
СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ских резонансов и межмолекулярного взаимодействия. Выделены колебания, по которым можно идентифицировать соединения.

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. – 336 с.
2. *Березин, К. В.* Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных задач для многоатомных молекул : дис. ... д-ра физ.-мат. наук / К. В. Березин. – Саратов, 2004. – 432 с.
3. *Герцберг, Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул / Г. Герцберг. – М. : ИЛ, 1949.
4. *Самдал, С.* Определение структуры молекулы 4-фторбензальдегида путем совместного использования данных электронографии, микроволновой спектроскопии и неэмпирических расчетов / С. Самдал, Т. Странд, М. А. Тафипольский // Вестник МГУ. – 1997. – Т. 38, № 5. – С. 297–302. – (Сер. Химия).
5. *Элькин, П. М.* Квантовомеханический анализ эффектов ангармоничности в многоатомных молекулах : дис. ... канд. физ.-мат. наук / П. М. Элькин. – Саратов, 2005. – 179 с.
6. *Anjaneyulu, A.* Vibrational analysis of substituted benzaldehydes: Part I. Vibrational spectra, normal coordinate analysis and transferability of force constants of monohalogenated benzaldehydes / A. Anjaneyulu, Rao G. Ramana // Spectrochimica Acta. – 1999. – Vol. 55A, № 4. – P. 749–760.
7. *Frisch, M. J.* Gaussian 03. Revision B.04 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al]. – Pittsburgh : Gaussian Inc., 2003.
8. *Green, G. H. S.* Vibrational spectra of benzene derivatives. Benzaldehyde and mono-substituted benzaldehydes / G. H. S. Green, D. J. Harrison // Spectrochimica Acta. – 1975. – Vol. 32A, № 9. – P. 1265–1277.
9. *Hirematha, C. S.* Vibrational assignments and effect of aldehyde rotation on substituents in some trisubstituted benzaldehydes / C. S. Hirematha, J. Tonannavarb // Spectrochimica Acta. – 2009. – Vol. 73A, № 2. – P. 388–397.
10. *Sundaraganesana, N.* Vibrational spectroscopy investigation using ab initio and density functional theory analysis on the structure of 3,4-dimethylbenzaldehyde / N. Sundaraganesana, S. Ilakiamania, B. D. Joshua // Spectrochimica Acta. – 2007. – Vol. 68A, № 3. – P. 680–687.

УДК 539.193/.194;535/.33.34

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ФОСФИНЗАМЕЩЕННЫХ ДИФЕНИЛА

П.М. Элькин, А.С. Кладиева, И.И. Гордеев

В рамках метода функционала плотности DFT/B3LYP выполнен анализ конформационной структуры и колебательных спектров дифенилфосфина и дифенилдихлорфосфина. Исследовано влияние ангармонических резонансов.

Ключевые слова: колебательные спектры, конформация, дифенилфосфин, дифенилдихлорфосфин, ангармонические резонансы.

Key words: vibrational spectra, conformation, diphenylphosphine, diphenyldichlorphosphine, anharmonic resonances.

Привлечение методов колебательной спектроскопии для идентификации дифенилфосфина ($C_{12}H_9PH_2$) и дифенилдихлорфосфина ($C_{12}H_9PCl_2$) затруднено в связи с отсутствием полной теоретической интерпретации колебательных спектров соединений. Литературные

данные по колебательным спектрам указанных соединений ограничены. Частичная интерпретация экспериментальных данных по ИК- и КР-спектрам исследуемых соединений, предложенная в работах [9, 10], основана на привлечении теоретических данных по колебательным спектрам монозамещенных бензола. Возможности такого подхода при отсутствии спектров дейтерозамещенных аналогов ограничены даже в гармоническом приближении [1] теории молекулярных колебаний. Именно этим можно объяснить сомнения авторов работ [9, 10] в интерпретации низкочастотной части спектра, куда попадают деформационные колебания дифенильного остова и фрагмента PCl_2 .

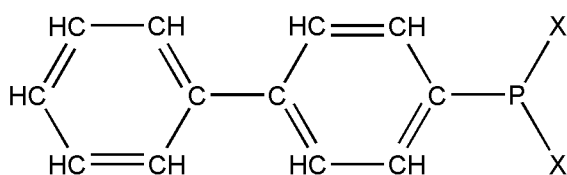


Рис. Молекулярная диаграмма замещенных дифенила $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{PX}_2$ ($\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$)

Возможность привлечения неэмпирических квантовых методов для расчета колебательных спектров в ангармоническом приближении стала реальной недавно [8]. В этом случае удастся избежать трудностей, связанных с процедурой масштабирования фундаментальных колебаний, в предсказательных расчетах колебательных спектров [2] и появляется возможность анализа обертоновых состояний. При этом возникает проблема выбора метода, адекватного исследуемому классу соединений, и базиса расчета.

