

01

Изотопные эффекты в спектрах комплексов с водородными связями. Расчет колебательных спектров поглощения димеров $(D_2CO)_2$ и $D_2CO \cdots DF$ и тримеров $D_2CO \cdots (DF)_2$ и $(D_2CO)_2 \cdots DF$

© В.П. Булычев, М.В. Бутурлимова, К.Г. Тохадзе

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: v.bulychev@spbu.ru

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.

В окончательной редакции 11.03.2023 г.

Принята к публикации 11.03.2023 г.

Рассчитаны частоты и интенсивности колебательных полос спектров поглощения водородно-связанных димеров $(D_2CO)_2$ и $D_2CO \cdots DF$, двух тримеров $D_2CO \cdots (DF)_2$ и четырех тримеров $(D_2CO)_2 \cdots DF$ по методу MP2/aug-cc-pVTZ с учетом ошибки наложения атомных функций мономеров. Колебательная теория возмущений второго порядка использована при расчете спектральных параметров в ангармоническом приближении. Влияние водородных связей на спектральные параметры определено из сравнения результатов расчетов мономеров, димеров и тримеров в одном приближении. Полученные данные сравниваются с результатами выполненных ранее расчетов димеров $(H_2CO)_2$ и $H_2CO \cdots HF$ и тримеров $H_2CO \cdots (HF)_2$ и $(H_2CO)_2 \cdots HF$. Показано, что один тример вида $D_2CO \cdots (DF)_2$ и два тримера $(D_2CO)_2 \cdots DF$ обладают достаточной прочностью и интенсивными полосами поглощения, что делает возможным их обнаружение спектроскопическими методами.

Ключевые слова: водородная связь, расчеты спектров молекулярных комплексов, ангармонические взаимодействия, изотопные эффекты.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55380.4572-22

Введение

Молекулярные комплексы, образованные довольно простыми молекулами формальдегида и фтористого водорода могут рассматриваться как модельные системы при исследовании комплексов с водородной связью, содержащих соединения с карбонильной группой и молекулы галоидов водорода. Тем не менее, структура и спектры комплексов, образованных этими молекулами все еще слабо изучены как экспериментально, так и теоретически. Структура димеров $H_2CO \cdots HF$ в молекулярном пучке была определена из вращательных спектров этих комплексов, полученных методом спектроскопии электрического резонанса [1]. Инфракрасные спектры комплексов $H_2CO \cdots HF$ в аргоновых матрицах были частично изучены экспериментально в [2,3], где были определены частоты валентных колебаний $H-F$ и $C=O$ и либрационных колебаний HF в димере. Более полно инфракрасный спектр димеров $H_2CO \cdots HF$ в азотной матрице при температуре $T = 8$ К был изучен в [4]. В этой работе структура и спектр изолированного комплекса $H_2CO \cdots HF$ были также определены на основе расчета электронной структуры методом MP2/6-311++G(3df,3pd). Ангармонические значения частот и интенсивностей полос поглощения комплекса рассчитывались с использованием колебательной теории возмущений второго порядка [5,6] и вариационного метода. Теоретические значения спектральных параметров были

использованы при интерпретации экспериментальных спектров.

Насколько нам известно, структура и спектр поглощения более сложных комплексов, образованных молекулами формальдегида и фтористого водорода, исследовались только в трех работах [7–9]. В [7] частоты колебаний комплексов $H_2CO \cdots (HF)_n$ ($n = 1-4$) были вычислены в гармоническом приближении, и исследовалась природа высокочастотного сдвига частот валентных колебаний $C-H$ при образовании комплексов. В [8] структура и инфракрасный спектр тримера, образованного молекулой HF с плоским гомодимером $(H_2CO)_2$, были рассчитаны в приближении MP2/6-311++G(3df,3pd). Ангармонические значения частот и интенсивностей наиболее важных с точки зрения экспериментальных наблюдений полос поглощения были определены вариационным методом. Метод MP2/aug-cc-pVTZ с учетом ошибки наложения базисных наборов мономеров был использован в [9] для определения ядерных конфигураций стабильных тримеров $H_2CO \cdots (HF)_2$ и $(H_2CO)_2 \cdots HF$. Геометрическая структура, дипольные моменты, распределение электронных зарядов и энергии связи были рассчитаны для двух тримеров $H_2CO \cdots (HF)_2$ и четырех тримеров $(H_2CO)_2 \cdots HF$. Частоты и интенсивности колебательных полос поглощения тримеров и составляющих их мономеров и димеров были определены с использованием теории возмущений второго порядка [5,6]. Было показано, что один три-

мер типа $\text{H}_2\text{CO} \cdots (\text{HF})_2$ и два тримера $(\text{H}_2\text{CO})_2 \cdots \text{HF}$ могут быть исследованы экспериментально, так как они обладают значительной энергией связи от -55 до $-71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ и полосы поглощения их валентных колебаний $\text{H}-\text{F}$ имеют высокую интенсивность от 696 до $988 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Сравнительное изучение различных изотопологов молекул и комплексов способствует более полному пониманию внутренней динамики этих систем [10]. Изотопное замещение может приводить к изменению взаимодействия различных степеней свободы, форм и амплитуд колебаний ядер. Это, в свою очередь, изменяет влияние ангармонических эффектов на частоты и интенсивности спектральных переходов. Ярким примером такого влияния изотопного замещения является перераспределение интенсивности между полосами поглощения, связанными с различными колебательными координатами, что было показано, например, в [11,12] при замещении легкого водорода в ионном комплексе $[\text{F}(\text{HF})_2]^-$ на дейтерий и тритий. В [13] было предсказано резкое уменьшение интенсивности обертонов деформационных колебаний $[\text{F}(\text{HF})_2]^-$ при замещении H/D . В [14] было показано, что дублетная структура, наблюдаемая у наиболее интенсивной полосы $\text{O}-\text{H}$ в комплексе $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{HONO}$ и объясняемая резонансом между первым возбужденным состоянием валентного колебания $\text{H}-\text{O}$ и дважды возбужденным состоянием деформационного колебания HON , не будет наблюдаться в спектре $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{DONO}$ из-за отсутствия аналогичного резонанса. Наиболее выпукло влияние изотопного замещения на структурные и спектральные параметры молекулярных систем было продемонстрировано в расчетах, в которых протон замещался К-мезоном или тритием, т.е. рассматривалось шестикратное изменение массы ядер [15,16].

Целью данной работы является расчет частот и интенсивностей колебательных полос поглощения дейтерированных молекул формальдегида D_2CO , двух гомодимеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$, гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$, а также тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots (\text{DF})_2$ и $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ с использованием равновесных ядерных конфигураций комплексов, рассчитанных нами в предыдущей работе [9]. Спектроскопические параметры определяются в гармоническом приближении и с использованием колебательной теории возмущений второго порядка [5,6]. Анализ рассчитанных в одном приближении спектральных параметров тримеров и входящих в тримеры мономеров и димеров позволяет определить тенденции в изменении этих параметров при образовании комплексов. Влияние H/D -замещения на спектральные и структурные параметры рассмотренных комплексов проанализировано при сравнении полученных результатов с результатами расчетов аналогичных комплексов, содержащих легкие атомы водорода [9].

