
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В объектно-ориентированных системах это означает, что конкретные функциональные возможности могут иметь множество реализаций. Например, различная морфология у одинаковых процессов.

Объектно-ориентированный анализ использует объектную декомпозицию и имеет свою систему условных обозначений, которые позволяют создавать богатый набор логических и физических моделей, с помощью которых мы можем получить представление о различных аспектах рассматриваемой системы.

Объектно-ориентированная декомпозиция ЭИМЦ преобразователя позволяет рассматривать модель преобразователя как упорядоченную совокупность объектов, которые в процессе взаимодействия друг с другом определяют поведение системы.

Таким образом, применение современных технологий проектирования ИС при моделировании преобразователей позволяет, не отказываясь от основных принципов теории ЭИМЦ и аппарата ПСС, расширить возможности их применения.

Библиографический список

1. *Зарипов, М. Ф.* Энергоинформационный метод анализа и синтеза чувствительных элементов систем управления / М. Ф. Зарипов, И. Ю. Петрова // Датчики и системы. – 1999. – № 5.
2. *Михайлов, П. Г.* Микроэлектронный датчик давления и температуры // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2003. – № 11.
3. *Шиккульская, О. М.* Концептуальное моделирование принципа действия преобразователя на основе SADT-технологии // О. М. Шиккульская, М. И. Шиккульский // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки – 2005. – Прил. 2. – С. 52–54.
4. *Шиккульская, О. М.* Метод моделирования чувствительных элементов датчиков на основе фрактального подхода : дис. ... д-ра тех. наук. – Астрахань, 2009. – 459 с.

УДК 539.193/.194;535/.33/34

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИЗА ЗОМАНА

М.Д. Элькин, Е.Ю. Степанович, А.С. Кладиева

В рамках гибридного метода функционала плотности DFT/B3LYP выполнены модельные расчеты геометрической структуры и колебательных состояний продуктов гидролиза зарина и зомана.

Ключевые слова: зарин, зоман, изопропилметилфосфоновая кислота, пинаколилметилфосфоновая кислота, 2-пропанол, 2-пинаколил, колебательные спектры, структурные модели.

Key words: sarin, soman, isopropyl methylphosphonic acid, pinacolyl methylphosphonic acid, 2-propanol, 2-pinacolyl, vibrational spectra, structural models.

Гидролиз – одна из технологий ликвидации зарина, зомана и циклозарина (GB, GD, GF-агентов) – известных химических и биологически активных соединений.

В данной публикации излагаются результаты моделирования колебательных состояний продуктов гидролиза зомана.

На первой стадии этого технологического процесса атом фтора токсичного фрагмента X в исходных соединениях замещается на гидроксильную группу OH. Зоман превращается в пинаколилметилфосфоновую кислоту (ПМФК). На второй стадии фрагмент OP(OH)CH₃ ПМФК замещается атомом водорода. ПМФК разлагается, соответственно, на 2-пинаколил и МФК. За подробностями отсылаем к работе [14], где авторы статьи рассматривают SERS-спектроскопию (surface-enhanced Raman spectroscopy) как возможность спектральной идентификации продуктов гидролиза при контроле над технологическим процессом ликвидации химического оружия

группы G-агентов (зарин, зоман, циклозарин). Отметим, что предложенная в [14] предварительная экспериментальная интерпретация ряда сильных по интенсивности полос в КР-спектрах ПМФК в диапазоне 400–1600 см⁻¹ для достоверности должна быть подтверждена теоретическим анализом колебательных состояний исследуемого соединения.

Осуществить такой анализ в рамках классического подхода [4], связанного с переносом силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, не представляется возможным. Для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющих оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточной степенью надежности. Возникающие на этом пути трудности и возможные подходы их решения рассмотрены в публикации [3].

Решить эту задачу позволяют результаты неэмпирических квантовых расчетов параметров адиабатического потенциала и конформационных свойств соединений. Для фосфорорганических соединений, в том числе и для ряда G-агентов, результаты подобных исследований представлены, к примеру, в публикациях [1, 5–7, 11, 13].

Модельные расчеты структуры и колебательных состояний ПМФК. Используемое модельное квантовое уравнение (гамильтониан) для описания молекулярных колебаний во втором порядке теории возмущения имеет вид [1]:

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

где v_i , см⁻¹ – частоты гармонических колебаний, Q^i – безразмерные нормальные колебательные координаты; P_i – соответствующие им операторы импульсов; F_{ijk} – кубические, F_{ijkl} – квартичные силовые постоянные.

