



Отметим, что приближение однократно-го рассеяния удовлетворяет данным эксперимента при $T = 90\%$, то есть при высоких управляющих полях. Моделирование же методом Монте-Карло удовлетворяет всем значениям пропускания КПЖК слоя. Стоит заметить, что при увеличении концентрации капель ЖК, толщины слоя КПЖК, разброса капель ЖК по размерам необходимо повышать точность метода моделирования многократного рассеяния с учетом указанных факторов.

Выводы

В работе приведены результаты моделирования многократного рассеяния излучения в слоях капсулированного полимером жидкого кристалла для различных величин пропускания 10%, 50% и 90% на базе метода Монте-Карло с постоянным шагом. В данной модели учитывалось лишь рассеяние, описываемое фазовой функцией, полученной на основе дифференциального сечения рассеяния ЖК каплей. Сравнение расчетов с данными эксперимента показано, что приближение однократного рассеяния излучения удовлетворяет данным эксперимента лишь при величине пропускания более 90%, что есть проявления эффектов многократного рассеяния излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-01467а).

Библиографический список

1. Chari Rankin Ch.M., Johnson D.M. Single-substrate cholesteric liquid crystal displays by colloidal self-assembly // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol.88. P.043502.
2. Žumer S. Light scattering from nematic droplets: Anomalous-diffraction approach // Phys. Rev. A. 1988. Vol.37, №10. P.4006–4015.
3. Žumer S., Doane J.W. Light scattering from a small nematic droplet // Phys. Rev. A. 1986. Vol.34, №4. P.3373–3386.
4. Kelly J.R., Palffy-Muhoray P. The optical Response of polymer dispersed liquid crystals // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. №243. P.11–19.
5. Aphonin O.A., Nazvanov V.F. Light transmission, linear dichroism and birefringence of nematic/polymer dispersions // Liq. Cryst. 1997. Vol.23, №6. P.845–859.
6. Vicari L. Electro-optic phase modulation by polymer dispersed liquid crystals // J. Appl. Phys. 1997. Vol.81, №10. P.6621–6615.
7. Cox S.J., Reshetnyak V.Yu., Sluckin T.J. Effective medium theory of light scattering in polymer dispersed liquid crystal films // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. №31. P.1611–1625.
8. Dick V.P., Loiko V.A. Model for coherent transmittance calculation for polymer dispersed liquid crystal films // Liq. Cryst. 2001. Vol.28, №8. P.1193–1198.
9. Delica S., Blanca C.M. Monte Carlo model of light scattering in polymer dispersed liquid crystals: polarization effects and defects // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. №412. P.501–511.
10. Kelly J.R., Wei W. Multiple scattering in polymer dispersed liquid crystals // Liquid Crystals. 1993. Vol.14, №6. P.1683–1694.
11. Neijen J., Botts H., Paulissen J. Multiple scattering of light from polymer dispersed liquid crystal material // Liq. Cryst. 1997. Vol.22, №3. P.255–264.
12. Садовой А.В., Названов В.Ф. Угловое распределение рассеянного света в капсулированных полимером жидких кристаллах // Проблемы оптической физики. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2005.
13. Жаркова М., Сонин А. Жидкокристаллические композиции. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1994.

УДК 539.194

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (GB-,GD-, GF-AGENTS)

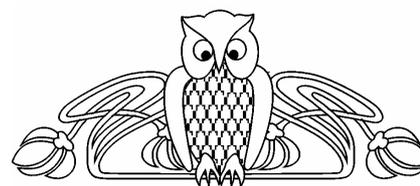
П.М. Элькин, А.С. Кладиева*, И.И. Гордеев*

Саратовский государственный технический университет

* Астраханский государственный университет

E-mail: elkinmd@mail.ru

На основании модельных неэмпирических расчетов электронной структуры на примере известных фосфорорганических соединений – зарина, зомана и циклозарина (GB-,GD-, GF-



Agents) показана возможность предсказательных расчетов ИК и КР спектров высокотоксичных фосфорорганических соединений.