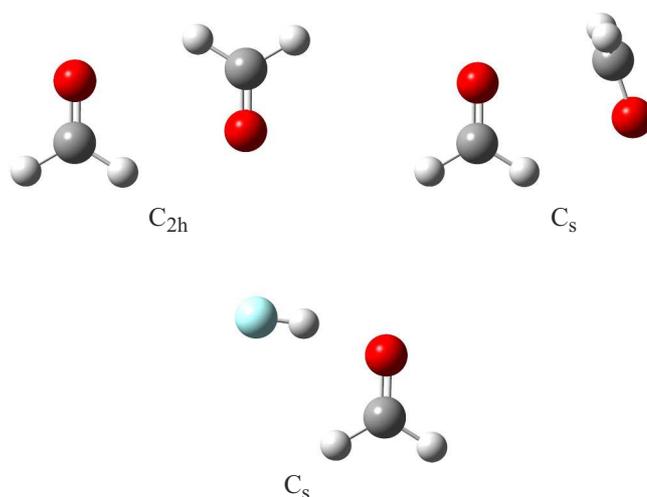


Рис. 1. Структуры гомодимеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$ и гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ и соответствующие им точечные группы симметрии.

Метод расчета

В настоящей работе, так же как и в [9], квантово-химические расчеты димеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$ и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ и тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots (\text{DF})_2$ и $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ были выполнены по методу $\text{MP2}/\text{aug-cc-pVTZ}$ с поправкой на ошибку наложения базисных наборов мономеров с использованием пакета программ Gaussian 16 [17]. Выбранный квантово-химический метод обеспечивал выполнимость расчетов достаточно сложных комплексов при хорошей точности получаемых результатов. Равновесные конфигурации мономеров и комплексов, энергии связи комплексов и дипольные моменты этих систем, рассчитанные в рамках адиабатического приближения, не зависят от изотопного состава соединений. Подробная информация о численных значениях геометрических параметров изучаемых соединений приведена в [9]. Равновесные конфигурации димеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$ и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ изображены на рис. 1. Равновесные конфигурации тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots (\text{DF})_2$ и $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ представлены на рис. 2 и 3. Равновесная конфигурация плоского гомодимера $(\text{D}_2\text{CO})_2$ обладает симметрией точечной группы C_{2h} , а операции симметрии тримера II (рис. 2) описываются группой C_{2v} . В тримере III (рис. 3) молекула DF присоединяется к плоскому гомодимеру $(\text{D}_2\text{CO})_2$, конфигурация которого при этом только слегка возмущается. В тримере IV молекула DF входит внутрь плоского гомодимера, разрывая одну из его водородных связей. При образовании тримера V (рис. 3) молекула DF подходит к неплоскому гомодимеру в его плоскости симметрии. В тримере VI молекула DF образует водородную связь $\text{O} \cdots \text{DF}$ с тем мономером D_2CO , который перпендикулярен плоскости симметрии гомодимера. При этом симметрия C_s неплоского гомодимера возмущается значительно. Известно [18], что неплоский

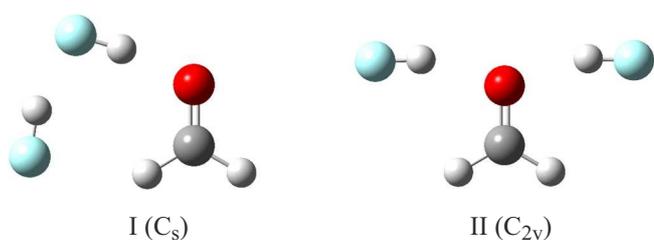


Рис. 2. Структуры тримеров состава $(DF)_2 \cdots D_2CO$ и соответствующие им точечные группы симметрии.

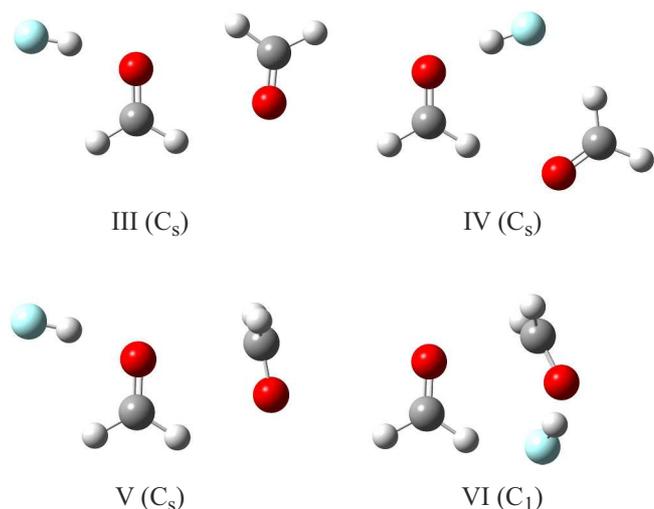


Рис. 3. Структуры тримеров состава $DF \cdots (D_2CO)_2$ и соответствующие им точечные группы симметрии.

гомодимер $(D_2CO)_2$ является системой более прочной, чем плоский гомодимер, и поэтому именно он наблюдается экспериментально [19]. Из рассматриваемых тримеров наиболее прочными являются тримеры I, II, IV и VI. Расчеты в приближении MP2/aug-cc-pVTZ [9] дают следующие значения энергии связи (в $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) комплексов относительно изолированных мономеров: -13.97 (плоский гомодимер $(H_2CO)_2$), -17.70 (неплоский гомодимер $(H_2CO)_2$), -70.75 (тример I), -57.11 (тример II), -48.58 (тример III), -54.77 (тример IV), -49.58 (тример V) и -56.65 (тример VI). Учитывая, что энергии связи плоского и неплюского гомодимеров равны -13.97 и $-17.70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [9], получаем следующие значения для энергии связи молекулы фтористого водорода с димерами формальдегида при образовании тримеров III–VI: -34.61 (III), -40.80 (IV), -31.88 (V) и $-38.95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (VI). Отсюда, в частности следует, что водородная связь $O \cdots DF$ в тримере V слабее, чем в тримере III, а в тримере VI слабее, чем в тримере IV.

Ангармонические расчеты частот и интенсивностей фундаментальных и обертоновых спектральных переходов в изучаемых мономерах и комплексах были выполнены с использованием колебательной теории возмущений второго порядка [5,6].

Результаты расчетов спектральных параметров

Расчеты частот и интенсивностей колебательных полос поглощения мономеров DF и D_2CO и димеров $(D_2CO)_2$ и $D_2CO \cdots DF$

Значения частоты и интенсивности фундаментальной полосы колебания изолированного DF, полученные в гармоническом и ангармоническом (в скобках) приближениях, равны 2988.88 (2899.37) cm^{-1} и 63.4 (62.5) $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$. Теоретическое ангармоническое значение частоты 2899.37 cm^{-1} находится в хорошем согласии с экспериментальным значением 2906.67 cm^{-1} [20].

Далее для типов колебаний будут использованы следующие обозначения: wag — качание группы атомов с выходом из плоскости молекулы, rock — качание группы атомов в плоскости молекулы, sci — ножничное деформационное колебание, bend — деформационное колебание, libr — либрационное колебание, rot — вращательное колебание, sym str и asy str — симметричные и асимметричные валентные колебания, oop — деформационное колебание с выходом атомов из плоскости, in — деформационное колебание атомов внутри плоскости, ooph — колебание двух групп атомов в противофазе и iph — колебание двух групп атомов в фазе. В таблицах колебательные полосы поглощения нумеруются в порядке возрастания их гармонических частот. Для колебательных мод плоского гомодимера $(D_2CO)_2$ указываются неприводимые представления группы симметрии C_{2h} , неприводимые представления A' и A'' группы симметрии C_s используются, чтобы различить некоторые деформационные колебания неплюского гомодимера.

