

**Библиографический список**

1. *Березин, В. И.* Прямые и обратные задачи спектроскопии циклических и комплексных соединений : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / В. И. Березин. – Саратов, 1983.
2. *Березин, К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004.
3. *Грибов, Л. А.* Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул / Л. А. Грибов, В. А. Дементьев. – М. : Наука, 1981. – 356 с.
4. *Свердлов, Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
5. *Элькин П. М.* Колебательные спектры и структурно-динамические модели арсин- и фосфинзамещенных дифенила / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, Е. А. Джалмухамбетова // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 464–467.
6. *Элькин, Л. М.* Анализ колебательных состояний арсин- и фосфинзамещенных дифенила / Л. М. Элькин, Е. А. Джалмухамбетова // Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 7 (20). – С. 16–23.
7. *Элькин, П. М.* Расчет колебаний фенилдихлорарсина, фенилдихлорфосфина и анализ их структурных параметров / П. М. Элькин, К. Е. Успенский, О. В. Пулин // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 5. – С. 696–698.
8. *Frisch, M. J.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
9. *Schindlbauer, H.* Die Schwingungsspektren von Phenylchlorphosphin, Diphenylchlorphosphin und Phenylchlorarsin / H. Schindlbauer, H. Stenzenberger // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A. – P. 1707–1712.
10. *Stenzenberger, H.* Die Schwingungsspektren von Phenylphosphin, Phenylarsin, Diphenylphosphin und Diphenylarsin / H. Stenzenberger, H. Schindlbauer // Spectrochimica Acta. – 1970. – Vol. 26A. – P. 1713–1721.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ ЗАРИНА И ЗОМАНА**

***П.М. Элькин, Е.Ю. Степанович, А.С. Кладиева***

*На примере молекул зарина и зомана (GB- и GD-агенты) описана схема расчета колебательных спектров фосфорорганических соединений в рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP.*

**Ключевые слова:** зарин, зоман, колебательные спектры, структурные модели.  
**Key words:** sarine, soman, vibrational spectra, structural models.

Международная Конвенция о запрещении химического оружия, осуществляя контроль над исследованиями веществ, которые могут представлять экологическую угрозу, разрешает в научных целях использовать спектральные методы для идентификации высокотоксичных соединений. На сегодняшний день такими предсказательными возможностями обладают теоретические методы колебательной спектроскопии, использующие результаты неэмпирических расчетов геометрической и электронной структуры соединений.

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В данной работе указанная возможность продемонстрирована на примере таких известных высокотоксичных фосфорорганических соединений как зарин ( $C_4H_{10}FO_2P$ ), зоман- $H_{14}$  ( $C_6H_{14}FO_2P$ ) и зоман- $H_{16}$  ( $C_7H_{16}FO_2P$ ). На рис. приведены молекулярные диаграммы соединений. Соединения имеют общий молекулярный фрагмент C–O–P(FOCH<sub>3</sub>), определяющий токсичные свойства веществ. Мостик SOP соединяет токсичный и парафиновый фрагменты.

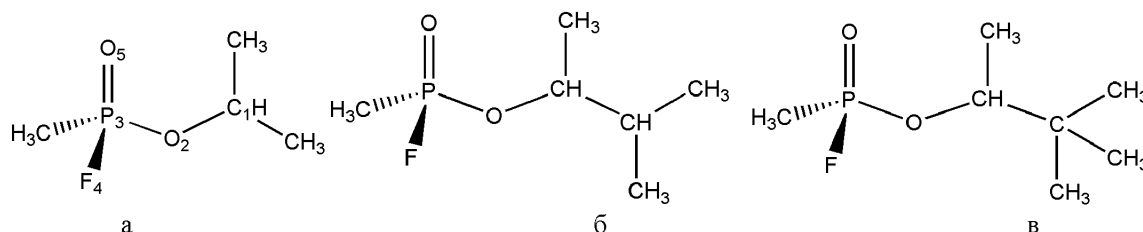


Рис. Молекулярные диаграммы молекул: а) зарина, б) зомана- $H_{14}$ , в) зомана- $H_{16}$

По известным причинам, в научной литературе экспериментальные данные по колебательным спектрам зарина и зомана ограничены. Данные, которыми мы располагаем, представлены спектрограммами (ИК-спектры) в работах [6, 8].