Vibrational Spectra and Structural Dynamic Models of Gb-, Gd-, Gf-Agents

P.M. Elkin, A.S. Kladieva, I.I. Gordeev

An analysis of vibrational spectra of sarine, sorine, cyclosarine (GA-, GB-, GD-, GF-Agents) is carried out by the method DFT/B3LYP in the anharmonic approximation. It is possible to use the second order of anharmonic theory of vibrational spectra for the predictional calculation in phosphororganic compounds

Введение

Большое количество высокотоксичных соединений, которые могут представлять экологическую угрозу, еще не синтезированы и не изучены. Ограничение наложено Международной конвенцией о запрещении химического оружия. В научных целях разрешенный Конвенцией синтез может использовать спектральные методы для построения структурно-динамических моделей исследуемых соединений. К таким методам следует отнести и колебательную спектроскопию, в которой прослеживаются два обладающих предсказательными возможностями теоретических подхода.

Первый подход, заявленный в работе [1], опирается на известный фрагментарный метод [2] и использует библиотеку силовых постоянных изученных молекулярных фрагментов. До недавнего времени он был доминирующим теоретическим методом ИК спектроскопии при осуществлении предсказательных расчетов сложных молекулярных систем. На то были веские причины, главная из которых – недостаточная точность имеющихся квантовых методов в оценке таких параметров адиабатического потенциала, как силовые постоянные. Тонким местом подхода считалась предложенная в [2] методика сшивки фрагментов, а также база данных метода для циклических фрагментов, где возникает проблема выбора независимых координат. Нельзя списывать со счетов и определенный произвол при формировании базы данных фрагментарного подхода для силовых постоянных и электрооптических параметров изученных молекулярных фрагментов, поскольку подавляющее большинство указанных молекулярных параметров было получено путем решения обратных колебательных задач [3]. Для этого требовалось

наличие экспериментальных данных по частотам и интенсивностям изотопозамещенных соединений при условии, что интерпретация спектров проведена надежно. Возникающие на этом пути трудности хорошо известны и подробно описаны в диссертации [3]. Тем не менее для базовых соединений и фрагментов органической химии удалось получить оценку гармонических силовых постоянных и электрооптических параметров, что может служить ориентиром при построении структурно-динамических моделей тех соединений, для которых экспериментальные данные представлены ограниченно.

Второй подход использует неэмпирические квантовые методы расчета структуры и спектров многоатомных молекул. В настоящее время этот подход становится доминирующим в предсказательных расчетах колебательных спектров сложных молекулярных соединений, а получаемые результаты, представленные, к примеру, в работах [3–4], следует считать обнадеживающими. Особенно это касается квантовых методов, связанных с использованием DFT подхода [5].

Критические замечания в адрес неэмпирического подхода, высказанные в публикации [1], справедливы и, несомненно, будут учтены разработчиками соответствующей версии программного обеспечения. В программных комплексах последнего поколения появилась возможность анализа ангармонизма колебаний [5]. Это позволяет провести теоретический анализ ангармонических резонансных эффектов, поскольку фрагменты большинства фосфорорганических соединений имеют близкие по частотам фундаментальные колебания в различных диапазонах спектра.

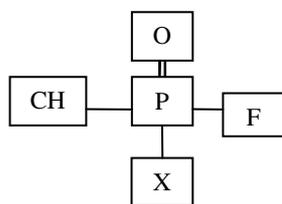
В данной работе на примере известных высокотоксичных фосфорорганических соединений – зомана, зарина и циклозарина, имеющих общий токсичный фрагмент P(F, O, CH₃), – показана возможность применения неэмпирических квантовых методов для предсказательных расчетов геометрической структуры и колебательных спектров фосфорорганических соединений с точностью, достаточной для спектральной идентификации этих соединений. Расчеты спектров осуществлены



в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Предпочтение отдано неэмпирическому квантовому методу DFT/B3LYP / 6-31(6-311)G^(**) [5].