Цель данного исследования – моделирование колебательных состояний молекул $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{PH}_2$ и $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{PCl}_2$ (см. рис.) в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний в различных базисах метода функционала плотности DFT/B3LYP [8], использованного нами при анализе колебательных состояний фосфинзамещенных бензола [7]. Отметим, что подобного рода исследования, представленные в работах [5, 6], ограничены применением метода DFT/B3LYP/6-31G(d) и не позволяют оценить влияние поляризационных и диффузионных эффектов атомных орбиталей.

Анализ колебательных состояний. Первым этапом решения поставленной ангармонической колебательной задачи является построение структурно-динамической модели для базовой молекулы – дифенила $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$.

Наличие надежных экспериментальных данных для молекулы дифенила [4] и его дейтерозамещенных аналогов позволило апробировать выбранный квантовый метод и сопоставить с результатами расчетов различных авторов [3, 4].

Для молекулы дифенила согласно предположениям из монографии [4], возможны четыре геометрические модели: плоская (симметрии D_{2h}); разворот бензольных колец на угол $\pi/2$ (симметрия D_{2d}); угол между кольцами в интервале $[0, \pi/2]$ (симметрия C_2); свободное или почти свободное внутреннее вращение.

Интерпретация фундаментальных колебаний в гармоническом приближении в монографии [4] предложена для плоской модели. Однако согласно квантовым расчетам [5, 6] описать крутильное колебание бензольных колец относительно связи C–C удастся только для третьей модели дифенила при значении угла $D = \pi/4$. Отметим, что в монографии [4] присутствует литературная ссылка на подобную конформационную модель дефинила, предложенную на основании полуэмпирических квантовых расчетов. Взаимное расположение колец существенно влияет на частоты деформационных колебаний углов, образованных со-

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

единяющей фенильные кольца связью СС, и на интенсивности ряда колебаний в диапазоне 550–3100 см⁻¹ [4].

Ниже рассматриваются результаты модельных расчетов частот фундаментальных колебаний, геометрических параметров дифенилфосфина и дифенилдихлорфосфина, проведенных в предположении третьей модели ($D = \pi/4$) для фенильных колец и двух положений фрагментов РХ₂ относительно фенильного кольца. По сравнению с дифенилом [4] в фосфинзамещенных дифенила длина связи R_{С-С}, соединяющей кольца, увеличивается на 0,02 Å и составляет 1,48 Å; длины кольцевых связей R_{СС} лежат в диапазоне 1,39–1,41 Å. Внутренние валентные углы колец (A_{ССС}) попадают в диапазон 116,7–121,1°, внешние (A_{ССН}) – 119,1–120,4°. Валентный угол A_{СС-С} из-за понижения симметрии попадает в диапазон 120,8–121,1°. Угол между плоскостями бензольных колец от положения фрагмента РХ₂ практически не зависит (D_{СССС} = 37,7–37,9°). Длины валентных связей фрагментов СРСl₂, СРН₂ равны: R_{СР} = 1,84, 1,85 Å и R_{РХ} = 2,11, 1,42 Å соответственно. Валентные углы фрагмента попадают в интервалы: A_{ССР} = 115,4–125,5°, 118,2–123,8°; A_{СРХ} = 100,5–100,6°, 97,6–98,6°. Конформация фрагментов относительно плоскости бензольного кольца определяется двугранным углом D_{ССРХ} = 127,9–129,3°, 109,3–156,5° соответственно.

Интерпретация колебательных спектров связана с выбором независимой системы естественных колебательных координат [4] для исследуемых соединений. Он неоднозначен, учитывая дополнительные соотношения, связывающие валентные и деформационные колебательные координаты в циклических молекулах [1]. Для шестичленных циклических молекул предложенная в диссертации [1] система естественных колебательных координат делает эквивалентными отнесение по форме колебаний и по распределению потенциальной энергии для групп координат [3].

Результаты квантового расчета представлены в табл. (частоты колебаний в см⁻¹, интенсивности в ИК-спектрах в км/Моль). Можно сделать следующие выводы.

1. Поведение частот фундаментальных колебаний бензольных остовов подобно таковому в моно- и парадизамещенных бензола [4]. Колебания в низкочастотной области (< 200 см⁻¹) делокализованы по форме. Тот же факт имеет место и в крутильных колебания типа χ .