ИК-спектр изомера 1 зарина (орто-изопропил-метилфосфоно-флюоридата) в области  $660\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  в твердой матрице зарегистрирован с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$  на ИК-спектрометре FTIR FTS 65A при 80 сканах. В табл. 1, 2 приведены частоты ( $\nu_{max}$ ) и поглощение в максимумах ( $I_{max}$ ) полос зомана и зарина, полученные нами из приведенных в указанных работах спектров. Поглощение определялось с учетом перекрытия полос по методу базовой линии.

Таблица 1

Частоты и поглощение в максимумах полос поглощения зарина,  $\text{см}^{-1}$

$\nu_{max}$	$I_{max}$		$\nu_{max}$	$I_{max}$		$\nu_{max}$	$I_{max}$		$\nu_{max}$	$I_{max}$	
410	0,1	сл	1280	1,15	о.с	840	0,57	с	1475	0,06	сл
450	0,02	о.сл	1325	0,55	с	900	пл	пл	1735	0,02	о.сл*
480	0,08	сл	1348	пл	пл	920	0,04	сл	2830	0,01	о.сл
515	0,22	ср	1380	0,17	ср	933	0,48	с	2885	0,02	о.сл*
725	0,18	ср	1395	0,06	сл	1015	1,63	о.с	2935	0,08	сл
780	0,16	ср	1425	0,04	о.сл	1106	0,18	ср	2990	0,25	ср
790	пл	пл	1460	пл	пл	1140	0,11	сл.ср	3500	0,01	о.сл
						1180	0,10	сл	3575	0,01	о.сл

*Примечание.* Погрешность определения частот  $5\text{ см}^{-1}$ . В таблице использованы следующие обозначения формы и интенсивностей полос: пл – плечо, пер – перегиб; ш – широкая, о.ш – очень широкая, с – сильная, о.с – очень сильная, ср – средняя, сл – слабая, о.сл – очень слабая.

Таблица 2

Частоты и поглощение в максимумах полос поглощения зомана, см<sup>-1</sup>

А		В		А		В		А		В	
$\nu_{max}$	$I_{max}$	$\nu_{max}$	$I_{max}$	$\nu_{max}$	$I_{max}$	$\nu_{max}$	$I_{max}$	$\nu_{max}$	$I_{max}$	$\nu_{max}$	$I_{max}$
903	о.о.сл					1097	ср			1263	о.сл
910	пл			1107	пл			1270	пер	1270	пл
		920	о.сл	1118	сл	1120	пл,сл	1278	пер	1278	пл
924	ср	932	сл-ср	1124	пл					1302	пер
946	о.сл	950	пл	1147	о.о.сл	1147	о.с			1304	с
		968	с	1160	о.о.сл	1160	пер	1310	пл		
1000	сл	994	сл	1180	о.о.сл			1324	ср	1330	пл
1012	пер	1016	о.с	1200	пл			1370	сл	1367	сл
1028	о.с			1210	пл	1210	сл	1386	сл	1380	сл-ср
1048	пер	1044	с	1225	пер	1225	сл	1402	о.сл,ш	1395	сл
		1070	с-ср	1240	с			1418	о.сл	1424	пл,ш
1078	сл-ср					1255	сл-ср	1434	о.сл		
								1444	пл	1440	пл

Примечание. Точность определения частот  $\pm 2$  см<sup>-1</sup>, плеч и перегибов  $\pm 5$  см<sup>-1</sup>.

**Моделирование конформационной структуры.** Моделирование геометрической структуры и колебательных состояний зарина и зомана осуществлены в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний [1]. Предварительные модельные расчеты колебательных спектров фосфорорганических соединений [10], проведенные для различных атомных базисов в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP, показали, что предпочтительно следует отдать базисам 6-311 G(d, p) и 6-311+ G(d, p) [7].

Модельный гамильтониан, учитывающий влияние ангармонизма во втором порядка адиабатической теории возмущения, имеет вид [9]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} [P_i^2 + (\omega_i Q^i)^2] + [F_{ijk} Q^i Q^j Q^k] + [F_{ijkl} Q^i Q^j Q^k Q^l]. \quad (1)$$

Его решение приводит к известному выражению для ангармонических колебательных уровней энергии

$$E^{(v)} = \omega_i (v_i + 1/2) + \chi_{ij} (v_i + 1/2)(v_j + 1/2)(1 + \delta_{ij}/2). \quad (2)$$

Здесь  $\omega_i$ , см<sup>-1</sup> – частоты гармонических колебаний,  $Q^i$  – безразмерные нормальные колебательные координаты,  $P_i$  – соответствующие им операторы импульсов;  $F_{ijk}$  – кубические,  $F_{ijkl}$  – квартичные силовые постоянные,  $\chi_{ij}$ , см<sup>-1</sup> – поправки ангармонического приближения;  $v_i$  – квантовые числа колебательного состояния.