Результаты расчета и их обсуждение

Исходные молекулярные модели исследуемых соединений приведены на рисунке. При этом следует учесть наличие различных конформаций, связанных с внутренним вращением молекулярных фрагментов. Это обусловлено взаимным расположением указанных фрагментов относительно «мостика» СРО. Заметим, что в классических расчетах в первом подходе внутреннее вращение относительно молекулярной связи считалось, как правило, свободным или почти свободным и при решении обратных задач не учитывалось. В квантовых расчетах это обременительное предположение не привлекается, а оптимизация геометрии и воспроизведение частот торсионных (крутильных) колебаний является одним из критериев достоверности предлагаемой структурно-динамической модели многоатомной молекулы.



GD-, GF-, GB -AGENTS

Поскольку мы не располагаем надежными литературными данными по структуре и спектрам исследуемых фосфорорганических соединений, то естественным является подход, связанный с моделированием адиабатического потенциала соединений, который исходит из возможных конформационных моделей и применения различных базисных наборов в методе функционала плотности [5].

Для молекулярных фрагментов, составляющих фосфорорганические соединения, мы ограничились четырьмя базисными наборами 6-31G^(**) и 6-311G^(**). Два первых

набора хорошо зарекомендовали себя при расчете парафиновых, непредельных и ароматических углеводородов [4], остальные – в пробных расчетах ряда фосфорорганических соединений [6].

Описанная процедура моделирования структуры и спектров позволяет выяснить влияние базиса на структурные (длины валентных связей, валентных и двугранных углов между фрагментами, полученными при оптимизации геометрии) и динамические (частоты фундаментальных колебаний, интенсивности в спектрах ИК и КР) параметры соединений. Кроме того, если исходить из теории характеристических колебаний указанных выше углеводородов, на этом пути появляется возможность оценить торсионные колебания отдельных фрагментов соединений, что в спектроскопии считается непросто задачей.

Для атомов углерода и фосфора имеет место гибридизация sp_3 . Атом кислорода образует мостик между фрагментами парафиновых углеводородов и фенольного кольца с фрагментом, центральный атом которого фтор. Для парафиновых углеводородов и монозамещенных бензола геометрические параметры и частоты фундаментальных колебаний известны [7]. Они хорошо воспроизводятся неэмпирическими квантовыми расчетами в рамках метода функционала плотности, если осуществлять расчеты в ангармоническом приближении теории молекулярных колебаний. Это подтверждается расчетами колебательных спектров табуна, зомана, зарина и бензофенона соответственно, представленными в работах [6, 8]. Однако указанные расчеты следует считать предварительным этапом построения структурно-динамических моделей рассматриваемых соединений. Анализ влияния базиса квантового метода, внутреннего вращения отдельных фрагментов и их взаимного расположения на результаты теоретического исследования колебательных спектров в указанных работах не проводился. Такой анализ необходим, поскольку экспериментальными данными в низкочастотной области спектра (ниже 400 см^{-1}) мы не располагаем.



Модельный гамильтониан, выбранный для решения ангармонической колебательной задачи во втором порядке теории возмущения, имеет следующий вид [7]:

$$H^{(v)} = \frac{1}{2} \{ [P_a T^{ab} P_b] + F_{ab} Q^a Q^b + [F_{abc} Q^a Q^b Q^c] + [F_{abcd} Q^a Q^b Q^c Q^d] \}, \quad (1)$$

где T^{ab} – контравариантный метрический тензор, Q^a – естественные колебательные координаты, P_a – соответствующие им операторы импульсов; P_{ab} – квадратичные, F_{abc} – кубические, F_{abcd} – квартичные силовые постоянные.

