водном растворе должны заметно различаться. Иначе говоря, эта модель является упрощенной и не совсем корректно описывающей характеристики аниона при сольватации. С другой стороны, большим преимуществом модели реакционного поля является простота получаемых результатов и возможность точного указания на явления, которые модель не должна описывать. Это позволяет эффективно сочетать модель SCRF с другими подходами, воспроизводящими систематические изменения геометрических и спектральных параметров при учете растворителя. Таким образом

можно согласовать экспериментальные и теоретические значения характеристик систем в растворе.

Выбор оптимального значения параметра модели можно проводить на основе согласования экспериментальных и рассчитанных значений частот валентных колебаний F_2 . Для трехзарядного комплекса мы не можем применить этот подход непосредственно, так как значение частот занижено по сравнению с экспериментальными, а учет влияния растворителя в модели SCRF приводит лишь к понижению значений этих частот. Для выбора оптимального значения параметра модели мы использовали различное поведение разных частот колебаний. При исследовании системы SbS_4^{3-} частоты колебаний типа F_2 сдвигаются в красную область, а остальные остаются неизменными. Сближение частот валентных колебаний (типа F_2 и A_1) мы связываем с влиянием среды, действительно происходящее в эксперименте. В данном случае разница высоких частот колебаний Sb–S совпадает с экспериментальной при значении радиуса сферической полости 3.53 Å.

Модель, учитывающая усредненное электростатическое поле противоионов. Основной вклад в компенсацию большого избыточного заряда должен вносить учет взаимодействия заряженной структуры с противоионами.

Мы рассмотрели влияние электростатического поля противоионов, добавляя к высокосимметричной системе SbS_4^{3-} совокупность точечных зарядов суммарной величины +3. Мы ограничились учетом взаимодействий с противоионами первой координационной сферы и предполагали, что все точечные заряды располагаются на одинаковом расстоянии от атома сурьмы.

Наиболее естественной представляется конфигурация точечных зарядов с максимально равномерным распределением вокруг молекул. Использование только одной эквивалентной точки в группе симметрии T_d позволяет рассматривать системы из 4, 12 или 24 точечных зарядов (с величинами 0.75, 0.25 и 0.125). Потенциал системы 12 точечных зарядов, расположенных в вершинах усеченного тетраэдра, достаточно близок к сферически симметричному (рис. 4). Дальнейшее увеличение числа точечных зарядов не приводит к заметному изменению результатов. По этой причине была выбрана модельная структура, содержащая 12 точечных зарядов, расположенных в вершинах правильных шестиугольников усеченного тетраэдра.

Параметром модели является радиус сферы, на котором расположены точечные заряды (q). Попытка выбора этого параметра на основе минимума полной энергии системы не привела к хорошим результатам. Полученное значение расстояния $S-q$ оказалось сильно заниженным, соот-

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные значения межъядерных расстояний и частот колебаний в молекуле SbS_4^{3-} (T_d) в рамках метода ионного окружения и модели SCRF

Эксперимент [11, 12]	Метод ионного окружения	SCRF ($r' = 3.53 \text{ \AA}$)
	$\nu, \text{см}^{-1}$	
380	390	385
366	357	357
178	205	201
156	163	163
	$r(\text{Sb-S}), \text{ \AA}$	
2.33	2.37	2.37

ветствуя проникновению точечных зарядов в оболочку серы, характеризующую ее ионным радиусом. В то же время параметр должен представлять собой оптимальное значение расстояния $S-q$, ближе которого молекулы растворителя и противоионы не могут подходить к исследуемой системе. Мы выбрали такое значение параметра, равное 3.53 \AA , при котором рассчитанная разница валентных частот колебаний Sb-S (типа F_2 и A_1) совпадает с экспериментальной. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, учет взаимодействия заряженного комплекса тетраэдрической молекулы с противоионами в рамках вышеописанного метода приводит к повышению частот колебаний по сравнению с рассчитанными для исходной системы SbS_4^{3-} и их приближению к экспериментальным. Отметим, что рассматриваемая нами система является формально нейтральной. Таким образом, система не имеет тенденции к автоионизации, что подтверждается отрицательным значением энергии верхней занятой молекулярной орбитали.

Естественным дальнейшим шагом является объединение этого подхода с моделью SCRF (табл. 3). Радиус полости в модели SCRF был взят как и выше равным 3.53 \AA .

Дополнительный учет реакционного поля приводит к сдвигу частот F_2 в красную область, как и следовало ожидать. Однако величина этого сдвига существенно меньше, так как большой избыточный отрицательный заряд комплекса является скомпенсированным.

Таким образом, изложенная схема позволяет исследовать заряженные комплексы в растворе, а также позволяет интерпретировать колебательные спектры этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предпринята попытка описания колебательных спектров комбинационного рассеяния

растворов солей сурьмы (Na_3SbS_4) на основе неэмпирических расчетов малого кластера в сочетании с простыми моделями сольватации. Наиболее подходящей системой для интерпретации колебательного спектра оказывается тетраэдрический анион SbS_4^{3-} с формальным зарядом -3 . Число линий, их поляризация и положения согласуются с расчетом колебательных частот в пределах 30 см^{-1} . Применение модели самосогласованного реакционного поля к высокосимметричным системам способно описать только понижение частот некоторых колебаний (активных в ИК-спектре), тогда как большинство прочих параметров, включая равновесную конфигурацию и частоты остальных колебаний, сохраняются строго неизменными.

Анализ расчета исходного аниона SbS_4^{3-} показывает, что самая важная причина недостаточного согласования с экспериментальными данными состоит в исследовании заряженной системы, тогда как раствор натриевой соли нейтрален. Предложен новый подход, моделирующий среднее электростатическое поле противоионов и сохраняющий высокую симметрию путем добавления точечных зарядов. Это приводит к существенно лучшему согласию расчетного и экспериментального спектров. Подход весьма экономичен в вычислительном отношении и удобен для быстрой оценки эффектов сольватации в ионных растворах. Возможна параметризация метода для количественного воспроизведения колебательного спектра.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33168).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tossel J.A. // *Geochim. Cosmohim. Acta*. 1994. V. 58. № 23. P. 5093.
2. Вигасина М.Ф., Дадзе Т.П., Орлов Р.Ю., Шабатуна А.В. // *Вестн. МГУ, Сер. 4. Геология*. В печати.
3. Tomasi J., Persico M. // *Chem. Rev.* 1994. V. 94. № 7. P. 2035.
4. Szafran M., Karelson M.M., Katritzky A.R. et al. // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. № 3. P. 371.
5. Wong M.W., Frish M.J., Wiberg K.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1991. V. 113. № 13. P. 4776.
6. Onsager L. // *Zbid.* 1936. V. 58. № 7/9. P. 1486.
7. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 441.
8. Ермилов А.Ю., Щербинин А.В., Пуньшев В.И., Степанов Н.Ф. // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1996. Т. 37. № 3. С. 215.
9. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jansen P.G. // *Canadian J. Chem.* 1992. V. 70. P. 612.
10. Mclean A.D., Chandler G.S., // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 72. № 10. P. 5639.
11. Siebert H. // *Z. anorg. allg. Chemie*. 1954. B. 275. S. 225.
12. Mereiter K., Preisinger A., Guth H. // *Acta Cryst.* 1979. B. 35. S. 19.

КВАНТОВАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ И СОЛЬВАТАЦИИ

УДК 541.6:547.341

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СТРОЕНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ НЕОГРАНИЧЕННЫМ МЕТОДОМ ХАРТРИ–ФОКА

© 2000 г. В. В. Зверев, Я. А. Левин

*Российская академия наук, Казанский научный центр,
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, Казань*

Квантово-химическими расчетами *ab initio* методом SCRF UHF установлено, что наведенное электростатическое поле растворителя уплощает нитроксильный фрагмент радикалов $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ и $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$, смещает в нем электронную плотность к атому кислорода, а спиновую заселенность в обратном направлении, увеличивает дипольный момент, уменьшает длину связи N–O, выравнивает спиновую заселенность атомов азота и кислорода, а в поликонформерном радикале $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ сдвигает равновесие в пользу более полярных конформеров, характеризующихся пониженными величинами a_r . Показано, что последний фактор является основным в экспериментально наблюдаемом понижении величин a_r при повышении полярности растворителя и температуры для большинства поликонформерных β -фосфонитроксидов типа $\text{ABP}(\text{O})\text{CR}'\text{R}''\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{R}'''$. Предложена схема разбиения сольватационного эффекта на электронный и стереоэлектронный и орбитальная модель этого эффекта.

Стабильные нитроксиды $\text{R}^1\text{R}^2\text{NO}^\bullet$ являются одними из самых доступных и удобных для различных исследований и применений радикалов. Среди них особое место занимают β -фосфонитроксильные радикалы типа $\text{ABP}(\text{O})\text{CR}'\text{R}''\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{R}'''$, обладающие очень высокой чувствительностью к температуре и растворителю констант сверхтонкой структуры (СТС) от ядра ^{31}P в спектрах ЭПР – на порядок и больше, чем это обычно наблюдается для азотных и протонных констант в спектрах других нитроксильных радикалов [1, 2]. Неэмпирические квантово-химические исследования фосфорсодержащих нитроксидов до сих пор не предпринимались, хотя ясно, что на этой основе, в частности, может быть решен и вопрос о причинах аномальной термо- и сольвенточувствительности их спектров ЭПР. С другой стороны, исследование строения и свойств чисто органических нитроксидов, в том числе и в растворах, неэмпирическими методами квантовой химии ведутся интенсивно. Так, строение родоначального радикала $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$ в растворе исследовано методом Монте-Карло, причем молекулярная структура радикала в вакууме оптимизировалась ограниченным методом Хартри–Фока для открытых оболочек (ROHF) с базисным набором MIDI-4*[3].

В этом сообщении мы излагаем полученные нами расчетом *ab initio* данные по влиянию растворителя на строение и свойства β -фосфонит-

роксидов $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ и модельных по отношению к нему радикалов $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$ и $\text{CH}_3\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$. Последние настолько малоатомны, что допускают по отношению к себе расчеты *ab initio* в широких базисных наборах, и поэтому на них проще проследить влияние полноты базиса на результат расчета. Для ряда малоатомных радикалов положительная роль значительного расширения базисного набора на результат расчета констант СТС недавно была рассмотрена в работе [4].

МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Все неэмпирические расчеты проводились методом UHF с использованием пакета программ GAMESS [5]. Для стационарных точек вычислялась матрица вторых производных. Средние значения оператора $\langle S^2 \rangle$, не превышающие 0.77, весьма близки к величине 0.750, которая соответствует дублетному состоянию с $S = 1/2$ и, следовательно, примесь квартетного состояния с $S = 3/2$ мала. Полуэмпирические расчеты методами MNDO, AM1 и PM3 выполнены в первоначальных параметризациях [6, 7] по программе MORAC 6.0 [8]. Оптимизация выполнена с использованием нормы градиента 0.01. Исследование электростатических эффектов сольватации проводилось в приближении самосогласованного реактивного

Таблица 1. Некоторые геометрические параметры метилнитроксильного радикала

Параметр	Газовая фаза, $\epsilon = 1$				Раствор, $\epsilon = 80$		
	6-31 G*	6-31 G**	6-311**	6-311 + G**	6-31 G*	6-311 G**	6-311+ G**
C–N	1.445	1.444	1.447	1.447	1.448	1.449	1.449
N–O	1.267	1.266	1.260	1.259	1.262	1.256	1.255
N–H	1.001	1.000	1.000	1.000	1.001	1.000	1.001
C–N–O	118.3	118.5	118.8	119.3	119.6	120.0	120.6
ϕ	118.2	118.5	118.1	118.6	118.4	118.3	118.9
γ	146.2	150.9	148.0	150.6	151.1	152.8	156.8

Таблица 2. Электронное строение метилнитроксильного радикала в газовой фазе

Атом	Заряды на атомах				Спиновые заселенности			
	6-31 G*	6-31 G**	6-311 G**	6-311 + G**	6-31 G*	6-31 G**	6-311 G**	6-311 + G**
H ¹	0.201	0.153	0.115	0.147	0.009	0.009	0.009	0.010
C	–0.300	–0.148	–0.081	–0.230	–0.042	–0.043	–0.042	–0.048
N	–0.279	–0.207	–0.161	–0.297	0.298	0.300	0.295	0.321
H ⁴	0.175	0.128	0.100	0.131	0.029	0.028	0.029	0.031
H ⁵	0.170	0.122	0.090	0.114	–0.001	–0.001	–0.000	0.005
O	–0.335	–0.343	–0.277	–0.122	0.728	0.725	0.729	0.705
H ⁷	0.365	0.294	0.214	0.257	–0.020	–0.019	–0.019	–0.024

поля (SCRF) [9–12], базирующемся на континуальной модели Кирквуда–Онзагера со сферической полостью фиксированного радиуса r , в которую помещен исследуемый радикал. Влияние эффектов специфической сольватации, таких как водородная связь или донорно-акцепторные взаимодействия [13], не рассматривалось.

В таблицах используется следующая нумерация атомов метилнитроксильного радикала: H¹H⁴H⁵C²N³(O⁶)H⁷. Для описания конформаций радикалов используются торсионные углы – угол γ , задающий степень пирамидальности нитроксильного центра (HNOH для H₂NO[•], HNOС для CH₃N(O[•])H и H₂P(O)CH₂N(O[•])H), угол ϕ , задающий поворот по часовой стрелке вокруг связи C–N метильной или фосфонметильной группы от заслонения атома H¹ или атома фосфора нитроксильным кислородом (H¹CNO⁶ или PCNO⁶), угол ψ в фосфоннитроксильном радикале, задающий поворот по часовой стрелке вокруг связи C–P от заслонения атома азота фосфорильным кислородом (OPCN). Величины углов везде приводятся в градусах, длины связей и радиусы полостей (r) – в ангстремах, дипольные моменты (μ) – в Дебаях, заряды на атомах (q) – в долях электрона, константы СТС – в Гауссах.

НИТРОКСИЛ И МЕТИЛНИТРОКСИЛ

Газовая фаза. При последовательном расширении базисного набора электронные и пространственные характеристики радикалов изменяются гладко. Вместе с понижением полной энергии наблюдается уплощение пирамидальной структуры, уменьшение величины барьера инверсии, существенное укорочение длины связи N–O, уменьшается эффективный заряд на атомах азота и водорода при азоте, увеличивается заряд на атоме кислорода, спиновая заселенность кислорода уменьшается, а атомов азота и водорода возрастает (табл. 1–3)¹. Во всех базисных наборах уплощение радикалов приводит к значительному увеличению спиновых заселенностей азота, водорода при нем и незначительному уменьшению заселенности кислорода. В отличие от спиновой заселенности, спиновая плотность на ядре азота при этом уменьшается, а на ядре кислорода незначительно возрастает. Все указанные тенденции для незамещенного нитроксила [14] выражены ярче, чем для метилнитроксила.

При рассмотрении результатов, полученных для метилнитроксила, следует иметь в виду, что

¹ Для незамещенного нитроксила табличные данные содержатся в нашей статье [14], вышедшей из печати одновременно с проведением конференции, посвященной 100-летию В.А. Фока, доклад на которой публикуется в виде данной статьи, в настоящем изложении не дублируются.

Таблица 3. Полная энергия (E , а. е.), барьеры внутреннего вращения и инверсии (ΔE , кДж/моль) и торсионные углы (ϕ , γ) стационарных точек метилнитроксильного радикала в газовой фазе и растворе (ПС – переходное состояние)

Базис	Стационарная точка	E	ΔE	ϕ	γ
газовая фаза, $\epsilon = 1$					
6-31 G*	Минимум	-169.424986	0.00	50.0	146
	ПС, инверсия	-169.423834	3.01	60.3	180
	ПС, вращение	-169.423168	4.77	0	164
6-311 G**	Минимум	-169.475540	0.00	49.7	148
	ПС, инверсия	-169.474519	2.68	60.3	180
	ПС, вращение	-169.473799	4.56	0.0	173
6-311 + G**	Минимум	-169.480454	0.00	50.1	151
	ПС, инверсия	-169.479754	1.84	60.4	180
	ПС, вращение	-169.478911	4.06	0.0	179
раствор, $\epsilon = 80$					
6-31 G*	Минимум	-169.429852	0.00	50.3	151
	ПС, инверсия	-169.429217	1.67	60.3	180
	ПС, вращение	-169.428854	2.64	0.0	178
6-311 G**	Минимум	-169.480521	0.00	48.9	153
	ПС, инверсия	-169.479907	1.63	60.3	180
	ПС, вращение	-169.479602	2.43	0.0	180
6-311 + G**	Минимум	-169.486221	0.00	50.2	157
	ПС, инверсия	-169.485564	0.88	60.4	180
	ПС, вращение	-169.485564	1.72	0.0	179

атом азота в нем хирален, и поэтому радикал существует в двух энантиомерных формах. Вращение метильной группы переводит три ее атома водорода последовательно в три конформационно неэквивалентные положения шахматного типа. Согласно результатам расчета, барьер инверсии значительно (примерно в два раза) меньше барьера внутреннего вращения метильной группы (табл. 3). Расширение базиса приводит к уменьшению обоих барьеров, но в большей мере инверсионного.

Независимо от использованного базиса введение метильного заместителя уплощает нитроксильный фрагмент, поляризует связь N–O, смещает электронную заселенность с азота на кислород, а спиновую заселенность в обратном направлении. Отмеченные сдвиги обнаруживаются и при фиксированной на уровне H_2NO пирамидальности нитроксильного фрагмента, но уплощение радикала под влиянием метильного заместителя дает дополнительные эффекты, которые наиболее значимы для водорода при азоте.

Электростатические эффекты растворителя. Мы проследили влияние на результат расчета этих эффектов, в первую очередь, двух факто-

ров – величины радиуса полости r и использованного либо “замороженных” геометрических параметров; определенных для газовой фазы, либо оптимизированных для раствора. Оказалось, что выбор величины r наиболее важен для оценки барьера инверсии в растворе, а оптимизация геометрических параметров в растворе приводит к уплощению радикала и, следовательно, к возрастанию величины r .

Наиболее существенным эффектом растворителя оказалось то, что реактивное электростатическое поле при всех значениях радиуса полости уплощает радикал, смещает электронную плотность к атому кислорода, а спиновые заселенности в обратном направлении, увеличивает дипольный момент радикала, уменьшает длину связи N–O, увеличивает ее порядок, выравнивает величины свободной валентности и спиновой заселенностей орбиталей азота и кислорода. Повышение дипольного момента при уплощении является одной из причин уплощения нитроксильных в растворе. Большое число разнообразных характеристик радикалов в растворе изменяются согласовано. Многие из них линейно связаны с величиной $1/r^3$, определяющей масштаб воздействия реактивно-

го поля и электростатическую составляющую энергии сольватации.

Для метилнитроксильного радикала эффекты растворителя, проявляются в меньшей степени, чем для незамещенного нитроксила [14], так как радиус полости для него больше. Реактивное поле растворителя понижает барьеры инверсии и вращения примерно в два раза во всех использованных базисах (табл. 3).

Уплощение радикалов и противоположное по направлению перераспределение электронной и спиновой заселенностей в них – четко проявляющийся и устойчивый к методу расчета эффект реактивного поля растворителя. Он воспроизводится расчетами *ab initio* с разными базисами ограниченным и неограниченным методами Хартри–Фока, а также и полуэмпирическими методами. Более того, эти эффекты воспроизводятся при моделировании растворителя пробными зарядами.

Орбитальная модель. Это рассмотрение можно наглядно проиллюстрировать, используя метод ROHF, на примере плоской конфигурации нитроксильного фрагмента. Обратное направление смещения в электростатическом поле спиновой плотности по сравнению с электронной плотностью – это фундаментальное свойство двухорбитальной трех- π -электронной системы. В реактивном поле растворителя атом кислорода становится более электроотрицательным, так что электронная плотность на связывающей π -орбитали, занятой двумя электронами, смещается на него. При этом, как следствие нормировки атомных коэффициентов орбиталей, разрыхляющая полузанятая π -орбиталь в равной степени деформируется в противоположном направлении в сторону азота. В итоге при суммарном смещении электронного заряда к кислороду спиновая заселенность смещается к азоту (рис. 1).

Этот весьма упрощенный способ рассмотрения делает более понятным механизм электростатического влияния растворителя на распределение заряда и спиновых заселенностей в нитроксильной группе и объясняет наблюдаемое экспериментально увеличение констант СТС азота и водорода с увеличением полярности растворителя (см. ниже).

Электронный и стереоэлектронный эффекты растворителя. Общий сольватационный эффект (В) складывается из электронного (А) эффекта (посредством поляризации радикала реактивным полем растворителя) и стереоэлектронного (В–А) эффекта (через уплощение радикала). Ниже для незамещенного нитроксила сопоставлены эти изменения электронных (в каждой паре слева) и спиновых заселенностей (справа) атомов радикала, вызванные реактив-

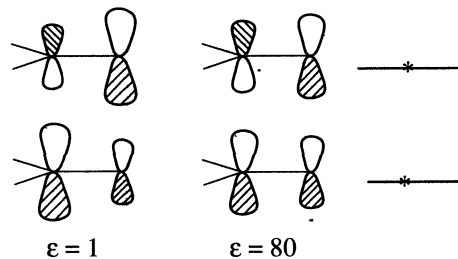
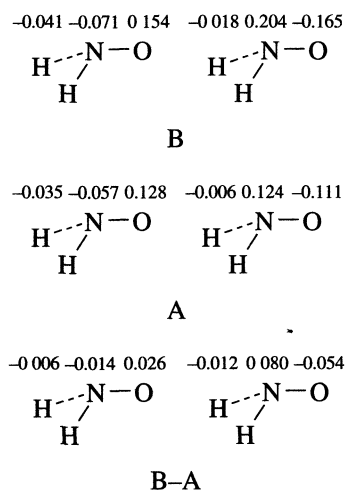


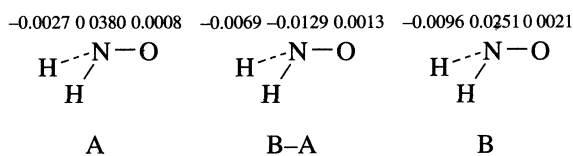
Рис. 1.

ным полем растворителя ($\epsilon = 80$, метод SCRF UHF/6-311+G**):



Видно, что электронная плотность смещается с атомов водорода и азота на кислород, а спиновые заселенности смещаются в обратном направлении, и что стереоэлектронный эффект в 3–4 раза слабее электронного. Аналогичные сдвиги характерны и для метилнитроксильного радикала (табл. 4, 5).

Изменения спиновой плотности на ядрах не следуют однозначно этой простой схеме: изменение на протоне преимущественно стереоэлектронное, а на ядре азота только электронное.