Исходные молекулярные модели соединений отличаются друг о друга взаимным расположением токсичного и парафинового фрагментов относительно мостика СОР. Двугранные углы модельных конформеров задавались посредством вращений каждого из указанных фрагментов вокруг осей O<sub>2</sub>P<sub>3</sub> и C<sub>1</sub>O<sub>2</sub> соответственно с шагом  $\pi/3$ . Для парафинового фрагмента в исходной модели задавалась цис-конфигурация для волчков СХYZ (X, Y, Z = Н, С, О) относительно осей С–С.

Результаты оптимизации геометрии привели к трем возможным конформерам для зарина и шести конформерам для зомана. Критерием достоверности результатов расчета являлась воспроизводимость частот крутильных колебаний, лежащих в диапазоне ниже 260 см<sup>-1</sup> [4, 9]. Таких частот в зарине пять, в зомане Н<sub>14</sub> – семь, в зомане Н<sub>16</sub> – восемь.

Расчетные данные для двугранных углов между мостиком СОР и фрагментами молекул для возможных конформеров зарина и зомана представлены в табл. 3. Оптимизация геометрии приводит к транс-конфигурации волчков парафинового фрагмента. Отклонение

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

не превышает  $8^\circ$ . Транс-конфигурация имеет место и для волчка токсичного фрагмента (ось Р–О). Здесь отклонение доходит до  $12^\circ$ . Отметим совпадение по значениям двугранных углов для конформеров К3–К5 зомана.

Значения соответствующих длин валентных связей в конформационных моделях отличаются третьим знаком мантиссы:  $R_{CO} = 1,47$ ;  $R_{CC} = 1,52$  (1,54);  $R_{CH} = 1,09$  (1,10);  $R_{OP} = 1,60$ ;  $R_{PF} = 1,61$ ;  $R_{PO} = 1,47$ ;  $R_{PC} = 1,80$  Å. Смена базиса [5] сказывается в третьем знаке мантиссы.

Диапазоны изменения значений валентных углов токсичного фрагмента от конформационной модели зарина и зомана таковы:  $A_{OCC} = 105,7\text{--}112,2^\circ$ ,  $A_{OCH} = 101,7\text{--}116,4^\circ$ ,  $A_{CCC} = 115,8\text{--}117,3^\circ$ ,  $A_{COP} = 121,8\text{--}130,4^\circ$ ,  $A_{OPF} = 102,2\text{--}102,7^\circ$ ,  $A_{OPO} = 114,1\text{--}119,0^\circ$ ,  $A_{OPC} = 102,5\text{--}108,3^\circ$ ,  $A_{FPO} = 111,6\text{--}113,8^\circ$ ,  $A_{FPC} = 101,7\text{--}107,1^\circ$ ,  $A_{CPO} = 116,5\text{--}118,7^\circ$ . Для парафинового остова отступление от тетраэдрических углов не превосходит  $3^\circ$  для углов  $A_{CCC}$ ,  $2^\circ$  для метильной группы токсичного фрагмента и  $1,1^\circ$  для метильной группы парафинового фрагмента. Влияние диффузионных эффектов атомного базиса на вычисленные значения валентных углов составляет около  $0,8^\circ$ .

Таблица 3

**Вычисленные значения валентных и двугранных углов в зарине и зомане  
для различных конформационных моделей**

Углы	Зарин			Зоман-Н <sub>14</sub>						Зоман-Н <sub>16</sub>		
	К1	К2	К3	К1	К2	К3	К4	К5	К6	К1	К2	К6
$D_{COPF}$	-84	-92	-91	-93	89	35	-91	-90	-104	-77	29	-100
$D_{COP O}$	37	31	31	29	-147	159	31	32	18	45	152	22
$D_{COP C}$	171	162	163	161	-16	-69	163	164	150	177	-76	155
$D_{CCOP}$	147	54	90	92	37	136	-146	140	62	-109	-124	79
$D_{CCOP}$	-89	-72	-146	-141	-88	-97	89	-93	-66	20	109	-52
$D_{HCOP}$	29	171	-29	-25	152	20	-29	24	177	136	-8,2	-167

Сопоставление с соответствующими расчетными значениями длин валентных связей и валентных углов зарина и зомана, представленными в работе [5] для 12-ти различных базисов (от 6–31 G(d) до 6–311++ G(d, p)), дает основание утверждать, что для данного класса соединений оценку геометрических параметров можно осуществлять в любом атомном базисе. Отметим, что для парафиновых углеводородов экспериментальные значения длин валентных связей и валентных углов известны [4]. Они хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами, а полученные значения полностью согласуются с соответствующими оптимизированными геометрическими параметрами для зарина и зомана.