Решение уравнения (1) приводит к известному выражению для колебательных уровней энергии, которое с математических позиций можно рассматривать как разложение энергии состояния в ряд по колебательным квантовым числам (ряд по дискретным переменным):

$$E^{(v)} = \omega_s (v_s + g_s / 2) + \chi_{sr} (v_s + 1/2)(v_r + 1/2)(1 + 1/2 \delta_{sr}), \quad (2)$$

где ω_s (см⁻¹) – частоты гармонических колебаний, χ_{sr} (см⁻¹), – поправки ангармонического приближения, v_s – квантовые числа колебательного состояния. Везде предполагается суммирование по индексам правой части соотношений.

Явный вид выражений для коэффициентов χ_{sr} , являющихся функциями гармонических частот колебаний, ангармонических силовых и кинематических постоянных, резонансных выражений вида $1 / (\omega_s \pm \omega_r \pm \omega_t)$, приведен в монографии [3].

Анализ параметров адиабатического потенциала осуществлялся для различных конформеров исследуемых фосфорорганических соединений, отличающихся расположением тетраэдрических фрагментов относительно соединяющего их мостика SOP. Критерием выбора пространственной конфигурации фрагментов C-CH₃ являлось воспроизведение соответствующих крутильных колебаний.

Согласно проведенным расчетам выбор базиса и модели конформера несущественно

влияют на длины связей общего фрагмента зарина, зомана и циклозарина: CO = 1.46–1.47 Å, OP = 1.6–1.62 Å, PO = 1.47–1.48 Å, PF = 1.60–1.61 Å, PC = 1.8–1.81 Å. Разброс в значении угла мостика SOP составляет 120.3–126.9° и определяется моделью конформера. Изменение остальных углов зависит от базиса и лежит в диапазонах: OPO = 114.1–118°, OPF = 101.8–102.8°, OPC = 100.9–106.7°; FPO = 11.6–114.3, SOP = 116.2–118.6°, FPC = 100.9–102.7°. Наибольший разброс имеет место для зарина. Для табуна значения длин валентных связей и валентных углов фрагмента, связанного с атомом фосфора, попадают в интервалы: PN = 1.65 Å, SOP = 120.7–120.8°, OPO = 119.3–119.6°, OPN = 100.7–102°; CPO = 109.8–110.1°, NPO = 116–116.3°, CPN = 106.8–106.9°. Отметим, что в исходных моделях все валентные углы для атомов с гибридизацией SP₃ полагались тетраэдрическими.

Расчетные значения двухгранных углов между плоскостью мостика SOP и плоскостями тетраэдрического фрагмента, содержащего атом фосфора, определяется как исходной моделью конформера, так и выбранным базисом для различных молекул. При задании исходных данных одна из связей PX (X = F, O, C) полагалась компланарной плоскости мостика SOP, а остальные связи лежали в плоскостях, полученных поворотом на 120° относительно исходной. Исходная компланарность нарушается более чем на 9°. Изменения углов между плоскостями OPX и OPY (X, Y = F, O, C) от исходного значения $d = 120^\circ$ достигает 15° лишь в зарине для одной из моделей в базисе 6–311G. В остальных молекулах остается в пределах 5°, а для метильных групп не превосходит 1.5°. Отступление от тетраэдрических значений валентных углов метильных групп лежит в пределах 1°.

Интересными представляются результаты моделирования геометрической структуры циклозарина. Исходные три модели определяются положением мостика SOP относительно плоскости фенильного кольца, а углы между плоскостями – π , $\pi/2$, $\pi/4$ соответственно. С учетом описанных выше конформа-



ций фрагмента, содержащего центральный атом фосфора относительно связи СО, имеем 32 исходные модели.