Заметим, что если суммы сдвигов электронной и спиновой заселенностей по всем атомам, естественно, равны нулю, то сдвиги спиновых плотностей на ядрах, как и пропорциональные им константы СТС, априорно не ограничены. Полученные результаты свидетельствуют об определенной симбатности изменения спиновых заселенностей атомов и спиновых плотностей на соответствующих ядрах.

Таблица 4. Барьеры инверсии ($\Delta E_{\text{инв}}$, кДж/моль), дипольные моменты и параметры электронной и пространственной структуры нитроксильного и метилнитроксильного радикалов, расчет 6-311+G**

Параметр	Газовая фаза, $\epsilon = 1$			Раствор, $\epsilon = 80$		
	$\text{H}_2\text{NO}^\cdot$	$\text{CH}_3\text{NHO}^\cdot$		$\text{H}_2\text{NO}^\cdot$	$\text{CH}_3\text{NHO}^\cdot$	
$\Delta E_{\text{инв}}$	1.30	*	1.84	0.75	**	0.88
μ	2.83	3.10	3.12	3.72	3.93	4.03
N-O	1.266	1.261	1.259	1.256	1.259	1.255
γ	147.8	147.8	150.6	167.2	150.6	156.8
Заряд на атоме						
N	-0.421	-0.295	-0.297	-0.350	-0.273	-0.274
O	-0.094	-0.121	-0.122	-0.248	-0.191	-0.202
H(N)	0.258	0.256	0.257	0.299	0.270	0.272
Спиновая заселенность атомов						
N	0.276	0.313	0.321	0.480	0.390	0.419
O	0.761	0.713	0.708	0.596	0.645	0.625
H	-0.019	-0.022	-0.024	-0.038	-0.028	-0.033
СТС						
a_{N}	11.88	15.43	15.19	14.35	17.44	17.40
a_{H}	-10.36	-11.50	-13.36	-25.30	-15.60	-20.21
$a_{\text{H(C)}}$	-	6.71	7.15	-	8.39	9.33

* При фиксированной величине γ и оптимизации остальных параметров, ** при фиксированной газовой геометрии.

Таблица 5. Электронный и стереоэлектронный эффекты электростатической сольватации метилнитроксильного радикала: эффективные заряды (q) и спиновые заселенности (s) на атомах, вычисленные без оптимизации (A) и с оптимизацией геометрии в растворе (B). Расчет методом 6-311 + G**

Атом	Газовая фаза, $\epsilon = 1$		Раствор, $\epsilon = 80$			
	q	s	$q(\text{A})$	$q(\text{B})$	$s(\text{A})$	$s(\text{B})$
H ¹	0.147	0.010	0.133	0.134	0.012	0.014
C	-0.230	-0.048	-0.233	-0.227	-0.055	-0.062
N	-0.297	0.321	-0.273	-0.274	0.390	0.419
H ⁴	0.131	0.031	0.143	0.144	0.034	0.035
H ⁵	0.114	0.005	0.152	0.152	0.001	0.002
O	-0.122	0.705	-0.191	-0.202	0.645	0.625
H ⁷	0.257	-0.024	0.270	0.272	-0.028	-0.033

Таблица 6. Пирамидальность нитроксильного центра (γ), теоретические и экспериментальные величины констант СТС

Базис	Условия	$\text{H}_2\text{NO}^\cdot$			$\text{CH}_3\text{N}(\text{O}^\cdot)\text{H}$			
		γ	a_{N}	$-a_{\text{H}}$	γ	a_{N}	$-a_{\text{H(N)}}$	$-a_{\text{HO}}$
6-31 G*	газ, $\epsilon = 1$	139.7	13.2	5.3	146.2	15.8	10.6	6.7
	раствор, $\epsilon = 80$	149.3	16.0	15.5	151.1	17.9	16.2	8.5
6-311 G**	газ, $\epsilon = 1$	145.0	12.0	8.2	148.0	14.9	11.4	6.4
	раствор, $\epsilon = 80$	158.8	14.4	20.0	152.8	16.0	16.8	8.1
6-311 + G**	газ, $\epsilon = 1$	150.6	11.9	10.4	150.6	15.2	13.3	7.2
	раствор, $\epsilon = 80$	167.2	14.8	25.3	156.8	17.4	-20.2	9.3
Эксперимент в метаноле		-	11.8	11.8	-	13.8	13.8	13.8

Таким образом, воздействие реактивного поля на распределение электронной и спиновой заселенностей в радикале в большей степени электронное, тогда как спиновая плотность на ядрах подвержена действию обоих факторов.

Сопоставление с экспериментом. Согласно эксперименту [15–18], при переносе радикала $\text{H}_2\text{NO}^\cdot$ в раствор и с увеличением полярности растворителя имеет место возрастание всех изотропных констант СТС. Замена водорода на метил приводит к увеличению этих констант (сопоставление возможно для метанольного раствора [19]). Приведенные выше результаты воспроизводят эти закономерности (табл. 6, 7). Наилучшее согласие расчета с экспериментом для газовой фазы дает базис 6-311 + G**. Расчет методом SCRF констант СТС в воде и метаноле во всех базисах воспроизводят наблюдаемое экспериментально увеличение константы a_{H} и сближение абсолютных величин a_{N} и a_{H} , однако сами эти изменения весьма чувствительны к ширине базиса.

При оценке радиуса полости r как полусуммы максимального межатомного расстояния в растворенной частице и ван-дер-ваальсовских радиусов соответствующих атомов [9], расчетные изменения констант СТС при переносе радикала из газовой фазы в растворитель заметно превосходят экспериментально измеренные изменения, в том числе и при сохранении геометрии радикала замороженной. Последнее исключает использование уплощения как фактора, ответственного за несовпадение результатов расчета и эксперимента. Однако в рамках использованного варианта метода самосогласованного реактивного поля [9] хорошее совпадение рассчитанных величин констант СТС с экспериментальными величинами для радикала $\text{H}_2\text{NO}^\cdot$ можно получить за счет увеличения радиуса сферической полости r (достаточно условной величины) до значений больше, чем стандартная оценка. Например, расчет с базисом 6-311+G**, который для вакуума дает вполне хорошее совпадение с экспериментом,

при $r = 3.25$ позволяет получить для метанольных и водных растворов величины констант почти столь же близкие к экспериментальным, как и для газовой фазы (табл. 7) даже без учета специфической сольватации. Возможно, что аналогичный результат может дать применение двухполостных моделей [20, 21], поскольку использованную нами здесь модель с $r = 3.25$ можно рассматривать как двухполостную с $\epsilon = 1$ для внутренней полости и макроскопической величиной ϵ для внешней.

Для метилнитроксильного радикала имеются экспериментально определенные величины констант СТС в метанольном растворе ($a_N = a_{H(N)} = a_{H(C)} = 13.8$) [19]. Рассчитанные с базисом 6-311+G** теоретические величины констант СТС в газовой фазе $a_N = 15.2$ и $a_{H(N)} = 13.3$ близки к ним (для $a_{H(C)}$ – среднее по конформационно различным положениям протона в метильной группе). Расчет же в стандартной полости приводят к завышенным значениям этих величин, в частности, величины $a_{H(C)}$ оказывается равной 7.15, т.е. почти вдвое меньше экспериментального. Этот результат должен был бы стимулировать повторный эксперимент.

β -ФОСФОННИТРОКСИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ

Как уже было отмечено, β -фосфоннитроксильные радикалы обладают аномально высокой чувствительностью к температуре и растворителю констант СТС от ядра ^{31}P . В связи с этим в рамках модели SCRf на уровне UHF/6-31G* в вариантах с сохранением газофазной геометрии и с оптимизацией ее для раствора исследовано электростатическое влияние растворителя на электронную и пространственную структуру простейшего β -фосфоннитроксила $\text{H}_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}(\text{O}^\bullet)\text{H}$ (рис. 2).

Для этого радикала как в газовой фазе, так и в растворе обнаружены пять конформеров, некоторые параметры которых приведены в табл. 8, 9. Замена водорода в метилнитроксиле на фрагмент $\text{H}_2\text{P}(\text{O})$ приводит к изменениям в геометрических и электронных параметрах нитроксильного центра. Эти эффекты различны для разных конформаций и фиксируются и в газовой фазе, и в растворах. Для конформеров $-g, -g, g, t$ и $-g, g$ пирамидальность азота незначительно увеличивается, а константы $a_{H(N)}$ соответственно уменьшаются. В конформерах t, g и $t, -g$ нитроксильный фрагмент становится более плоским, а величины $a_{H(N)}$ значительно возрастают. Электростатическая сольватация, как и для рассмотренных выше простейших нитроксильных групп, приводит к уменьшению величины барьера инверсии нитроксильной группы. Значения констант СТС от фосфора (a_P) определяются в первую очередь величиной угла ϕ ,

Таблица 7. Радикал $\text{H}_2\text{NO}^\bullet$: радиус полости (r), энергия сольватации (E_s , кДж/моль) и константы СТС – без оптимизации (А) и с оптимизацией (В) геометрии. Базис 6-311 + G**

Метод	r	γ	$-E_s$	a_N , Гс	$-a_H$, Гс
в отсутствие растворителя, $\epsilon = 1$					
Расчет		147.8	–	11.9	10.4
Эксперимент	–	–	–	9.7	10.5
метанол, $\epsilon = 20$					
Расчет А	2.268	147.8	25.3	15.8	14.3
Расчет В	2.268	164.1	26.4	14.5	23.8
Расчет А	3.25	147.8	7.1	12.8	11.3
Расчет В	3.25	150.5	7.1	12.6	13.1
Эксперимент	–	–	–	11.9	11.9
вода, $\epsilon = 80$					
Расчет А	2.268	147.8	27.4	16.1	14.6
Расчет В	2.268	167.2	28.7	14.8	25.3
Расчет А	3.250	147.8	10.0	12.9	11.3
Расчет В	3.250	150.7	7.5	12.7	13.2
Эксперимент	–	–	–	12.8	12.8

они максимальны в конформерах $-g, -g$ и $t, -g$ (табл. 8, 9), в которых угол ϕ около 70° , а орбиталь n_N и связь С–Р находятся в *транс*-положении друг к другу и максимально взаимодействуют. Для описания зависимостей спиновой заселенности на фосфоре и спиновой плотности на его ядре $\rho(r_P)$ от торсионного угла ϕ проведены расчеты электронной структуры радикала при варьировании угла ϕ . Спиновая плотность на ядре фосфора и соответственно константы СТС максимальны в диапазоне ϕ от 70° до 100° и минимальны около 0 или 180° .

ϕ , град	79	100	140	180
$\rho(r_P)$	0.0558	0.0582	0.0248	0.0000
a_P	35.19	36.6	15.6	0.0

Отметим, что экспериментальные значения констант СТС от фосфора в фосфоннитроксильных радикалах в зависимости от химического

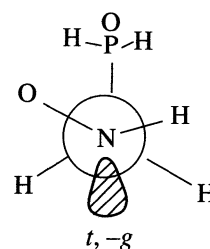


Рис. 2.

Таблица 8. Торсионные углы (ψ , ϕ , γ), относительные энергии ΔE и ΔE^* (с поправкой MP2) в кДж/моль, спиновые плотности на ядрах фосфора ($\rho(r_P) \times 10^4$) и дипольные моменты (μ) конформеров радикала $H_2P(O)CH_2N(O^\bullet)H$. Базис 6-31 G*

Конформер	Газовая фаза, $\epsilon = 1$							Раствор, $\epsilon = 80$						
	ψ	ϕ	γ	ΔE	ΔE^*	$\rho(r_P)$	μ	ψ	ϕ	γ	ΔE	$\rho(r_P)$	μ	
-g, -g	-58	-76	145	0.22	0.08	271	3.65	-47	-63	148	0.83	311	5.26	
g, t	52	162	146	0.63	1.53	105	3.51	41	170	147	2.24	1	4.62	
-g, g	-96	42	145	2.86	3.38	53	5.99	-78	65	150	0.00	207	7.75	
t, g	168	51	148	0.00	0.00	85	3.82	168	46	149	1.24	68	4.68	
t, -g	-174	-66	155	0.45	0.08	273	3.50	172	69	149	1.14	153	5.04	

Таблица 9. Изотропные константы СТС конформеров радикала $H_2P(O)CH_2N(O^\bullet)H$, вычисленные без оптимизации (А) и с оптимизацией (В) геометрии. Базис 6-31 G*

Конформер	Газовая фаза, $\epsilon = 1$			Раствор, $\epsilon = 80$					
	a_P	a_N	$-a_H$	А			В		
				a_P	a_N	$-a_H$	a_P	a_N	$-a_H$
-g, -g	17.0	16.0	8.9	17.7	16.6	9.3	19.6	20.9	11.8
g, t	6.6	14.4	9.2	0.8	21.3	9.5	0.0	21.2	10.6
-g, g	3.3	15.3	9.7	3.8	21.6	11.2	13.0	21.2	13.8
t, g	5.4	15.8	12.3	5.7	15.6	12.3	4.3	21.4	13.1
t, -g	17.2	15.2	16.5	18.1	15.1	16.5	9.6	21.3	11.7

строения радикала изменяются в том же интервале – от 100 до 10 [1, 2].

С увеличением диэлектрической постоянной для всех конформеров имеет место незначительное изменение торсионных углов, увеличение дипольного момента, изменяются также и величины констант СТС от фосфора. При этом имеет место изменение относительной заселенности конформеров в пользу более полярных, характеризующихся пониженными величинами a_P . Именно последний фактор, видимо, и является основным в экспериментально наблюдаемом понижении величин a_P при повышении полярности растворителя и температуры для большинства поликонформерных β -фосфонитроксидов типа $ABP(O)CR'R''N(O^\bullet)R'''$.

Поликонформерность β -фосфонитроксидов $H_2P(O)CH_2N(O^\bullet)H$ приводит к тому, что изменения величин СТС при переносе его в раствор уже не следуют простой схеме, установленной нами выше для радикалов H_2NO^\bullet и $CH_3N(O^\bullet)H$ (увеличение констант СТС при увеличении диэлектрической проницаемости растворителя). Значение константы СТС протона при азоте во всех конформерах, вычисленные без оптимизации геометрии, не отличаются существенно от газозависимых. Оптимизация же геометрии приводит к значи-

тельным изменениям, причем оказывается, что для конформации -g, -g величина этой константы возрастает, а для конформера t, -g резко уменьшается. В целом сольватационные эффекты для фосфорсодержащего радикала, имеющего две полярные группы, более сложны по сравнению с моноконформерными нитроксидными.

Радикалы $(MeO)_2P(O)CMe_2N(O^\bullet)C(CH_3)_3$ и $Et_2P(O)CMe_2N(O^\bullet)C(CH_3)_3$, для которых имеются экспериментально определенные величины констант СТС, исследованы нами методом MNDO. Полученные результаты в целом не отличаются от результатов ab initio расчета модельного фосфонитроксидов $H_2P(O)CH_2N(O^\bullet)H$ и объясняют обнаруженную ранее очень высокую чувствительность к температуре и растворителю констант СТС от ядра ^{31}P в спектрах ЭПР радикалов такого типа. Особый случай представляет нитроксил с β -фосфиноксидным заместителем $Et_2P(O)$, который в эксперименте демонстрирует обратную зависимость величины a_P от растворителя (увеличение a_P при повышении полярности). Расчет объясняет эту аномалию тем, что наиболее стабильный в газовой фазе конформер этого радикала имеет меньшие величины a_P и дипольного момента по сравнению с находящимся с ним в равновесии близкими по энергии конформерами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33404).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин Я.А., Воркунова Е.И. Гомолитическая химия фосфора. М: Наука, 1978. 320 с.
2. Ильясов А.В., Морозова И.Д., Вафина А.А., Зуев М.Б. Спектры ЭПР и стереохимия фосфорсодержащих свободных радикалов. М.: Наука, 1985. 176 с.
3. Taka H., Osamu K. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. № 19. P. 5160.
4. Gauld J.W., Erisson L.A., Radom L. // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 7. P. 1352.
5. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. № 7. P. 1347.
6. Dewar M.J.S., Thiel W. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. № 15. P. 4899.
7. Stewart J.J.P. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209.
8. Stewart J.J.P. // J. Comput.-Aided Mol. Des. 1990. V. 4. № 1. P. 1.
9. Wong M.W., Frisch M.J., Wiberg K.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. № 13. P. 4776.
10. Wong M.W., Wiberg K.B., Frisch M.J. // Ibid. 1992. V. 114. № 2. P. 523.
11. Wiberg K.B., Rablen P.R., Rush D.L., Keith T.A. // Ibid. 1995. V. 117. № 15. P. 4261.
12. Foresman J.B., Wong M.W., Keeneth B. et al. // Ibid. 1993. V. 115. № 6. P. 2220.
13. Бучаченко А.Л. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984. 157 с.
14. Зверев В.В., Левин Я.А. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 11. С. 1888.
15. Mikami H., Saito S., Yamamoto S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 5. P. 3415.
16. Jinguji M., Imamura, T., Murai, H., Obi K. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 84. № 2. P. 335.
17. Mishra S.P., Symons M.C.R. // J. Chem. Res. 1977. № 7. P. 2078.
18. Chawla O.P., Fessenden R.W. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 24. P. 2693.
19. Adams J.Q., Nicksic S.W., Thomas J.R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 2. P. 654.
20. Karelson M., Tamm T., Zerner M.C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 46. P. 11901.
21. Базилевский М.В., Ростов И.В., Ньютон М.Д. // Тез. докл. Всеросс. конф. по теоретической химии. Казань, 1997. С. 6.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ к ТОМУ 73 за 1999 г.

- Абаржи И.И. 1943–1948 (1746–1751)
Аббасова М.Т. 2246–2250 (2032–2036)
Абраменков А.В. 1422–1428 (1271–1276), 1609–1613 (1443–1447), 2004–2010 (1806–1812)
Абрамзон А.А. 1085–1088 (964–967)
Абукаис А. 1960–1964 (1762–1766)
Агабеков В.Е. 1244–1248 (1111–1114)
Агамамедова Л.М. 2246–2250 (2032–2036)
Агафонов И.А. 783–787 (681–685)
Агеев Е.П. 1470–1475 (1315–1319)
Агельменев М.Е. 2085–2086 (1881–1882)
Агравал П.Г. 1911–1918 (1717–1723)
Азатян В.В. 670–676 (580–585), 1755–1768 (1577–1589)
Азизов Н.Д. 1498–1500 (1341–1343)
Александрийский В.В. 1239–1243 (1106–1110)
Алексеев А.С. 1271–1277 (1136–1141)
Алексеев Б.В. 45–49 (39–43)
Алексеев И.В. 1345–1347 (1199–1201)
Алексеева А.Н. 1029–1032 (909–912)
Алексеева В.И. 2217–2222 (2004–2008)
Алексеева Е.А. 867–870 (760–763)
Алексеева С.И. 1233–1238 (1100–1105)
Алешкова М.М. 1986–1993 (1788–1795)
Алфимов М.В. 1871–1882 (1685–1694)
Амелин И.И. 2274–2276 (2060–2062)
Амелина И.Ю. 880–883 (773–776), 1619–1622 (1453–1456)
Андреева А.С. 2062–2067 (1858–1863)
Андрюшкова О.В. 1227–1232 (1094–1099)
Аникеев В.И. 140–142 (132–134)
Антина Е.В. 1051–1054 (930–933)
Антонова Л.Л. 554–558 (476–480)
Антоновский В.Л. 1003–1008 (883–888), 1134–1140 (1009–1010)
Ануфриева С.И. 1294–1297 (1156–1159)
Аристов И.В. 143–144 (135–136), 2277–2280 (2063–2064)
Артемов А.Н. 1709–1714 (1539–1541)
Арутюнов Ю.И. 1783–1788 (1602–1607)
Атякшева Л.Ф. 739–742 (643–646), 915–917 (806–808)
Афанасьев В.Н. 465–469 (395–399)
Афанасьева О.В. 2048–2052 (1845–1849)
Ахундов Т.С. 1498–1500 (1341–1343)
- Баба-заде С.Н. 2246–2250 (2032–2036)
Багнич С.А. 1103–1106 (981–984)
Баграташвили В.Н. 1672–1677 (1503–1508)
Багреев А.А. 2142–2147 (1932–1937)
Багровская Н.А. 1460–1464 (1305–1309)
- Баев А.К. 1157–1162 (1027–1032)
Бажан Л.В. 1366–1370 (1220–1223)
Базанов М.И. 2272–2273 (2058–2059)
Базилевский М.В. 332–337 (270–275)
Балабаева Р.Ф. 1345–1347 (1199–1201)
Балакин А.В. 1871–1882 (1685–1694)
Балакирев В.Ф. 2087–2088 (1883–1884)
Балашова Т.В. 1149–1152 (1019–1022)
Баран Б.А. 2089–2090 (1885–1886)
Барашков Н.Н. 83–86 (77–80)
Бардина И.А. 107–111 (101–105)
Бардышев И.И. 128–132 (121–124)
Барнов В.А. 1129–1133 (1005–1008)
Баскакова В.Б. 2103–2107 (1893–1897)
Батаев В.А. 1614–1618 (1448–1452)
Батова Л.В. 635–638 (546–549)
Бахтин А.В. 435–438 (365–368)
Бахшиев Н.Г. 931–933 (821–822)
Бацанов С.С. 7–12 (1–6)
Бачи-Том П.А.Л. 2200–2204 (1988–1992)
Безарашвили Г.С. 1307–1311 (1169–1173), 2237–2239 (2023–2025)
Безъязычная Т.В. 1080–1084 (959–963)
Белащенко Д.К. 704–709 (610–615)
Белоконенко И.В. 1911–1918 (1717–1723)
Белоусова В.Н. 1571–1573 (1407–1409)
Белый А.А. 232–234 (179–181)
Бельков В.М. 1489–1492 (1333–1335), 1493–1494 (1336–1337)
Бенько Е.М. 37–40 (31–34), 41–44 (35–38)
Бережковский А.М. 349–361 (286–297)
Березин Б.Д. 830–834 (726–730), 1009–1013 (889–893), 1014–1018 (894–898), 2148–2153 (1937–1942)
Березин М.Б. 1335–1339 (1191–1194)
Березина Н.П. 1312–1315 (1174–1177)
Березкин В.Г. 1484–1488 (1328–1332)
Березовский Г.А. 1504–1506 (1347–1349)
Берендяев В.И. 538–547 (461–469)
Блатов В.А. 1602–1608 (1436–1442)
Блюменфельд Л.А. 1856–1860 (1671–1675)
Бобрешова О.В. 2277–2279 (2063–2064), 2293–2295 (2063–2064)
Богдановский Г.А. 1706–1708 (1536–1538)
Бойцова Т.Б. 1127–1128 (1003–1004)
Болталиня О.В. 1561–1566 (1397–1402)
Бондарев Н.В. 74–77 (68–71), 1019–1024 (899–904)
Борангазиева А.К. 1986–1993 (1788–1795)
Борболин А.А. 2029–2033 (1828–1831)
Борина А.Ф. 1382–1387 (1235–1240)