Гармонические и ангармонические значения частот ν (в cm^{-1}) и интенсивностей S (в $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) изолированной молекулы D_2CO имеют значения $\nu_{\text{wag}} = 959$ и 947 , $S_{\text{wag}} = 1.1$ и 1.2 , $\nu_{\text{rock}} = 998$ и 986 , $S_{\text{rock}} = 10.04$ и 10.03 , $\nu_{\text{sci}} = 1126$ и 1107 , $S_{\text{sci}} = 1.5$ и 1.4 , $\nu(C=O) = 1705$ и 1678 , $S(C=O) = 55$ и 52 , $\nu(CD_2)_{\text{sym str}} = 2162$ и 2087 , $S(CD_2)_{\text{sym str}} = 66$ и 61 , $\nu(CD_2)_{\text{asy str}} = 2276$ и 2193 , $S(CD_2)_{\text{asy str}} = 62$ и 67 . Полученные в данном расчете ангармонические значения частот колебаний D_2CO выше экспериментальных значений [21–23] на 3 – 31 cm^{-1} . Исключением является валентное колебание карбонильной группы, теоретическое значение частоты которого ниже экспериментальной величины на 24 cm^{-1} . В [24] было показано, что такое занижение частоты колебания объясняется недостаточной точностью приближения MP2/aug-cc-pVTZ для описания двойных связей.

В табл. 1 приведены значения частот ν и интенсивностей S фундаментальных полос двух гомодимеров $(D_2CO)_2$, рассчитанные в гармоническом и ангармоническом приближениях. Как и в $(H_2CO)_2$, наиболее интенсивными полосами поглощения плоского $(D_2CO)_2$ являются B_g -полосы ν_{14} , ν_{15} и ν_{17} . Но если интенсивности по-

Таблица 1. Гармонические и ангармонические значения частот ν (cm^{-1}) и интенсивностей S ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) фундаментальных полос поглощения плоского и неплоского гомодимеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$

Плоский $(\text{D}_2\text{CO})_2$					Неплоский $(\text{D}_2\text{CO})_2$				
Мода	$\nu_{\text{гарм}}$	$S_{\text{гарм}}$	$\nu_{\text{ангарм}}$	$S_{\text{ангарм}}$	Мода	$\nu_{\text{гарм}}$	$S_{\text{гарм}}$	$\nu_{\text{ангарм}}$	$S_{\text{ангарм}}$
ν_1 (bend, A_u)	53	15	19	1	ν_1 (bend, A'')	77	24	61	17
ν_2 (bend, A_g)	62	0	47	0	ν_2 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str iph)	110	< 1	85	< 1
ν_3 (bend, A_u)	64	15	36	14	ν_3 (D_2CO rot ooph)	134	< 1	107	7
ν_4 (bend, B_g)	66	0	56	0	ν_4 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str ooph)	137	42	102	27
ν_5 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str, A_g)	109	0	87	0	ν_5 (bend, A')	180	6	144	13
ν_6 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str, B_u)	120	44	99	38	ν_6 (D_2CO rot iph)	202	< 1	142	< 1
ν_7 (CD_2 wag, B_g)	969	0	953	0	ν_7 (wag, A')	951	< 1	942	< 1
ν_8 (CD_2 wag, A_u)	969	2	950	1	ν_8 (wag, A'')	967	1	953	1
ν_9 (CD_2 rock, B_u)	1004	17	986	13	ν_9 (rock, A'')	999	9	986	9
ν_{10} (CD_2 rock, A_g)	1003	0	985	0	ν_{10} (rock, A')	1003	10	989	9
ν_{11} (CD_2 sci, A_g)	1122	0	1106	0	ν_{11} (CD_2 ip sci)	1123	5	1106	4
ν_{12} (CD_2 sci, B_u)	1125	9	1108	7	ν_{12} (oop sci)	1127	2	1110	2
ν_{13} ($\text{C}=\text{O}$, A_g)	1690	0	1666	0	ν_{13} ($\text{C}=\text{O}$)	1697	15	1672	28
ν_{14} ($\text{C}=\text{O}$, B_u)	1697	92	1670	88	ν_{14} ($\text{C}=\text{O}$)	1701	86	1676	71
ν_{15} (CD_2 str, B_u)	2170.3	133	2097	74	ν_{15} (CD_2 sym str)	2174	35	2097	26
ν_{16} (CD_2 str, A_g)	2170.0	0	2096	0	ν_{16} (CD_2 sym str)	2178	70	2099	71
ν_{17} (CD_2 str, B_u)	2300	73	2215.9	75	ν_{17} (CD_2 asy str)	2295	51	2208	52
ν_{18} (CD_2 str, A_g)	2301	0	2215.7	0	ν_{18} (CD_2 asy str)	2297	43	2211	45

лос ν_{14} и ν_{15} слегка уменьшаются при дейтерировании, то интенсивность полосы ν_{17} повышается в 2.2 раза.

При колебании ν_{13} неплоского $(\text{D}_2\text{CO})_2$ две связи $\text{C}=\text{O}$ колеблются в фазе. При этом амплитуда колебания группы $\text{C}=\text{O}$ мономера, лежащего в плоскости симметрии димера, намного больше амплитуды колебания другой группы $\text{C}=\text{O}$. При колебании ν_{14} две группы $\text{C}=\text{O}$ колеблются в противофазе, и в основном меняется длина связи $\text{C}=\text{O}$ мономера, перпендикулярного плоскости симметрии. Валентные колебания $\text{C}-\text{D}$ -связей ν_{15} и ν_{18} неплоского $(\text{D}_2\text{CO})_2$ принадлежат мономеру, лежащему в плоскости симметрии, а моды ν_{16} и ν_{17} локализованы в перпендикулярном мономере. В модах ν_{15} и ν_{16} с симметричным колебанием двух связей $\text{C}-\text{D}$ одной группы CD_2 наблюдается слабое смешивание колебаний $\text{C}-\text{D}$ разных мономеров. В модах ν_{17} и ν_{18} с антисимметричным колебанием двух связей $\text{C}-\text{D}$ одной группы CD_2 взаимодействие колебаний $\text{C}-\text{D}$ разных мономеров полностью отсутствует. Отношения $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ частот фундаментальных полос $(\text{H}_2\text{CO})_2$, рассчитанных в [9], к частотам фундаментальных полос $(\text{D}_2\text{CO})_2$ (табл. 1) имеют практически одинаковые значения для плоского и неплоского гомодимеров и лежат в интервале 1.24–1.27 для мод ν_7 – ν_{10} и в интервале 1.31–1.37 для мод ν_{11} , ν_{12} , ν_{15} – ν_{18} . Известно [25], что относительные изменения частот фундаментальных полос $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ при дейтерировании соединений характеризуют вклад смещений атомов водорода в нормальные колебания и степень ангармоничности колебаний. Эти данные часто используются для идентификации деталей экспериментальных спектров. Для колебательных полос $\text{C}=\text{O}$ отношения частот

легкого и тяжелого димеров формальдегида близки к 1.03. Отличие значений параметра $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ от единицы объясняется изменением при дейтерировании формы нормальных колебаний ν_{13} и ν_{14} , которые помимо изменения длин связей $\text{C}=\text{O}$ содержат примесь изменения углов DCD . Полосы поглощения ν_{13} – ν_{18} неплоского гомодимера $(\text{D}_2\text{CO})_2$ обладают довольно высокой интенсивностью. При дейтерировании этого гомодимера значительно меняются формы некоторых колебаний, и интенсивности полос ν_{13} и ν_{16} увеличиваются на 65 и 18%, в то время как интенсивности полос ν_{14} и ν_{15} уменьшаются на 25 и 45%.