Решение уравнения (1) методами теории возмущения при отсутствии ангармонических резонансов приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний:

$$E^{(v)} = \sum_i v_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i,j} \chi_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right) \left(1 + \frac{\delta_{ij}}{2} \right) \quad (2)$$

где выражения для постоянных ангармоничности χ_{sr} имеют вид:

$$\chi_{ii} = \frac{1}{4} \left\{ 6F_{iiii} - \frac{15F_{iii}^2}{v_i} - \sum_j \frac{F_{ij}^2}{v_j} \frac{8v_i^2 - 3v_j^2}{4v_i^2 - v_j^2} \right\}, \quad (3)$$

$$\chi_{ij} = \frac{1}{2} \left\{ F_{iij} - \frac{6F_{ij}F_{ij}}{v_i} - \frac{4F_{ij}^2 v_i}{4v_i^2 - v_j^2} - \sum_k \frac{F_{ik}F_{kj}}{v_k} - \frac{F_{ijk}^2 v_k (v_k^2 - v_i^2 - v_j^2)}{(v_i + v_j + v_k)(v_i + v_j - v_k)(v_i - v_j + v_k)(v_i - v_j - v_k)} \right\}. \quad (4)$$

При наличии ангармонических резонансов состояниями расхождение резонирующих фундаментального и обертонового колебательных состояний можно оценить с помощью соотношения [6]:

$$E = (1/2) \left[(v_i + v_j + v_k) \pm \sqrt{(1/2)F_{ijk}^2 (1 + \delta_{jk}) + (v_i - v_j - v_k)^2} \right] \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_i и v_j снимает квартичная силовая постоянная F_{ijkl} :

$$E = (1/2) \left[(v_i + v_j) \pm \sqrt{(F_{iij}/8)^2 + (v_i - v_j)^2} \right] \quad (6)$$

Исходные конформационные модели ПМФК задавались значениями двугранных углов между плоскостью мостика SOP, парафиновым и токсичным фрагментами. Для ПМФК оптимизация геометрии указывает на восемь моделей (табл. 1). Отметим, что смена атомного базиса, как показано в работе [6], приводит к сдвигу расчетных значений двугранных углов не более, чем на 2,5°.

Величина валентного угла мостика SOP для ПМФК лежит в интервале 121–132°. Значения остальных валентных углов фрагмента OP(OH)CH₃ изменяются в диапазонах: $B_{OP=O} = 103–105^\circ$, $B_{OP=O} = 115–118^\circ$, $B_{OPC} = 100–102^\circ$, $A_{OP=O} = 112–113^\circ$, $A_{OPC} = 102–105^\circ$, $A_{O=PC} = 116–119^\circ$.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Вычисленные значения двугранных углов ПМФК

УГЛЫ	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7	K8
$D_{НСОР}$	-18	-14	-28	136	-171	32	-138	164
$D_{СОРО}$	-78	101	-99	-84	-109	-75	75	103
$D_{СОР=O}$	45	-24	25	40	16	49	-50	-22
$D_{СОРС}$	174	-153	152	167	145	177	-177	-151
$D_{ОРОН}$	133	-114	-26	-35	126	132	-133	-131
$D_{O=РОН}$	6	12	-152	-164	-2	5	-4	-2
$D_{СРОН}$	-122	140	81	70	-128	-123	123	125

Отличие валентных углов парафинового фрагмента ПМФК от тетраэдрических значений не превышает $3,5^\circ$.

Для длин валентных связей оптимизация геометрии ПМФК приводит к следующим значениям (в Å): $R_{CC} = 1,52-1,54$, $R_{CH} = 1,09-1,10$, $R_{CO} = 1,46-1,47$, $R_{OP} = 1,60-1,62$, $R_{P=O} = 1,48-1,49$, $R_{PO} = 1,63-1,64$, $R_{PC} = 1,80-1,81$.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний конформеров ПМФК в табл. 2 сопоставлены с результатами проведенной нами обработки спектрограмм из публикации [14].

Из рассмотрения исключены валентные, деформационные и крутильные колебания метильных групп (CH_3) парафинового остова. Эти колебания хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами и совпадают с экспериментальными данными из монографии [4].