- Борисов И.М. 1517–1524 (1360–1362)
 Боровков В.В. 2262–2264 (2048–2050)
 Бочкарев А.В. 875–879 (768–772), 1927–1932 (1732–1736), 2180–2184 (1968–1972)
 Братчикова И.Г. 2265–2268 (2051–2054)
 Бродская Е.Н. 519–525 (444–449), 894–897 (786–789), 1376–1381 (1229–1234)
 Буданов А.Р. 480–485 (410–414), 1233–1238 (1100–1105)
 Будников Е.Ю. 198–213 (147–161), 530–537 (454–460)
 Будыка А.К. 375–388 (310–319)
 Буйлов Л.Л. 128–132 (121–124)
 Бурдуковская Г.Г. 566–569 (487–489)
 Буренкова Л.Н. 1557–1560 (1393–1396), 1949–1953 (1752–1756)
 Буркат Т.М. 2024–2028 (1824–1827)
 Бурмистров В.А. 1239–1243 (1106–1110)
 Бутман М.Ф. 566–569 (487–489)
 Бучаченко А.Л. 1796–1801 (1614–1618)
 Бушкова О.В. 840–843 (735–738)
 Быкова Е.А. 1692–1694 (1522–1524)
 Быченкова О.В. 1634–1637 (1466–1469)
- Вайсоки Ч.Д. 739–742 (643–646), 915–917 (806–808)
 Валуйская Е.А. 1443–1451 (1289–1297)
 Ван-Чин-Сян Ю.Я. 2254–2256 (2040–2042), 2257–2259 (2043–2045)
 Варущенко Р.М. 1531–1536 (1367–1372)
 Васильев В.П. 415–418 (345–348), 677–682 (586–590), 1149–1152 (1019–1022)
 Васильев В.Ю. 1191–1198 (1061–1067), 1351–1356 (1205–1210)
 Васильев Г.И. 1398–1403 (1250–1254)
 Васильева И.А. 955–958 (838–841), 1345–1347 (1199–1201)
 Васильева Л.В. 2129–2133 (1919–1923)
 Васина Е.Н. 285–291 (229–234)
 Васюткин Н.Ф. 500–506 (427–432), 2134–2141 (1924–1931)
 Ватолин Н.А. 775–778 (673–676)
 Ведерников Ю.Н. 880–883 (773–776), 1619–1622 (1453–1456)
 Ведмидь Л.Б. 2087–2088 (1883–1884)
 Вейцман Э.В. 1511–1513 (1354–1356)
 Вендило А.Г. 1567–1570 (1403–1406)
 Вигдорович В.И. 1278–1284 (1142–1147)
 Вигдорович М.В. 1278–1284 (1142–1147)
 Виноградов С.В. 1937–1942 (1741–1745)
 Винокуров В.А. 617–619 (528–530), 635–638 (546–549), 753–755 (657–659)
 Витковская Н.М. 87–91 (81–85)
 Вишневская Г.П. 723–727 (628–632)
 Вишнецкая М.В. 1357–1360 (1211–1214)
 Вишняков А. 519–525 (444–449)
 Влодавец И.Н. 1735–1743 (1559–1566)
 Вобликова В.А. 1557–1560 (1393–1396), 1949–1953 (1752–1756)
 Водянкин А.Ю. 572–574 (492–494), 643–645 (554–556)
 Вознесенская В.В. 739–742 (643–646), 915–917 (806–808)
- Волков А.В. 2272–2273 (2058–2059)
 Волков В.В. 1239–1243 (1106–1110)
 Волков В.И. 285–291 (229–234), 362–374 (298–309)
 Волкова Л.В. 1861–1864 (1676–1679)
 Волошин В.П. 710–713 (616–619)
 Вомпе А.Г. 583–587 (497–501)
 Воробьев П.Н. 639–642 (550–553)
 Воробьев Ю.П. 27–31 (21–25)
 Воробьева В.П. 419–425 (349–355)
 Воронин В.И. 620–625 (531–536), 862–866 (755–759), 1097–1102 (976–980)
 Воротынцев В.М. 1892–1896 (1704–1707)
 Вотяков Е.В. 2134–2141 (1924–1931)
 Вшивков А.А. 2269–2271 (2055–2057)
 Вьюгин А.И. 1051–1054 (930–933)
- Гавриленко М.А. 1650–1653 (1482–1485), 2029–2033 (1828–1831)
 Галанов А.И. 827–829 (723–725)
 Галанов С.И. 827–829 (723–725), 1571–1573 (1407–1409)
 Галлямов М.О. 1244–1248 (1111–1114), 2062–2067 (1858–1863)
 Гаркушин И.К. 783–787 (681–685)
 Гармаш А.В. 1476–1479 (1320–1323)
 Гасанова Р.Н. 1122–1124 (999–1000)
 Гаськов А.М. 107–111 (101–105)
 Герасимов Г.Н. 264–276 (209–220), 343–348 (281–285)
 Герт Н.В. 2269–2271 (2055–2057)
 Гиричев А.Г. 632–634 (543–545)
 Гиричев Г.В. 442–444 (372–374), 632–634 (543–545)
 Гиричева Н.И. 442–444 (372–374), 632–634 (543–545)
 Глаголев Н.Н. 253–255 (199–201), 299–303 (241–244), 548–553 (470–475), 554–558 (476–480)
 Глазов В.М. 714–719 (620–624), 963–965 (846–848), 1537–1540 (1373–1376), 2251–2253 (2037–2039)
 Глазова Н.В. 526–529 (450–453), 1634–1637 (1466–1469)
 Глориозов И.П. 559–562 (481–483)
 Глуховской Е.Г. 1689–1691 (1519–1521)
 Гнусин Н.П. 1312–1315 (1174–1177)
 Гоголинский В.И. 1080–1084 (959–963)
 Годунов И.А. 1614–1618 (1448–1452), 2004–2010 (1806–1812)
 Голиков Ю.В. 2087–2088 (1883–1884)
 Голованов И.Б. 1824–1830 (1640–1645)
 Голубев Н.А. 1290–1293 (1152–1155)
 Голубинский О.Е. 563–565 (484–486)
 Голубко Н.В. 277–284 (221–228)
 Голубчиков О.А. 1014–1018 (894–898)
 Гончаров О.Ю. 27–31 (21–25)
 Горбатов В.В. 758–759 (662–663)
 Горболетова Г.Г. 415–418 (345–348), 677–682 (586–590)
 Горбунов А.Н. 138–139 (130–131)
 Горбунов Е.Б. 2087–2088 (1883–1884)
 Горбунова В.В. 1127–1128 (1003–1004)
 Горин Д.А. 1689–1691 (1519–1521)
 Горичев А.И. 1220–1226 (1087–1093), 1585–1591 (1421–1426), 1802–1808 (1619–1624)

- Горичев И.Г. 653–660 (563–570), 844–852 (739–747), 1388–1392 (1241–1245), 1585–1591 (1421–1426), 1802–1808 (1619–1624)
- Горленко Н.П. 824–826 (720–722)
- Горшков В.С. 1041–1045 (921–924)
- Горячева В.И. 763–765 (667–669)
- Градил И. 2048–2052 (1845–1849)
- Гранкин В.П. 884–889 (777–782), 1185–1190 (1055–1060)
- Гребенников С.Ф. 1700–1702 (1530–1532)
- Гречин А.Г. 465–469 (395–399)
- Гречин О.В. 683–686 (591–594)
- Григорьев Г.Л. 1638–1640 (1470–1472)
- Григорьев Е.И. 264–276 (209–220)
- Григорян Л.А. 1037–1040 (917–920)
- Гришина Е.П. 1029–1032 (909–912)
- Громов А.Р. 857–861 (751–754)
- Громов В.В. 1319–1321 (1181–1183), 1685–1688 (1515–1518), 1789–1795 (1608–1613)
- Громов С.П. 1871–1882 (1685–1694)
- Грязнов В.М. 150–151, 1717–1719 (1543–1545), 1723–1726 (1548–1551), 1965–1967 (1767–1769)
- Гулиш О.К. 1561–1566 (1397–1402)
- Гульянова С.Г. 1965–1967 (1767–1769)
- Гумецкий В.В. 1366–1370 (1220–1223)
- Гундилович Г.Г. 456–459 (386–389), 460–464 (390–394)
- Гурвич Л.В. 401–414 (331–344)
- Гусев А.И. 792–799 (690–696)
- Гусманов А.А. 1517–1524 (1360–1362)
- Гутман Э.Е. 292–298 (235–240)
- Даванков В.А. 1783–1788 (1602–1607)
- Давыдов А.А. 827–829 (723–725)
- Де Марэ Ж.Р. 1422–1428 (1271–1276)
- Дебердеев Р.Я. 820–823 (717–719)
- Дельмэр Ф. 1960–1964 (1762–1766)
- Демиденко Н.М. 1107–1111 (985–989)
- Демидюк В.И. 1205–1207 (1073–1075)
- Демин С.Н. 1924–1926 (1729–1731)
- Демина О.А. 1312–1315 (1174–1177)
- Денисов Д.А. 63–69 (57–63)
- Денисов Н.Т. 145–147 (137–139)
- Дибривный В.Н. 2254–2256 (2040–2042), 2257–2259 (2043–2045)
- Дикусар Е.А. 2254–2256 (2040–2042)
- Дмитренко Г.А. 1577–1580 (1413–1416)
- Дмитриев И.Б. 2058–2061 (1855–1857)
- Дмитриева Н.Г. 639–642 (550–553)
- Доильницын В.А. 880–883 (773–776), 1619–1622 (1453–1456)
- Долгих В.А. 2018–2023 (1819–1823)
- Доморацкий К.В. 2018–2023 (1819–1823)
- Домрачева Т.М. 1249–1255 (1115–1120)
- Донклеган С.К. 1298–1302 (1160–1164)
- Дорфман Я.А. 1986–1993 (1788–1795)
- Дружинина А.И. 1531–1536 (1367–1372)
- Дубова М.Л. 2191–2199 (1979–1987)
- Дубровский А.Д. 50–52 (44–46)
- Дудник Е.Ф. 2018–2023 (1819–1823)
- Духанин В.С. 653–660 (563–570), 844–852 (739–747)
- Дьяков Ю.А. 349–361 (286–297)
- Дьяконов Г.С. 1169–1173 (1039–1043)
- Евстигнеева Р.П. 548–553 (470–475), 554–558 (476–480)
- Егоров Г.И. 2160–2162 (1940–1952)
- Егоров М.В. 245–252 (191–198)
- Егорова Г.В. 1205–1207 (1073–1075)
- Егорова Е.М. 1897–1908 (1708–1715)
- Едильбаева С.Т. 1116–1118 (993–995)
- Ежов Ю.С. 401–414 (331–344)
- Елисеева Т.В. 890–893 (783–785)
- Ермакова А. 140–142 (132–134)
- Ермилова М.М. 1965–1967 (1767–1769)
- Ершов Ю.А. 152, 575–580, 1817–1823 (1633–1639)
- Жавнерко Г.К. 1244–1248 (1111–1114)
- Жидкова Л.К. 304–312 (245–252)
- Жизневский В.М. 1366–1370 (1220–1223)
- Жилинская Е.А. 1960–1964 (1762–1766)
- Жогова К.Б. 2124–2128 (1914–1918)
- Жукова Н.Л. 955–958 (838–841)
- Жуковский В.М. 840–843 (735–738)
- Жулин В.М. 1003–1008 (883–888)
- Жумадилов Е.К. 1116–1118 (993–995)
- Журавлева Н.Е. 480–485 (410–414), 1233–1238 (1100–1105)
- Журов В.В. 2018–2023 (1819–1823)
- Жусупова А.К. 940–942 (829–831)
- Заворотный Ю.С. 1672–1677 (1503–1508)
- Завьялов С.А. 219–223 (167–171)
- Загайнов В.М. 1233–1238 (1100–1105)
- Загорская Л.Г. 620–625 (531–536)
- Зайцев Б.Е. 653–660 (563–570), 844–852 (739–747), 1220–1226 (1087–1093), 1388–1392 (1241–1245), 1585–1591 (1421–1426)
- Зайцев В.В. 1954–1959 (1757–1761)
- Зайцева Н.А. 862–866 (755–759)
- Зайченко Н.Л. 299–303 (241–244)
- Зайчиков А.М. 563–565 (484–486)
- Закиров Д.Р. 2272–2273 (2058–2059)
- Замышевский Э.Д. 670–676 (580–585)
- Заушицын Ю.В. 1871–1882 (1685–1694)
- Захаренко В.С. 124–127 (117–120)
- Захаров Н.А. 934–936 (823–825)
- Зверева Т.Д. 2257–2259 (2043–2045)
- Зеленина Л.Н. 951–954 (835–837), 1504–1506 (1347–1349)
- Зеленковский В.М. 1080–1084 (959–963)
- Зеляев И.А. 598–601 (512–514)
- Земцова М.Н. 1645–1649 (1477–1481), 1654–1657 (1486–1489)
- Зенин Н.Н. 1561–1566 (1397–1402)
- Зенин С.В. 835–839 (731–734)
- Зенкевич И.Г. 905–910 (797–801)

- Зернова Е.В. 559–562 (481–483)
 Зимин В.В. 1163–1168 (1033–1038)
 Зими́на Н.Х. 974–980 (856–862), 1163–1168 (1033–1038)
 Зиновьев В.В. 2176–2179 (1965–1967)
 Цицерман В.Ю. 349–361 (286–297)
 Золотарев П.П. 1514–1516 (1357–1359)
 Зорин А.Д. 1507–1510 (1350–1353)
 Зорин В.Е. 1411–1415 (1261–1265)
 Зосимов А.В. 857–861 (751–754)
 Зуев А.Ю. 435–438 (365–368)
 Зуева Л.В. 792–799 (690–696), 2163–2169 (1952–1958)
 Зяблов А.Н. 890–893 (783–785)
- Ибраев Н.Х. 2217–2223 (2004–2008)
 Иваненко С.В. 996–1002 (877–882)
 Иванов А.В. 1476–1479 (1320–1323)
 Иванов С.А. 2018–2023 (1819–1823)
 Иванова Н.Н. 1127–1128 (1003–1004)
 Иващенко Н.И. 1322–1323 (1184–1185)
 Игнатов С.К. 1574–1576 (1410–1412)
 Иевлева Н.М. 760–762 (664–666), 1143–1148 (1013–1018)
 Изотов А.Д. 653–660 (563–570), 844–852 (739–747), 1220–1226 (1087–1093), 1388–1392 (1241–1245), 1585–1591 (1421–1426), 1802–1808 (1619–1624)
 Илатовский В.А. 2058–2061 (1855–1857)
 Ильина С.Г. 1033–1036 (913–916)
 Ильиных Н.И. 775–778 (673–676)
 Ильяхин О.В. 1802–1808 (1619–1624)
 Иориш В.С. 1501–1503 (1344–1346)
 Исаева Е.В. 753–755 (657–659)
 Исаева Н.Ю. 1298–1302 (1160–1164)
 Исса А. 2280–2283 (2051–2054)
 Истомин В.А. 2091–2095 (1887–1890)
- Йенеалем С.Н. 1965–1967 (1767–1769)
- Казаков С.В. 1983–1985 (1785–1787)
 Казакова Г.Д. 1933–1936 (1737–1740)
 Казярян Р.Л. 1883–1891 (1695–1703)
 Калинин А.И. 1623–1628 (1457–1461)
 Калинин С.П. 1093–1096 (972–975)
 Калогироу Е. 112–116 (106–110)
 Камелова Г.П. 598–601 (512–514), 959–962 (842–845), 1709–1714 (1539–1541)
 Каминский В.А. 245–252 (191–198)
 Каплан А.М. 1678–1684 (1509–1514)
 Каратаева А.Д. 1897–1908 (1708–1715)
 Каргман В.Б. 1294–1297 (1156–1159)
 Кардаш И.Е. 1861–1864 (1676–1679)
 Карелина В.В. 1041–1045 (921–924)
 Каржавин В.К. 1831–1834 (1646–1649)
 Каричковская Н.В. 1112–1115 (990–992)
 Касенов Б.К. 1116–1118 (993–995)
 Касицкая Л.В. 824–826 (720–722)
 Катков В.Ф. 2018–2023 (1819–1823)
 Кашаев Р.С. 1972–1976 (1775–1779)
- Квасова И.В. 1119–1121 (996–998)
 Келлерман Д.Г. 1041–1045 (921–924)
 Кесарев А.Г. 743–746 (647–650)
 Кесслер Ю.М. 2191–2199 (1979–1987)
 Кибанова Е.А. 494–499 (421–426)
 Кинчин А.Н. 2170–2175 (1943–1948)
 Кипарисова Е.Г. 602–608 (515–520), 609–616 (521–527)
 Кирсанов Р.С. 1776–1782 (1596–1601)
 Кириш Ю.Э. 117–123 (111–116), 313–319 (253–258), 486–493 (415–420)
 Кирюхин Ю.И. 253–255 (199–201), 548–553 (470–475), 554–558 (476–480)
 Киселев М.Г. 2191–2199 (1979–1987)
 Киселевич С.Н. 1227–1232 (1094–1099)
 Кисунько В.З. 1629–1633 (1462–1465)
 Кифер Р. 1623–1628 (1457–1461)
 Кишкина Н.А. 653–660 (563–570), 844–852 (739–747)
 Клишко Г.Т. 507–512 (433–438)
 Климов Б.Н. 1689–1691 (1519–1521)
 Клинов А.В. 1169–1173 (1039–1043)
 Клочихин В.Л. 224–231 (172–178)
 Клочко А.В. 894–897 (786–789)
 Ключев В.А. 934–936 (823–825)
 Ключев Л.Е. 720–722 (625–627), 1700–1702 (1530–1532)
 Князев А.С. 103–106 (97–100)
 Князев Д.А. 875–879 (768–772)
 Кобелев М.А. 1393–1397 (1246–1249)
 Кобелева С.И. 145–147 (137–139)
 Ковалева В.В. 37–40 (31–34), 41–44 (35–38)
 Ковалева Н.В. 107–111 (101–105)
 Ковалева Н.Е. 1567–1570 (1403–1406)
 Коваленко Д.Е. 1695–1696 (1525–1526)
 Кожевников В.Л. 620–625 (531–536), 1097–1102 (976–980)
 Кожевников И.В. 45–49 (39–43), 50–52 (44–46)
 Козленков А.А. 739–742 (643–646), 915–917 (806–808)
 Козлов В.А. 1460–1464 (1305–1309)
 Козлов Г.В. 766–772 (670–672)
 Козлов С.В. 530–537 (454–460)
 Козлов Ю.Н. 1125–1126 (1001–1002), 1361–1365 (1215–1219)
 Козлова Л.В. 1933–1936 (1737–1740)
 Козловская Э.Д. 2079–2084 (1875–1880)
 Койфман О.И. 1239–1243 (1106–1110)
 Кокиашвили Н.Г. 1307–1311 (1169–1173), 2237–2239 (2023–2025)
 Кокорин А.И. 1046–1050 (925–929)
 Кокшаров Ю.А. 1856–1860 (1671–1675)
 Колесников И.М. 753–755 (657–659)
 Колкер А.М. 2160–2162 (1943–1948)
 Колмаков К.А. 733–738 (638–642)
 Колосницын В.С. 1112–1115 (990–992)
 Кольцов Н.И. 45–49 (39–43), 50–52 (44–46)
 Кольцова Э.М. 2129–2133 (1919–1923)
 Колюбин А.В. 198–213 (147–161), 530–537 (454–460)
 Комаров В.Н. 500–506 (427–432)