Оптимизация геометрии приводит к трем конформерам: одной – для случая, когда в исходной модели компланарны связи СО, ОР, РО(РF), две – в случае компланарности связей СО, ОР, РС. На длинах валентных связей и валентных углов обоих фрагментов это практически не сказывается ($\Delta Q \sim 0.005 \text{ \AA}$; $\Delta\beta \sim 1.2^\circ$) и является результатом накопления ошибок в численных методах оптимизации геометрии в неэмпирических расчетах методами функционала плотности. Для первой конформационной модели угол между плоскостью мостика СОР и фенильным кольцом лежит в интервале $41.3\text{--}42.6^\circ$. Для двух других конформеров: $48.1\text{--}49.1^\circ$ (модели π , базис 6–31G) и $67.5\text{--}67.9^\circ$ (модели $\pi/2$, $\pi/4$, базис 6–31G), $44.0\text{--}44.7^\circ$ (модели π , базис 6–311G) и $66.1\text{--}67.8^\circ$ (модели $\pi/2$, $\pi/4$, базис 6–311G).

Расчеты в ангармоническом приближении на значениях длин валентных связей и валентных углов практически не сказываются, изменения затрагивают третий знак мантиссы.

Расчитанные минимумы адиабатических потенциалов для конформеров зарина, зомана, циклозарина и табуна попадают соответственно в интервалы: $-750.18 - -750.33$; $-828.81 - -828.98$; $-863.29 - -863.46$; $-798.48 - -798.64$ а.е. К понижению значения минимума адиабатического потенциала приводит переход к базису 6–311G и учет поляризационных эффектов.

Частоты фундаментальных колебаний второго фрагмента, отвечающего за токсичные свойства соединений, следует считать результатами предсказательного расчета в табл. 1–3, поскольку приведенные нами экспериментальные данные [6] являются весьма ограниченными и представлены в диапазоне $600\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ в большинстве случаев лишь спектрограммами. Характер поведения интенсивности полос в ИК спектрах для одинаковых молекулярных фрагментов парафиновых углеводородов указывает на характерность соответствующих колебаний для

всех рассматриваемых соединений и хорошо согласуется с экспериментом. Специфичным является и характер спектра второго фрагмента. Здесь легко идентифицируются валентные колебания связей РО, РN, NC, РN. Что касается деформационных колебаний этого фрагмента, то их можно считать характеристическими по частотам и формам колебаний, однако использование этих полос для идентификации соединений проблематично ввиду слабой интенсивности в спектрах ИК и КР.

Анализ внутреннего вращения отдельных фрагментов относительно мостика РОС показывает на несущественное смещение фундаментальных состояний. Это смещение лежит в пределах $\sim 10\text{--}15 \text{ см}^{-1}$ и, согласно оценкам из работы [1], на процедуре идентификации соединений по их колебательным спектрам не сказывается. Однако интенсивность ряда полос парафиновых фрагментов изменяется существенно. Именно по ним можно судить о конформации метильных групп относительно мостика РОС. Более подробный анализ внутреннего вращения в соединениях данного класса является предметом дальнейшего исследования авторов.

Таблица 1

Интерпретация колебательного спектра фрагмента СОР-СН₃FO в молекуле зомана (C₇H₁₂FO₂P)

Форма колебаний	ν_{exp} [9]	ν_m , см ⁻¹	ИК, Км/моль	КР, А ⁴ /аеи
Qp=о	1276	1272–1282	168–197	4.16–4.82
Qco	1016	991–1007	244–308	3.71–4.47
Qop	–	960–971	315–365	1.41–4.54
Qpf	840	796–832	82.5–114	1.92–3.92
Qpc	–	713–724	25.3–37.9	12.3–17.5
βoro	–	447–489	17.5–29.7	2.49–4.61
βopc	–	425–447	11.6–37.2	0.56–2.44
αopf	–	386–402	9.51–14.6	1.99–2.93
αopc	–	248–275	0.15–0.74	0.09–0.6
βopf	–	228–234	0.31–1.03	0.18–0.97
βopc	–	124–140	6.5–8.79	0.30–0.57

Примечание. Обозначения форм колебаний соответствуют принятым в работе [7].