Замена атома фтора токсичного фрагмента в зомане на фрагмент ОН приводит к появлению в спектре фундаментальных колебаний дополнительно трех полос, интерпретируемых как валентное колебание связи ОН ($q_{ОН}$), деформационное колебание валентного угла РОН ($\beta_{РОН}$), неплоское деформационное колебание типа $\chi_{ОН}$ [4].

Первое колебание лежит в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$; соответствующие этому колебанию ИК- и КР-полосы интенсивны, что характерно для кислот [4], и могут служить надежным идентификационным признаком присутствия различных конформеров ПМФК. Однако в работе [14] экспериментальные данные для указанного спектрального диапазона не приводятся.

Для идентификации продуктов гидролиза можно использовать сильную по интенсивности в ИК-спектре полосу, интерпретируемую как валентное колебание двойной связи $P=O$ ($Q_{P=O}$). В зомане эта полоса $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ [1]. В ПМФК указанная полоса смещается в низкочастотную область на величину $\sim 50 \text{ см}^{-1}$.

Деформационное колебание валентного угла РОН ($\beta_{РОН}$) для ПМФК попадает в диапазон $914-923 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре полоса этого колебания обладает средней интенсивностью, но ее использование в качестве идентификационного признака затруднено, поскольку в диапазоне $930-950 \text{ см}^{-1}$ для ПМФК проявляется на порядок более сильная по интенсивности ИК-полоса, интерпретируемая как колебание валентных связей мостика СОР (Q_{CO} , Q_{OP}). Данное колебание отличается высокой интенсивностью в ИК-спектре [7].

Сильной по интенсивности в ИК-спектре ПМФК, согласно модельным расчетам, является полоса $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, интерпретируемая как валентные колебания связей РО и РС. В ИК-спектре зомана полоса в этом диапазоне также выделяется по интенсивности [10].

Неплоское деформационное колебание связи ОН ($\chi_{ОН}$) для всех конформеров ПМФК следует считать характеристическим по частоте и интенсивности (полосы $\sim 190 \text{ см}^{-1}$ и 300 см^{-1}). Но указанный диапазон экспериментально не представлен на спектрограммах работы [14].

Таблица 2

Интерпретация колебательного спектра ПМФК

Форма колеб.	$\nu_{\text{экс}}$	К1		К2		К3		К4		К5		К6		К7		К8	
		$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК	$\nu_{\text{м}}$	ИК
Q_{OH}^*	–	3639	117	3640	106	3643	62,2	3638	60,8	3642	103	3642	117	3640	110	3640	104
$\beta_{\text{РОН}}$	1300	1312	40,6	1312	42,5	1312	42,4	1311	42,35	1311	40,5	1312	40,6	1311	39,5	1311	40,3
$Q_{\text{P=O}}$	1215	1229	203	1227	199	1251	130	1249	150	1221	187	1229	225	1223	190	1224	189
Q, β	1105	–	–	–	–	1245	39,7	1113	51,6	1110	38,1	1104	16,3	1115	60,6	1110	43,0
β	1055	1069	38,9	1066	31,5	1067	31,4	1072	78,8	1070	61,3	1071	42,9	1076	112	1070	94,5
β, Q_{CO}	–	1036	17,1	1039	12,8	1037	19,4	1041	60,1	1041	88,8	1036	18,7	1045	84,2	1043	91,3
$\beta_{\text{РОН}}$	1005	1000	50,5	994	25,4	958	215	959	122	991	34,6	999	49,0	1001	38,7	990	34,9
β, Q_{CO}	993	993	80,43	993	109	991	46,1	998	93,6	1000	137	993	102	1005	115	1000	140
β	965	978	87,1	982	66,3	982	25,2	984	22,1	987	65,1	981	67,1	989	28,3	984	32,8
$Q_{\text{OP}}, Q_{\text{CO}}$	940	946	361	950	386	931	305	921	156	933	263	945	339	929	234	931	148
$\beta_{\text{РОН}}$		918	102	923	72,8	915	99,0	914	131	920	52,1	918	91,5	918	99,2	918	71,3
β	900					910	51,7	909	107							936	94,4
$\beta_{\text{РОН}}$	875	894	27,6	894	39,4	878	50,0	879	67,7	893	45,8	896	34,1	895	29,6	892	47,6
$Q_{\text{PO}}, Q_{\text{PC}}$		810	166	810	164	816	150	812	130	808	168	814	152,6	810	174	805	167
$Q_{\text{PC}}, Q_{\text{OP}}$	780	772	26,1	770	36,5	765	34,2	747	55,9	754	51,6	775	23,9	754	48,7	752	54,1
$\gamma_{\text{O}}, Q_{\text{PC}}, \beta_{\text{C}}^*$	730	722	18,1	721	13,1	724	17,9	676	10,6	662	5,05	725	21,6	680	9,98	664	5,62
β_{P}	510	474	22,8	472	24,1	488	35,2	487	27,93	467	22,6	497	23,4	490	14,7	463	21,5
$\beta_{\text{P}}, \beta_{\text{C}}, R_{\text{OH}}$	420	433	35,5	437	31,4	426	22,3	409	35,5	428	38,7	467	20,4	409	54,6	423	33,2
$\alpha_{\text{P}}, \beta_{\text{C}}$	–	383	25,1	413	52,1	408	25,2	404	20,6	405	31,9	407	36,6	381	26,3	403	29,3