- Комиссаров Г.Г. 2058–2061 (1855–1857)
 Кононенко Н.А. 1312–1315 (1174–1177)
 Коняев Б.Я. 928–930 (818–820)
 Коренман Я.И. 1093–1096 (972–975)
 Корнев Б.И. 617–619 (528–530)
 Королев В.П. 470–479 (400–409), 593–597 (507–511)
 Королькова М.Л. 253–255 (199–201), 554–558 (476–480)
 Кортаева З.А. 1227–1232 (1094–1099)
 Коротеев Н.И. 1871–1882 (1685–1694)
 Короткова И.В. 83–86 (77–80)
 Коршунов И.А. 1574–1576 (1410–1412)
 Костюченко И.Г. 117–123 (111–116), 235–244 (182–190)
 Котельникова Т.А. 1470–1475 (1315–1319)
 Котов Б.В. 538–547 (461–469)
 Котова Д.Л. 890–893 (783–785), 1316–1318 (1178–1180)
 Кочергина Л.А. 415–418 (345–348), 677–682 (586–590)
 Кравчук Л.С. 1322–1323 (1184–1185)
 Краев И.А. 1574–1576 (1410–1412)
 Кропачева Т.Н. 1256–1261 (1121–1126)
 Кручина-Богданов И.В. 526–529 (450–453), 1634–1637 (1466–1469)
 Кручинин В.Н. 1199–1204 (1068–1072)
 Крылов Е.А. 811–815 (708–712), 924–927 (814–817)
 Крынецкий А.Б. 666–669 (576–579)
 Крысанова Т.А. 1316–1318 (1178–1180)
 Кубасов А.А. 1249–1255 (1115–1120)
 Кудин Л.С. 135–137 (127–129), 566–569 (487–489), 966–973 (849–855), 987–995 (868–876)
 Кудич А.В. 2004–2010 (1806–1812)
 Кудрявцева С.М. 107–111 (101–105)
 Кудряшов С.Ю. 1783–1788 (1602–1607)
 Кудышкин В.О. 816–819 (713–716)
 Кузнецов А.А. 256–263 (202–208)
 Кузнецов А.С. 103–106 (97–100), 1076–1079
 Кузнецов А.Ю. 566–569 (487–489), 987–995 (868–876)
 Кузнецов Ан.М. 1658–1663 (1490–1494)
 Кузнецов В.В. 683–686 (591–594), 867–870 (760–763)
 Кузнецова А.А. 2163–2169
 Кузнецова Е.М. 1071–1075 (950–954), 1776–1782 (1596–1601), 2280–2282 (2065–2067)
 Кузнецова Н.Н. 955–958 (838–841), 1340–1344 (1195–1198)
 Кузнецова О.А. 1561–1566 (1397–1402)
 Кузнецова Т.А. 1267–1270 (1132–1135), 1865–1870 (1680–1684)
 Кузьмин В.Е. 1541–1544 (1377–1380)
 Кузьмин М.Г. 1809–1816 (1625–1632)
 Кузьминых В.А. 1429–1433 (1277–1280)
 Кулагина Т.Г. 609–616 (521–527), 800–805 (697–702), 2119–2123 (1909–1913)
 Кульгин Д.Ю. 1706–1708 (1350–1353)
 Кулюхин С.А. 2079–2084 (1875–1880)
 Курбанов И.Б. 470–479 (400–409)
 Курбанова А.М. 1122–1124 (999–1000)
 Курбатова С.В. 1645–1649 (1477–1481), 1654–1657 (1486–1489)
 Курзина И.А. 1571–1573 (1407–1409)
 Курина Л.Н. 572–574 (492–494), 643–645 (554–556), 827–829 (723–725), 1571–1573 (1407–1409)
 Кустов А.В. 593–597 (507–511)
 Кустов Л.М. 1089–1092 (968–971)
 Кутепов А.М. 1802–1808 (1619–1624)
 Кутьин А.М. 1507–1510 (1350–1353), 1692–1694 (1522–1524)
 Куценок И.Б. 763–765 (667–669)
 Кучковская О.В. 1585–1591 (1421–1426)
 Кучук Т.А. 1244–1248 (1111–1114)
 Кушнер Т.М. 426–434 (356–364)
 Кюнцель И.А. 1416–1421 (1266–1270)
 Лаврик Н.Л. 710–713 (616–619)
 Лакеев С.Г. 224–231 (172–178)
 Ланшина Л.В. 871–874 (764–767)
 Лаптев В.И. 1208–1214 (1076–1082)
 Лахоткин Ю.В. 1465–1469 (1310–1314)
 Лахтин А.А. 620–625 (531–536), 1097–1102 (976–980)
 Лебедев Б.В. 602–608 (515–520), 609–616 (521–527), 800–805 (697–702), 2119–2123 (1909–1913), 2124–2128 (1914–1918)
 Лебедева Е.А. 1574–1576 (1410–1412)
 Лебедева Н.Ш. 1051–1054 (930–933)
 Лебедева О.К. 1706–1708 (1536–1538)
 Левинсон Е.А. 253–255 (199–201)
 Ледовских А.В. 2142–2147 (1932–1937)
 Лемметюйнен Х. 1271–1277 (1136–1141)
 Леонидов В.Я. 937–939 (826–828)
 Леонидов И.А. 620–625 (531–536), 1097–1102 (976–980)
 Леонова М.Е. 1561–1566 (1397–1402)
 Лефедова О.В. 1937–1942 (1741–1745)
 Лещев С.М. 58–62 (52–56)
 Лилеев А.С. 1382–1387 (1235–1240)
 Липович Т.В. 1003–1008 (883–888)
 Лирова Б.И. 840–843 (735–738)
 Лобов Б.И. 2024–2028 (1824–1827)
 Логинов А.В. 1127–1128 (1003–1004)
 Лозовский А.Д. 1703–1705 (1533–1535), 2185–2190 (1973–1978)
 Ломовской В.А. 2176–2179 (1965–1967)
 Лопаткин А.А. 1769–1775 (1590–1595)
 Лосев Ю.Н. 1294–1297 (1156–1159)
 Лузгина В.Н. 548–553 (470–475), 554–558 (476–480)
 Лукьянец Е.А. 2217–2222 (2004–2008)
 Лундин А.Г. 1411–1415 (1261–1265)
 Лунин В.В. 37–40 (31–34), 41–44 (35–38), 857–861 (751–754), 898–904 (790–796), 955–958 (838–841), 1205–1207 (1073–1075), 1340–1344 (1195–1198), 1557–1560 (1393–1396), 1949–1953 (1752–1756)
 Лунина Е.В. 898–904 (790–796)
 Лурье Б.А. 1055–1061 (934–940), 1835–1840 (1650–1655)
 Луцив Г.В. 2254–2256 (2040–2042)
 Луцык А.И. 456–459 (386–389), 460–464 (390–394)
 Лыгин В.И. 2034–2037 (1832–1835)
 Лявинец А.С. 661–665 (571–575)
 Лященко А.К. 1382–1387 (1235–1240)

- Магомедбеков Э.П. 1919–1923 (1724–1728), 1927–1932 (1732–1736), 2180–2184 (1968–1972)
- Магомедов М.А. 1122–1124 (999–1000)
- Магомедов М.Н. 2211–2217 (1998–2003)
- Магомедов Х.А. 1122–1124 (999–1000)
- Маилян К.А. 1861–1864 (1676–1679)
- Макотченко Е.В. 1977–1982 (1780–1784)
- Максимычев А.В. 198–213 (147–161)
- Мальшев В.Л. 53–57 (47–51)
- Мальшев В.М. 1892–1896 (1704–1707)
- Мальцева О.А. 1650–1653 (1482–1485)
- Маляренко В.В. 1581–1584 (1417–1420)
- Мамаев В.М. 559–562 (481–483)
- Мамардашвили Г.М. 1014–1018 (894–898)
- Мамардашвили Н.Ж. 1014–1018 (894–898)
- Мамлеева Н.А. 41–44 (35–38), 1256–1261 (1121–1126)
- Мамченко А.В. 1443–1451 (1289–1297)
- Манин Н.Г. 470–479 (400–409), 593–597 (507–511)
- Манов-Ювенский В.И. 445–449 (375–379)
- Мансуров В.В. 743–746 (647–650)
- Мардашев Ю.С. 1933–1936 (1737–1740)
- Маренич А.В. 2205–2210 (1993–1997)
- Маринина Л.Е. 2217–2222 (2004–2008)
- Мартынов Г.А. 1744–1754 (1567–1576)
- Матвеев В.К. 92–102 (86–96), 2200–2204 (1988–1992)
- Матвеева Т.Н. 1650–1653 (1482–1485)
- Махарадзе Т.Г. 2251–2253 (2023–2025)
- Махов Е.А. 1205–1207 (1073–1075)
- Машков А.В. 1954–1959 (1757–1761)
- Меленевский А.Т. 2068–2071 (1864–1867)
- Мелихов И.В. 2079–2084 (1875–1880)
- Мельников В.Б. 1119–1121 (996–998)
- Мельников Г.В. 1689–1691 (1519–1521)
- Мельников М.Я. 911–914 (802–805)
- Меркин В.Г. 198–213 (147–161)
- Метакса Х. 112–116 (106–110)
- Мещеряков С.В. 1119–1121 (996–998)
- Миляев В.А. 1271–1277 (1136–1141)
- Миронов А.Ф. 253–255 (199–201)
- Миронов И.В. 32–36 (26–30), 1977–1982 (1780–1784)
- Мирошниченко Е.А. 419–425 (349–355)
- Мирясова Ф.К. 1658–1663 (1490–1494)
- Мисин В.М. 1046–1050 (925–929)
- Мисуркин И.А. 338–342 (276–280)
- Митберг Э.Б. 620–625 (531–536), 1097–1102 (976–980)
- Митрофанова А.Н. 37–40 (31–34), 41–44 (35–38), 1256–1261 (1121–1126)
- Мифтахов Т.Т. 783–787 (681–685)
- Михайлов Д.А. 1517–1524 (1360–1362)
- Михайлов О.В. 820–823 (717–719)
- Михайловский Б.В. 763–765 (667–669)
- Михаленко И.И. 2265–2268 (2051–2054)
- Михеев Н.Б. 2079–2084 (1875–1880)
- Михно А.В. 1055–1061 (934–940), 1835–1840 (1650–1655)
- Моисеев Г.К. 775–778 (673–676)
- Моисеев И.К. 1645–1649 (1477–1481), 1654–1657 (1486–1489)
- Можеева В.А. 1416–1421 (1266–1270)
- Мокрушин А.Д. 128–132 (121–124)
- Молочников Л.С. 1290–1293 (1152–1155)
- Монастырский О.И. 753–755 (657–659)
- Морковин В.В. 806–810 (703–707)
- Морозов В.А. 1999–2003 (1801–1805)
- Москвин Л.Н. 1638–1640 (1470–1472)
- Московская И.Ф. 1357–1360 (1211–1214)
- Московская Т.Э. 87–91 (81–85)
- Мосулишвили Л.М. 1129–1133 (1005–1008)
- Мочалин В.Н. 456–459 (386–389), 460–464 (390–394)
- Мочалов С.Э. 1112–1115 (990–992)
- Мулдахметов З.М. 2085–2086 (1881–1882)
- Мустафин Е.С. 1116–1118 (993–995)
- Мухитдинова Н.А. 816–819 (713–716)
- Мухутдинов А.А. 1658–1663 (1490–1494)
- Мухутдинов Э.А. 1658–1663 (1490–1494)
- Мчедлишвили Б.В. 285–291 (229–234)
- Набиев Ш.Ш. 1846–1851 (1661–1666), 1994–1998 (1796–1800)
- Навцения В.Ю. 670–676 (580–585)
- Нагиев Т.М. 2246–2250 (2032–2036)
- Назарова В.И. 2044–2047 (1841–1844)
- Науменко Г.Ю. 1689–1691 (1519–1521)
- Начинкин О.И. 1480–1483 (1324–1327)
- Невская Е.Ю. 1388–1392 (1241–1245), 1585–1591 (1421–1426)
- Недоступ В.И. 1541–1544 (1377–1380)
- Недоступ О.В. 1541–1544 (1377–1380)
- Нейман А.Я. 391–400 (321–330)
- Некрасов В.В. 256–263 (202–208)
- Немухин А.В. 753–755 (657–659)
- Нестеренко П.Н. 1476–1479 (1320–1323)
- Неудачина Л.К. 2284–2286 (2055–2057)
- Нечаев А.Н. 285–291 (229–234)
- Никипанчук Д.М. 70–73 (64–67)
- Никитенко А.А. 1271–1277 (1136–1141)
- Никитин Ю.С. 107–111 (101–105)
- Никифорова Т.Е. 1460–1464 (1305–1309)
- Никологорская Е.Л. 683–686 (591–594)
- Никольский В.Г. 1678–1684 (1509–1514)
- Нистратов В.П. 959–962 (842–845)
- Новаковская Ю.В. 1249–1255 (1115–1120)
- Новиков В.В. 617–619 (528–530), 635–638 (546–549)
- Новиков Г.Ф. 2075–2078 (1871–1874)
- Новиков С.Н. 1452–1459 (1298–1304)
- Новоселов Н.П. 78–82 (72–76)
- Новохатский И.А. 1348–1350 (1202–1204), 1629–1633 (1462–1465)
- Нурмухаметов Р.Н. 1861–1864 (1676–1679)
- Оболонкова Е.С. 219–223 (167–171)
- Огородников Б.И. 375–388 (310–319)

- Озерин А.Н. 277–284 (221–228)
 Озерина Л.А. 277–284 (221–228)
 Онучак Л.А. 1783–1788 (1602–1607)
 Орлова А.И. 1965–1967 (1767–1769)
 Орлова Т.Д. 1149–1152 (1019–1022)
 Осина Е.Л. 401–414 (331–344)
 Осипова Н.А. 827–829 (723–725)
 Осокина Н.Ю. 911–914 (802–805)
 Оспанов Х.К. 940–942 (829–831)
 Островский О.И. 704–709 (610–615)
- Пак В.Н. 733–738 (638–642), 2024–2028 (1824–1827)
 Пакулев А.В. 1871–1882 (1685–1694)
 Панеш А.М. 1703–1705 (1533–1535), 2185–2190 (1973–1978)
 Панкратьев Ю.Д. 1227–1232 (1094–1099)
 Панченко Ю.Н. 1422–1428 (1271–1276), 1609–1613 (1443–1447)
 Папсуева А.Г. 1638–1640 (1470–1472)
 Папукова К.П. 2068–2071 (1864–1867)
 Пармон В.Н. 13–17 (7–11), 124–127 (117–120)
 Пархоменко И.Ю. 1215–1219 (1083–1086)
 Патракеев М.В. 620–625 (531–536), 1097–1102 (976–980)
 Пауков И.Е. 1504–1506 (1347–1349)
 Пашинкин А.С. 963–965 (846–848)
 Пebaлк А.В. 1861–1864 (1676–1679)
 Певзнер Д.Л. 18–22 (12–16)
 Певзнер Л.З. 18–22 (12–16)
 Пекина Е.Р. 639–642 (550–553)
 Пелтонен Й. 1271–1277 (1136–1141)
 Пергушов В.И. 911–914 (802–805)
 Пересыпкина Е.В. 1602–1608 (1436–1442)
 Петельский М.Б. 1085–1088 (964–967)
 Петренко В.Е. 2191–2199 (1979–1987)
 Петров А.И. 1883–1891 (1695–1703)
 Петров А.Н. 435–438 (365–368)
 Петров О.А. 450–455 (380–385), 830–834 (726–730), 2148–2153 (1937–1942)
 Петьков В.И. 1965–1967 (1767–1769)
 Печенкин А.В. 548–553 (470–475)
 Пиотровская Е.М. 519–525 (444–449), 894–897 (786–789)
 Писарев О.А. 526–529 (450–453), 1634–1637 (1466–1469)
 Пистун З.Е. 2257–2259 (2043–2045)
 Платонова Н.П. 2048–2052 (1845–1849)
 Плетнев Р.Н. 2116–2118 (1906–1908)
 Погорелов А.И. 1629–1633 (1462–1465)
 Погребной А.М. 135–137 (127–129), 566–569 (487–489), 966–973 (849–855), 987–995 (868–876)
 Подосенова Н.Г. 103–106 (97–100), 1076–1079 (955–958)
 Полимбетова Г.С. 1986–1993 (1788–1795)
 Половинкин В.Г. 1199–1204 (1068–1072)
 Половняк В.К. 820–823 (717–719)
 Половняк С.В. 820–823 (717–719)
 Полозов Р.В. 695–703 (602–609)
 Полоцкая Г.А. 1285–1289 (1148–1151)
 Полоцкий А.Е. 1285–1289 (1148–1151)
- Полторац О.М. 739–742 (643–646), 915–917 (806–808)
 Полубояров В.А. 1227–1232 (1094–1099)
 Полукаров Ю.М. 1720–1722 (1546–1547)
 Полухин В.А. 494–499 (421–426)
 Полуэктов О.Г. 1046–1050 (925–929)
 Поляков В.Б. 690–694 (598–601)
 Поляков В.И. 1592–1597 (1427–1431)
 Поляков Е.В. 2116–2118 (1906–1908)
 Пономарев Г.В. 2262–2264 (2048–2050)
 Пономарева О.А. 1357–1360 (1211–1214)
 Попков Ю.М. 313–319 (253–258), 486–493 (415–420)
 Попов В.Н. 572–574 (492–494), 643–645 (554–556)
 Попова О.Н. 415–418 (345–348), 677–682 (586–590)
 Попова Т.П. 1484–1488 (1328–1332)
 Попович М.П. 1205–1207 (1073–1075)
 Постовалов В.Г. 743–746 (647–650)
 Потапов А.А. 1215–1219 (1083–1086)
 Потемкин А.Я. 1537–1540 (1373–1376)
 Приселкова А.Б. 1357–1360 (1211–1214)
 Присяжнюк А.В. 559–562 (481–483)
 Пряхин А.Н. 37–40 (31–34), 41–44 (35–38), 1256–1261 (1121–1126)
 Пупышев В.И. 1614–1618 (1448–1452)
 Пурмаль А.П. 1125–1126 (1001–1002), 1361–1365 (1215–1219)
 Пуховский Ю.П. 2191–2199 (1979–1987)
 Пучков Л.В. 779–782 (677–680), 1527–1530 (1363–1366)
 Пушкарчук А.Л. 1080–1084 (959–963)
 Пушкин А.Н. 1561–1566 (1397–1402)
 Пышкина О.А. 2062–2067 (1858–1863)
 Пядушкин Д.В. 1507–1510 (1350–1353), 1692–1694 (1522–1524)
- Рабинович А.Б. 245–252 (191–198)
 Рабинович И.Б. 924–927 (814–817)
 Разуваев А.Г. 1574–1576 (1410–1412)
 Раков К.В. 135–137 (127–129)
 Раменская Л.М. 1029–1032 (909–912)
 Расулов А.Р. 1153–1156 (1023–1026)
 Расулов С.М. 1153–1156 (1023–1026)
 Расулов С.Н. 747–749 (651–653)
 Рахимов В.И. 439–441 (369–371), 2108–2115 (1898–1905)
 Реброва Т.П. 687–689 (595–597)
 Ревина А.А. 1897–1908 (1708–1715)
 Ревина Е.Н. 1033–1036 (913–916)
 Резницкий Л.А. 756–757 (660–661), 943–948 (832–833), 1324–1325, 2260–2261 (2046–2047)
 Репинский С.М. 1199–1204 (1068–1072)
 Реснянский А.Ю. 1871–1882 (1685–1694)
 Решетов В.А. 806–810 (703–707)
 Ривс А. 1960–1964 (1762–1766)
 Риголь М. 1960–1964 (1762–1766)
 Рogaва М.М. 1307–1311 (1169–1173)
 Родинков О.В. 1638–1640 (1470–1472)
 Родько И.Я. 1125–1126 (1001–1002), 1361–1365 (1215–1219)

- Рожкова М.В. 1429–1433 (1277–1280)
 Рожкова Н.Н. 299–303 (241–244)
 Романовский Б.В. 646–652 (557–562), 1357–1360 (1211–1214)
 Рубани-Калантзопуло Ф. 112–116 (106–110)
 Рудаков А.М. 1968–1971 (1770–1774)
 Рудаков В.М. 2058–2061 (1855–1857)
 Рудаков Е.С. 456–459 (386–389), 460–464 (390–394)
 Рудаков О.Б. 1303–1306 (1165–1168), 1641–1644 (1473–1476), 2233–2236 (2019–2022)
 Рудакова Л.В. 1303–1306 (1165–1168)
 Рудакова Л.Н. 1046–1050 (925–929)
 Руденко А.П. 1561–1566 (1397–1402)
 Рудный Е.Б. 2152–2156
 Румянцев А.В. 23–26 (17–20), 133–134 (125–127), 439–441 (369–371), 588–592 (502–506), 750–752 (654–656), 779–782 (677–680), 981–986 (863–867), 1527–1530 (1363–1366), 2108–2115 (1898–1905)
 Румянцев Б.М. 538–547 (461–469)
 Русанов А.И. 1376–1381 (1229–1234)
 Русанова Т.Ю. 1689–1691 (1519–1521)
 Рухадзе А.А. 666–669 (576–579)
 Рухадзе М.Д. 1307–1311 (1169–1173), 2237–2239 (2023–2025)
 Рыбалтовский А.О. 1672–1677 (1503–1508)
- Сабитова Л.В. 1557–1560 (1393–1396), 1949–1953 (1752–1756)
 Саблин Е.В. 1169–1173 (1039–1043)
 Саввина Л.П. 2217–2222 (2004–2008)
 Савельев В.И. 593–597 (507–511)
 Савельева А.А. 1619–1622 (1453–1456)
 Савинков Н.А. 884–889 (777–782)
 Садовская Л.Я. 2018–2023 (1819–1823)
 Сазонов А.Б. 1919–1923 (1724–1728), 2180–2184 (1968–1972)
 Сакиев С.Н. 747–749 (651–653)
 Салдадзе Г.К. 1294–1297 (1156–1159)
 Самойлов С.А. 2180–2184 (1968–1972)
 Самонин В.В. 880–883 (773–776), 1619–1622 (1453–1456)
 Самуйлова О.К. 1965–1967 (1767–1769)
 Саркисов Г.Н. 583–587 (497–501)
 Саркисов Ю.С. 824–826 (720–722)
 Сатыбалдина Д.Ж. 2226–2231 (2004–2008)
 Сафин Р.Ш. 723–727 (628–632)
 Сафонова Л.П. 2154–2160 (1943–1948)
 Сахно Т.В. 83–86 (77–80)
 Сачкова Е.И. 1571–1573 (1407–1409)
 Сашина Е.С. 78–82 (72–76)
 Свешникова Л.Л. 1199–1204 (1068–1072)
 Севрюгин В.А. 480–485 (410–414), 853–856 (748–750), 1233–1238 (1100–1105), 1398–1403 (1250–1254)
 Седов В.М. 103–106 (97–100), 1076–1079 (955–958)
 Селеменев В.Ф. 143–144 (135–136), 890–893 (783–785), 1067–1070 (946–949), 1316–1318 (1178–1180), 1641–1644 (1473–1476), 2233–2236 (2019–2022)
 Семейкин А.С. 2287–2289 (2058–2059)
- Семенов С.Н. 918–923 (809–813)
 Сенников П.Г. 1846–1851 (1661–1666), 1994–1998 (1796–1800)
 Сенявин М.М. 304–312 (245–252), 2134–2141 (1924–1931)
 Серафимов Л.А. 426–434 (356–364)
 Сергеев В.Г. 2062–2067 (1858–1863)
 Сергиевский В.В. 1968–1971 (1770–1774)
 Сержкин В.Н. 1602–1608 (1436–1442)
 Серянов Ю.В. 1174–1179 (1044–1049)
 Сидамонидзе Ш.И. 1307–1311 (1169–1173), 2237–2239 (2023–2025)
 Силаев М.М. 1180–1184 (1050–1054)
 Силков А.А. 1371–1375 (1224–1228)
 Симонов А.П. 1852–1855 (1667–1670)
 Симонян В.В. 559–562 (481–483)
 Сирота Н.Н. 617–619 (528–530), 635–638 (546–549)
 Скирда В.Д. 285–291 (229–234), 362–374 (298–309), 480–485 (410–414), 853–856 (748–750), 1398–1403 (1250–1254)
 Сколунов А.В. 1598–1601 (1432–1435)
 Скорик Ю.А. 2269–2271 (2055–2057)
 Слизов Ю.Г. 1650–1653 (1482–1485), 2029–2033 (1828–1831)
 Смирнов А.Д. 1404–1410 (1255–1260)
 Смирнов А.Л. 1290–1293 (1152–1155)
 Смирнова И.В. 1841–1845 (1656–1660)
 Смирнова Н.А. 1841–1845 (1656–1660)
 Смирнова Т.Д. 1689–1691 (1519–1521)
 Смородинов В.С. 2072–2074 (1868–1870)
 Смыгалина Л.П. 1163–1168 (1033–1038)
 Советов Е.С. 2085–2086 (1881–1882)
 Созаев В.А. 766–772 (670–672)
 Соколов М.И. 1303–1306 (1165–1168), 1641–1644 (1473–1476)
 Соколов Н.В. 1706–1708 (1536–1538)
 Соколова Н.П. 1977–1982 (1780–1784)
 Солдатов В.С. 1080–1084 (959–963)
 Солиев Л. 788–791 (686–689)
 Соловьев С.Н. 570–571 (490–491)
 Соловьева А.Б. 253–255 (199–201), 299–303 (241–244), 548–553 (470–475), 554–558 (476–480), 2262–2264 (2048–2050)
 Соломенник В.Д. 617–619 (528–530)
 Соломин Д.В. 2272–2273 (2058–2059)
 Соломоник В.Г. 2205–2210 (1993–1997)
 Сольяшинова О.А. 1658–1663 (1490–1494)
 Сорокина Т.В. 1119–1121 (996–998)
 Спицын Б.В. 128–132 (121–124)
 Станотина С.Б. 806–810 (703–707)
 Стахеев А.Ю. 1089–1092 (968–971)
 Стекли Ф. 1267–1270 (1132–1135)
 Степанов Н.Ф. 1249–1255 (1115–1120), 1727–1734 (1552–1558)
 Степанова Э.В. 2246–2250 (2032–2036)
 Стерхов Н.В. 2053–2057 (1850–1854)
 Стефанович С.Ю. 2018–2023 (1819–1823)
 Стыров В.В. 884–889 (777–782)

