

10. *Anharmonic* midinfrared vibrational spectra of benzoic acid monomer and dimer / J. Antony [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 123, № 1.
11. *Durlak P.* Car-Parrinello molecular dynamics and density functional theory simulations of infrared spectra for acetic acid monomers and cyclic dimers / P. Durlak, Z. Latajka // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 477, № 4-6. – P. 249–254.
12. *Experimental* and theoretical IR and Raman spectra of picolinic, nicotinic and isonicotinic acids / P. Koczon [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2003. – Vol. 655, № 1. – P. 89–95.
13. *Flakus H. T.* Polarized IR spectra of the hydrogen bond in acetic acid crystals / H. T. Flakus, A. Tyl // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 336, № 1. – P. 36–50.
14. Gaussian 03. Revision B.04 / M. J. Frisch [et al.]. – Pittsburgh PA. : Gaussian Inc., 2003.
15. *Matanovic I.* Theoretical modeling of the formic acid dimer infrared spectrum: Shaping the O–H stretch band / I. Matanovic, N. Doslic // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 338, № 2–3. – P. 121–126.
16. *Nielsen H. H.* The Vibration-rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-red / H. H. Nielsen // Handbuch der Physik. – Berlin : Springer-Verlag, 1959. – Vol. 37 (1). – P. 173–313.
17. Raman spectroscopy of formic acid and its dimers isolated in low temperature argon matrices / A. Olbert-Majkut [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2009. – Vol. 468, № 4–6. – P. 176–183.

УДК 539.193/.194;535/33.34

КОНФОРМАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ И ПРИЗНАКИ СПЕКТРАЛЬНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ТАБУНА И ЕГО КОМПЛЕКСА С ВОДОЙ

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

Проведен теоретический анализ конформационной структуры и колебательных спектров табуна (GA-агента) в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP. Предложены признаки спектральной идентификации соединения и его комплекса с водой.

Ключевые слова: колебательные спектры, табун, конформационная структура.
Key words: vibrational spectra, tabun, conformational structure.

Табун (*Ethyl N,N-dimethylphosphorocyanidate*) – известное токсичное соединение группы G-агентов. Гидролиз является одним из способов его ликвидации. При использовании методов колебательной спектроскопии для контроля такого технологического процесса следует установить признаки спектральной идентификации соединения и продуктов его распада – наиболее сильные по интенсивности полосы в спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния. Для этого необходима теоретическая интерпретация имеющихся экспериментальных данных.

По известным причинам, литературные данные по ИК- и КР-спектрам табуна весьма ограничены. Большинство из этих данных представлено в виде спектрограмм [1, 3, 5] в отдельных спектральных диапазонах. Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра в рамках классического подхода [10], связанного с переносом силовых постоянных из родственных по электронному строению молекулярных фрагментов, не представляется возможным, поскольку для фосфорорганических соединений решение обратных колебательных задач, позволяющих оценить гармонические силовые постоянные, не обладает достаточной степенью достоверности [8].

Осуществить теоретическую интерпретацию колебательного спектра табуна и продуктов его распада можно на основании неэмпирических квантовых расчетов конформационных свойств и параметров адиабатического потенциала. Для фосфорорганических соедине-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ний, в том числе и для ряда G-агентов, результаты таких исследований представлены, к примеру, в публикациях [7, 10–12].

Цель данного сообщения – моделирование конформационной структуры и колебательных состояний табуна в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP/6-311+G(d, p) [4]

Модельные расчеты геометрии и колебательных состояний табуна. В теории молекул для решения задачи о колебаниях ядерной подсистемы в ангармоническом приближении принято использовать следующие модельные квантовые уравнения:

$$H = \frac{1}{2} v_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + \mu^{1/4} P_\alpha \mu^{-1/4} P_\beta \mu^{1/4} + F_{rst} Q^r Q^s Q^t + F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u + \dots \quad (1)$$

Здесь $P_\alpha = L(\alpha; sr) Q^s P_r$, $L(\alpha; sr)$ – кориолисовы постоянные.

$$H = \frac{1}{2} v_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + F_{rst} Q^r Q^s Q^t + C(rs; t) P_r Q^t P_s + F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u + C(rs; tu) P_r Q^t Q^u P_s + \dots \quad (2)$$

где $C(rs; t)$, $C(rs; tu)$ – параметры кинематической ангармоничности [13, 14].