Согласно результатам модельных расчетов колебательных состояний зарина и зомана спектр фундаментальных часто можно разделить на три части. В диапазоне свыше  $1300\text{ см}^{-1}$  располагаются валентные и деформационные колебания метильных групп. Они легко идентифицируются по форме колебаний. Идентификация конформационной модели по характеру поведения интенсивностей полос в этом частотном диапазоне затруднена.

Таблица 4

## Интерпретация колебательных состояний конформеров зарина

Форма колебаний	Конформер 1				Форма колебаний	Конформер 2				Форма колебаний	Конформер 3			
	$\nu_z$	$\nu_{ang}$	ИК	КР		$\nu_z$	$\nu_{ang}$	ИК	КР		$\nu_z$	$\nu_{ang}$	ИК	КР
$\beta_{OCH}$	1394	1352	14,6	9,35	$\beta_{OCH}$	1395	1352	14,9	3,89	$\beta_{OCH}$	1385	1357	9,00	10,9
$\beta_{PCH}$	1355	1315	48,2	0,52	$\beta_{PCH}$	1355	1314	45,9	0,71	$\beta_{PCH}$	1356	1324	46,0	0,56
$Q_{P=O}$	1299	1261	193	5,12	$Q_{P=O}$	1292	1274	170	5,94	$Q_{P=O}$	1297	1280	193	4,75
$Q_{CC}$	1161	1128	8,42	3,16	$Q_{CC}$	1163	1130	13,8	3,08	$Q_{CC}$	1162	1131	13,3	2,85
$Q_{CO}, Q_{OP}$	1000	973	555	3,53	$Q_{CO}, Q_{OP}$	991	958	409	5,70	$Q_{CO}, Q_{OP}$	1001	969	552	3,61
$\beta_{PCH}$	947	921	53,8	0,68	$\beta_{PCH}$	947	926	80,4	0,52	$\beta_{PCH}$	949	929	65,2	0,60
$\beta_{PCH}$	928	903	26,7	2,01	$\beta_{PCH}$	927	912	31,4	2,54	$\beta_{PCH}$	928	909	25,9	2,32
$Q_{CC}$	889	866	3,39	5,89	$Q_{CC}$	870	847	16,3	6,28	$Q_{CC}$	889	869	3,42	6,36
$Q_{PF}, Q_{PC}$	814	793	120	2,55	$Q_{PF}, Q_{PC}$	811	797	124	2,21	$Q_{PF}, Q_{PC}$	813	796	123	2,28
$Q_{PF}, Q_{PC}$	760	741	25,1	2,76	$Q_{PF}, Q_{PC}$	756	744	34,9	2,25	$Q_{PC}, Q_{PO}, Q_{PF}$	760	745	24,6	2,14
$Q_{PC}, Q_{CO}$	714	697	29,2	20,0	$Q_{PC}, Q_{CO}$	674	662	22,0	21,4	$Q_{PC}, Q_{CO}, Q_{OP}$	714	700	25,4	20,2
$\beta_{OCC}$	480	469	12,5	1,20	$\beta_{COP}, \beta_{OPO}, \beta_{OCC}$	560	562	17,6	3,24	$\beta_{COP}, \beta_{OPO}$	499	492	35,1	5,68
$\beta_{OPF}$	497	485	31,9	5,64	$\beta_{OCC}, \beta_{OPF}$	463	461	30,9	0,61	$\beta_{OCC}, \beta_{OPF}$	473	463	15,9	0,86
$\beta_{OPO}$	437	428	25,5	2,12	$\beta_{CCC}, \beta_{OPO}$	419	425	19,2	2,51	$\beta_{OCC}, \beta_{OPF}, \beta_{OPO}$	423	418	9,72	1,75
$\beta_{CCC}, \beta_{OPF}$	394	385	19,6	0,96	$\beta_{OPO}$	398	389	19,2	1,79	$\beta_{OPO}, \beta_{CCC}$	402	394	16,5	1,72
$\beta_{OCC}, \beta_{CCC}$	338	331	2,31	1,04	$\beta_{CCC}, \alpha_{CPO}$	364	364	11,6	1,37	$\beta_{CCC}, \alpha_{CPO}$	369	362	12,8	1,03
$\beta_{OCC}$	330	323	0,86	0,76	$\alpha_{FPC}$	320	322	0,69	0,44	$\beta_{OCC}, \alpha_{FPC}$	308	307	4,02	1,11
$\alpha_{FPC}$	264	259	2,02	0,48	$\chi\chi$	273	264	0,39	0,13	$\alpha_{FPC}$	261	254	2,27	1,22
$\chi\chi$	255	250	2,04	1,44	$\alpha_{CPO}, \alpha_{FPC}$	252	252	0,21	1,42	$\chi\chi$	250	220	0,21	0,32
$\alpha_{OPC}$	242	237	2,16	1,44	$\alpha_{OPC}$	234	238	1,18	0,90	$\alpha_{CPO}, \beta_{OPC}$	240	241	2,54	1,39
$\chi\chi$	231	226	0,07	0,06	$\chi\chi$	240	235	0,19	0,20	$\chi\chi$	215	223	0,03	0,05
$\chi\chi_{CP}$	169	165	0,04	0,03	$\chi\chi_{CP}$	176	172	0,09	0,03	$\chi\chi_{CP}$	169	166	0,12	0,05
$\beta_{COP}$	132	129	10,3	0,49	$\beta_{COP}$	142	150	11,3	0,53	$\beta_{COP}$	137	137	10,0	0,59
$\chi\chi_{OP}$	54	53	1,08	0,05	$\chi\chi_{OP}$	85	93	0,90	0,06	$\chi\chi_{OP}$	64	58	1,75	0,10
$\chi\chi_{OC}$	31	31	2,42	0,19	$\chi\chi_{OC}$	34	33	2,99	0,26	$\chi\chi_{OC}$	33	32	1,82	0,24