Примечание: * помечены полосы, интенсивные в КР-спектрах. Частоты колебаний в см^{-1} , интенсивности в ИК-спектрах в Км/Моль , в КР-спектрах в $\text{Å}^4/\text{а.с.м}$

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

КР-полосы в диапазоне ниже 1400 см^{-1} имеют слабую интенсивность, что подтверждается теоретическим расчетом. Для спектральной идентификации соединений в процессе гидролиза они, на наш взгляд, мало информативны. Исключение составляет средняя по интенсивности полоса в диапазоне $650\text{--}720\text{ см}^{-1}$, интерпретируемая как колебания валентных связей РС (Q_{PC}) и СО (Q_{CO}). Эксперимент, приведенный в работе [14], этот факт подтверждает. Однако, согласно работе [7], данная полоса проявляется в спектрах зарина и зомана.

Модельные расчеты указывают на сильную интенсивность в КР-спектре полосы в области 3600 см^{-1} , интерпретированной как валентное колебание связи ОН. Характеристичность этого колебания по частоте, форме и интенсивности является надежным идентификационным признаком. Отметим, однако, что наличие межмолекулярного взаимодействия, проявляющегося в эксперименте для конденсированных состояний вещества, смещает эту полосу в низкочастотную область на величину $\sim 300\text{ см}^{-1}$ [9].

Затруднено, на наш взгляд, использование для спектральной идентификации продуктов гидролиза спектрального диапазона $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, полосы которого интерпретированы как деформационные колебания (β_P, α_P) валентных углов с центральным атомом фосфора.

Таблица 3

Интерпретация колебательного спектра 2-пропанола и 2-пинаколила

2-пропанол						2-Пинаколил				
Форма Колеб.	$\nu_{\text{экс}} [3]$	ν_z	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР	Форма Колеб	ν_z	$\nu_{\text{анг}}$	ИК	КР
Тип симметрии A'						Q_{OH}	3844	3649	19,3	64
Q_{OH}	3687	3806	3627	13,1	62	β_{OCH}	1426	1382	29,5	0,6
β_{COH}, β_{OCH}	1382	1427	1376	48,4	12	β_{COH}, β	1287	1250	46,9	2,3
β, Q_{CO}	1180	1183	1158	27,6	2,5	Q, β	1227	1191	22,1	2,8
β_{OCH}, β	1088	1092	1068	86,9	0,1	Q_{CO}	1125	1094	29,8	2,2
Тип симметрии A''						β_{COH}, β	1057	1028	22,1	3,0
Q_{CO}, β	940	963	943	22,8	6,7	Q, β_{COH}, Q_{CO}	1016	989	26,8	2,9
Q, β, β_{OCH}	1110	1145	1114	17,2	3,3	Q_{CO}, β	923	898	23,7	6,8
β_{OCC}	422	429	421	32,0	0,6	Q, β_{OCC}	715	698	1,12	10
$\chi\chi_{OH}^*$	288	305	-	97,9	2,8	$\chi\chi_{OH}^*$	286	280	81,5	2,1

* *Примечание:* в ИМФК – $296\text{--}310\text{ см}^{-1}$, в ПМФК – $280\text{--}10\text{ см}^{-1}$.

Интересным представляется результат модельного расчета для деформационных колебаний связей СН метильной группы (β_{PCH}) токсичного фрагмента ($890\text{--}950\text{ см}^{-1}$). Имеет место смещение полос в низкочастотную область на величину $\sim 30\text{ см}^{-1}$ при переходе от зарина к изопропилметилфосфоновую кислоту (ИМФК). Интенсивности в ИК-спектрах тоже меняется.