Теоретические значения частот колебаний (в cm^{-1}) неплоского гомодимера $(\text{D}_2\text{CO})_2$ (табл. 1) согласуются с данными, полученными в эксперименте [19] с использованием низкотемпературной азотной матрицы при $T = 11$ К: 943.7 (wag), 987.3 (rock), 1095.6 (sci), 1689.9 и 1686.4 ($\text{C}=\text{O}$), 2080.0 и 2077.3 (CD_2 sym str). Теоретическое значение расщепления частоты колебания $\text{C}=\text{O}$ в $(\text{D}_2\text{CO})_2$ 4.02 cm^{-1} почти совпадает с экспериментальным значением 3.5 cm^{-1} и предсказанный расчетом высокочастотный сдвиг на 12 cm^{-1} наиболее интенсивной полосы ν_{16} (CD_2 sym str) гомодимера относительно полосы мономера близок к экспериментальному значению сдвига 8 cm^{-1} .

В табл. 2 приведены гармонические и ангармонические значения частот ν и интенсивностей S фундаментальных полос поглощения гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$, а также относительные изменения частот гетеродимера при дейтерировании. При H/D -замещении значительно меняется приведенная масса и форма колебания

Таблица 2. Гармонические и ангармонические значения частот ν (cm^{-1}) и интенсивностей S ($\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) фундаментальных полос гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ и отношения частот $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$ к частотам $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$

Мода	$\nu_{\text{гaрм}}$	$S_{\text{гaрм}}$	$\nu_{\text{aнгарм}}$	$S_{\text{aнгарм}}$	$\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$
ν_1 (C=O...F bend)	74	13	64	9	1.141
ν_2 (D_2CO oop rot)	157	1.4	140	1.2	1.348
ν_3 (O...DF str)	234	26	204	23	1.022
ν_4 (DF oop libr)	519	59	467	60	1.338
ν_5 (DF ip libr)	548	77	482	70	1.329
ν_6 (CD_2 wag)	968	1	954	1	1.247
ν_7 (CD_2 rock)	1008	13	993	11	1.262
ν_8 (CD_2 sci)	1125	3	1110	5	1.362
ν_9 (C=O)	1692	66	1667	63	1.028
ν_{10} (CD_2 sym str)	2195	53	2119	50	1.351
ν_{11} (CD_2 asy str)	2327	31	2240	35	1.295
ν_{12} (D-F str)	2700	459	2630	383	1.362

ν_9 (C=O), что понижает частоту соответствующего спектрального перехода на 2.7% (46 cm^{-1}). Как показывают значения $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$, приведенные в табл. 2, изменения приведенных масс, форм колебаний и моментов инерции фрагментов комплекса при дейтерировании вызывают более значительное понижение частот других фундаментальных переходов гетеродимера. Можно отметить, что ангармонические значения частот либрационных колебаний DF (ν_4 и ν_5) и валентного колебания D-F в $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ близки к экспериментальным значениям этих частот (454 , 462 и 2630 cm^{-1}), найденным для комплекса $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ в аргоновой матрице при 12 K [3]. Как и в случае $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$, наиболее интенсивными полосами поглощения $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$, которые могут быть зарегистрированы в эксперименте, являются полосы ν_4 , ν_5 , ν_9 – ν_{12} . Интересно, что отношения интенсивностей полос поглощения ν_4 , ν_5 и ν_{12} $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$ к интенсивностям аналогичных полос $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ почти одинаковы, а именно, 1.80, 1.93 и 1.83. Интенсивность полосы ν_9 (C=O) практически не меняется при дейтерировании. В [9] для интенсивностей полос ν_{10} и ν_{11} $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$ были получены ангармонические значения 26 и $41 \text{ km} \cdot \text{mol}^{-1}$. Из табл. 2 видно, что в $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$, в отличие от $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$, наиболее интенсивной полосой поглощения валентных колебаний CD_2 должна быть полоса ν_{10} . При образовании комплекса $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ полосы симметричного и асимметричного колебаний CD_2 увеличивают свои частоты относительно частот мономера D_2CO на 32 и 47 cm^{-1} соответственно, а частота валентного колебания D-F понижается на 269 cm^{-1} относительно частот изолированного DF. Частота полосы ν_{12} (D-F str) лежит достаточно далеко от частот других интенсивных полос поглощения $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ и $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$, что может облегчить обнаружение гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ в спектроскопическом эксперименте.

Расчеты частот и интенсивностей колебательных полос поглощения тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{DF}$ (I) и $\text{FD} \cdots \text{O}(\text{CD}_2) \cdots \text{DF}$ (II)

Частоты и интенсивности фундаментальных полос поглощения тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{DF}$ (I) и $\text{FD} \cdots \text{O}(\text{CD}_2) \cdots \text{DF}$ (II), рассчитанные в гармоническом и ангармоническом приближениях, приведены в табл. 3. В тримере I есть две прочные водородные связи O...DF и F...DF и еще слабая связь F...DC [7,9]. Из работы [9] следует, что водородный мостик O...DF с энергией связи $-56.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ и расстоянием $R(\text{O} \cdots \text{D}) = 1.6148 \text{ \AA}$ прочнее мостика F...DF с энергией связи $-37.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ и расстоянием $R(\text{F} \cdots \text{D}) = 1.6939 \text{ \AA}$. В согласии с этими данными валентное колебание водородной связи O...DF тримера I имеет более высокую частоту (258 cm^{-1}), чем валентное колебание водородной связи F...DF (192 cm^{-1}). Валентное колебание ν_{17} (D-F iph str) связано в основном с мостиком O...DF, но имеет примесь колебания D-F мостика F...DF, происходящего в той же фазе. В колебании ν_{18} (D-F ooph str) преимущественно участвует фрагмент DF мостика F...DF. Колебание ν_{17} имеет значительный сдвиг частоты относительно частоты мономера DF (520 cm^{-1}) и частоты гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ (251 cm^{-1}). Интенсивная полоса поглощения ν_{17} (D-F iph str) удалена по частоте от других интенсивных полос этого тримера и гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$, что должно облегчить экспериментальное обнаружение тримера I. Полоса поглощения ν_{18} (D-F ooph str) тримера I близка по частоте к полосе ν_{12} (D-F str) димера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$. Как и валентные колебания D-F, либрационные колебания разных фрагментов DF взаимодействуют друг с другом. Тем не менее, колебания ν_7 и ν_8 происходят преимущественно в мостике F...DF, а колебания ν_9 и ν_{10} в мостике O...DF. При переходе от $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ к тримеру I усиливается связь O...DF. Перераспределение электронной плотности приводит к ослаблению связи C=O и усилению связей C-D. Голубые сдвиги частот симметричного и асимметричного колебаний группы CD_2 относительно частот мономера D_2CO увеличиваются по сравнению с $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ на 15 и 26 cm^{-1} . Под влиянием слабой связи F...DC увеличивается неэквивалентность двух связей C-D формальдегида, что приводит к резкому различию в интенсивностях переходов ν_{15} и ν_{16} , хотя симметричная и асимметричная формы двух валентных колебаний группы CD_2 в значительной мере сохраняются. Сравнение данных табл. 3 с результатами расчета тримера $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF} \cdots \text{HF}$ [9] показывает, что при дейтерировании этого тримера спектральные параметры переходов ν_7 – ν_{13} и ν_{15} – ν_{18} меняются наиболее значительно. Интенсивности полос поглощения ν_7 – ν_{10} ,