Примечание. Частоты колебаний в  $\text{см}^{-1}$ , интенсивности в ИК-спектрах в  $\text{Км/Моль}$ , в КР-спектрах в  $\text{Å}^4/\text{а.е.м.}$

Таблица 5

Интерпретация колебательных состояний токсичного фрагмента конформеров зомана-Н<sub>14</sub>

Форма колебаний	Конформер 1			Конформер 2			Конформер 3			Конформер 4			Конформер 5			Конформер 6		
	$\nu_M$	ИК	КР	$\nu_M$	ИК	КР	$\nu_M$	ИК	КР	$\nu_M$	ИК	КР	$\nu_M$	ИК	КР	$\nu_M$	ИК	КР
$Q_{P=O}$	1258	187	4,53	1258	189	4,71	1285	239	8,86	1258	179	4,41	1259	199	5,55	1250	152	4,86
$Q_{CO}, Q_{CC}, \beta$	1009	2,09	2,10	1009	7,30	1,45	1006	3,72	1,22	1019	116	0,55	1015	25,9	1,52	1024	158	0,72
$Q_{CO}, Q_{CC}$	985	274	4,23	983	308	3,95	993	361	3,35	972	113	0,75	979	148	3,57	975	101,	0,71
$Q_{OP}, Q_{CO}$	957	339	1,48	952	329	3,99	956	164	3,69	956	405	2,70	961	421	1,96	947	199	5,37
$Q_{PF}, Q_{PC}$	790	114	2,38	793	91,2	3,57	777	108	1,47	788	112	2,59	789	55,6	2,98	788	79,1	3,79
$Q_{OP}, Q_{CO}$	783	20,3	6,29	785	43,5	4,13	791	64,6	4,08	798	19,9	5,46	794	66,3	6,13	787	62,1	5,38
$Q_{PC}, Q_{PF}$	709	33,2	16,4	710	37,9	13,1	688	11,7	14,1	708	36,6	14,0	714	45,5	16,4	669	33,2	1,52
$\beta_{OP=O}$	445	29,3	4,59	456	19,6	1,78	461	39,3	3,42	448	26,0	7,03	470	32,1	6,11	437	7,83	2,47
$\beta_{OPC}$	423	12,3	0,74	437	17,8	3,09	416	22,7	0,98	419	8,94	1,63	427	26,4	1,65	411	34,3	3,70
$\alpha_{OPF}$	399	13,5	2,89	384	10,6	2,53	382	20,5	2,40	388	18,6	1,01	396	22,4	1,50	394	12,9	1,30
$\beta_{OPC}, \beta_{OCC}$	312	9,89	1,76	306	0,34	0,90	307	2,80	2,36	346	3,42	1,12	305	2,42	0,49	346	6,04	0,53
$\beta_{CCC}, \alpha_{FFC}$	274	0,74	0,40	275	0,73	0,47	274	0,54	1,00	323	3,33	0,39	280	0,46	0,38	314	1,51	0,29
$\alpha_{FFC}$	265	0,41	0,60	261	0,20	0,60	257	0,96	0,86	270	0,56	0,55	277	0,27	1,01	284	0,09	1,30
$\beta_{OPF}$	229	0,86	0,18	229	1,03	0,97	228	0,49	0,58	228	1,45	1,02	229	0,86	0,17	224	0,35	0,11
$\beta_{COP}$	137	8,79	0,57	126	7,61	0,39	133	0,24	0,17	127	7,72	0,40	127	8,42	0,38	150	8,80	0,42