Интерпретация наиболее интенсивных линий в спектрах 2-пропанола (для сравнения) и 2-пинаколила как продуктов второй стадии гидролиза зарина и зомана приведена в табл. 3. Интерес представляет полоса $\sim 3600\text{ см}^{-1}$, отнесенная к колебаниям связи ОН, для которой, согласно модельным расчетам, имеет место снижение на порядок интенсивности в ИК-спектре по сравнению с ИМФК и ПМФК. Сама полоса смещается в высокочастотную область на величину $\sim 70\text{ см}^{-1}$, что можно использовать в задачах спектральной идентификации продуктов гидролиза на каждой стадии процесса.

1. Неэмпирические квантовые методы DFT/B3LYP/311G**(+,++) позволяют осуществлять предсказательные расчеты геометрической и электронной структуры G-агентов и продуктов их гидролиза с достоверностью, необходимой для построения их структурно-динамических моделей. Выбор базиса расчета не меняет качественной оценки интенсивности полос в колебательных спектрах соединений и количественной оценки геометрической структуры и конформационных свойств.

2. Для идентификации токсичного фрагмента G-агентов и продуктов их гидролиза следует использовать интенсивные полосы ИК-спектра в диапазоне $700\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, а также сильную по интенсивности в ИК- и КР-спектрах полосу $\sim 3600\text{ см}^{-1}$, интерпретированную как валентное колебание связи ОН. Идентификация конформеров соединений по положению и интенсивностям колебательных полос затруднена.

3. Для качественной оценки ангармонического смещения полос применима процедура масштабирования частот нормальных колебаний [2].

Проведенный численный эксперимент, полученные результаты анализа геометрической структуры и параметров адиабатического потенциала соединений группы G-агентов дают основание предполагать, что используемая методика позволяет осуществлять построение структурно-динамических моделей фосфорсодержащих соединений.

Библиографический список

1. Браун, П. А. Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 324 с.
2. Краснощеков, С. В. Масштабирующие множители как эффективные параметры для коррекции неэмпирического силового поля / С. В. Краснощеков, Н. Ф. Степанов // Журнал физической химии. – 2007. – Т. 81, № 4. – С. 680–689.
3. 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, № 1. – С. 449–456.
4. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
5. Элькин, М. Д. Ангармонический анализ колебательных состояний фенилфосфина и фенилди-хлорфосфина / М. Д. Элькин, А. С. Кладиева, И. И. Гордеев // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. – 2009. – № 4 (8). – С. 39–45.
6. Элькин, М. Д. Возможности информационной технологии «Gaussian» в моделировании колебательных спектров фосфорорганических соединений / М. Д. Элькин, О. В. Колесникова, О. Н. Гречухина // Вестник СГТУ. – 2008. – № 2 (32), вып. 1. – С. 105–112.
7. Элькин, М. Д. Колебательные спектры конформеров зарина и зомана / М. Д. Элькин, С. И. Татаринцев, Е. Ю. Степанович // Журнал прикладной спектроскопии. – 2010. – Т. 77, № 4. – С. 517–521.
8. Элькин, М. Д. Методы оптической физики в экологическом мониторинге безопасных технологий уничтожения отравляющих веществ / М. Д. Элькин, О. В. Колесникова // Южно-Российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. – 2006. – № 7 (20). – С. 8–16.
9. Элькин, П. М. Моделирование структуры и колебательных спектров кислородосодержащих соединений / П. М. Элькин, Т. А. Шальнова, О. Н. Гречухина // Известия СГТУ. – 2009. – Т. 9, № 1. – С. 24–30. – (Новая серия. Физика).
10. Braue Ernest, H. FT-IR Analysis of Warfare Agents / Ernest H. Braue, Michael G. Pannella // Applied Spectrosc. – 1990. – Vol. 44, № 9. – P. 1513–1520.
11. Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel et al. – Pittsburgh PA, 2003.
12. Infrared spectra of Methanol, ethanol, and n-propanol // J. of Research of Natural Bureau of standards. – 1952. – Vol. 48, № 4. – P. 281–286.
13. Infrared-Spectrometry Organisation for the prohibition of chemical weapons. – 2001. – Cert. № DB/007.
14. 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. – Vol. 5585. – P. 46–52.