2. Ангармонизму заметно подвержены валентные колебания связей СН (~ 3070 см⁻¹) и РН (~ 2290 см⁻¹). Превышение расчетных значений частот валентных колебаний этих связей в гармоническом приближении над указанными в скобках экспериментальными данными достигает 150 см⁻¹. Расчеты в ангармоническом приближении устраняют расхождение до 15 см⁻¹. Резонансы Ферми и Дарлинг-Деннисона (их в молекулах, дифенилдихлорфосфина и дифенилфосфина, соответственно, 211 и 26; 176 и 27) существенного влияния на интерпретацию колебательного спектра не оказывают и полностью перекрываются смещениями колебательных состояний, полученных в рамках адиабатической теории возмущения второго порядка.

3. Деформационные колебания связей С–Н (неплоские относительно бензольных колец) в исследуемых молекулах характеристичны по частоте, лежат в спектральном интервале 750–990 см⁻¹ и хорошо воспроизводятся квантовыми расчетами в базисах метода DFT/B3LYP. Завышение частот валентных колебаний этих связей можно устранить процедурой масштабирования [2] или учетом ангармоничности нормальных колебаний.

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

Таблица

Интерпретация ИК спектра дифенилфосфина и дифенилдихлорфосфина

NN	Форма колеб.	Дифенилфосфин				Дифенилдихлорфосфин			
		ν_{exp} [10]	ν_h	ν_{anh}	ИК	ν_{exp} [9]	ν_h	ν_{anh}	ИК
1	ρ_{CH}	3065	3209	3065	18,0	3070	3212	3073	14,2
2	ρ_{CH}	3065	3202	3081	36,2	3070	3210	3071	10,2
3	ρ_{CH}	3055	3202	3064	7,02	3060	3207	3077	13,6
4	ρ_{CH}	3055	3198	3082	8,06	3060	3202	3092	18,8
5	ρ_{CH}	3050	3195	3048	14,8	3055	3197	3071	4,53
6	ρ_{CH}	3050	3185	3052	5,29	3050	3194	3062	12,2
7	ρ_{CH}	3025	3182	3022	7,21	3050	3187	3056	1,29
8	ρ_{CH}	3025	3180	3037	3,99	3018	3181	3029	3,23
9	ρ_{CH}	3010	3178	3028	8,17	3010	3179	3028	5,03
10	ρ_{PX}	2286	2393	2266	85,7	503	487	476	55,1
11	ρ_{PX}	2286	2364	2299	108	463	463	452	97,8
12	Q, β	1585(m)	1660	1616	7,19	1585	1659	1617	4,13
13	Q, β	1585	1653	1611	4,93	1584(s)	1648	1606	69,9
14	Q, β	1571(w)	1636	1593	1,24	1570	1635	1594	1,18
15	Q, β	1571	1599	1561	5,44	1570	1596	1560	4,28
16	Q, β	1475	1551	1512	0,01	1485	1549	1511	2,08
17	Q, β	1475(m)	1528	1495	25,64	1481(m)	1526	1492	9,45
18	Q, β	1437(m)	1488	1460	2,65	1437(m)	1488	1460	2,91
19	Q, β	1384	1435	1413	13,26	1385(m)	1436	1416	20,5
20	β, Q	1323(w)	1365	1335	0,65	1328	1365	1345	0,89
21	β, Q	1303	1347	1317	0,42	1307	1349	1317	0,93
22	β, Q	1270	1330	1302	2,44	1306	1331	1306	1,66
23	Q_{C-C}	1270(w)	1312	1285	0,65	1276	1313	1290	2,08
24	β, Q	1256	1307	1278	5,14	1275(m)	1308	1283	6,21
25	β_{CCH}	1198	1224	1198	0,11	1186	1223	1207	4,68
26	β_{CCH}	1198	1211	1191	0,52	1182(w)	1211	1197	0,20
27	β_{CCH}	1157(w)	1188	1174	0,04	1158	1189	1176	0,01
28	Q, β	1110(m)	1145	1118	22,88	1099	1147	1127	5,62
29	Q_{C-P}	1074(m)	1126	1084	3,09	1096(vs)	1113	1091	80,1
30	Q, β	1065	1111	1048	3,21	1069(w)	1112	1087	3,43
31	Q, β	1032	1041	1023	0,44	1031	1067	1050	0,28
32	γ, Q	1020	1067	1008	0,05	1025(m)	1039	1023	5,99
33	γ_{HPX}	1121(m)	1127	1114	16,64	–	178	174	1,60
34	γ, Q	1000(m)	1022	996	10,92	1001(s)	1021	1007	8,18
35	γ, Q	997(m)	1015	985	1,27	997	1015	1003	2,19
36	ρ_{CH}	997	1000	968	0,10	975(w)	1003	987	0,05
37	ρ_{CH}	942	981	960	0,45	970	985	973	0,21
38	ρ_{CH}	940	978	965	0,07	942	978	964	0,06
39	ρ_{CH}	915	975	917	0,61	942	977	964	1,13
40	ρ_{CH}	888	934	907	1,11	916(m)	935	923	1,03
41	ρ_{CH}	846	888	840	3,47	847(m)	862	846	1,08
42	ρ_{CH}	844	862	839	5,14	843	858	841	1,48
43	ρ_{CH}	800(m)	861	811	41,4	–	850	842	17,2
44	β_{CPX}	885(m)	846	867	10,8	202	214	207	0,36
45	ρ, χ	740	830	754	59,6	750	773	759	9,44
46	β_{CPX}	–	776	829	56,5	–	–	128	2,82
47	γ_{CCC}	746	773	757	0,11	749(m)	778	765	37,5