В уравнении (1) используются нормальные колебательные координаты Q^s , линейно связанные с декартовыми смещениями атомов [6]. В уравнении (2) – координаты, линейно связанные с естественными колебательными координатами [9]. Они имеют явный физический смысл – изменение валентных связей, валентных углов и углов, описывающих конформационные свойства молекулярных фрагментов. Вопрос об эквивалентности указанных подходов и связи между молекулярными параметрами в различных системах колебательных координат рассмотрен, к примеру, в публикации [13]. Отметим только, что авторы программного продукта “Gaussian 03” и его последующих версий отдали предпочтение (1), поскольку решение задачи для анализа состояний электронной подсистемы традиционно решается в системе декартовых координат.

В приближении малого взаимодействия колебаний атомов и вращения молекулы как твердого тела, пренебрегая кориолисовыми постоянными в уравнении (1), получим модельный гамильтониан для сложных молекулярных систем:

$$2H^{(v)} = v_s (P_s^2 + (Q^s)^2) + \frac{1}{3} F_{rst} Q^r Q^s Q^t + \frac{1}{12} F_{rstu} Q^r Q^s Q^t Q^u \quad (3)$$

Решение уравнения (2, 3) методами теории возмущения приводит к известному выражению для энергий колебательных состояний [6]:

$$E^n = v_s \left(n_s + \frac{1}{2} \right) + \chi_{sr} \left(n_s + \frac{1}{2} \right) \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \quad (4)$$

где v_s – частоты гармонических колебаний, см^{-1} ; Q^s – безразмерные нормальные колебательные координаты, линейно связанные с декартовыми смещениями атомов; F_{srt} и F_{srtu} – кубические и квартичные силовые постоянные, n_s – квантовые числа рассматриваемого колебательного состояния.

Сдвиг фундаментальных полос колебаний определяется ангармоническими поправками $X_{ss} = 2\chi_{ss}$ и $X_s = \chi_{sr}/2$

Резонансное взаимодействие между фундаментальными состояниями v_s и v_r снимает квартичная силовая постоянная F_{ssrr}

$$2E = (v_s + v_r) \pm \left[\frac{1}{8} (F_{srt})^2 + (v_s + v_r)^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

Резонансное взаимодействие между фундаментальным состоянием ν_s и обертоном $\nu_r + \nu_t$ снимает кубическая силовая постоянная F_{srt}

$$2E = (\nu_s + \nu_r + \nu_t) \pm \left[\frac{2 - \delta_{rt}}{8} (F_{srt})^2 + (\nu_s - \nu_r - \nu_t)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Связь квадратичных, кубических и квартичных силовых постоянных в различных системах координат определяются соотношениями:

$$\begin{aligned} F_{ij} &= B_{i'j} \cdot B_{ij'} \cdot F_{i'j'}, \\ F_{ijk} &= F_{i'j'k'} \cdot B_{i'j} \cdot B_{j'j} \cdot B_{k'k} + F_{a'b'} (B_{a'k} \cdot B_{b'ij} + \dots), \quad (7) \\ F_{ijkl} &= F_{i'j'k't'} \cdot B_{i'j} \cdot B_{j'j} \cdot B_{k'k} \cdot B_{t't} + F_{a'b'c'} (B_{a'i} \cdot B_{b'j} \cdot B_{c'kt} + \dots) + \\ &+ F_{a'b'} [(B_{a'i} \cdot B_{b'jkt} + \dots) + (B_{a'ij} \cdot B_{b'it} \cdot B_{b'kt} + \dots)]. \end{aligned}$$

Входящие в выражения (7) коэффициенты $B_{a'i}$, $B_{a'ij}$ получили название коэффициентов связи между различными системами колебательных координат, принятыми в молекулярной динамике. Алгоритмы их вычисления представлены, к примеру, в публикациях [14, 15].

При построении структурно-динамических моделей предпочтение было отдано квантовому методу DFT/B3LYP/6-311G**. Для качественной оценки ангармонического смещения состояний использовалось масштабирующее соотношение $\nu_{anz} = (0,9813 - 8,35 \cdot 10^{-6} \nu_{zap}) \cdot \nu_{zap}$, апробированное в работах [7, 10–12].