Таблица 3. Гармонические и ангармонические значения частот (в cm^{-1}) и интенсивностей (в скобках, в $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) фундаментальных полос поглощения тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{DF}$ (I) и $\text{FD} \cdots \text{O}(\text{CD}_2) \cdots \text{DF}$ (II)

$\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{DF}$ (I)			$\text{FD} \cdots \text{O}(\text{CD}_2) \cdots \text{DF}$ (II)		
Мода	Гармонические	Ангармонические	Мода	Гармонические	Ангармонические
ν_1 (oop bend)	53 (8)	42 (8)	ν_1 (FOF bend, A_1)	44 (15)	33 (13)
ν_2 (FFO bend)	82 (4)	72 (7)	ν_2 (bend, B_2)	58 (1)	53 (1)
ν_3 (D_2CO rock)	134 (11)	120 (6)	ν_3 (D_2CO rock, B_1)	86 (18)	66 (12)
ν_4 (D_2CO oop rot)	180 (< 1)	166 (< 1)	ν_4 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str, A_1)	147 (< 1)	130 (1)
ν_5 ($\text{F} \cdots \text{DF}$ str)	218 (19)	192 (17)	ν_5 (bend, A_2)	199 (0)	168 (0)
ν_6 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str)	286 (41)	258 (38)	ν_6 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str, B_1)	244 (51)	198 (35)
ν_7 (DF oop libr)	450 (42)	410 (40)	ν_7 (DF libr, A_2)	445 (0)	389 (0)
ν_8 (DF ip libr)	485 (104)	432 (98)	ν_8 (DF libr, B_2)	464 (121)	408 (118)
ν_9 (DF oop libr)	621 (75)	570 (74)	ν_9 (DF libr, B_1)	479 (9)	415 (3)
ν_{10} (DF ip libr)	720 (75)	656 (59)	ν_{10} (DF libr, A_1)	508 (62)	438 (134)
ν_{11} (CD_2 wag)	980 (1)	964 (1)	ν_{11} (CD_2 wag, B_2)	976 (1)	960 (1)
ν_{12} (CD_2 rock)	1017 (12)	1002 (9)	ν_{12} (CD_2 rock, B_1)	1016 (15)	1000 (17)
ν_{13} (CD_2 sci)	1131 (4)	1109 (3)	ν_{13} (CD_2 sci, A_1)	1124 (6)	1108 (6)
ν_{14} ($\text{C}=\text{O}$ str)	1680 (75)	1655 (70)	ν_{14} ($\text{C}=\text{O}$ str, A_1)	1679 (62)	1655 (65)
ν_{15} (CD_2 sym str)	2210 (70)	2134 (58)	ν_{15} (CD_2 str, A_1)	2217 (35)	2138 (33)
ν_{16} (CD_2 asy str)	2352 (9)	2266 (12)	ν_{16} (CD_2 str, B_1)	2360 (14)	2270 (18)
ν_{17} ($\text{D}-\text{F}$ iph str)	2461 (671)	2379 (507)	ν_{17} ($\text{D}-\text{F}$ str, B_1)	2768 (665)	2695 (546)
ν_{18} ($\text{D}-\text{F}$ ooph str)	2751 (313)	2675 (223)	ν_{18} ($\text{D}-\text{F}$ str, A_1)	2788 (51)	2710 (51)

ν_{17} и ν_{18} понижаются приблизительно в два раза. Отношения частот деформационных колебаний ν_{11} (CD_2 wag) и ν_{12} (CD_2 rock) $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF} \cdots \text{HF}$ к частотам тех же колебаний $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{DF}$ равны 1.25 и 1.26, а аналогичное понижение частот колебаний $\nu_7-\nu_{10}$, ν_{13} и $\nu_{15}-\nu_{18}$ тримера I при дейтерировании характеризуется коэффициентами $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$, лежащими в интервале 1.35–1.37. Для колебательной полосы $\text{C}=\text{O}$ отношение частот легкого и тяжелого тримеров I равно 1.028. Для обсуждаемых ниже тримеров II–VI расчеты предсказывают практически такие же значения $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$: отличие от значений, полученных для тримера I, не превышает 0.01 для ν (CD_2 wag), ν (CD_2 rock) и ν ($\text{C}=\text{O}$) и 0.03 для полос либрационных колебаний ν (DF libr), ножничных колебаний ν (CD_2 sci) и валентных колебаний ν (CD_2 str) и ν ($\text{D}-\text{F}$ str).

В тримере II есть две эквивалентные водородные связи $\text{O} \cdots \text{DF}$. Судя по длинам связей $\text{D}-\text{F}$ (0.9569 и 0.9381 Å в тримере I и 0.9349 Å в тримере II) и $\text{O} \cdots \text{DF}$ (1.6148 Å в тримере I и 1.7959 Å в тримере II), водородные связи в тримере II слабее, чем в тримере I. В согласии с этим фактом частоты межмолекулярных колебаний $\nu_1-\nu_{10}$ тримера II существенно меньше, чем частоты соответствующих колебаний тримера I. В [9] было показано, что кооперативное воздействие двух сравнительно слабых водородных связей тримера II сильнее ослабляет (и удлиняет) связь $\text{C}=\text{O}$ и упрочняет (и укорачивает) связи $\text{C}-\text{H}$, чем две более прочные водородные связи тримера I. Этот эффект сохраняется при дейтерировании и проявляется, в частности, в том, что частоты валентных колебаний

$\text{C}-\text{D}$ в тримере II имеют более высокие значения, чем в тримере I (табл. 3). Различие между частотами ν_{17} и ν_{18} валентных колебаний $\text{D}-\text{F}$ в тримере II составляет всего лишь 15 cm^{-1} и эти частоты близки к частоте колебания $\text{D}-\text{F}$ мостика $\text{F} \cdots \text{DF}$ тримера I. Наиболее интенсивными полосами поглощения тримера II являются полосы ν_8 , ν_{10} и ν_{17} . Интересно, что суммарная интенсивность четырех полос поглощения, связанных с возбуждением либрационных колебаний DF, имеет близкие значения в тримерах I и II. При дейтерировании тримера II частоты и интенсивности фундаментальных полос поглощения изменяются закономерным образом. Интенсивности наиболее сильных в поглощении полос ν_8 , ν_{10} , ν_{17} и ν_{18} тримера $\text{FD} \cdots \text{O}(\text{CD}_2) \cdots \text{DF}$ приблизительно в два раза меньше, чем интенсивности этих полос в спектре $\text{FH} \cdots \text{O}(\text{CH}_2) \cdots \text{HF}$.

Расчеты частот и интенсивностей колебательных полос поглощения плоских тримеров $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ (III) и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{D}_2\text{CO}$ (IV)

Частоты и интенсивности фундаментальных полос поглощения тримеров $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ (III) и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{D}_2\text{CO}$ (IV), рассчитанные в гармоническом и ангармоническом приближениях, приведены в табл. 4. Ангармонические значения параметров низкочастотных полос, связанных с межмолекулярными колебаниями, не приводятся из-за низкой точности их расчетов по теории возмущений второго порядка. Этот недостаток расчетов по теории возмущений второго

Таблица 4. Гармонические и ангармонические значения частот (в cm^{-1}) и интенсивностей (в скобках, в $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) фундаментальных полос поглощения плоских тримеров $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ (III) и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{D}_2\text{CO}$ (IV)