Таблица 6

Интерпретация колебательных состояний конформеров зомана-Н<sub>16</sub>

Конформер 1			Конформер 2			Конформер 3			Конформер 4			Конформер 5			Конформер 6		
Форма	vm	ИК	Форма	vm	ИК	Форма	vm	ИК	Форма	vm	ИК	Форма	vm	ИК	Форма	vm	ИК
$\beta_{PCH}$	1314	45,1	$\beta_{PCH}$	1316	58,1	$\beta_{PCH}$	1318	45,3	$\beta_{PCH}$	1315	46,6	$\beta_{PCH}$	1313	48,3	$\beta_{PCH}$	1314	45,8
$Q_{P=O}$	1254	164	$Q_{P=O}$	1282	230	$Q_{P=O}$	1283	246	$Q_{P=O}$	1258	172	$Q_{P=O}$	1260	185	$Q_{P=O}$	1254	165
$Q_{OC}, Q_{CC}$	1042	88,2	$Q_{OC}, Q_{CC}$	998	292	$Q_{OC}, Q_{CP}$	995	199	$Q_{OC}, Q_{CC}$	990	99,5	$Q_{OC}, Q_{CC}$	991	83,7	$Q_{OC}, Q_{CC}$	1000	184
$Q_{OC}, Q_{CC}$	1003	160,	$Q_{CO}, Q_{OP}$	983	84,4	$Q_{OC}, Q_{CP}$	983	87,8	$Q_{OC}, \beta$	981	107	$Q_{CO}, \beta$	979	104	$Q_{CO}, Q_{OP}$	988	40,8
$Q_{CO}, Q_{OP}$	937	262	$Q_{OC}, Q_{CC}$	962	140	$Q_{OP}, Q_{CC}$	960	205	$Q_{CO}, Q_{OP}$	955	402	$Q_{OP}, Q_{CO}$	958	417	$Q_{OP}, Q_{CC}$	940	217
$\beta_{PCH}$	918	45,7	$\beta_{PCH}$	909	44,7	$Q_{CC}, \beta_{PCH}$	909	23,6	$\beta_{PCH}$	920	44,1	$\beta_{PCH}$	918	41,8	$\beta_{PCH}$	919	34,8
$\beta_{PCH}$	903	16,1	$\beta_{PCH}$	897	2,37	$\beta_{PCH}$	900	1,21	$\beta_{PCH}$	902	16,9	$\beta_{PCH}$	901	19,3	$\beta_{PCH}$	901	26,1
$Q_{PF}, Q_{PC}$	788	116	$Q_{PC}, Q_{CO}$	782	104	$Q_{PC}, Q_{CO}$	786	62,4	$Q_{PF}, Q_{PC}$	791	119	$Q_{PF}, Q_{PC}$	791	116	$Q_{PC}$	782	1253
$Q_{PC}, Q_{PF}$	754	43,8	$Q_{PF}, \beta_O$	774	71,1	$Q_{PF}$	774	110	$Q_{PC}, Q_{CC}$	701	16,5	$Q_{PC}, Q_{CC}$	701	15,2	$Q_{PF}, Q_{PC}$	753	33, 8
$Q_{PC}, Q_{CO}$	678	13,1	$Q_{PC}$	687	10,8	$Q_{PC}, Q_{CO}$	688	11,3	$\beta_O, \beta_P$	490	30,5	$\beta_P, \beta_O, \gamma_O$	489	16,5	$\beta_O, \beta_P$	476	9,73
$\beta_O, \beta_P$	489	20,5	$\beta_O, \beta_P$	476	10,4	$\beta_P, \beta$	484	20,6	$\beta_O, \beta_P$	468	6,91	$\beta_{OCC}, \beta_P$	468	20,7	$\beta_O, \gamma_C$	470	18,1
$\beta_P, \gamma_C$	406	28,7	$\beta_P, \gamma_C$	456	45,5	$\beta_P, \gamma_C$	462	17,2	$\alpha_P, \beta_P$	428	26,5	$\beta_P$	435	31,8	$\beta_P, \gamma_C$	424	50,2
$\alpha_P, \beta_P$	399	17,4	$\beta_P, \gamma_C$	427	16,5	$\alpha_{OPF}, \gamma_C$	427	33,0	$\beta_{OPC}$	405	17,3	$\alpha_P, \beta_P$	407	19,7	$\alpha_P$	404	11,8
$\alpha_P, \beta_P$	390	7,62	$\alpha_{OPF}$	405	17,3	$\alpha_P, \beta_P$	400	22,3	$\alpha_P, \beta_P$	388	9,09	$\beta_P$	317	1,24	$\alpha_P$	320	0,70
$\chi\chi, \alpha_P$	279	0,05	$\chi\chi, \alpha_P$	288	1,54	$\chi\chi, \alpha_P$	271	0,04	$\chi\chi, \alpha_P, \beta_P$	228	0,48	$\chi\chi, \alpha_P, \beta_P$	235	0,33	$\chi\chi, \alpha_{OPF}$	261	0,05