Поиск возможных конформеров табуна (см. рис.) осуществлялся путем оптимизации геометрии различных исходных моделей соединения, отличающихся друг от друга взаимным расположением токсичного и парафинового фрагментов относительно мостика COP. Указанный подход использовался для анализа конформеров зарина и зомана [10].

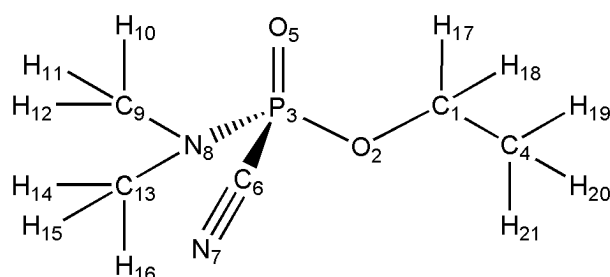


Рис. Структурная модель молекулы GA-агента

Результат оптимизации геометрии молекулы приводит к следующим значениям длин валентных связей (в Å) и валентных углов (в °): $R_{OP} = 1,60$; $R_{P=O} = 1,47-1,48$; $R_{PC} = 1,80-1,82$; $R_{PN} = 1,65-1,66$; $R_{C=N} = 1,15-1,16$; $R_{NC} = 1,614$; $R_{OC} = 1,45-1,46$; $R_{CC} = 1,51-1,52$; $R_{CH} = 1,09-1,1$; $A_{COP} = 120,9-127,9$; $A_{OP=O} = 111,2-119,3$; $A_{OPC} = 96,8-101,1$; $A_{OPN} = 102,0-112,6$; $A_{O=PC} = 109,5-114,3$; $A_{O=PN} = 113,9-116,4$; $A_{NPC} = 102,1-106,8$; $A_{PNC} = 118,9-125,4$; $A_{CNC} = 114,8-115,4$.

Указанные границы диапазона изменения углов фрагмента PFOC определяются конформацией фрагмента относительно мостика COP. Результаты для двугранных углов шести возможных конформеров табуна представлены в табл. 1.

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Таблица 1

Оптимизированные значения двугранных углов конформеров табуна

Углы	M1	M2	M3	M4	M5	M6
D_{CCOP}	88,9	172,2	-179,6	91,8	103,5	90,4
D_{COPO}	-52,8	-48,1	52,2	33,1	-177,1	-51,6
D_{COPC}	67,4	-168,9	-68,2	154,2	61,1	-172,5
D_{COPN}	177,5	81,8	-178,1	-96,7	-47,1	78,0

Для парафинового фрагмента отступление величины валентных углов от тетраэдрического значения не превышает $2,5^\circ$. Выбор базиса расчета на предсказательные результаты для длин валентных связей и значений валентных углов принципиального значения не имеет. Крутильные колебания парафинового фрагмента воспроизводятся для транс-конформации фрагментов относительно связи СС.

Таблица 2

Интерпретация колебательных состояний конформеров табуна

Форма колеб	Минимум					Максимум				
	$\nu_{\text{гap}}$	$\nu_{\text{масси}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$	$\nu_{\text{гap}}$	$\nu_{\text{масси}}$	$\nu_{\text{анг}}$	$I_{\text{ИК}}$	$I_{\text{КР}}$
$Q_{C\equiv N}$	2301	2214	2273	8,57	94,8	2312	2224	2287	13,5	109
β_{NCH}	1326	1286	1296	76,5	1,02	1339	1299	1304	92,9	1,81
β_{OCH}	1304	1266	1262	1,29	6,41	1325	1285	1294	14,7	7,31
$Q_{P=O}$	1274	1236	1181	148	7,83	1281	1243	1258	173	9,70
Q_{NC}	1201	1167	1169	29,1	0,52	1208	1173	1176	34,7	0,81
β_{OCH}	1176	1143	1151	3,03	0,62	1192	1158	1171	25,7	1,11
β_{NCH}	1082	1052	1060	10,4	5,29	1087	1057	1070	11,3	5,45
Q_{CO}	1042	1013	1004	249	3,11	1049	1020	1016	327	4,96
Q_{NC}	993	966	974	217	5,54	1007	980	987	325	7,87
Q_{CC}	941	916	924	112	1,33	970	944	925	137	2,92
Q_{OP}	773	753	760	42,6	6,46	792	772	769	75,8	9,58
Q_{PN}	701	684	706	101	13,1	726	708	712	121	17,6
Q_{PC}	586	572	578	61,5	2,21	628	613	585	94,1	7,20
β_{PCN}	489	478	497	12,2	0,62	516	504	499	31,1	2,52
ρ_{CN}	472	461	489	3,41	0,99	496	484	490	24,8	1,27
β_{OCC}	405	396	431	1,77	0,53	448	438	435	16,2	4,09
β_{PNC}	395	386	392	1,70	0,81	408	399	393	14,3	3,41
β_{PNC}	370	362	374	0,70	0,33	396	387	376	8,74	2,77
β_{CNC}	338	331	348	0,32	1,09	358	350	352	11,1	1,76
β_{OPO}	303	297	304	3,32	1,45	323	316	305	12,3	2,80
β_{CCO}	262	256	267	0,59	0,14	278	272	270	11,1	0,44
β_{CNC}	243	238	214	1,25	0,12	254	249	235	4,28	0,29
β_{PNC}	219	214	222	1,30	0,41	234	229	227	12,6	0,79
β_{OPC}	164	161	158	0,85	0,19	190	186	162	9,32	1,90
β_{CNC}	65	64	62	0,41	0,86	74	73	63	2,46	1,50