- Судаков А.В. 332–337 (270–275)
 Сунцов Ю.К. 928–930 (818–820)
 Сурин Н.М. 256–263 (202–208)
 Суханов П.Т. 1093–1096 (972–975)
 Сухоруков Б.И. 1883–1891 (1695–1703)
 Сухушина И.С. 955–958 (838–841), 1345–1347 (1199–1201)
 Сыздыков Р.Р. 940–942 (829–831)
 Сырбу А.А. 2160–2162 (1949–1952)
 Сысоев В.Ф. 1227–1232 (1094–1099)
- Таешникова Р.Н. 1033–1036 (913–916)
 Такахаши А. 1861–1864 (1676–1679)
 Тарасенко Ю.А. 2142–2147 (1932–1936)
 Татевский В.М. 1697–1699 (1527–1529)
 Твердохлебов В.П. 1577–1580 (1413–1416)
 Телешов Э.Н. 343–348 (281–285)
 Темираев К.Б. 766–772 (670–672)
 Тессман А.Б. 1476–1479 (1320–1323)
 Тимашев С.Ф. 198–213 (147–161), 224–231 (172–178),
 232–234 (179–181), 235–244 (182–190), 299–303 (241–
 244), 313–319 (253–258), 486–493 (415–420), 530–537
 (454–460), 2262–2264 (2048–2050)
 Титов В.А. 951–954 (835–837)
 Титов С.В. 338–342 (276–280)
 Тихомиров В.А. 332–337 (270–275)
 Тихомирова И.Ю. 2024–2028 (1824–1827)
 Тихонов А.Н. 1856–1860 (1671–1675)
 Тихонов Д.А. 695–703 (602–609), 1824–1830 (1640–1645)
 Тихонова И.Л. 435–438 (365–368)
 Ткачев Н.К. 1393–1397 (1246–1249)
 Ткаченко С.Н. 1205–1207 (1073–1075)
 Товбин Ю.К. 304–312 (245–252), 500–506 (427–432),
 2134–2141 (1924–1931)
 Токмачев А.М. 320–331 (259–269)
 Толкачев Н.Н. 1089–1092 (968–971)
 Толмачев А.М. 1267–1270 (1132–1135), 1865–1870
 (1680–1684)
 Толмачева Н.Д. 1185–1190 (1055–1060)
 Томилин И.А. 1911–1918 (1717–1723)
 Топоров Ю.П. 934–936 (823–825)
 Травина О.А. 1361–1365 (1215–1219)
 Трахтенберг Л.И. 264–276 (209–220), 332–337 (270–
 275), 343–348 (281–285), 513–518 (439–443)
 Третьяк В.М. 78–82 (72–76)
 Тростин В.Н. 683–686 (591–594), 1025–1028 (905–908)
 Трофимов А.Б. 87–91 (81–85)
 Трубников О.И. 1267–1270 (1132–1135)
 Тулуб А.В. 2011–2017 (1813–1818)
 Туракулова А.О. 1340–1344 (1195–1198)
 Турчанин А.А. 1911–1918 (1717–1723)
 Турчанин М.А. 1911–1918 (1717–1723)
 Тюлин В.И. 92–102 (86–96), 2200–2204 (1988–1992)
 Тюрин Ю.И. 884–889 (777–782), 1185–1190 (1055–1060)
- Уварова Л.А. 53–57 (47–51)
 Улитин М.В. 1937–1942 (1741–1745)
 Уринович Е.М. 1567–1570 (1403–1406)
- Устинов Е.А. 1062–1066 (941–945), 1262–1266 (1127–
 1131), 1865–1870 (1680–1684), 2038–2043 (1836–1840)
 Уфимкин Д.П. 1557–1560 (1393–1396), 1949–1953
 (1752–1756)
- Фабинский П.В. 1577–1580 (1413–1416)
 Фадеева С.С. 666–669 (576–579)
 Федоров А.В. 50–52 (44–46)
 Федоров В.А. 1577–1580 (1413–1416)
 Федоров П.П. 1545–1550 (1381–1386), 1551–1556
 (1387–1392)
 Федорова О.А. 1871–1882 (1685–1694)
 Федорова О.М. 2087–2088 (1883–1884)
 Федотов А.Н. 1852–1855 (1667–1670)
 Федотова М.В. 1025–1028 (905–908)
 Федущинская Л.Б. 70–73 (64–67)
 Филатов Д.О. 1574–1576 (1410–1412)
 Филиппов О.А. 1071–1075 (950–954)
 Филонова Е.А. 862–866 (755–759)
 Финкельштейн В.А. 1411–1415 (1261–1265)
 Фоменко Л.А. 1174–1179 (1044–1049)
 Фролова Е.Н. 723–727 (628–632)
 Фуркалюк М.Ю. 937–939 (826–828)
- Ханефт А.В. 626–631 (537–542)
 Хапов Ю.И. 1199–1204 (1068–1072)
 Харланов А.Н. 898–904 (790–796), 1557–1560 (1393–
 1396), 1949–1953 (1752–1756)
 Хасаншин И.В. 966–973 (849–855)
 Хезвани Ф. 570–571 (490–491)
 Хейдоров В.П. 758–759 (662–663)
 Хелевина О.Г. 1009–1013 (889–893)
 Хель В. 1623–1628 (1457–1461)
 Ходяков А.А. 1319–1321 (1181–1183), 1685–1688 (1515–
 1518)
 Холуйская С.Н. 1046–1050 (925–929)
 Хохлов В.Ю. 143–144 (135–136), 1067–1070 (946–949),
 2277–2279 (2063–2064)
 Хохлова О.Н. 143–144 (135–136), 1067–1070 (946–949),
 2277–2279 (2063–2064)
- Цаплев Ю.Б. 1664–1667 (1495–1498), 1668–1671 (1499–
 1502)
 Цвелодуб Л.Д. 32–36 (26–30)
 Цветков В.В. 1298–1302 (1160–1164)
 Цветкова Л.Я. 1692–1694 (1522–1524)
 Цибахашвили Н.Я. 1129–1133 (1005–1008)
 Цыганкова И.Г. 1824–1830 (1640–1645)
 Цыпина С.И. 1672–1677 (1503–1508)
 Цыро Л.В. 824–826 (720–722)
- Чадов А.Ю. 1574–1576 (1410–1412)
 Чайковский В.В. 1796–1801 (1614–1618)
 Чарыков Н.А. 23–26 (17–20), 133–134 (125–126), 439–441
 (369–371), 588–592 (502–506), 750–752 (654–656), 779–
 782 (677–680), 981–986 (863–867), 1527–1530 (1363–
 1366), 2108–2115 (1898–1905)
 Чекунаев Н.И. 1678–1684 (1509–1514)

- Челюскина Т.В. 426–434 (356–364)
 Чергинцев В.Л. 687–689 (595–597)
 Череманская О.В. 548–553 (470–475), 2262–2264 (2048–2050)
 Черепанов В.А. 862–866 (755–759)
 Чернов П.В. 1672–1677 (1503–1508)
 Чернова Н.И. 1983–1985 (1785–1787)
 Чернова О.М. 1335–1339 (1191–1194)
 Чехлова Т.К. 1965–1967 (1767–1769)
 Чибирова Ф.Х. 117–123 (111–116), 292–298 (235–240)
 Чижек В.П. 2053–2057 (1850–1854), 2053–2057 (1850–1854)
 Чинова Е.Б. 2068–2071 (1864–1867)
 Чинова Н.В. 450–455 (380–385), 1009–1013 (889–893)
 Чикин Г.А. 1429–1433 (1277–1280)
 Чугреев А.Л. 320–331 (259–269)
 Чуев И.И. 50–52 (44–46)
 Чукалин А.В. 2075–2078 (1871–1874)
 Чулынина Н.А. 1650–1653 (1482–1485)
 Чусова Т.П. 951–954 (835–837), 1504–1506 (1347–1349)
 Чухрай Е.С. 739–742 (643–646), 915–917 (806–808)
- Шадрин И.Ф. 816–819 (713–716)
 Шаповалов В.В. 1495–1497 (1338–1340)
 Шапошников Г.П. 2058–2061 (1855–1857)
 Шаратов А.В. 2048–2052 (1845–1849)
 Шарифутдинова З.Ф. 1517–1524 (1360–1362)
 Шарипов Е.Ю. 277–284 (221–228)
 Шарипова С.А. 940–942 (829–831)
 Шахматкин Б.А. 439–441 (369–371), 588–592 (502–506), 750–752 (654–656), 981–986 (863–867), 2108–2115 (1898–1905)
 Швагурцева Л.В. 1480–1483 (1324–1327)
 Шебеко Д.Ю. 670–676 (580–585)
 Шебеко Ю.Н. 670–676 (580–585)
 Шейна Л.В. 1112–1115 (990–992)
 Шейман В.М. 598–601 (512–514), 1709–1714 (1539–1541)
 Шейман М.С. 598–601 (512–514), 959–962 (842–845), 1709–1714 (1539–1541)
 Шенявская Е.А. 401–414 (331–344)
 Шерле А.И. 1856–1860 (1671–1675)
 Шестаков А.Ф. 145–147 (137–139)
 Шилов Н.И. 2129–2133 (1919–1923)
 Ширмер И. 87–91 (81–85)
- Шкилев В.П. 728–732 (633–637), 1434–1436 (1281–1283), 1437–1442 (1284–1288)
 Шкуринов А.П. 1871–1882 (1685–1694)
 Шленский О.Ф. 1143–1148 (1013–1018)
 Шленский О.Ф. 760–762 (664–666)
 Шлыков С.А. 632–634 (543–545)
 Шония Н.К. 1769–1775 (1590–1595), 2223–2227 (2009–2013)
 Штыков С.Н. 1689–1691 (1519–1521)
 Шубин А.Б. 148–149 (140–141)
 Шульц М.М. 588–592 (502–506), 981–986 (863–867)
- Щанов М.Ф. 513–518 (439–443)
 Щеликов О.Д. 714–719 (620–624)
 Щербакова К.Д. 2044–2047 (1841–1844)
- Юбо Р. 1960–1964 (1762–1766)
 Ювченко А.П. 2254–2256 (2040–2042), 2257–2259 (2043–2045)
 Юрасова Ю.В. 1567–1570 (1403–1406)
 Ющенко В.В. 646–652 (557–562)
- Яблоков М.Ю. 214–218 (162–166), 219–223 (167–171)
 Яблокова Н.В. 758–759 (662–663)
 Ягодковская Т.В. 857–861 (751–754)
 Ягодковский В.Д. 1298–1302 (1160–1164)
 Яковлев Д.С. 2011–2017 (1813–1818)
 Яминский И.В. 1244–1248 (1111–1114), 2062–2067 (1858–1863)
 Яновская М.И. 277–284 (221–228)
 Януль Н.А. 313–319 (253–258)
 Яремко З.М. 70–73 (64–67)
 Ярошенко И.В. 1629–1633 (1462–1465)
 Ятлук Ю.Г. 2269–2271 (2055–2057)
 Яценко С.П. 148–149 (140–141)
 Яшкин С.Н. 1645–1649 (1477–1481), 1654–1657 (1486–1489)
 Яшунский Д.В. 2262–2264 (2048–2050)
- Авторский указатель к тому 72 за 1998 г. 153–162
 Содержание к тому 72 за 1998 г. 163–194
 Предисловие 197 (145–146)
 К семидесятилетию А.Я. Розовского 1326–1332 (1188–1189)
 К столетию профессора С.В. Горбачева 2096–2100 (1891–1895)

СОДЕРЖАНИЕ к ТОМУ 73 за 1999 г.

Номер 1

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

- Влияние давления на теплоту образования конденсированных веществ
С. С. Бацанов 7
- Вывод классической формулы Кельвина (Томсона)
о равновесном давлении насыщенного пара над капелькой жидкости
В. Н. Пармон 13
- Анализ свойств растворов с точки зрения проективной дифференциальной геометрии
Л. Э. Певзнер, Д. Л. Певзнер 18
- Топологический изоморфизм фазовых диаграмм. Изменение состава жидкой фазы
в тройной системе при постоянстве состава твердой фазы и изменении температуры
Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев 23
- Теплоемкость и энтропия редкоземельных алюмо-, галло- и феррогранатов
О. Ю. Гончаров, Ю. П. Воробьев 27
- Перераспределение компонентов в двух- и трехфазных экстракционных системах
под действием стационарных градиентов температур
И. В. Мироняв, Л. Д. Цвелодуб 32
-

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Новый метод теоретического анализа кинетики озонирования
в растворах в барботажном реакторе
А. Н. Пряхин, В. В. Ковалева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько, В. В. Лунин 37
- Кинетика озонирования водных растворов лигносульфоната натрия
*В. В. Ковалева, А. Н. Митрофанова, Е. М. Бенько,
Н. А. Мамлеева, А. Н. Пряхин, В. В. Лунин* 41
- Компьютерное исследование множественности стационарных состояний
в кинетике каталитических реакций
Б. В. Алексеев, И. В. Кожевников, Н. И. Кольцов 45
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Активности ионов и ионных ассоциатов в растворах сильных электролитов
И. И. Чуев, А. Д. Дубровский, И. В. Кожевников, А. В. Федоров, Н. И. Кольцов 50
- Теория испарения растворов при произвольных температурах. Квазистационарные условия
В. Л. Мальшев, Л. А. Уварова 53
- Оценка сольвофобного эффекта при сольватации
гидрофобных органических неэлектролитов полярными растворителями
С. М. Лещев 58
- Рассмотрение изопиестического смешения разбавленных растворов электролитов
Д. А. Денисов 63

Электропроводность водных растворов ионизированной полиметакриловой кислоты и конформация макромолекул <i>Д. М. Никипанчук, Э. М. Яремко, Л. Б. Федущинская</i>	70
Влияние состава водно-изопропанольного растворителя на термодинамические характеристики образования комплексов 18-краун-6-эфира с ионами натрия и калия <i>Н. В. Бондарев</i>	74
Роль воды при растворении целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде <i>Н. П. Новоселов, Е. С. Сашина, В. М. Третьяк</i>	78

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Квантово-химическое исследование влияния изменения геометрии азотсодержащих гетероциклических соединений на их флуоресцентные характеристики <i>И. В. Короткова, Т. В. Сахно, Н. Н. Барашков</i>	83
Спектры электронных возбуждений в приближении ADC(2) для поляризационного пропагатора: сравнение с результатами метода полного конфигурационного взаимодействия <i>А. Б. Трофимов, Т. Э. Московская, Н. М. Витковская, И. Ширмер</i>	87
Потенциал внутреннего вращения молекулы акролеина в основном и первом возбужденном синглетном электронных состояниях <i>В. И. Тюлин, В. К. Матвеев</i>	92

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Новые сорбенты для электронно-обменной адсорбции липопротеидов низкой плотности <i>Н. Г. Подосенова, В. М. Седов, А. С. Кузнецов, А. С. Князев</i>	103
Исследование адсорбционных свойств диоксида олова газохроматографическим методом <i>И. А. Бардина, А. М. Гаськов, Н. В. Ковалева, С. М. Кудрявцева, Ю. С. Никитин</i>	107

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Физико-химическое исследование влияния этилена и ацетилена на различные виды мрамора <i>Х. Метакса, Е. Калогироу, Ф. Рубани-Калантзопуло</i>	112
Особенности структуры полимерных ионообменных мембран из сульфатсодержащих ароматических полиамидов по данным мессбауэровской спектроскопии <i>Ф. Х. Чибирова, И. Г. Костюченко, Ю. Э. Кириш</i>	117

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

О составе адсорбированного слоя поверхности оксида магния в условиях воздействия атмосферного воздуха <i>В. С. Захаренко, В. Н. Пармон</i>	124
---	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Исследование микродефектности алмазных пленок методом аннигиляции позитронов <i>И. И. Бардышев, А. Д. Мокрушин, Л. Л. Буйлов, Б. В. Спицын</i>	128
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Топологический изоморфизм фазовых диаграмм. Связь между смещением состава тройной системы, имеющей экстремум активности растворителя, и состава жидкой фазы при изменении температуры <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев</i>	133
---	-----

О механизме термоионной эмиссии из твердых электролитов <i>К. В. Раков, А. М. Погребной, Л. С. Кудин</i>	135
Равновесие жидкость–пар в системе ацетон–метанол–хлороформ <i>А. Н. Горбунов</i>	138
Фазовые диаграммы сложных смесей в сверхкритических условиях <i>А. Ермакова, В. И. Аникеев</i>	140
Оптимизация условий анионообменного выделения гистидина из растворов аминокислотных смесей <i>В. Ю. Хохлов, И. В. Аристов, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев</i>	143
Влияние pH на знак и величину заряда металлоцентра в гидроксидных модельных молибденсодержащих азотфиксирующих системах <i>Н. Т. Денисов, С. И. Кобелева, А. Ф. Шестаков</i>	145
Геометрическое условие для предела плотности двухмерной модели жидкости <i>А. Б. Шубин, С. П. Яценко</i>	148

РЕЦЕНЗИИ

О книге Лорена Р. Грэхэма “Очерки истории российской и советской науки” <i>В. М. Грязнов</i>	150
Рецензия на книгу К. Дж. Диллона “Целительные фотоны. Наука и искусство облучательной терапии крови” <i>Ю. А. Ершов</i>	152
Авторский указатель к тому 72 за 1998 г.	153
Содержание к тому 72 за 1998 г.	163

Номер 2

Предисловие	197
-------------	-----

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕЛИНЕЙНЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СИСТЕМАХ

Вейвлет-анализ в приложении к исследованию природы запредельного тока в электрохимической системе с катионообменной мембраной <i>Е. Ю. Будников, А. В. Максимычев, А. В. Колюбин, В. Г. Меркин, С. Ф. Тимашев</i>	198
Определение фрактальной размерности на основе анализа изображений <i>М. Ю. Яблоков</i>	214
Самоорганизация наночастиц палладия при формировании металл-полимерных покрытий <i>М. Ю. Яблоков, С. А. Завьялов, Е. С. Оболонкова</i>	219
Фликкер-шум в химической кинетике (микроскопическая кинетика и флуктуации в стационарных химических процессах) <i>В. Л. Клочихин, С. Г. Лакеев, С. Ф. Тимашев</i>	224
Фрактальный дробовой шум в химической кинетике <i>А. А. Бельй, С. Ф. Тимашев</i>	232
О природе фликкер-шума в динамике солнечно-земных процессов <i>И. Г. Костюченко, С. Ф. Тимашев</i>	235
Макрокинетика диффузионно-контролируемых процессов <i>В. А. Каминский, А. Б. Рабинович, М. В. Егоров</i>	245

ФОТОХИМИЯ

Особенности фотоиндуцированной генерации синглетного кислорода
в присутствии порфирин-хлориновых димеров и их металлокомплексов

*А. Ф. Мироджов, Ю. И. Кирюхин, А. Б. Соловьева,
Н. Н. Глаголев, Е. А. Левинсон, М. Л. Королькова*

253

Причины снижения световыхода пластмассовых сцинтилляторов
в интенсивном поле ионизирующего излучения

Н. М. Сурин, В. В. Некрасов, А. А. Кузнецов

256

СТРОЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР

Нанокластеры металлов и полупроводников в полимерных матрицах:
синтез, структура и физико-химические свойства

Л. И. Трахтенберг, Г. Н. Герасимов, Е. И. Григорьев

264

Исследование продуктов гидролиза $Ti(OBu)_4$ методом малоуглового рентгеновского рассеяния

А. Н. Озерин, Е. Ю. Шарипов, Л. А. Озерина, Н. В. Голубко, М. И. Яновская

277

О возможностях исследования трековых мембран методом ЯМР
с импульсным градиентом магнитного поля

Е. Н. Васина, В. Д. Скирда, В. И. Волков, А. Н. Нечаев, Б. В. Мчедlishvili

285

Особенности строения и сенсорные свойства тонких пленок SnO_2
и их взаимодействие с Pd по данным мессбауэровской спектроскопии

Ф. Х. Чибирова, Э. Е. Гутман

292

Органическое вещество шунгита
и его физико-химическая активность в полимерных композитах

А. Б. Соловьева, Н. Н. Рожкова, Н. Н. Глаголев, Н. Л. Зайченко, С. Ф. Тимашев

299

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЖИДКОФАЗНЫХ СИСТЕМ

Модифицированная ячеечная теория флюидов

Ю. К. Товбин, М. М. Сенявин, Л. К. Жидкова

304

Поли-N-винилкапролакта-м-гидратный комплекс как модельный детектор
для определения состояния водно-солевых систем

Ю. Э. Кириш, Н. А. Януль, Ю. М. Попков, С. Ф. Тимашев

313

**КВАНТОВАЯ ХИМИЯ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул
с учетом парной корреляции электронов

А. М. Токмачев, А. Л. Чугреев

320

Поверхности потенциальной энергии реакции переноса водорода в молекулярном кристалле

В. А. Тихомиров, А. В. Судаков, М. В. Базилевский, Л. И. Трахтенберг

332

Эффекты электронной поляризации в молекулярных веществах
(вода, пленки твердого фуллерена C_{60} и полиацетилен)

И. А. Мисуркин, С. В. Титов

338

Влияние давления и температуры на скорость твердофазной полимеризации

Л. И. Трахтенберг, Э. Н. Телешов, Г. Н. Герасимов

343

ДИНАМИКА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Качественная теория элементарного акта реакции в релаксирующих растворителях

А. М. Бережковский, Ю. А. Дьяков, В. Ю. Зицерман

349

Метод ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля в исследованиях физико-химических процессов в молекулярных системах

В. Д. Скирда, В. И. Волков

362

АЭРОЗОЛИ

Радиоактивные аэрозоли Чернобыльского генезиса

А. К. Будыка, Б. И. Огородников

375

Номер 3

Зависимость подвижности носителей заряда и переноса массы в оксидах от степени их ионизации

А. Я. Нейман

391

Строение молекул и термодинамические свойства галогенидов скандия

Л. В. Гурвич, Ю. С. Ежов, Е. Л. Осина, Е. А. Шенявская

401

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Стандартная энтальпия образования глицил- γ -аминомасляной кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе

В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Г. Г. Горболетова, О. Н. Попова

415

Термохимические характеристики нитроалканов

Е. А. Мирошниченко, В. П. Воробьева

419

Термодинамико-топологический анализ диаграмм равновесия пар-жидкость в тройных системах с двумя тройными азеотропами

Т. М. Кушнер, Т. В. Челюскина, Л. А. Серафимов

426

Фазовые равновесия и структура фаз в системе La-Co-Cu-O

И. Л. Тихонова, А. В. Бахтин, А. Ю. Зуев, А. Н. Петров

435

Топологический изоморфизм фазовых диаграмм. Эстремумы химических потенциалов компонентов в условиях поливариантных равновесий

Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин, В. И. Рахимов

439

Средние энергии разрыва связей в молекулах и энтальпии образования газообразных тетрагалогенидов и окситригалогенидов ниобия

Н. И. Гиричева, Г. В. Гиричев

442

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Необычное влияние промотора Y_2O_5 на скорость квазистационарного каталитического процесса восстановления 3-трифторметилнитробензола при карбонилировании бутиламина

В. И. Манов-Ювенский

445

Влияние стерического фактора на кинетику реакции кислотно-основного взаимодействия окта(*n*-нитрофенил)тетраазапорфина с азотсодержащими основаниями в бензоле

О. А. Петров, Н. В. Чижова

450

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Термодинамика сольватации метана, пропана и *n*-гексана в системе вода-серная кислота

А. И. Луцкий, Е. С. Рудаков, В. Н. Мочалин, Г. Г. Гундилович

456

Растворимость метана, пропана и <i>n</i> -гексана в системе вода–серная кислота при 283–343 К <i>А. И. Луцык, Е. С. Рудаков, Г. Г. Гундилович, В. Н. Мочалин</i>	460
Влияние селективной сольватации на устойчивость комплексов в смешанных растворителях <i>В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин</i>	465
Энтальпийные характеристики ионов и параметры сольватирующей способности смесей воды с апротонными растворителями <i>Н. Г. Манин, И. Б. Курбанов, В. П. Королев</i>	470
Самодиффузия в водных растворах $Al(NO_3)_3$ <i>В. А. Севрюгин, А. Р. Буданов, В. Д. Скирда, Н. Е. Журавлева</i>	480
Поли- <i>N</i> -винилкапролакта-м-гидратный комплекс как модельный детектор для определения состояния водных ассоциатов в водно-органических системах <i>Ю. Э. Кири, Ю. М. Попков, С. Ф. Тимашев</i>	486

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование аморфизации углерода и термического разрушения фуллерена C_{60} <i>В. А. Полухин, Е. А. Кибанова</i>	494
Теоретическое исследование кластеров аргона в узких порах <i>Ю. К. Товбин, В. Н. Комаров, Н. Ф. Васюткин</i>	500
К проблеме случайного вырождения термов в <i>d</i> -оболочке <i>Г. Т. Климко</i>	507
Влияние давления на электронно-колебательные спектры люминесценции высокосимметричных молекул в твердых растворах <i>М. Ф. Щанов, Л. И. Трахтенберг</i>	513

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Диффузия и расклинивающее давление при адсорбции метана в щелевидных порах углей по данным численного эксперимента <i>А. Вишняков, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская</i>	519
---	-----

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Эффект кинетической селективности сорбции и инверсия выхода хроматографических зон <i>О. А. Писарев, И. В. Кручина-Богданов, Н. В. Глазова</i>	526
---	-----

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Анализ флуктуационных явлений в процессе электрохимического выделения водорода на платине <i>Е. Ю. Будников, С. В. Козлов, А. В. Колюбин, С. Ф. Тимашев</i>	530
--	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Кинетика фотопроводимости и природа промежуточных центров фотогенерации в растворимых фотопроводящих полиимидах <i>Б. М. Румянцев, В. И. Берендяев, Б. В. Котов</i>	538
Особенности фотоокисления холестерина в присутствии безметалльных тетрафенилпорфиринов <i>Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева, Ю. И. Кирюхин, Р. П. Евстигнеева, В. Н. Лузгина, О. В. Череманская, А. В. Печенкин</i>	548

Особенности фотосенсибилизированной активации
металлопорфиринсодержащих каталитических систем

*Ю. И. Кирюхин, Н. Н. Глаголев, А. Б. Соловьева, Р. П. Евстигнеева,
В. Н. Лузгина, М. Л. Королькова, Л. Л. Антонова*

554

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Изотопный кинетический эффект реакции активации Н–Н-связи атомом Pd

В. М. Мамаев, И. П. Глориозов, В. В. Симонян, А. В. Присяжнюк, Е. В. Зернова

559

Избыточные энтальпии бинарных смесей формамида с диалкилзамещенными ацетамидами

А. М. Зайчиков, О. Е. Голубинский

563

Термодинамические свойства нейтральных и ионных компонентов пара трихлорида гольмия

А. Ю. Кузнецов, Л. С. Кудин, А. М. Погребной, М. Ф. Бутман, Г. Г. Бурдуковская

566

Стандартные энтальпии растворения хлорида цинка в ацетонитриле,
диметилсульфоксиде, диметилформамиде и изопропанолу при 298.15 К

С. Н. Соловьев, Ф. Хезвани

570

Влияние оксидов двухвалентных металлов
на каталитическую активность Co_3O_4 при окислении CO

А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов

572

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Е. Грюнвальда “Термодинамика молекулярных частиц”

Ю. А. Ершов

575

Номер 4

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

О структурных критериях в описании переходной области кристаллизация–плавление

Г. Н. Саркисов, А. Г. Вомпе

583

Топологический изоморфизм фазовых диаграмм. Изменение химических потенциалов части
компонентов системы при движении по изотерме-изобаре-изопотенциале других компонентов

Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин, М. М. Шульц

588

Сольватация бромида тетраметиламмония
в системе вода–гексаметилфосфортриамид при 283.15–318.15 К

В. И. Савельев, А. В. Кустов, Н. Г. Манин, В. П. Королев

593

Теплоемкость и термодинамические функции триэтилфосфора

М. С. Шейман, Г. П. Камелова, И. А. Зеляев, В. М. Шейман

598

Термодинамические характеристики ряда циклотримеров и полициклотримеров

Е. Г. Кипарисова, Б. В. Лебедев

602

Термодинамические свойства L-лактида в области 0–430 К

Б. В. Лебедев, Т. Г. Кулагина, Е. Г. Кипарисова

609

Термодинамические свойства боридов кобальта в области 5–270 К

Н. Н. Сирота, В. Д. Соломенник, В. В. Новиков, В. А. Винокуров, Б. И. Корнев

617

Термодинамические свойства кислорода в твердых растворах $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Co}_x\text{O}_{6+\delta}$

*М. В. Патракеев, Э. Б. Митберг, А. А. Лахтин, И. А. Леонидов,
Л. Г. Загорская, В. Л. Кожевников, В. И. Воронин*

620

Термодинамический расчет концентрации дефектов Шоттки в ионных кристаллах с двухвалентным катионом <i>А. В. Ханефт</i>	626
Термодинамические характеристики газообразных дихлорида и дибромида бериллия <i>Г. В. Гиричев, С. А. Шлыков, Н. И. Гиричева, А. Г. Гиричев</i>	632
Низкотемпературная теплоемкость и характеристические термодинамические функции гексаборида церия <i>Н. Н. Сирота, В. В. Новиков, В. А. Винокуров, Л. В. Батова</i>	635
Стандартная энтальпия образования иона VO^{3+} и растворов VOCl_3 в концентрированной хлорной кислоте <i>П. Н. Воробьев, Н. Г. Дмитриева, Е. Р. Пекина</i>	639

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Энергия связи поверхностного кислорода многокомпонентных оксидных катализаторов глубокого окисления <i>А. Ю. Водянкин, Л. Н. Курина, В. Н. Попов</i>	643
Корреляция каталитических свойств пентасилов в реакции алкилирования этилбензола водным раствором этанола и ТПД-спектров аммиака <i>В. В. Юценко, Б. В. Романовский</i>	646
Влияние 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислоты на кинетику и механизм взаимодействия Mn_2O_4 с растворами серной кислоты <i>Н. А. Кишкина, И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, А. Д. Изотов, В. С. Духанин</i>	653
Термическое разложение пероксида бензоила в диполярных апротонных растворителях <i>А. С. Лявинец</i>	661
Восстановление ионов Au^{3+} при поглощении резонансного лазерного излучения <i>А. Б. Крынецкий, А. А. Рухадзе, С. С. Фадеева</i>	666
Гистерезисы концентрационных пределов распространения пламени <i>В. В. Азатян, Ю. Н. Шебеко, В. Ю. Навценя, Э. Д. Замышевский, Д. Ю. Шебеко</i>	670

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Теплоты ступенчатой ионизации глицил-L-аспарагина в водном растворе <i>В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Г. Г. Горболетова, О. Н. Попова</i>	677
Рентгенодифракционное исследование гидратации нитрат-иона в растворе азотной кислоты <i>Е. Л. Никологорская, В. В. Кузнецов, О. В. Гречин, В. Н. Тростин</i>	683
Кислотные свойства катионов и растворимости оксидов в эвтектическом расплаве KCl-LiCl при 700°C <i>В. Л. Чергинец, Т. П. Реброва</i>	687

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Связь равновесного фракционирования стабильных изотопов и температурного сдвига резонансной частоты в спектрах Мессбауэра <i>В. Б. Поляков</i>	690
Модель сольватации молекул с полостью. Метод интегральных уравнений теории жидкости <i>Д. А. Тихонов, Р. В. Полозов</i>	695
Молекулярно-динамическое моделирование и расчет термодинамических свойств расплавов CaO-FeO <i>Д. К. Белащенко, О. И. Островский</i>	704

Расчет средних расстояний между случайно распределенными частицами в модели точек и твердых сфер <i>Н. Л. Лаврик, В. П. Волошин</i>	710
О корреляции между характеристиками межатомной связи в расплавах полупроводников <i>В. М. Глазов, О. Д. Щеликов</i>	714

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Физический смысл “ленгмюровской емкости” в уравнениях сорбции паров набухающими полимерами <i>Л. Е. Клюев</i>	720
Структура и особенности образования комплексов Cr^{5+} в ряде анионитов по данным ЭПР <i>Г. П. Вишневецкая, Р. Ш. Сафин, Е. Н. Фролова</i>	723

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Численный метод решения прямой задачи нелинейной газовой хроматографии <i>В. П. Шкилев</i>	728
---	-----

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотокаталитическое окисление метанола в формальдегид на поверхности массивных и нанесенных на силикагель оксидов ванадия, молибдена и вольфрама <i>К. А. Колмаков, В. Н. Пак</i>	733
---	-----

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Адсорбционные и каталитические свойства щелочной фосфатазы на обонятельном эпителии <i>Е. С. Чухрай, Л. Ф. Атякиева, О. М. Полторак, А. А. Козленков, В. В. Вознесенская, Ч. Д. Вайсоки</i>	739
--	-----

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика испарения летучего компонента из твердого ядра, окруженного жидкой пленкой <i>А. Г. Кесарев, В. В. Мансуров, В. Г. Постовалов</i>	743
---	-----

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение степени превращения при термическом разложении твердого вещества методом акустической эмиссии <i>С. Н. Сакиев, С. Н. Расулов</i>	747
---	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Экстремумы параметров r -фазного равновесия в n -компонентных системах с участием фаз “несвободного состава” <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин</i>	750
Молекулярная динамика и корреляция геометрии молекулы алюмофенилсилоксана с каталитической активностью при 273–373 К <i>Е. В. Исаева, А. В. Немухин, И. М. Колесников, В. А. Винокуров, О. И. Монастырский</i>	753
Энтальпия образования $\delta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ и энтальпия изменения координационного числа иона галлия <i>Л. А. Резницкий</i>	756
Комплексообразование элементоорганических пероксидов подгруппы кремния с алкил- N -фенилкарбаматами <i>В. В. Горбатов, Н. В. Яблокова, В. П. Хейдоров</i>	758

Определение давления паров высокоперегретых жидкостей <i>О. Ф. Шлёнский, Н. М. Иевлева</i>	760
Расчет самосогласованных термодинамических данных и фазовых равновесий в системе кобальт–бор <i>Б. В. Михайловский, В. И. Горячева, И. Б. Куценко</i>	763
Оценка фрактальной размерности макромолекулярного клубка в разбавленном растворе по вязкостным характеристикам <i>Г. В. Козлов, К. Б. Темираев, В. А. Созаев</i>	766

Номер 5

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Расчет активности компонентов расплавов железо–углерод по данным термодинамического моделирования <i>Г. К. Моисеев, Н. И. Ильиных, Н. А. Ватолин</i>	775
Смещение состава эвтонических и перитонических точек в тройных системах при изобарическом изменении температуры <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Л. В. Пучков</i>	779
Закономерности изменения фазовых диаграмм в рядах бинарных систем из <i>n</i> -алканов <i>И. А. Агафонов, И. К. Гаркушин, Т. Т. Мифтахов</i>	783
Фазовые равновесия в системе Na, K, Mg, Ca SO ₄ , Cl–H ₂ O при 25°C в области кристаллизации гипса <i>Л. Солиев</i>	788
Температурные зависимости давления и состава пара над карбидами TiC _y <i>Л. В. Зуева, А. И. Гусев</i>	792
Термодинамические свойства поли-N-винилпирролидона в области 0–450 K <i>Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев</i>	800
Термодинамическое моделирование химических превращений компонентов горючих сланцев в процессе термической обработки <i>С. Б. Станотина, В. А. Решетов, В. В. Морковин</i>	806
Стеклование органических катионитов <i>Е. А. Крылов</i>	811

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетическая модель ингибированных радикально-цепных реакций <i>В. О. Кудышкин, И. Ф. Шадрин, Н. А. Мухитдинова</i>	816
Твердофазный синтез бис(диметилдиоксимато)никеля(II) при ударно- и компрессионно-сдвиговом воздействиях <i>О. В. Михайлов, С. В. Половняк, В. К. Половняк, Р. Я. Дебердеев</i>	820
Упрочнение торфосодержащих композиций методом химического генерирования свободных радикалов <i>Л. В. Касицкая, Ю. С. Саркисов, Н. П. Горленко, Л. В. Цыро</i>	824
Кислотно-основные свойства поверхности оксидных оловосодержащих катализаторов окислительной димеризации метана <i>С. И. Галанов, А. И. Галанов, Л. Н. Курина, Н. А. Осипова, А. А. Давыдов</i>	827

Влияние природы основания на кинетику межмолекулярного переноса протонов NH-групп тетрабромтетраазапорфина в бензоле

О. А. Петров, Б. Д. Березин

830

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Комплексообразование ацетонитрила и метилового спирта с водой

С. В. Зенин

835

Ионная сольватация и электропроводность растворов солей лития в сополимере акрилонитрила и бутадиена

О. В. Бушкова, Б. И. Лирова, В. М. Жуковский

840

Влияние 1-гидрооксиэтилидендифосфоновой кислоты на кинетику растворения магнетита

Н. А. Кишкина, И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, А. Д. Изотов, В. С. Духанин

844

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул воды в разбавленных растворах сахаридов

В. А. Севрюгин, В. Д. Скирда

853

Низкотемпературное взаимодействие системы HCl–вода с озоном

Т. В. Ягдовская, А. Р. Громов, А. В. Зосимов, В. В. Лунин

857

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Фазовые равновесия и кристаллическая структура фаз в системах $\text{MeCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Me = Sr, Ba)

Е. А. Филонова, В. А. Черепанов, Н. А. Зайцева, В. И. Воронин

862

Квантово-химическое исследование строения шестичленных циклических эфиров борных кислот

В. В. Кузнецов, Е. А. Алексеева

867

Влияние структуры жидкого бензола на температурную зависимость фактора угловых корреляций молекул

Л. В. Ланишина

871

Новый метод расчета β -факторов кристаллов

Д. А. Князев, А. В. Бочкарев

875

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Сорбционные свойства хитозана и возможности его применения для очистки жидких сред

В. В. Самонин, И. Ю. Амелина, Ю. Н. Ведерников, В. А. Доильницын

880

Десорбция изотопозамещенных молекул с поверхности тефлона под воздействием атомно-молекулярных пучков водорода

В. П. Гранкин, Н. А. Савинков, В. В. Стыров, Ю. И. Тюрин

884

Гидратация ионообменных мембран, насыщенных аминокислотами

Т. В. Елисеева, А. Н. Зяблов, Д. Л. Котова, В. Ф. Селеменев

890

Исследование адсорбции этана в щелевидных порах графита методами численного эксперимента

А. В. Клочко, Е. М. Пиотровская, Е. Н. Бродская

894

Влияние модифицирования оксидом скандия на гидроксильный покров и кислотно-основные свойства поверхности диоксида циркония

А. Н. Харланов, Е. В. Лунина, В. В. Лунин

898

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Зависимость газохроматографических индексов удерживания
от динамических характеристик молекул

И. Г. Зенкевич

905

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Влияние активированной поверхности диоксида кремния
на фотодиссоциацию “привитых” пероксидных радикалов

В. И. Пергушов, Н. Ю. Осокина, М. Я. Мельников

911

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Влияние андростенона на щелочную фосфатазу, иммобилизованную на природных носителях

*Л. Ф. Атякшева, Е. С. Чухрай, О. М. Полторак,
А. А. Козленков, В. В. Вознесенская, Ч. Д. Вайсоки*

915

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Кинетика процессов при капиллярном электрофорезе в условиях
продольного градиента напряженности электрического поля

С. Н. Семенов

918

Раздельное определение “связанной” и “свободной” воды в органических ионитах

И. Б. Рабинович, Е. А. Крылов

924

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Равновесие жидкость–пар и термодинамические свойства
бинарных систем этанол–*n*-алкилпропаноаты

Ю. К. Сунцов, Б. Я. Коняев

928

Влияние неполярного растворителя на положение
фундаментальной колебательной полосы молекул H₂ и D₂

Н. Г. Бахшиев

931

Фазовые переходы и электрические характеристики сегнетоэлектриков Ca₂Nb₂O₇ и Sr₂Nb₂O₇

Н. А. Захаров, В. А. Клюев, Ю. П. Топоров

934

Энтальпия образования кристаллического триоксида диспрозия

В. Я. Леонидов, М. Ю. Фуркалюк

937

Механизм взаимодействия сульфидов меди
с солянокислыми растворами хлорида железа и нитрита натрия

Х. К. Оспанов, А. К. Жусупова, С. А. Шарипова, Р. Р. Сыздыков

940

Изменение энтальпий при переходе от простых к сложным перовскитоподобным оксидам

Л. А. Резницкий

943

Номер 6**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Термодинамические характеристики сублимации и испарения тетраоксида германия

В. А. Титов, Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова

951

Парциальные термодинамические свойства водорода
в гидриде TiNiH_x в области составов 0 ≤ x ≤ 0.20

И. С. Сухушина, И. А. Васильева, Н. Л. Жукова, Н. Н. Кузнецова, В. В. Лунин

955

Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции дивинилтеллура <i>В. П. Нистратов, М. С. Шейман, Г. П. Камелова</i>	959
Термическое расширение арсенидов галлия и индия <i>В. М. Глазов, А. С. Пашинкин</i>	963
Масс-спектрометрическое исследование насыщенного пара над трихлоридом тербия и системой TbCl ₃ -DyCl ₃ <i>И. В. Хасанишин, Л. С. Кудин, А. М. Погребной</i>	966
Влияние термической аккомодации в системе газ-металл на барические зависимости теплопроводности водорода <i>Н. Х. Зимица</i>	974
Критерии устойчивости гетерогенного комплекса фаз относительно непрерывных изменений параметров состояния системы <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, Б. А. Шахматкин, М. М. Шульц</i>	981
Энтальпии образования газообразных молекул и ионов в бинарных системах из трихлоридов иттербия, лютеция и диспрозия <i>А. М. Погребной, Л. С. Кудин, А. Ю. Кузнецов</i>	987

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Глубина активного слоя ванадиевых сернокислотных катализаторов <i>С. В. Иваненко</i>	996
Влияние высокого давления на скорость гомолиза пероксида кумила <i>В. М. Жулин, Т. В. Липович, В. Л. Антоновский</i>	1003

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кислотно-основные взаимодействия тетрабромтетраазпорфина и его комплекса с цинком(II) в протондонорных средах <i>Н. В. Чижова, О. Г. Хелевина, Б. Д. Березин</i>	1009
Влияние координации иона Zn ²⁺ на растворимость порфиринов <i>Г. М. Мамардашвили, Н. Ж. Мамардашвили, О. А. Голубчиков, Б. Д. Березин</i>	1014
Количественная оценка роли водно-органического растворителя при образовании монокраун-эфирных комплексов ионов натрия и калия <i>Н. В. Бондарев</i>	1019
Исследование влияния давления на структурные особенности водного раствора хлорида натрия методом интегральных уравнений <i>М. В. Федотова, В. Н. Тростин</i>	1025
Взаимодействие протона с активным красителем в водном растворе <i>Л. М. Раменская, Е. П. Гришина, А. Н. Алексева</i>	1029
Показатели преломления сосуществующих фаз бинарной жидкой системы перфтордекалин-гептан <i>С. Г. Ильина, Е. Н. Ревина, Р. Н. Таешникова</i>	1033
Влияние кислотности среды на состояние акрихина в водных растворах <i>Л. А. Григорян</i>	1037

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Использование метода магнитной восприимчивости для изучения процесса дефектообразования в сложном оксиде LiCoO ₂ <i>В. С. Горшков, Д. Г. Келлерман, В. В. Карелина</i>	1041
--	------

ЭПР-спектроскопия производных полидифенилдиацетилена

А. И. Кокорин, О. Г. Полуэктов, С. Н. Холуйская, Л. Н. Рудакова, В. М. Мисин

1046

Термогравиметрия молекулярных комплексов синтетических цинк(II)порфиринов с бензолом и пиридином

Н. Ш. Лебедева, Е. В. Антина, А. И. Вьюгин

1051

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙАдсорбция и кинетика окисления формальдегида на порошкообразном Fe_2O_3 *Б. А. Лурье, А. В. Михно*

1055

Термодинамические функции индивидуальных компонентов и их бинарных смесей в адсорбированной фазе на цеолитах

Е. А. Устинов

1062

Необменное поглощение тирозина и триптофана анионитом АВ-17-2П

О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов

1067

Модель сильного электролита в описании сорбции воды сильнокислотными катионообменниками

Е. М. Кузнецова, О. А. Филиппов

1071

Влияние скорости элюирования на эффективность адсорбции липопротеидов

В. М. Седов, Н. Г. Подосенова, А. С. Кузнецов

1076

Влияние сетчатости на избирательность катионитов и анионитов на стирол-дивинилбензольной матрице