$\text{D}_2\text{CO}_2 \cdots \text{DF}$ (III)			$\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{D}_2\text{CO}$ (IV)		
Мода	Гармонические	Ангармонические	Мода	Гармонические	Ангармонические
ν_1 (oop bend)	24 (2)	—	ν_1 (oop bend)	37 (< 1)	—
ν_2 (in bend)	33 (4)	—	ν_2 (D_2CO rock)	55 (2)	—
ν_3 (twist)	56 (15)	—	ν_3 (oop bend)	59 (19)	—
ν_4 (D_2CO oop rot)	61 (8)	—	ν_4 ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{F}$ bend)	69 (3)	—
ν_5 ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{F}$ bend)	71 (1)	—	ν_5 (CD_2 tors)	83 (4)	—
ν_6 ($\text{O} \cdots \text{DC}$ str)	101(12)	152 (43)	ν_6 ($\text{O} \cdots \text{DC}$ str)	120 (3)	163 (20)
ν_7 ($\text{O} \cdots \text{DC}$ str)	136 (24)	101 (3)	ν_7 ($\text{F} \cdots \text{DC}$ str)	127 (38)	131 (12)
ν_8 (D_2CO oop rot)	172 (1)	156 (1)	ν_8 (D_2CO oop rot)	177 (3)	163 (< 1)
ν_9 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str)	245 (33)	216 (27)	ν_9 ($\text{O} \cdots \text{DF}$ str)	253 (26)	232 (18)
ν_{10} (DF oop libr)	536 (57)	485 (56)	ν_{10} (DF oop libr)	572 (55)	527 (55)
ν_{11} (DF ip libr)	566 (63)	508 (41)	ν_{11} (DF ip libr)	590 (65)	530 (62)
ν_{12} (CD_2 wag)	967 (1)	954 (1)	ν_{12} (CD_2 wag)	974 (1)	1012 (1)
ν_{13} (CD_2 wag)	979 (1)	964 (1)	ν_{13} (CD_2 wag)	983 (1)	967 (1)
ν_{14} (CD_2 rock)	1001 (9)	986 (7)	ν_{14} (CD_2 rock)	1006 (7)	991 (7)
ν_{15} (CD_2 rock)	1012 (10)	999 (9)	ν_{15} (CD_2 rock)	1016 (19)	999 (12)
ν_{16} (CD_2 iph sci)	1119 (3)	1103 (7)	ν_{16} (CD_2 ooph sci)	1129 (4)	1113 (3)
ν_{17} (CD_2 ooph sci)	1124 (10)	1107 (4)	ν_{17} (CD_2 iph sci)	1134 (3)	1108 (< 1)
ν_{18} ($\text{C}=\text{O}$ iph str)	1683 (43)	1658 (36)	ν_{18} ($\text{C}=\text{O}$ iph str)	1678 (50)	1656 (50)
ν_{19} ($\text{C}=\text{O}$ ooph str)	1698 (66)	1675 (65)	ν_{19} ($\text{C}=\text{O}$ ooph str)	1692 (78)	1669 (72)
ν_{20} (CD_2 sym str)	2174 (58)	2097 (50)	ν_{20} (CD_2 sym str)	2179 (77)	2104 (61)
ν_{21} (CD_2 sym str)	2202 (48)	2122 (35)	ν_{21} (CD_2 sym str)	2198 (64)	2123 (53)
ν_{22} (CD_2 asy str)	2299 (47)	2213 (49)	ν_{22} (CD_2 asy str)	2317 (22)	2232 (21)
ν_{23} (CD_2 asy str)	2346 (14)	2258 (17)	ν_{23} (CD_2 asy str)	2342 (8)	2259 (10)
ν_{24} ($\text{D}-\text{F}$ str)	2677 (540)	2604 (438)	ν_{24} ($\text{D}-\text{F}$ str)	2610 (560)	2536 (442)

порядка обсуждался, например, в [26]. Энергия связи тримера III имеет наименьшее значение из рассматриваемых шести тримеров. В согласии с этим фактом, изменения частот колебаний при образовании тримера III из плоского гомодимера $(\text{D}_2\text{CO})_2$ и мономера DF, как правило, незначительны (табл. 1 и 4). Но появление связи $\text{O} \cdots \text{DF}$ в тримере III сильно изменяет формы внутренних колебаний гомодимера. Межмолекулярные колебания мономеров в $(\text{D}_2\text{CO})_2$ возмущаются значительно по форме и частоте. Валентные и деформационные колебания фрагментов D_2CO , кроме колебаний $\nu_{16}-\nu_{19}$, становятся независимыми и затрагивают атомы только одного фрагмента. Колебания этой группы ν_{13} , ν_{15} , ν_{21} и ν_{23} , локализованные на фрагменте, участвующем в связи $\text{O} \cdots \text{DF}$, имеют более высокую частоту, чем колебания другого фрагмента ν_{12} , ν_{14} , ν_{20} и ν_{22} . В случае колебаний $\nu_{16}-\nu_{19}$ наблюдается противоположная закономерность. Частоты валентного колебания водородной связи $\text{O} \cdots \text{DF}$, либрационных колебаний DF мостика $\text{O} \cdots \text{DF}$ и деформационных колебаний $\nu_{12}-\nu_{15}$ тримера III заметно ниже, чем частоты аналогичных колебаний более прочного тримера I. Интересно, что частоты валентных колебаний групп CD_2 тримера III имеют более сильный голубой сдвиг относительно частот мономера D_2CO , чем частоты колебаний в гетеродимере $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$. Частота валентного колебания ν_{24} триме-

ра III ниже частоты колебания мономера на 295 cm^{-1} . Эта полоса поглощения тримера III близка по частоте к полосе ν_{12} ($\text{D}-\text{F}$ str) димера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$. Интенсивности полос ν_{10} , ν_{11} и ν_{24} $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ (III) приблизительно в два раза ниже, чем интенсивности этих полос в спектре $(\text{H}_2\text{CO})_2 \cdots \text{HF}$ (III). Интенсивности остальных достаточно сильных полос поглощения тримера III практически не изменяются при дейтерировании.

При образовании тримера IV из плоского гомодимера и молекулы DF сохраняется одна водородная связь $\text{O} \cdots \text{DC}$ гомодимера и образуются две новые связи: прочная связь $\text{O} \cdots \text{DF}$ и слабая связь $\text{F} \cdots \text{DC}$ с $R(\text{F} \cdots \text{D}) = 2.3309 \text{ \AA}$ (рис. 3). В [9] было показано, что в тримере IV связь $\text{O} \cdots \text{DC}$ более прочная и короткая, чем в тримере III и плоском гомодимере. Частоты всех колебаний тримера IV, кроме валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{D}-\text{F}$, имеют более высокие значения, чем частоты соответствующих колебаний тримера III. Понижение частот валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ и $\text{D}-\text{F}$ объясняется ослаблением и удлинением связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{D}-\text{F}$ относительно тримера III. Уменьшение частоты колебания $\text{D}-\text{F}$ в тримере IV относительно частоты колебания мономера, которое относится к важнейшим параметрам комплексов с водородной связью, составляет 363 cm^{-1} . Однотипные внутренние колебания разных мономеров D_2CO тримера IV практически не взаимо-

действуют друг с другом, за исключением слабого взаимодействия колебаний карбонильных групп. В парах колебаний одного типа, например, ν_{12} и ν_{13} , атомы мономера D_2CO , образующего связь $O \cdots DF$, участвуют в колебании с более высокой частотой. Упрочение связи $O \cdots DC$ и появление дополнительной межмолекулярной связи $F \cdots DC$ приводит к тому, что частоты колебаний ν_{20} и ν_{22} в тримере IV заметно выше, чем в тримере III. Заслуживает внимания заметное различие между интенсивностями полос поглощения валентных колебаний $C=O$ и CD_2 в тримерах III и IV. Интенсивности полос валентного и либрационных колебаний DF предсказуемо понижаются приблизительно в два раза при дейтерировании тримера IV, а интенсивности полос валентных колебаний $C=O$ и CD_2 меняются нерегулярным образом.