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

48	ρ, χ	726(m)	727	709	3,16	700	735	729	8,80
49	ρ, χ	694(m)	715	697	20,3	693(vs)	714	705	19,2
50	γ_{ccc}	–	665	649	15,50	–	667	660	43,4
51	γ_{ccc}	–	653	638	0,15	621	649	643	0,82
52	γ_{ccc}	620(w)	632	617	0,01	617	631	625	0,12
53	ρ_{cp}, χ	525(w)	560	547	1,46	555	565	559	9,39
54	ρ, χ	505(m)	506	494	5,76	515(s)	516	509	28,2
55	ρ, χ	419(w)	460	412	0,42	430		411	2,03
56	ρ, χ	416	421	406	0,10	404(w)	420	413	0,57
57	ρ, χ	450	415	450	2,81	458	473	468	74,8
58	χ, ρ_{CH}	391	394	386	0,47	401	394	394	4,39
59	ρ_{cp}, χ		316	310	0,21	–	341	337	13,1
60	β_{CCP}	203	257	232	0,14	232	240	237	3,46
61	χ_{CC}	257	237	252	1,25	285	311	305	12,3
62	ρ_{CP}	176	170	166	0,30	–	130	124	0,31
63	ρ_{CC}	–	99	97	0,11	–	102	93	0,70
64	ρ_{CC}	–	73	–	1,75	–	77	64	0,01
65	χ_{CCCC}	–	63	–	6,06	–	72	68	0,33
66	χ_{CCPX}	–	58	–	0,12	–	40	–	0,28

Примечание. Интенсивности линий: vs – очень сильная, s – сильная, m – средняя, w – слабая.

4. Квантовые расчеты для дифенилдихлорфосфина указывают на зависимость низкочастотной части спектра от положения фрагмента PCl_2 относительно фенольного кольца. Этот факт можно использовать для идентификации конформеров молекулы $C_{12}H_9PCl_2$. Наличие заместителей (фрагментов PX_2) несущественно сказывается на геометрических параметрах дифенила. Изменения этих параметров по сравнению с их бензольными аналогами лежат в пределах одного процента.

5. Сохраняет характеричность по форме, частоте и интенсивности колебание связи C–C, соединяющей два кольца в молекуле (колебание 23 в табл.).

6. При выборе третьей модели взаимного расположения фенильных колец, при любой конформации фрагментов PX_2 , квантовые расчеты указывают на незначительное отклонение оптимизированной геометрии от плоской структуры бензольных колец. Для двухгранных углов оно не превышает $2,5^\circ$.

7. По сравнению с фенилдихлорфосфином [7] изменение расчетных значений частот валентных колебаний связей PCl достигает 12 см^{-1} , изменение интенсивностей в ИК-спектрах около 30 %. Однако эти полосы имеют наибольшую интенсивность в низкочастотном диапазоне фундаментальных колебаний и могут быть использованы для идентификации соединений.

8. Для колебаний, лежащих в области менее 100 см^{-1} , ангармоническая теория возмущения, реализованная в программном продукте [8], неработоспособна. Это согласуется с выводами работы [2].

На основании модельных неэмпирических квантовых расчетов геометрической, конформационной и электронной структуры молекул дифенилфосфина и дифенилдихлорфосфина дана полная интерпретация фундаментальных колебаний соединений. Показано, что решение задачи в ангармоническом приближении избавляет от необходимости привлекать операцию масштабирования в предсказательных расчетах структуры и спектров фосфорорганических соединений.

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.