В. С. Солдатов, Т. В. Безъязычная, В. И. Гоголинский, В. М. Зеленковский, А. Л. Пушкарчук

1080

Особенности диффузии поверхностно-активных веществ через пористую мембрану

М. Б. Петельский, А. А. Абрамзон

1085

Влияние структуры цеолита на оптические свойства кластеров CdS, инкапсулированных в цеолитную матрицу

Н. Н. Толкачев, А. Ю. Стахеев, Л. М. Кустов

1089

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Экстракция нафтолов смесями алифатических углеводородов с активными растворителями

П. Т. Суханов, С. П. Калинин, Я. И. Коренман

1093

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯИзменение электропроводности и термо-ЭДС в зависимости от содержания слабосвязанного кислорода в твердых растворах $YBa_2Cu_{3-x}Co_xO_{6+\delta}$ *В. Л. Кожевников, М. В. Патракеев, Э. Б. Митберг, А. А. Лахтин, И. А. Леонидов, В. И. Воронин*

1097

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фосфоресценция твердых растворов дикетонов в пористом натриевоборосиликатном стекле

С. А. Багнич

1103

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИАномалия диэлектрической проницаемости воды в диапазоне частот $2 \times 10^3 - 10^5$ Гц*Н. М. Демиденко*

1107

Физико-химические свойства низкомолекулярных сульфонов

В. С. Колосницын, Л. В. Шеина, Н. В. Каричковская, С. Э. Мочалов

1112

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯОценка термодинамических функций тройных оксидов $LpMeMn_2O_5$
(Lp – PЗЭ, Me – щелочной металл)*Б. К. Касенов, С. Т. Едильбаева, Е. С. Мустафин, Е. К. Жумадилов*

1116

Влияние типа и количества цеолита в цеолитсодержащих катализаторах
на их активность в реакции превращения пропана и изобутана*И. В. Квасова, В. Б. Мельников, С. В. Мещеряков, Т. В. Сорокина*

1119

Характеристические параметры кинетики фотоадсорбции кислорода
на эпитаксиальных слоях халькогенидов кадмия (CdS, CdSe, n-CdTe)*М. А. Магомедов, Р. Н. Гасанова, А. М. Курбанова, Х. А. Магомедов*

1122

Фотокаталитическое окисление фенолов в присутствии Fe(III) и пероксидисульфата

И. Я. Родько, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль

1125

Фотохимическое получение биметаллических Ag–Cu-коллоидов на кварце

Т. Б. Бойцова, В. В. Горбунова, А. В. Логинов, Н. Н. Иванова

1127

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Модифицированная методика капиллярного электрофореза белков

Н. Я. Цибахашвили, Л. М. Мосулишвили, В. А. Барнов

1129

ХРОНИКА

X Международная конференция по химии органических и элементоорганических пероксидов

В. Л. Антоновский

1134

Номер 7**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**Верхняя граница метастабильного состояния конденсированных систем
и ее учет в математических моделях физической химии*О. Ф. Шленский, Н. М. Иевлева*

1143

Термодинамические характеристики протонирования эфира 1,10-диаза-18-краун-6

В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, Т. В. Балашова

1149

Фазовое равновесие и уравнение состояния тройной системы вода–n-гексан–n-пропанол

С. М. Расулов, А. Р. Расулов

1153

Термодинамические свойства растворов диэтилцинк–диэтилтеллур

А. К. Баев

1157

Аномалии при изучении переноса тепла, их связь с термической аккомодацией
на границе газ–твердое тело*Н. Х. Зими́на, Л. П. Смы́галина, В. В. Зими́н*

1163

Расчет изохорной теплоемкости на основе теории интегральных уравнений RISM

Е. В. Саблин, А. В. Клинов, Г. С. Дьяконов

1169

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности кинетики осаждения металлов из конденсированных металлсодержащих сред при облучении ИК-лазером <i>Ю. В. Серянов, Л. А. Фоменко</i>	1174
Конкурентная кинетика радикально-цепного присоединения <i>М. М. Силаев</i>	1180
Рекомбинация атомов водорода на поверхности солей щелочных металлов <i>В. П. Гранкин, Н. Д. Толмачева, Ю. И. Тюрин</i>	1185
Закономерности роста слоев борофосфорносилкатного стекла при химическом осаждении из газовой фазы <i>В. Ю. Васильев</i>	1191
Кинетика сульфидирования мультимолекулярных слоев бегената свинца <i>С. М. Репинский, Л. Л. Свешникова, Ю. И. Ханов, В. Н. Кручинин, В. Г. Половинкин</i>	1199
Кинетика разложения озона на Со–Мп–Си-цементсодержащем катализаторе <i>Е. А. Махов, Г. В. Егорова, С. Н. Ткаченко, В. И. Демидюк, М. П. Попович, В. В. Лунин</i>	1205

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Изолинии отношения числа ассоциатов к их объему на p, T -диаграмме воды <i>В. И. Лаптев</i>	1208
Диэлектрические свойства водных растворов галогенидов аммония <i>А. А. Потапов, И. Ю. Пархоменко</i>	1215
Влияние неводных растворителей на кинетику растворения магнетита в хлороводородной кислоте <i>А. И. Горичев, Б. Е. Зайцев, А. Д. Изотов</i>	1220
Влияние механической обработки аспирина на кинетику его растворения в воде <i>В. А. Полубояров, З. А. Коротаева, С. Н. Киселевич, Ю. Д. Панкратьев, В. Ф. Сысов, О. В. Андрюшкова</i>	1227
Трансляционная подвижность молекул воды и ионов Li^+ , F^- , Al^{3+} в водных растворах LiCl , KF и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ <i>В. А. Севрюгин, А. Р. Буданов, Н. Е. Журавлева, В. М. Загайнов, С. И. Алексеева</i>	1233

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Влияние диполь-дипольного взаимодействия на свойства бинарных смесей нематических оснований Шиффа <i>В. В. Александрийский, В. В. Волков, В. А. Бурмистров, О. И. Койфман</i>	1239
Свойства и структура мономолекулярных пленок на основе N-октадецил-3,4 : 9,10-перилен-бис-(дикарбоксидимида) <i>Г. К. Жавнерко, Т. А. Кучук, В. Е. Агабеков, М. О. Галлямов, И. В. Яминский</i>	1244
Неэмпирическая модель простейших адсорбционных комплексов вода–цеолит: образование подвижного протона <i>Т. М. Домрачева, Ю. В. Новаковская, А. А. Кубасов, Н. Ф. Степанов</i>	1249

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Перенос энергии от хлорофилла b на хлорофилл a в адсорбционной модельной системе <i>Н. А. Мамлеева, Т. Н. Кропачева, А. Н. Митрофанова, А. Н. Пряхин</i>	1256
---	------

Статистический анализ адсорбции CO ₂ и C ₂ H ₆ на цеолите NaX <i>Е. А. Устинов</i>	1262
Использование молекулярной модели Оно–Кондо для описания адсорбции паров на микропористых адсорбентах <i>А. М. Толмачев, Ф. Стекли, О. И. Трубников, Т. А. Кузнецова</i>	1267
Агрегирование молекул красителя 7-аминокумарина в ленгмюровских пленках <i>А. С. Алексеев, Х. Лемметюйнен, А. А. Никитенко, Й. Пелтонен, В. А. Миляев</i>	1271
Анализ процессов ионизации металлов в растворах электролитов с учетом образования поверхностных адсорбционных комплексов <i>М. В. Вигдорович, В. И. Вигдорович</i>	1278
Исследование структуры полимерных слоев по их газопроницаемости <i>Г. А. Полоцкая, А. Е. Полоцкий</i>	1285
Анализ механизма сорбции амфотерных металлов низкоосновным анионитом с помощью парамагнитного зонда <i>А. Л. Смирнов, Н. А. Голубев, Л. С. Молочников</i>	1290
Хелатообразующие сорбенты для селективного извлечения меди из растворов <i>Г. К. Салдадзе, В. Б. Каргман, С. И. Ануфриева, Ю. Н. Лосев</i>	1294
Спектроскопическое и потенциометрическое исследование адсорбции ионов на поверхности частиц серебряного гидрозолья <i>С. К. Донкпеган, В. В. Цветков, Н. Ю. Исаева, В. Д. Ягодовский</i>	1298

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Плотность бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>О. Б. Рудаков, М. И. Соколов, Л. В. Рудакова</i>	1303
Математическое моделирование хроматографического удерживания барбитуратов в ион-парной обращенно-фазовой хроматографии <i>М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Н. Г. Кокиаишвили, М. М. Рогава</i>	1307

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электродиффузионный перенос в ионообменных мембранах в рамках теории обобщенной проводимости <i>Н. П. Гнусин, Н. П. Березина, Н. А. Кононенко, О. А. Демина</i>	1312
--	------

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Особенности кинетики взаимодействия сульфокатионообменника с аминокислотой <i>Д. Л. Котова, Т. А. Крысанова, В. Ф. Селеменев</i>	1316
Электроокрашивание стекол системы Li ₂ O–P ₂ O ₅ –WO ₃ <i>А. А. Ходяков, В. В. Громов</i>	1319
Хемосорбция кислорода на образцах Pd/MgO <i>Л. С. Кравчук, Н. И. Иващенко</i>	1322

РЕЦЕНЗИИ

Рецензия на книгу Г.К. Моисеева, Н.А. Ватолина, Л.А. Маршук, Н.И. Ильиных “Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Альтернативный банк данных АСТРА. OWN” <i>Л. А. Резницкий</i>	1324
--	------

ХРОНИКА

К семидесятилетию А.Я. Розовского

1326

Номер 8**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Энтальпия экстраординации имидазола некоторыми металлопорфиринами протогруппы

М. Б. Березин, О. М. Чернова

1335

Влияние способа приготовления на термические фазовые превращения оксида циркония, модифицированного сульфат-ионами

В. В. Лунин, А. О. Туракулова, Н. Н. Кузнецова

1340

Термодинамические свойства и устойчивость интерметаллидов Nb, Ti, Zr, Hf и V с малым содержанием переходных металлов и водорода (азота)

Р. Ф. Балабаева, И. А. Васильева, И. С. Сухушина, И. В. Алексеев

1345

Тепловые эффекты полиморфных превращений в жидком алюминии

И. А. Новохатский

1348

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Взаимосвязь свойств слоев борофосфорносиликатного стекла с условиями их роста при химическом осаждении из газовой фазы

В. Ю. Васильев

1351

Превращения метанола на молекулярных ситах CoAPO

М. В. Вишнецкая, А. Б. Приселкова, О. А. Пономарева, И. Ф. Московская, Б. В. Романовский

1357

Синергизм действия инициаторов окисления сульфита – ионов железа и пероксидисульфата

О. А. Травина, Ю. Н. Козлов, А. П. Пурмаль, И. Я. Родько

1361

Влияние промоторов на активность и селективность Sb–Mo–O-катализаторов окисления изобутилена

В. М. Жизневский, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан

1366

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Кондуктометрическое определение константы диссоциации иона анилина при различных температурах

А. А. Силков

1371

Расчет вклада растворителя в работу сольватации иона методом численного эксперимента

Е. Н. Бродская, А. И. Русанов

1376

Диэлектрическая релаксация в водных растворах диметилформамида и диметилмочевины

А. К. Лященко, А. С. Лилеев, А. Ф. Борина

1382

Влияние комплексонов на кинетику растворения оксида меди(II) в кислых средах

Е. Ю. Невская, Б. Е. Зайцев, И. Г. Горичев, А. Д. Изотов

1388

Модель расщепления двух электролитов с различными зарядами ионов

Н. К. Ткачев, М. А. Кобелев

1393

Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии молекул растворителя в разбавленных растворах полидиметилсилоксана

В. А. Севрюгин, Г. И. Васильев, В. Д. Скирда

1398

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Потенциальная кривая основного электронного состояния димера меди <i>А. Д. Смирнов</i>	1404
ЯМР-исследование водных растворов меди(II) и никеля(II) <i>В. Е. Зорин, А. Г. Лундин, В. А. Финкельштейн</i>	1411
Температурная зависимость частоты ЯКР при реориентациях атомных групп, внешних по отношению к квадрупольным ядрам <i>И. А. Кюнцель, В. А. Мокеева</i>	1416
Неэмпирический анализ колебательного спектра 3,3-диметил-1-бутена <i>Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков</i>	1422

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Оценка влияния стерического фактора при сорбции органических веществ ионитами <i>В. А. Кузьминых, М. В. Рожкова, Г. А. Чикин</i>	1429
Учет перепада давления при определении изотермы адсорбции газохроматографическим методом <i>В. П. Шкилев</i>	1434
Вычисление распределения адсорбционных центров по энергиям активации десорбции на основе данных температурно-программированной десорбции <i>В. П. Шкилев</i>	1437
Теоретический анализ обмена ионов H^+Na^+ на карбоксильных катионитах <i>А. В. Мамченко, Е. А. Валуйская</i>	1443
Механизм эффекта Ребиндера при разрушении алюмосиликатного стекловолокна в атмосфере паров воды <i>С. Н. Новиков</i>	1452
Закономерности сорбции ионов цинка и кадмия эфирами целлюлозы из водно-спиртовых растворов электролитов <i>Н. А. Багровская, Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов</i>	1460
Формирование адсорбционных слоев при кристаллизации вольфрама из смеси WF_6-H_2 <i>Ю. В. Лахоткин</i>	1465

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Изостерические газохроматографические характеристики удерживания воды и изопропанола на поливинилтриметилсилане <i>Т. А. Котельникова, Е. П. Агеев</i>	1470
Применение слабых органических протолитов для формирования градиента pH в хроматофокусировании <i>А. Б. Тессман, А. В. Иванов, П. Н. Нестеренко, А. В. Гармаш</i>	1476

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Конвекционный массоперенос в системах растворы полиметафениленизофталамида-осадители <i>О. И. Начинкин, Л. В. Швагурицева</i>	1480
Зависимость параметров удерживания органических соединений на капиллярной колонке с полярной фазой от содержания воды в газе-носителе <i>В. Г. Березкин, Т. П. Попова</i>	1484

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Уравнения динамики разделения эмульсий волокнистым фильтром <i>В. М. Бельков</i>	1489
Численное моделирование разделения стабилизированных эмульсий волокнистым фильтром <i>В. М. Бельков</i>	1493
Низкотемпературное жидкофазное окисление гексафторпропилена молекулярным кислородом. Влияние температуры реакции <i>В. В. Шаповалов</i>	1495
Параметры активации вязкого течения в растворах $MgCl_2$ и $BaCl_2$ <i>Н. Д. Азизов, Т. С. Ахундов</i>	1498
Эмпирическая зависимость теплоемкости твердых органических веществ от температуры <i>В. С. Иорши</i>	1501
Термодинамические функции тетрабромиды германия в интервале температур 5–315 К <i>Г. А. Березовский, Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, И. Е. Пауков</i>	1504
Термодинамическая модель квазирегулярного раствора электролитов <i>А. М. Кутьин, Д. В. Пядушкин, А. Д. Зорин</i>	1507
Некоторые особенности термодинамики массопереноса в трехмерной межфазовой области раздела <i>Э. В. Вейцман</i>	1511
Расчет кинетики сорбции бидисперсным сорбентом при переменной концентрации сорбтива на границах зерен <i>П. П. Золотарев</i>	1514
Реакции радикалов при распаде ди- <i>трет</i> -бутилпероксида в среде фенилацетата <i>И. М. Борисов, З. Ф. Шарафутдинова, А. А. Гусманов, Д. А. Михайлов</i>	1517

Номер 9**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Влияние температуры на трехфазные равновесия с участием жидкого и твердых растворов в тройных системах <i>А. В. Румянцев, Н. А. Чарыков, Л. В. Пучков</i>	1527
Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства 1,1,2-трифтор-1,2-дихлорэтана <i>А. И. Дружинина, Р. М. Варуценко</i>	1531
Экспериментальное исследование и анализ совместной растворимости меди и сурьмы в германии <i>В. М. Глазов, А. Я. Потемкин</i>	1537
Структурно-молекулярный критерий термодинамического подобию <i>В. И. Недоступ, В. Е. Кузьмин, О. В. Недоступ</i>	1541
Трансформации фазовых T - x -диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. I. Равновесие четырех фаз <i>П. П. Федоров</i>	1545
Трансформации фазовых T - x -диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями <i>П. П. Федоров</i>	1551

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

- Окисление монооксида углерода на смешанных оксидных катализаторах в присутствии озона
*Д. П. Уфимкин, В. А. Вобликова, Л. Н. Буренкова,
 Л. В. Сабитова, А. Н. Харланов, В. В. Лушин* 1557
- Влияние химического модифицирования и добавок NaOH, P₂O₅, PCl₅ и AlCl₃ на скорость окисления фуллера C₆₀ молекулярным кислородом
*А. Н. Пушкин, Н. Н. Зенин, О. А. Кузнецова, А. П. Руденко,
 О. В. Болтали, О. К. Гулиш, М. Е. Леонова* 1561
- Окислительная деструкция комплексонов в среде пероксида водорода
А. Г. Вендило, Н. Е. Ковалева, Е. М. Уринович, Ю. В. Юрасова 1567
- Каталитическая окислительная димеризация метана на системе PbO–SnO₂ различного фазового состава
И. А. Курзина, С. И. Галанов, Л. Н. Курина, В. Н. Белоусова, Е. И. Сачкова 1571
- Изменения кристаллической структуры хромита меди при каталитическом окислении монооксида углерода
*И. А. Коршунов, А. Г. Разуваев, С. К. Игнатов, Е. А. Лебедева,
 А. Ю. Чадов, Д. О. Филатов, И. А. Краев* 1574

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Растворимость ферроцена и диметилферроценилкарбинола в смесях воды с этанолом и изопропанолом
П. В. Фабинский, В. П. Твердохлебов, Г. А. Дмитренко, В. А. Федоров 1577
- Изучение вязкости минерального масла с добавками SiO₂ и Al₂O₃ методом спинового зонда
В. В. Маляренко 1581
- Расчет констант кислотно-основных равновесий по зависимости электрокинетического потенциала от pH и данным потенциометрического титрования оксидов и гидроксидов алюминия
Е. Ю. Невская, И. Г. Горичев, О. В. Кучковская, Б. Е. Зайцев, А. И. Горичев, А. Д. Изотов 1585

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Суперионное состояние и межионный потенциал кристалла α-AgI
В. И. Поляков 1592
- Размеры молекул воды в жидком, твердом, газовом и гидратном состояниях
А. В. Сколунов 1598
- Молекулярные координационные числа и структура полиморфных модификаций халькогенов
Е. В. Пересыпкина, В. А. Блатов, В. Н. Сережкин 1602
- Соотнесение частот колебаний поворотных изомеров и изотопомеров молекул
Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков 1609
- Неэмпирические расчеты структуры и динамики молекул H₂CO, F₂CO и Cl₂CO в возбужденных электронных состояниях
В. А. Батаев, В. И. Пупышев, И. А. Годунов 1614

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Сорбционные свойства активированных хитина и хитозана
В. В. Самонин, И. Ю. Амелина, А. А. Савельева, В. А. Доильницын, Ю. Н. Ведерников 1619
- Компьютерное описание динамического поведения многокомпонентных нелинейных ионообменных систем на основе модели образования поверхностных комплексов
А. И. Калинин, В. Хель, Р. Кифер 1623

Кластерная адсорбция и вязкое течение жидких металлов в пристеночных слоях <i>И. А. Новохатский, И. В. Ярошенко, В. З. Кисунько, А. И. Погорелов</i>	1629
---	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматографические разделения биологически-активных веществ в кинетически селективных режимах динамики сорбции <i>О. А. Писарев, И. В. Кручина-Богданов, Н. В. Глазова, О. В. Быченкова</i>	1634
Условия осуществления хроматомембранного массообменного процесса в системах жидкость–жидкость и жидкость–газ <i>О. В. Родинок, Л. Н. Москвин, А. Г. Папсуева, Г. Л. Григорьев</i>	1638
Вязкость бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>О. Б. Рудаков, М. И. Соколов, В. Ф. Селеменев</i>	1641
Газовая хроматография алкиладамантанов <i>С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, И. К. Моисеев, М. Н. Земцова</i>	1645
Хроматографические свойства комбинированных фаз на основе полиэтиленгликоля и ацетилацетонатов металлов <i>Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, Т. Н. Матвеева, Н. А. Чулынина, О. А. Мальцева</i>	1650
Исследование “эфекта клетки” в производных адамантана методом газожидкостной хроматографии <i>С. В. Курбатова, С. Н. Яшкин, И. К. Моисеев, М. Н. Земцова</i>	1654

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотохимическое превращение N-изопропил-N'-фенил-n-фенилендиамина <i>А. А. Мухутдинов, Ф. К. Мирясова, Э. А. Мухутдинов, О. А. Сольяшинова, Ан. М. Кузнецов</i>	1658
Хемилюминесценция линейных гидразидов карбоновых кислот при окислении гипохлоритом <i>Ю. Б. Цаплев</i>	1664
Хемилюминесценция азинов <i>Ю. Б. Цаплев</i>	1668

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Одноквантовые фотореакции кислородно-дефицитных центров в германосиликатном стекле <i>В. Н. Баграташвили, С. И. Цыпина, Ю. С. Заворотный, А. О. Рыбалтовский, П. В. Чернов</i>	1672
Модель цепного разрушения механически нагруженных полимеров <i>А. М. Каплан, Н. И. Чекунаев, В. Г. Никольский</i>	1678
Формирование точечных дефектов в щелочноборатных и щелочнофосфатных электрохромных стеклах <i>А. А. Ходяков, В. В. Громов</i>	1685

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Получение и исследование пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе соли полиаминокислоты, содержащей краситель родаминового ряда <i>С. Н. Штыков, Б. Н. Климов, Г. Ю. Науменко, Г. В. Мельников, Т. Д. Смирнова, Е. Г. Глуховской, Т. Ю. Русанова, Д. А. Горин</i>	1689
Аналитическое представление термодинамических функций конденсированных состояний веществ <i>А. М. Кутын, Д. В. Пядушкин, Е. А. Быкова, Л. Я. Цветкова</i>	1692

Диаграмма растворимости сульфата лития в воде <i>Д. Е. Коваленко</i>	1695
Связь между квантово-механическим и классическим описанием строения ядерно-электронных систем (молекул, молекулярных ионов, кристаллов, макротел) <i>В. М. Татевский</i>	1697
Описание кластерообразования в полимерах в рамках модели Зимма–Ландберга и квазихимической модели сорбции <i>Л. Е. Клюев, С. Ф. Гребенников</i>	1700
Аномальная термодесорбция атомов аргона, имплантированных облучением в монокристалл кобальта <i>А. М. Панеш, А. Д. Лозовский</i>	1703
Микрокинетическая гидрохимическая модель разложения токсического вещества в природных водных системах <i>Н. В. Соколов, Д. Ю. Культин, О. К. Лебедева, Г. А. Богдановский</i>	1706
Теплоемкость и термодинамические функции η^6 -метилбензоатхромтрикарбонила <i>М. С. Шейман, Г. П. Камелова, В. М. Шейман, А. Н. Артемов</i>	1709