Расчеты частот и интенсивностей колебательных полос поглощения неплоских тримеров $(D_2CO)_2 \cdots DF$ (V) и $D_2CO \cdots DF \cdots D_2CO$ (VI)

Частоты и интенсивности фундаментальных полос поглощения тримеров $(D_2CO)_2 \cdots DF$ (V) и $D_2CO \cdots DF \cdots D_2CO$ (VI), рассчитанные в гармоническом и ангармоническом приближениях, приведены в табл. 5. Из-за более низкой симметрии неплоского гомодимера формы внутренних колебаний этого гомодимера возмущаются при образовании тримеров V и VI в меньшей степени, чем формы колебаний плоского гомодимера при образовании тримеров III и IV. Изменения частот внутренних колебаний неплоского гомодимера при образовании тримеров незначительны, за исключением частот валентных колебаний $C-D$ фрагмента, входящего в мостик $O \cdots DF$. Так как в тримерах III и V молекула DF расположена вне гомодимера, а в тримерах IV и VI — внутри гомодимера, то целесообразно сравнивать параметры тримера V с параметрами тримера III, а параметры тримера VI с параметрами тримера IV. В тримере V валентные и деформационные колебания одного мономера D_2CO практически не взаимодействуют с аналогичными колебаниями другого мономера D_2CO . Колебания ν_{13} , ν_{15} , ν_{16} , ν_{18} , ν_{21} и ν_{23} совершаются в мономере, участвующем в связи $O \cdots DF$. В согласии с тем фактом, что в тримере V водородная связь $O \cdots DF$ слабее, чем в тримере III, частоты либрационных колебаний DF (ν_{10} и ν_{11}) тримера V ниже, а частоты валентных колебаний $C=O$ и $D-F$ (ν_{18} и ν_{24}) выше, чем частоты соответствующих колебаний тримера III. Для тримера V теория возмущений второго порядка предсказывает меньшие, чем для тримера III, различия между интенсивностями полос поглощения одного типа, например, между ν_{10} и ν_{11} . В случае тримера V интенсивности полос поглощения либрационных и валентных колебаний $D-F$ меняются значительно при H/D-замещении, как

и в тримере III, а интенсивности полос валентных колебаний $C-D$ практически не меняются.

В тримере VI есть дополнительное взаимодействие между атомом F и группой DC, о чем свидетельствует довольно короткое расстояние $R(F \cdots DC)$ (2.7510 \AA). Это взаимодействие менее сильное, чем в тримерах I и IV, но, тем не менее, оно сказывается на формах и частотах межмолекулярных колебаний. В тримере VI валентные и деформационные колебания одного мономера D_2CO , за исключением валентных колебаний карбонильных групп, практически не взаимодействуют с аналогичными колебаниями другого мономера D_2CO . В отличие от тримеров III–V в тримере VI атомы DF и мономера D_2CO , участвующего в связи $O \cdots DF$, не лежат, строго говоря, в одной плоскости, так как двугранный угол $DCOF = 166.5^\circ$. Тем не менее, колебания ν_{10} и ν_{11} можно приближенно обозначать как либрации DF с выходом из плоскости D_2CO и внутри этой плоскости. Колебания ν_{12} , ν_{15} , ν_{16} , ν_{18} , ν_{21} и ν_{23} совершаются во фрагменте $D_2CO \cdots DF$. При этом колебание ν_{18} ($C=O$ ip str) имеет небольшую примесь колебания в той же фазе группы $C=O$ другой молекулы D_2CO . Сравнение результатов расчетов тримеров IV, V и VI показывает, что частоты либрационных колебаний ν_{10} и ν_{11} тримера VI почти совпадают с частотами колебаний тримера IV, но значительно превышают частоты аналогичных колебаний тримера V. Этот результат достаточно предсказуем. Менее очевидной является близость значений частот остальных деформационных колебаний мономеров D_2CO в тримерах V и VI и заметное различие между частотами колебаний ν (CD_2 wag) тримеров IV и VI. Наиболее важная с точки зрения спектроскопического наблюдения полоса ν_{24} ($D-F$ str) имеет очень близкие значения частот и интенсивностей для тримеров IV и VI. Дейтерирование тримера VI вызывает практически такое же относительное понижение частот полос поглощения, как и в случае тримера IV. При этом интенсивности полос ν_{10} и ν_{11} понижаются соответственно в 1.3 и 2.2 раза, интенсивности полос ν_{18} и ν_{19} понижаются в два раза, а интенсивность полосы ν_{24} понижается в 1.75 раза.

Расчеты по теории возмущений второго порядка предсказывают для рассмотренных выше комплексов D_2CO и DF ряд обертоновых полос поглощения, лежащих в инфракрасной области и обладающих достаточно высокой интенсивностью. Эти полосы связаны с либрационными колебаниями фрагментов DF в гетеродимере $D_2CO \cdots DF$ и тримерах I и III–VI. Ангармонические значения частот ν (в cm^{-1}) и интенсивностей S (в $km \cdot mol^{-1}$) этих обертонов следующие: $\nu = 876$ и $S = 21$ ($2\nu_4$ (DF oop libr) $D_2CO \cdots DF$), $\nu = 1098$ и $S = 21$ ($2\nu_9$ (DF oop libr) тример I), $\nu = 1270$ и $S = 14$ ($2\nu_{10}$ (DF ip libr) тример I), $\nu = 917$ и $S = 24$ ($2\nu_{10}$ (DF oop libr) тример III), $\nu = 992$ и $S = 35$ ($2\nu_{11}$ (DF ip libr) тример IV), $\nu = 892$ и $S = 23$ ($2\nu_{10}$ (DF oop libr) тример V), $\nu = 985$ и $S = 28$ ($2\nu_{11}$ (DF ip libr) тример VI).

Таблица 5. Гармонические и ангармонические значения частот (в cm^{-1}) и интенсивностей (в скобках, в $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$) фундаментальных полос поглощения неплоских тримеров $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ (V) и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{D}_2\text{CO}$ (VI)