Таблица 2

Интерпретация фундаментальных колебаний фрагмента COP-CH₃FO в циклозарине (оптимизированная модель 1)

Форма колебаний	Неэмпирические квантовые методы											
	6-31G*			6-31G**			6-311G*			6-311G**		
	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи
Qp=о	1274	142	5.54	1272	135	5.39	1270	154	6.28	1268	145	6.23
Qop	941	168	1.02	938	342	1.14	936	338		931	406	1.29
Qpf	836	90.6	2.30	834	86.7	2.33	804	128	2.05	803	127.4	1.97
Qpc	751	37.3	2.53	751	37.9	2.55	745	36.9	2.20	744	40.3	2.16
βopf	446	41.8	4.67	446	42.4	4.72	445	47.7	4.98	445	47.7	4.98
βоро	412	32.6	3.13	412	30.4	2.89	413	19.2	1.40	413	15.6	1.11
βfpo	371	7.90	1.79	370	7.70	1.76	366	8.55	2.07	366	8.50	2.03
βcco	309	3.76	1.37	309	3.85	1.38	309	3.97	1.35	309	3.96	1.34
βcro	258	3.19	2.78	259	3.29	2.79	258	3.56	2.84	258	3.66	2.85
βorc	222	0.93	0.96	222	0.93	0.99	225	1.00	1.31	225	0.99	1.31
βcop	111	5.99	0.77	112	6.10	0.73	108	6.61	0.71	108	6.66	0.70

Примечание. Обозначения см. табл. 1.

Таблица 3

Интерпретация фундаментальных колебаний фрагмента COP-CH₃FO в циклозарине (оптимизированные модели 2 и 3)

Форма колебаний	Неэмпирические квантовые методы											
	6-31G*(**)						6-311G*(**)					
	Модель π2, π/4			Модель π			Модель π2, π/4			Модель π		
	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи	ν_m , см ⁻¹	ИК, КМ/моль	КР, А ⁴ /аеи
Qp=о	1292	120	4.68	1278	128	5.33	1293	281	9.73	1274	148	6.57
Qop	936	302	1.84	942	395	2.18	937	229.	1.66	938	383	1.52
Qpf	819	48,9	3.03	846	82.4	3.78	792	123	1.75	819	63.3	0.89
Qpc	746	2,63	1.82	750	12.4	1.75	742	10.4	0.89	751	37.3	2.53
βopf	455	30,1	1.52	465	53.4	3.99	457	31.9	1.54	464	60.7	4.40
βоро	411	26,4	2.04	414	29.1	2.13	409	30.6	2.27	412	34.5	2.38
βfpo	336	9,93	1.28	325	6.36	1.30	335	11.6	1.25	324	5.34	1.23
βcco	317	5,88	4.07	303	5.52	1.75	319	5.25	4.09	298	7.70	2.14
βcro	257	1,26	1.51	264	2.58	2.17	259	1.91	1.62	262	2.75	1.96
βorc	242	0,53	1.24	240	0.06	1.50	243	0.61	1.52	243	0.05	1.74
βcop	102	0,22	1.92	114	2.98	1.44	172	0.10	0.28	178	0.30	0.79

Примечание. Обозначения см. табл. 1.



Таблица 4

Предсказательный спектр фундаментальных колебаний зарина (C₄H₁₀FO₂P)