Примечание.  $\beta_{OCC} = \beta_O, \gamma_{CCC} = \gamma_C, \gamma_{COP} = \gamma_O.$

---

---

## СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

---

---

В диапазон  $650\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  попадают валентные колебания связей С–С парафинового фрагмента, деформационные колебания метильных групп, валентные колебания связей токсичного фрагмента. В этом же диапазоне располагается сильная по интенсивности в ИК-спектре полоса  $\sim 1290\text{ см}^{-1}$ , которая легко идентифицируется как валентное колебание связи  $Q_{P=O}$  токсичного фрагмента (табл. 4–6). Удовлетворительно согласуются с экспериментом из таблиц 1, 2 вычисленные значения частот и интенсивностей полос, интерпретированных как валентные колебания связей мостика  $Q_{OC}$  и  $Q_{OP}$ , валентные колебания связей токсичного фрагмента  $Q_{PC}$  и  $Q_{PF}$ , деформационные колебания метильной группы токсичного фрагмента  $\beta_{PCH}$ . Эти колебания могут быть использованы для спектральной идентификации соединений.

В диапазоне ниже  $600\text{ см}^{-1}$  располагаются деформационные колебания токсичного фрагмента, деформационные колебания углеродного каркаса парафинового фрагмента и мостка SOP, а также частоты крутильных колебаний. Имеет место перепутывание форм колебаний. Для идентификации конформеров можно использовать полосы в диапазоне  $300\text{--}600\text{ см}^{-1}$ , интерпретируемые как деформационные колебания токсичного фрагмента ( $\beta_{OPC}$ ,  $\beta_{OPF}$ ,  $\beta_{ORO}$ ,  $\alpha_{FPC}$ ,  $\alpha_{CPO}$ ,  $\alpha_{FPO}$ ). Если учесть, что эти шесть естественных деформационных координат связаны дополнительным соотношением, то приведенная в табл. 4–6 интерпретация по форме колебаний весьма условна и соответствует выбранной системе независимых деформационных координат для узла с атомом фосфора.

Мы не располагаем экспериментом в области ниже  $300\text{ см}^{-1}$ , но согласно модельным расчетам в диапазоне  $220\text{--}280\text{ см}^{-1}$  по форме колебаний легко интерпретируются крутильные колебания метильных групп парафинового фрагмента ( $\chi\chi$ ), имеющие очень слабую интенсивность в обоих спектрах. Крутильное колебание метильной группы токсичного фрагмента ( $\chi\chi_{CP}$ ) следует считать характеристичным по частоте. Характеристичным по частоте и интенсивности является деформационное колебание мостика ( $\beta_{SOP}$ ).

Идентификация фрагментов по интенсивностям полос в КР-спектрах в диапазоне ниже  $1200\text{ см}^{-1}$  затруднена ввиду их низкой интенсивности. Такие выводы сделаны нами на основании результатов модельных расчетов, представленных в табл. 4, 5. Поэтому в табл. 6 мы ограничились расчетными данными для интенсивностей полос в ИК-спектрах зомана  $H_{16}$ .