Номер 10

К ЮБИЛЕЮ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Развитие физической химии в России <i>В. М. Грязнов</i>	1717
Вклад академика В.А. Кистяковского в становление и развитие физической химии и электрохимии в России <i>Ю. М. Полукаров</i>	1720
Сто лет исследований механизма каталитических реакций перераспределения водорода <i>В. М. Грязнов</i>	1723
Метод Хартри–Фока и развитие квантовой химии <i>Н. Ф. Степанов</i>	1727
Физико-химическая механика <i>И. Н. Влодавец</i>	1735
Устойчивость коллоидов и теория поверхностных сил Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) <i>Г. А. Мартынов</i>	1744
Роль разветвленно-цепного механизма в горении и взрыве газов при атмосферном и более высоких давлениях <i>В. В. Азатян</i>	1755
Газохроматографическое определение температурной зависимости термодинамических характеристик ряда углеводородов, адсорбированных на кремнеземе <i>А. А. Лопаткин, Н. К. Шония</i>	1769
Теоретический расчет предельных значений эквивалентной электропроводности однозарядных одноатомных ионов в воде и различных органических растворителях <i>Е. М. Кузнецова, Р. С. Кирсанов</i>	1776
О физическом смысле удельного удерживаемого объема в газовой хроматографии <i>В. А. Даванков, Л. А. Онучак, С. Ю. Кудряшов, Ю. И. Арутюнов</i>	1783

Влияние электрического поля на физико-химические процессы <i>В. В. Громов</i>	1789
Сжатие электронных оболочек и новая стратегия холодного ядерного синтеза <i>А. Л. Бучаченко, В. В. Чайковский</i>	1796
Анализ кинетических данных растворения оксидов металлов с позиций фрактальной геометрии <i>И. Г. Горичев, А. Д. Изотов, А. И. Горичев, О. В. Ильяхин, А. М. Кутепов</i>	1802
Влияние полярности среды на электронную структуру эксиплексов и их спектры испускания <i>М. Г. Кузьмин</i>	1809
Энергетика и кинетика информационных взаимодействий <i>Ю. А. Ершов</i>	1817

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

Метод RISM для оценок термодинамических характеристик гидратации молекул <i>Д. А. Тихонов, И. Г. Цыганкова, И. Б. Голованов</i>	1824
Интерполяционное уравнение для расчета термодинамических свойств цеолитов <i>В. К. Каржавин</i>	1831

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Кинетика и механизм каталитического окисления формальдегида диоксидом азота на порошкообразном Fe ₂ O ₃ <i>Б. А. Лурье, А. В. Михно</i>	1835
--	------

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Диаграммы равновесия смешанных мицеллярных растворов додецилсульфатов натрия и магния с твердой фазой <i>Н. А. Смирнова, И. В. Смирнова</i>	1841
--	------

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Колебательный спектр и молекулярная динамика триметилгаллия в жидком состоянии <i>Ш. Ш. Набиев, П. Г. Сенников</i>	1846
Квантово-химическое исследование взаимодействия диоксида углерода с ацетонитрилом, формальдегидом и этиленом <i>А. Н. Федотов, А. П. Симонов</i>	1852
Гистерезис низкополевого микроволнового поглощения в поликристаллах ферромагнетиков <i>Ю. А. Кокшаров, Л. А. Блюменфельд, А. Н. Тихонов, А. И. Шерле</i>	1856
Оптические спектры поглощения и излучения 1,1,2,2,9,9,10,10-октафтор[2,2]парациклофана <i>Р. Н. Нурмухаметов, Л. В. Волкова, К. А. Маилян, А. В. Пибалк, И. Е. Кардаш, А. Такахашу</i>	1861

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Принцип и теория хроматографического концентрирования микропримесей из потока <i>Т. А. Кузнецова, Е. А. Устинов, А. М. Толмачев</i>	1865
--	------

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фемтосекундная спектхронография обратного фотохромного перехода производных спиросоединений

М. В. Алфимов, А. В. Балакин, С. П. Громов, Ю. В. Заушицын, О. А. Федорова, Н. И. Коротеев, А. В. Пакулев, А. Ю. Реснянский, А. П. Шкуринов

1871

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Структура и термодинамические свойства комплексов ДНК и синтетических полинуклеотидов с додециламинном и додецилтриметиламмонийбромидом по данным спектральных методов

А. И. Петров, Р. Л. Казярян, Б. И. Сухоруков

1883

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Расчет коэффициента распределения примесей между газом и газовыми гидратами

В. М. Вортынецев, В. М. Мальшев

1892

Взаимодействие природного пигмента кверцетина с наночастицами серебра в обратных мицеллах

А. А. Ревина, Е. М. Егорова, А. Д. Каратаева

1897

Номер 11**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

Энтальпии образования жидких, аморфных и кристаллических фаз в системе Ni-Zr

А. А. Турчанин, И. А. Томилин, М. А. Турчанин, И. В. Белоконенко, П. Г. Агравал

1911

Вариационная модель для описания равновесного изотопного эффекта в системе β -PdH(D, T)_x-H₂

А. Б. Сазонов, Э. П. Магомедбеков

1919

К термодинамической теории возмущений дипольных твердых сфер

С. Н. Демин

1924

Структурный изотопный эффект при α/β -фазовом превращении в гидриде ванадия и его влияние на равновесный коэффициент разделения изотопов водорода в системе газ-твердое тело

Э. П. Магомедбеков, А. В. Бочкарев

1927

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Зависимость селективности нанесенных медных катализаторов при окислении метана в формальдегид от природы исходных солей и носителя

Г. Д. Казакова, Л. В. Козлова, Ю. С. Мардашев

1933

Кинетические закономерности реакций параллельного дегидрирования растворителя и жидкофазной гидрогенизации замещенных нитросоединений

С. В. Виноградов, М. В. Улитин, О. В. Лефедова

1937

Уравнения кинетики сорбции в бипористых средах в условиях локального неравновесия

И. И. Абаржи

1943

Влияние озона на окисление монооксида углерода в присутствии цеолитных катализаторов

Л. В. Сабитова, В. А. Вобликова, Л. Н. Буренкова, А. Н. Харланов, Д. П. Уфимкин, В. В. Лунин

1949

Кинетика активационных процессов и концентрация активных частиц в смесях аргона, кислорода и озона

В. В. Зайцев, А. В. Машков

1954

- ЭПР- и ЯМР-исследование катализаторов $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ и BiCuVOX_x
в окисленной и восстановленной формах
Е. А. Жилинская, Ф. Дельмэр, А. Ривс, М. Риголь, Р. Юбо, А. Абукаис 1960
- Каталитические свойства новых сложных ортофосфатов циркония и железа
*А. И. Орлова, В. И. Петьков, С. Г. Гульянова, М. М. Ермилова,
С. Н. Йенеалем, О. К. Самуйлова, Т. К. Чехлова, В. М. Грязнов* 1965
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

- Уравнения связи избыточных термодинамических функций бинарных водных растворов гидрофильных неэлектролитов с числами нестехиометрической гидратации
А. М. Рудаков, В. В. Сергиевский 1968
- Влияние структурного упорядочения на физико-химические свойства нефтей
Р. С. Кашаев 1972
- Активности компонентов в системе золотохлористоводородная кислота–хлорная кислота–вода
И. В. Миронов, Н. П. Соколова, Е. В. Макотченко 1977
- Кривые сосуществования жидкость–жидкость с непересекающимися областями расслаивания
С. В. Казаков, Н. И. Чернова 1983
- Оксифеноксирование фосфина 1,4-бензохиноном в присутствии хлорида ртути(II)
Я. А. Дорфман, Г. С. Полимбетова, М. М. Алешкова, А. К. Борангазиева 1986
-

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

- Колебательные спектры фосфина и арсина в жидком состоянии
Ш. Ш. Набиев, П. Г. Сенников 1994
- К теории диссипативного взаимодействия между хромофорами в бихромофорной молекуле
В. А. Морозов 1999
- Потенциальные функции инверсии молекул карбонильных соединений в низших возбужденных электронных состояниях
И. А. Годунов, А. В. Абраменков, А. В. Кудич 2004
- Учет ангармонизма колебаний молекул при расчете термодинамических функций газа
А. В. Тулуб, Д. С. Яковлев 2011
- Высокотемпературная деградация полярной фазы теллурифта висмута
*К. В. Доморацкий, Е. Ф. Дудник, В. В. Журов, С. А. Иванов,
В. Ф. Катков, Л. Я. Садовская, С. Ю. Стефанович, В. А. Долгих* 2018
-

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

- Свойства титансодержащих кремнеземов и особенности состояния воды на их поверхности
В. Н. Пак, И. Ю. Тихомирова, Т. М. Буркат, Б. И. Лобов 2024
- Хроматографические свойства силикагеля, модифицированного хелатными соединениями меди, никеля и европия
Ю. Г. Слизов, М. А. Гавриленко, А. А. Борболин 2029
- Исследование методом ик-спектроскопии изменения структуры поверхности при трансформации $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
В. И. Лыгин 2034
- Адсорбция бинарной смеси CO_2 и C_2H_6 на цеолите NaX
Е. А. Устинов 2038

Газохроматографические исследования термодинамических характеристик адсорбции некоторых спиросоединений на графитированной термической саже <i>В. И. Назарова, К. Д. Щербакова</i>	2044
Газохроматографическое исследование пористых аминсодержащих метакрилатных полимеров <i>О. В. Афанасьева, Н. П. Платонова, А. В. Шарпов, И. Градил</i>	2048
Термодинамический КПД основного метода экстракции по Крэгу и процесса идеальной неравновесной хроматографии <i>В. П. Чижков, Н. В. Стерхов</i>	2053

ФОТОХИМИЯ И МАГНЕТОХИМИЯ

Фотовольтаическая активность пленок экстракоординированных тетрапиррольных соединений <i>В. А. Илатовский, Г. П. Шапошников, И. Б. Дмитриев, В. М. Рудаков, Г. Г. Комиссаров</i>	2058
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Морфология комплексов ДНК–ПАВ, перешедших через границу раздела фаз вода–хлороформ, по данным атомно-силовой микроскопии <i>А. С. Андреева, М. О. Галлямов, О. А. Пышкина, В. Г. Сергеев, И. В. Яминский</i>	2062
Сорбция белков лизоцима и цитохрома с на карбоксильном катионите КМДМ-6-5 <i>А. Т. Меленевский, Е. Б. Чижова, К. П. Папукова</i>	2068

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Влияние стехиометрии химических реакций на предельную степень превращения реагента в двойных системах <i>В. С. Смородинов</i>	2072
Прогнозирование гелеобразования в эпоксиаминной модельной системе по ионной проводимости <i>Г. Ф. Новиков, А. В. Чукалин</i>	2075
Морфологическое самоподобие диссипативных структур разных уровней в аэрозолях <i>И. В. Мелихов, Н. Б. Михеев, С. А. Кулюхин, Э. Д. Козловская</i>	2079

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Влияние заместителей на мезоморфизм ацетиленовых соединений <i>З. М. Мулдахметов, М. Е. Агельменев, Е. С. Советов</i>	2085
Фазовые равновесия в системе Се–Mn–O на воздухе <i>Л. Б. Ведмидь, В. Ф. Балакирев, Е. Б. Горбунов, О. М. Федорова, Ю. В. Голиков</i>	2087
Влияние магнитного поля на мицеллообразование и коагуляцию сульфата бария в водных растворах <i>Б. А. Баран</i>	2089

ДИСКУССИИ

О возможности перегрева гидратов природных газов и других водосодержащих кристаллических структур <i>В. А. Истомина</i>	2091
--	------

ХРОНИКА

К столетию профессора С.В. Горбачева	2096
--------------------------------------	------

Номер 12**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ**

О термодинамической устойчивости жидкостей <i>В. Б. Баскакова</i>	2103
Дифференциальные уравнения смещения химического равновесия <i>Н. А. Чарыков, А. В. Румянцев, В. И. Рахимов, Б. А. Шахматкин</i>	2108
Степень металличности химических связей и температуры фазовых переходов первого рода <i>Е. В. Поляков, Р. Н. Плетнев</i>	2116
Термодинамические функции триметилсилилэтиленимина в области 0–310 К <i>Т. Г. Кулагина, Б. В. Лебедев</i>	2119
Термодинамические свойства полидианизилдиэтинилгермана в области 0–30 К <i>К. Б. Жогова, Б. В. Лебедев</i>	2124
К теории сокристаллизации <i>Э. М. Кольцова, Л. В. Васильева, Н. И. Шилов</i>	2129
Калорические свойства меди. Тепловые вакансии <i>В. Я. Чеховской, В. Д. Тарасов</i>	2134
Стандартные энтальпии образования сверхпроводящей фазы $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ ($\delta = -0.02, 0.08, 0.11$) и $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.05}$ <i>А. С. Манаенкова, А. А. Попова, Л. А. Тифлова, Н. В. Зайцева, Т. О. Плешакова, В. А. Алешин, Д. А. Михайлова</i>	2139
Взаимосвязь фазового состояния палладиевой мембраны и характеристик переноса водорода <i>Е. В. Вотяков, Н. Ф. Васюткин, М. М. Сенявин, Ю. К. Товбин</i>	2144
Влияние давления на термодинамические свойства твердого раствора <i>В. В. Кузьменко, Е. Б. Рудный, Г. Ф. Воронин</i>	2152

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

Особенности кинетики и механизма реакции комплексообразования ацетата магния с тетрагалогентетраазапорфиринами в системе пиридин–бензол <i>О. А. Петров, Б. Д. Березин</i>	2157
Строение и каталитическая активность комплексов меди(II) с диметилформамидом, иммобилизованных на поверхности кремнезема <i>А. И. Кокорин, Е. Н. Голубева, Н. А. Зубарева, В. И. Пергушов, С. Н. Ланин, А. А. Кузнецова</i>	2163

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

Теплоемкость ионов в неводных растворах <i>Л. П. Сафонова, А. Н. Кинчин, А. М. Колкер</i>	2170
--	------

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

Структурные подсистемы и спектры времен релаксации в неорганических стеклах <i>В. А. Ломовской, В. В. Зиновьев</i>	2176
Термодинамический изотопный эффект в системе водород–твердый гибрид интерметаллического соединения <i>А. В. Бочкарев, Э. П. Магомедбеков, А. Б. Сазонов, С. А. Самойлов</i>	2180

Облучение атомов Ag, внедренных в приповерхностных областях монокристаллов Ni (100) и Ni (110) <i>А. М. Панеш, А. Д. Лозовский</i>	2185
Характеристические параметры потенциальных функций парного взаимодействия молекул воды <i>В. Е. Петренко, Ю. М. Кесслер, М. Л. Дубова, Ю. П. Пуховский, М. Г. Киселев</i>	2191
Уточнение торсионного потенциала для молекул H ₂ S ₂ <i>П. А. Л. Бачи-Гом, В. И. Тюлин, В. К. Матвеев</i>	2200
Строение и колебательные спектры молекул XO ₂ и ионов XO ₃ ²⁻ (X = S, Se, Te) <i>А. В. Маренич, В. Г. Соломоник</i>	2205
3,3-Диметилциклопропен: структура, колебательный спектр и его анализ <i>Ж. Р. Де Марэ, Ю. Н. Панченко, А. В. Абраменков, М. С. Бэйрд, В. В. Тверезовский, А. В. Низовцев, И. Г. Болесов</i>	2211
Зависимости от размера и формы кристалла температур Дебая, плавления и перехода в сверхпроводящее состояние <i>М. Н. Магомедов</i>	2220

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

Пленки Лэнгмюра–Блоджетт на основе дециловых эфиров ксантеновых красителей <i>В. И. Алексеева, Н. Х. Ибраев, Е. А. Лукьянец, Л. Е. Маринина, Л. П. Саввина, Д. Ж. Сатыбалдина</i>	2226
Расчет коэффициентов активности и констант ионного обмена в системе триптофан–вода–высокоосновный анионит АВ-17-2П (ОН-форма) с использованием различных подходов <i>А. В. Казначеев, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев, В. Ю. Хохлов</i>	2232
Статистический анализ характеристик сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновными анионитами <i>И. В. Аристов, В. Ю. Хохолов, О. Н. Хохлова, О. В. Бобрешова, В. Ф. Селеменев</i>	2237

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Показатель преломления бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии <i>О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев</i>	2242
Теоретическая работа препаративного разделения <i>В. П. Чижков, А. А. Игнатьев</i>	2246
Оптимизация хроматографического разделения смеси витаминов группы В симплекс-методом <i>М. Д. Рухадзе, Г. С. Безарашвили, Ш. И. Сидамонидзе, Т. Г. Махарадзе, Н. Г. Кокцашвили</i>	2251

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Описание динамики обмена с учетом закономерностей образования слоя коллоидных частиц на поверхности гранул сорбента <i>Н. А. Тихонов, Р. Х. Хамизов, В. В. Кишин</i>	2254
---	------

БИОФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Физико-химические особенности каталазно-имитационных сенсоров <i>Т. М. Нагиев, М. Т. Аббасова, С. Н. Баба-заде, Э. В. Степанова, Л. М. Агамамедова</i>	2261
---	------

ПРОЧИЕ ВОПРОСЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Оценка глубины энергетических уровней,
образуемых элементами II и VI групп, при легировании полупроводников

В. М. Глазов

2266

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Термодинамические характеристики испарения
некоторых ацетиленовых кремнийсодержащих пероксидов

В. Н. Дибривный, Г. В. Луцив, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко, Е. А. Дикусар

2269

Энтальпии парообразования некоторых ацетиленовых пероксидных производных карборанов-12

В. Н. Дибривный, З. Е. Пистун, Ю. Я. Ван-Чин-Сян, А. П. Ювченко, Т. Д. Зверева

2272

Вычисление энтальпий образования гексаборидов CeB_6 , NdB_6 , GdB_6

Л. А. Резницкий

2275

Кинетические особенности гидроксирования холестерина
в присутствии гетеродимера Mn–Си-бис-этиопорфирината этана

*О. В. Череманская, А. Б. Соловьева, В. В. Боровков,
Г. В. Пономарев, Д. В. Яшунский, С. Ф. Тимашев*

2277

Окисление CO на тантале, ниобии и оксиде ниобия

А. Исса, И. Г. Братчикова, И. И. Михаленко

2280

N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидин: синтез,
протолические равновесия, комплексообразование с ионами меди(II)

Ю. А. Скорик, Л. К. Неудачина, А. А. Вишневков, Ю. Г. Ятлук, Н. В. Герт

2284

Стандартные энтальпии сгорания и образования тетрафенилпорфина

Д. Р. Закиров, Д. В. Соломин, А. В. Волков, А. С. Семейкин, М. И. Базанов

2287

Возможный путь получения сверхпроводников с высокой критической температурой

И. И. Амелин

2290

Прогноз проницаемости анионнообменных мембран МА-41
для ароматических и гетероциклических аминокислот

И. В. Аристов, В. Ю. Хохлов, О. В. Бобрешова, О. Н. Хохлова, В. Ф. Селеменев

2293

Теоретическое описание температурной зависимости предельных значений
эквивалентной электропроводности однозарядных одноатомных ионов в водных растворах

Е. М. Кузнецова

2296

К СВЕДЕНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ И АВТОРОВ

Редколлегия “Журнала физической химии” принимает в печать:

крупные работы, обобщающие результаты исследований в основных разделах физической химии;

оригинальные научные статьи в любой области физической химии, представляющие общий физико-химический интерес (при приеме таких статей редколлегия будет учитывать наличие специализированных журналов – “Электрохимия”, “Кинетика и катализ”, “Журнал структурной химии”, “Высокомолекулярные соединения”, “Коллоидный журнал” и др.);

краткие сообщения, содержащие оригинальные результаты, требующие быстрой публикации.

В журнале, кроме того, имеются разделы:

· Письма в редакцию

· Методы и техника физико-химических исследований

· Дискуссии

· Хроника

· Рецензии.

Журнал публикует также материалы научных конференций по наиболее актуальным проблемам физической химии.

Статьи, присылаемые в редакцию, должны быть оформлены с соблюдением следующих правил.

Статьи должны быть тщательно отредактированы и оформлены. Материал излагается в наиболее сжатой форме, объем статьи не должен превышать 11 страниц машинописного текста. В этот объем входят: текст, таблицы, библиография, подрисуночные подписи и 5 рисунков (включая а, б и т.д., т.е. рис. 1а и 1б считаются за 2 рисунка, 3 рисунка по объему приравниваются к странице текста).

Объем рукописей, направляемых в раздел “Краткие сообщения”, не должен превышать 6 страниц машинописного текста.

В редакцию представляются два экземпляра статьи (один из них обязательно первый). В конце статьи ставятся подписи авторов.

Статьи, содержащие результаты исследований, проведенных в учреждении, должны обязательно иметь направление этого учреждения.

К статье на отдельной странице должны быть приложены данные авторов (фамилия, имя, отчество с указанием почтового адреса с индексом и домашним и служебным телефонами). Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

Принимаются статьи на русском и английском языках. Статьи зарубежных авторов переводятся на русский язык и публикуются в русской и английской версиях журнала. Авторы из СНГ должны представлять статьи на русском языке.

Порядок выплаты авторского гонорара по “Журналу физической химии”

1. Выплаты гонорара в долларах США производятся через 3 месяца после выхода номера журнала по адресу: Москва, ул. Профсоюзная, д. 90, 1 этаж, телефон: 333-44-25. Время работы: ежедневно кроме выходных с 10:30 до 16:00. Перерыв с 12:00 до 13:00.
2. Коллективу авторов желательно выделить одного из них для начисления на его имя всего гонорара (необходимо сообщить об этом в редакцию при возвращении корректуры, указать Имя и Отчество полностью).
3. При получении гонораров необходимо иметь при себе паспорт.
4. Гонорар можно получать по доверенности.

Сдано в набор 23.07.99 г.

Подписано к печати 11.11.99 г

Формат бумаги 60 × 88¹/₈

Офсетная печать

Усл. печ. л. 24.0

Усл. кр.-отт. 9.5 тыс.

Уч.-изд. л. 25.0

Бум. л. 12.0

Тираж 391 экз.

Зак. 3165

Свидетельство о регистрации № 0110256 от 08.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,
Отделение общей и технической химии РАН

Адрес издателя: 117864, Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП “Типография Наука”, 121099, Москва, Шубинский пер., 6