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

Модельные расчеты колебательных состояний шести предполагаемых конформеров табуна представлены в табл. 2. Исключены из рассмотрения колебания метильных групп, не представляющих интерес для задач идентификации конформеров GA-агента. Здесь следует отметить, что выбор базиса не оказывает значительного влияния на результаты предсказательных расчетов колебательных состояний GA-агента, как и других представителей соединений группы G-агентов. Ангармоническое смещение, оцененное с помощью процедуры

масштабирования, хорошо согласуется с результатами, полученными во втором порядке адиабатической теории возмущения [6].

Общей закономерностью спектров соединений группы G-агентов является низкая интенсивность полос в спектрах комбинационного рассеяния. Исключением для GA-агента является полоса, интерпретированная как валентное колебание связи $C\equiv N$. Это характеристическое колебание [9] надежно идентифицирует GA-агент. Имеет смысл отметить, что авторы работы [3] предлагают использовать КР-спектроскопию для контроля над технологическим процессом гидролиза соединений группы G-агентов, как один из способов их уничтожения.

Во всех соединениях группы G-агентов имеет место проявление в ИК-спектре полосы сильной интенсивности, интерпретируемой как валентное колебание связи $P=O$, характерное по всем спектральным параметрам: форме колебаний, частоте, интенсивности.

Идентификационным признаком следует считать сильные по интенсивности полосы в ИК-спектрах табуна, интерпретированные как валентные колебания связей токсичного фрагмента (NC, PN, PC), парафинового остова (CC) и мостика (CO), связывающего оба фрагмента.

Использование диапазона ниже 500 см^{-1} для задач идентификации табуна затруднено ввиду низкой интенсивности полос.

Комплекс «GA-агент + вода» рассматривался как макромолекула, состоящая из двух молекул табуна и молекулы воды, связанных межмолекулярным взаимодействием атомов водорода молекулы H_2O и атомами кислорода связи $P=O$ токсичного фрагмента табуна. Предполагалось, что исходная конфигурация макромолекулы имеет симметрию C_2 , а длина межмолекулярной связи (предположительно водородной связи) $\sim 1,9$.

Результаты моделирования привели к следующим значениям геометрических параметров комплекса (длины связей в Å, углы в °): $R_{OH} = 0,97 (0,96)$, $A_{НОН} = 105,7 (104,3)$; $R_{O\cdots H} = 1,94$, $A_{OH\cdots O}$, $A_{H\cdots OP} \sim 177$. В скобках приведены экспериментальные данные из работы [4]. Для табуна изменения длин валентных связей не превышает $0,01\text{ Å}$, изменения в значениях соответствующих углов – $1,5^\circ$.

Модельные расчеты колебательных состояний комплекса указали на наличие дублетов для колебаний, относящихся к молекулам табуна. При этом энергетическая щель между ними не превышает 10 см^{-1} , что позволяет, согласно предложенному в работе [8] критерию точности предсказательных расчетов, рассматривать каждый дублет в качестве одной полосы спектра в задачах спектральной идентификации соединений.