Форма колебаний [7]	ν_{exp} [9]	ν_h	ν_{anh}	ИК, КМ/МОЛЬ	КР, А ⁴ /а ^{ем}	Форма колебаний [7]	ν_{exp} [9]	ν_h	ν_{anh}	ИК, КМ/МОЛЬ	КР, А ⁴ /а ^{ем}
β_{CH_3}	1487	1538	1481	5.8	3.3	β_{PCH}	-	940	908	31	4.2
β_{CH_3}	1468	1525	1470	5.1	25	Q _{CC}	867	896	871	8.7	7.4
β_{CH_3}	1468	1516	1460	0.1	16	Q _{PF}	-	847	821	96	2.1
β_{CH_3}	1460	1511	1459	1.2	12	Q _{PC}	-	770	769	18	2.7
β_{CH_3}	1452	1492	1438	4.1	13	Q _{CO}	-	723	684	21	21
β_{CH_3}	1452	1491	1434	7.2	16	β_{oro}	-	499	475	31	5.8
β_{CH_3}	1390	1449	1399	10	3.9	β_{CC}	-	475	461	16	0.6
β_{CH_3}	1372	1437	1381	15	2.9	β_{OPF}	-	424	429	8.1	1.7
β_{CH_3}	1335	1399	1357	3.9	4.5	β_{CC}	375	404	395	15	1.7
β_{OCH}	-	1395	1336	11	11	α_{orc}	-	370	354	12	0.8
β_{PCH}	-	1382	1328	35	1.7	β_{OCC}	-	307	302	3.3	1.1
Q _{PO}	1292	1306	1312	179	4.2	xx	-	260	264	1.4	0.4
β_{CC}	1152	1215	1181	10	2.2	α_{FPC}	-	253	258	0.7	0.7
β_{OCC}	-	1172	1134	12	3.7	β_{OPC}	-	239	236	2.3	1.1
β_{SCH}	-	1145	1108	46	2.7	xx	207	222	222	0.1	0.1
Q _{OP}	-	1010	989	500	3.4	xx	-	173	146	0.1	0.1
β_{PCH}	974	963	936	78	0.9	β_{cop}	-	142	141	8.8	0.5
β_{SCH}	923	960	931	4.4	1.5	xx	-	64	56	1.4	0.1
β_{PCH}	-	950	926	1.3	2.2	xx	-	33	33	1.6	0.2

Примечание. Обозначения см. табл. 1.

Выводы

1. Неэмпирические расчеты колебательных спектров приведенных фосфорорганических соединений указывают на возможность их привлечения для предсказательных расчетов конформационной структуры и молекулярных параметров в колебательных спектрах и других молекул, принадлежащих к классу фосфорорганических соединений.

2. Наличие большого количества атомов водорода требует проведения расчетов в ангармоническом приближении.

3. Внутреннее вращение отдельных фрагментов парафинового остова незначительно сказывается на интенсивности полос в спектрах, однако частоты крутильных колебаний воспроизводятся лишь для *трансконформаций* относительно связи С – С.

4. Конформация фрагмента, содержащего атом фтора, относительно парафинового фрагмента заметно сказывается на расчетных значениях интенсивностей в низкочастотном диапазоне (ниже 600 см⁻¹).

5. Изменение длин валентных связей и значений валентных углов для парафинового фрагмента находится в границах, приведенных в монографии [7] для парафиновых углеводородов, не сказывается на положении полос валентных и деформационных колебаний алкильных групп.

Библиографический список

1. Мясоедов Б.Ф., Грибов Л.А., Павлючко А.И. Фрагментарные методы расчета ИК спектров фосфорорганических соединений // Журн. структ. химии. 2006. Т.47, №1. С.449–456.



2. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981. 356 с.
3. Березин К.В. Квантово-механические модели и решение на их основе прямых и обратных спектральных задач для многоатомных молекул: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Саратов, 2004. 36 с.
4. Пулин В.Ф., Элькин М.Д., Березин В.И. Исследование динамики молекулярных соединений различных классов. Саратов, 2002. 546 с.
5. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 03. Revision B.03. Pittsburg PA: Gaussian Inc., 2003.
6. Элькин П.М., Пулин В.Ф., Кладиева А.С. Методы оптической физики в экологическом мониторинге фосфорорганических соединений // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2007. №2(25). С.177–182.
7. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970. 550 с.
8. Элькин П.М., Пулин В.Ф., Гордеев И.И. Электронная структура и колебательные спектры бензофенона // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2007. №2(25). С.51–56.
9. Organisation for the prohibition of chemical weapons. Cert. № DB/007. 2001.