Методы функционала плотности DFT/B3LYP позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний для данного класса фосфорорганических соединений. Ангармоническое смещение фундаментальных полос можно оценить, используя процедуру масштабирования.

### Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию колебательных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд. ЛГУ, 1983. – 223 с.
2. Мясоедов, Б. Ф. Фрагментарные методы расчета ИК-спектров фосфорорганических соединений / Б. Ф. Мясоедов, Л. А. Грибов, А. И. Павлючко // Журнал структурной химии. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 449–456.
3. Пулин, В. Ф. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов / В. Ф. Пулин, М. Д. Элькин, В. И. Березин. – Саратов : СГТУ, 2002. – 546 с.
4. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 550 с.
5. Элькин П. М. Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений / П. М. Элькин, В. Ф. Пулин, А. С. Кладиева // Вестник СГТУ. – 2007. – № 2 (25). – С. 177–182.
6. Ernest, H. FT-IR analysis of chemical warfare agents / H. Ernest, Jr. Braue, M. G. Pannella // Microchimica Acta. – 1988. – Vol. 94, № 1. – P. 11–16.



---

---

**ПРИКАСПИЙСКИЙ ЖУРНАЛ:**  
**управление и высокие технологии № 1 (9) 2010**

---

---

7. *Frisch, M. J.* Gaussian 03, Revision B.03; Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.

8. *Inscore, F.* Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface-enhanced Raman spectroscopy / F. Inscore, A. Gift, P. Maksymiuk, S. Farquharson // SPIE-2004-5585. – 2004. – P. 46-52.

9. *Nielsen, H. H.* The vibration-rotation energies of molecules and their spectra in the infrared // Handbook der Physik. – 1957. – Vol. 37, № 1. – P. 173-313.

УДК 539.193/.194;535/33/34

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.**  
**2. ГЛИКОЛЕВАЯ КИСЛОТА**

**П.М. Элькин, Т.А. Шальнова, Е.Ю. Степанович**

*Проведены модельные расчеты колебательных состояний димера гликолевой кислоты. Апробирована методика учета ангармонических резонансов.*

**Ключевые слова:** димеры, гликолевая кислота, колебательные спектры, ангармонические резонансы, межмолекулярное взаимодействие.

**Key words:** dimer, glycolic acid, vibrational spectra, anharmonic resonances, intermolecular interaction.

Подробное экспериментальное и теоретическое исследование колебательных состояний мономера гликолевой кислоты, проведенное в работе [8], основано на применении схемы решения обратных колебательных задач [5], недостатки которой подробно описаны в диссертации [1].

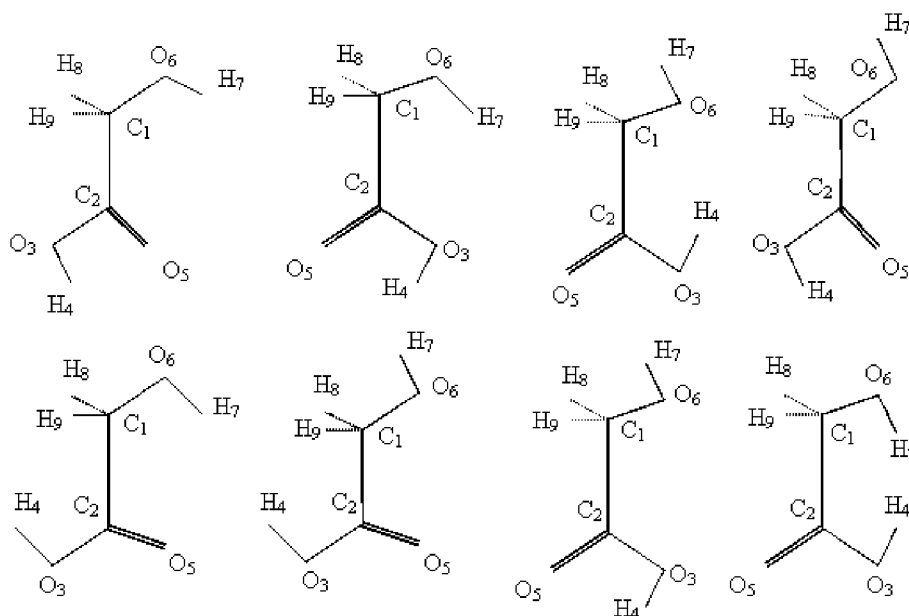


Рис. Ротамеры гликолевой кислоты