Таблица 3

Интерпретация колебаний комплекса «GA-агент + вода»

Тип сим.	Форма колеб.	$H_2O\ v_{эксп}[4]$	GA-агент+H ₂ O			
			$v_{зар}$	$v_{анг}$	$I_{ИК}$	$I_{КР}$
B	q_{OH}	3756	3747	3559	777	54,9
A	q_{OH}	3654	3676	3495	78,4	342
A	$\beta_{OH\cdots O}$	1594	1666	1612	34,0	2,32
A	$\chi_{O\cdots H}$	–	672	655	13,3	4,91
B	$\beta_{O\cdots H}$	–	668	651	404	0,32
B	$\beta_{O\cdots H}$	–	497	485	65,5	0,47

Смещение спектральных полос, интерпретированных как колебания молекулы табуна комплекса по отношению к свободной молекуле, также не превышает указанного критерия в 10 см^{-1} . Качественная оценка интенсивности полос сохраняется.

Образование комплекса заметно сказывается на частотах валентных колебаний связей OH молекулы воды и приводит к появлению в спектре трех заметных по интенсивности по-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

лос, интерпретированных как деформационные колебания водородной связи. Параметры указанных полос приведены в табл. 3.

Признаки спектральной идентификации комплекса «табун + вода» налицо. Достоверность проведенных модельных предсказательных расчетов подтверждает эксперимент, проведенный для комплекса «диметилметилфосфин (ДММР) + вода» [2]. Имеет место хорошее совпадение с результатами проведенного нами моделирования колебательных состояний, интерпретированных как валентные колебания связей ОН молекулы воды в комплексе.

Результаты модельных расчетов колебательных состояний комплекса табун+вода позволяют сделать вывод о достоверности предсказательных модельных расчетов комплексов G-агентов с водой в рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP.

Библиографический список

1. *Braue E. H.* FT-IR Analysis of Chemical Warfare Agents / E. H. Braue, M. G. Pannella // *Mikrochim Acta [Wien]*. – 1988. – Vol. 1. – P. 11–16.
2. *Bruce S. A.* Matrix isolation Infrared spectroscopy and theoretical study of interaction of water with dimethyl methylphosphonate / S. A. Bruce, A. Balboa, D. Tevault, M. Hurley // *J. Phys. Chem.* – 2004. – Vol. 108. – P. 10094–10098.
3. *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.
4. *Frisch M. J.* Gaussian / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel. – Pittsburgh, PA., 2003.
5. *Weber M. E.* Optical detection of chemical warfare agents and toxic industrial chemicals / M. E. Weber, M. Pushkarsky, C. K. Patel // *Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – P. 113101.
6. *Браун П. А.* Введение в теорию молекулярных спектров / П. А. Браун, А. А. Киселев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1983. – 324 с.
7. *Кладиева А. С.* Моделирование адиабатических потенциалов фосфорорганических соединений / А. С. Кладиева, М. А. Эрман, П. М. Элькин // *Материалы XIII Междунар. науч. школы по оптике, лазерной физике и биофизике*. – Саратов, 2009. – С. 143–146.
8. *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.
9. *Свердлов Л. М.* Колебательные спектры многоатомных молекул. / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – М. : Наука, 1970. – 559 с.
10. *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.
11. *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.
12. *Элькин М. Д.* Колебательные спектры конформеров зарина и зомана. / М. Д. Элькин, С. И. Татаринов, Е. Ю. Степанович // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2010. – Т. 77, № 4. – С. 517–521.
13. *Элькин М. Д.* Внутримолекулярная динамика и ее математическое описание в задачах молекулярной спектроскопии и газовой электронографии / М. Д. Элькин, В. Ф. Пулин // *Известия вузов. Физика*. – 1996. – № 9. – С. 7–13.
14. *Элькин М. Д.* О методе вычисления коэффициентов связи между точными и приближенными естественными колебательными координатами / М. Д. Элькин, А. Ф. Попов, Л. М. Свердлов // *Оптика и спектроскопия*. – 1981. – Т. 51, № 2. – С. 358–361.
15. *Элькин М. Д.* Кинематическая и электрооптическая ангармоничность в теории интенсивностей ИК- и КР-спектров многоатомных молекул / М. Д. Элькин, В. И. Березин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1995. – Т. 62. – С. 49–57.