$(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ (V)			$\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF} \cdots \text{D}_2\text{CO}$ (VI)		
Мода	Гармонические	Ангармонические	Мода	Гармонические	Ангармонические
ν_1 (oop bend)	35 (7)	—	ν_1 (bend)	41 (4)	—
ν_2 (C=O...F bend)	40 (7)	—	ν_2 (bend)	51 (9)	—
ν_3 (twist)	73 (14)	—	ν_3 (C=O...F bend)	77 (6)	—
ν_4 (O...D ₂ C str)	84 (9)	—	ν_4 (O...DC str)	111 (6)	—
ν_5 (D ₂ CO rot)	118 (21)	—	ν_5 (D ₂ CO tors)	131 (2)	—
ν_6 (D ₂ CO tors)	137 (< 1)	—	ν_6 (O...D ₂ C str)	160 (41)	—
ν_7 (O...DC str)	147 (8)	125 (13)	ν_7 (C=O...C bend)	180 (3)	102 (11)
ν_8 (D ₂ CO tors)	194 (2)	142 (1)	ν_8 (O...DF str)	258 (26)	228 (23)
ν_9 (O...DF str)	257 (35)	217 (20)	ν_9 (D ₂ CO tors)	282 (6)	227 (2)
ν_{10} (DF oop libr)	520 (56)	474 (56)	ν_{10} (DF oop libr)	579 (89)	527 (90)
ν_{11} (DF ip libr)	549 (64)	496 (54)	ν_{11} (DF ip libr)	586 (47)	528 (56)
ν_{12} (CD ₂ ip wag)	957 (< 1)	947 (< 1)	ν_{12} (CD ₂ wag)	955 (1)	946 (< 1)
ν_{13} (CD ₂ oop wag)	976 (1)	961 (1)	ν_{13} (CD ₂ wag)	965 (1)	952 (2)
ν_{14} (CD ₂ oop rock)	999 (9)	987 (9)	ν_{14} (CD ₂ rock)	1002 (11)	987 (7)
ν_{15} (CD ₂ ip rock)	1012 (12)	998 (6)	ν_{15} (CD ₂ rock)	1008 (12)	995 (10)
ν_{16} (CD ₂ ip sci)	1123 (7)	1108 (9)	ν_{16} (CD ₂ ooph sci)	1127 (4)	1108 (1)
ν_{17} (CD ₂ oop sci)	1128 (3)	1111 (3)	ν_{17} (CD ₂ iph sci)	1127 (5)	1112 (4)
ν_{18} (C=O iph str)	1686 (51)	1662 (51)	ν_{18} (C=O iph str)	1687 (56)	1662 (13)
ν_{19} (C=O ooph str)	1702 (60)	1675 (56)	ν_{19} (C=O ooph str)	1697 (74)	1676 (106)
ν_{20} (CD ₂ sym str)	2176 (54)	2098 (48)	ν_{20} (CD ₂ sym str)	2184 (38)	2105 (39)
ν_{21} (CD ₂ sym str)	2203 (37)	2126 (38)	ν_{21} (CD ₂ sym str)	2213 (56)	2132 (49)
ν_{22} (CD ₂ asy str)	2294 (48)	2207 (46)	ν_{22} (CD ₂ asy str)	2308 (42)	2220 (36)
ν_{23} (CD ₂ asy str)	2340 (19)	2253 (23)	ν_{23} (CD ₂ asy str)	2346 (25)	2259 (15)
ν_{24} (D—F str)	2699 (515)	2619 (395)	ν_{24} (D—F str)	2620 (507)	2541 (398)

Обсуждение результатов

Гармонические и ангармонические расчеты спектральных параметров полос поглощения изолированных молекул DF и D_2CO и составленных из этих молекул димеров и тримеров, выполненные на одном уровне *ab initio* теории, позволяют проанализировать изменения спектральных параметров при вхождении молекул в комплексы и роль ангармонических эффектов. Сравнение этих результатов с аналогичными теоретическими результатами, полученными для соединений, содержащих легкие атомы водорода, показывает величину изотопных эффектов.

Различия между гармоническими и ангармоническими значениями частот спектральных переходов имеют наибольшие значения в случае валентных колебаний водородных связей и либрационных колебаний DF (до 12%) и в случае валентных колебаний связей C=O, C—D и D—F (до 4%). Интенсивность полос поглощения D—F всех рассмотренных выше комплексов, содержащих DF, понижается при учете ангармонических эффектов в среднем на 15%. Наиболее интенсивными полосами поглощения гомодимеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$ являются полосы валентных колебаний C=O и C—D. Близость значений частот и интенсивностей полос плоского и неплоского гомодимеров может помешать экспериментальному

определению вида гомодимера. Полосы валентного колебания D—F, которые являются наиболее интенсивными полосами в спектрах гетеродимера $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$ и рассматриваемых тримеров, сдвинуты относительно частоты изолированной молекулы DF на 189–520 cm^{-1} . Эти полосы поглощения гетеродимера и наиболее прочных тримеров I, IV и VI сдвинуты относительно других интенсивных полос комплексов, что может облегчить детектирование этих комплексов спектроскопическими методами. Довольно высокой интенсивностью, как правило, превышающей 50 $\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$, обладают полосы поглощения либрационных колебаний DF и валентных колебаний C=O и C—D. Существенно, что эти полосы удалены по частоте друг от друга. Величина голубого сдвига полос валентных колебаний C—D при образовании комплексов максимальна в тримере II, в котором две относительно слабые водородные связи действуют кооперативно. Эти сдвиги довольно велики также в тримерах I, IV и VI, в которых большие значения имеют частоты валентных колебаний связей O...DF.

Выполненные расчеты показали, что значения относительных частот колебаний комплексов, содержащих легкие атомы водорода, к частотам аналогичных колебаний дейтерированных комплексов $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ зависят от типов колебаний. Эти значения практически одинаковы для колебаний одного типа всех рассмотренных комплексов

и, следовательно, могут быть использованы для идентификации деталей экспериментальных спектров. Ангармонический расчет предсказывает значительные изменения относительных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний групп CH_2 при дейтерировании гомодимеров $(\text{H}_2\text{CO})_2$. Интенсивности полос поглощения либрационных и валентных колебаний фтористого водорода в гетеродимере $\text{H}_2\text{CO} \cdots \text{HF}$ и тримерах I–VI значительно, от 1.3 до 2.2 раз, понижаются при дейтерировании этих систем.

Заключение

Параметры колебательных спектров поглощения изолированных молекул DF и D_2CO , водородно-связанных димеров $(\text{D}_2\text{CO})_2$ и $\text{D}_2\text{CO} \cdots \text{DF}$, двух тримеров $\text{D}_2\text{CO} \cdots (\text{DF})_2$ и четырех тримеров $(\text{D}_2\text{CO})_2 \cdots \text{DF}$ рассчитаны с использованием пакета программ Gaussian 2016 [17] в приближении MP2/aug-cc-pVTZ с учетом ошибки наложения атомных функций мономеров. Ангармонические значения частот и интенсивностей спектральных переходов получены с применением колебательной теории возмущений второго порядка [5,6]. Изменения спектральных параметров при образовании комплексов определены из сравнения результатов расчетов мономеров, димеров и тримеров в одном приближении. Определены достаточно интенсивные и характеристичные полосы каждого комплекса, которые могут быть использованы для спектроскопического обнаружения этих систем. Произведено сравнение значений спектральных параметров, полученных для шести тримеров с различным расположением мономеров. Выполнен анализ изменений частот и интенсивностей полос поглощения, происходящих при дейтерировании рассмотренных комплексов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F.A. Baiocchi, W. Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **78** (6), 3509 (1983). DOI: 10.1063/1.445174
- [2] S.B.H. Bach, B.S. Ault. *J. Phys. Chem.*, **88** (16), 3600 (1984). DOI: 10.1021/j150660a044
- [3] L. Andrews, G.L. Johnson. *J. Phys. Chem.*, **88** (24), 5887 (1984). DOI: 10.1021/j150668a029
- [4] R.E. Asfin, V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *J. Mol. Struct.*, **1225**, 129080 (2021). DOI: 10.1016/j.molstruc.2020.129080
- [5] V. Barone. *J. Chem. Phys.*, **122** (1), 014108 (2005). DOI: 10.1063/1.1824881
- [6] J. Bloino. *J. Phys. Chem. A.*, **119** (21), 5269 (2015). DOI: 10.1021/jp509985u
- [7] A. Karpfen, E.S. Kryachko. *J. Phys. Chem. A.*, **109** (39), 8930 (2005). DOI: 10.1021/jp050408o
- [8] В.П. Булычев, А.М. Кошеварников, К.Г. Тохадзе. *Опт. и спектр.*, **122** (6), 883 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417060046 [V.P. Bulychev, A.M. Koshevarnikov, K.G. Tokhadze. *Opt. Spectrosc.*, **122** (6), 851 (2017). DOI: 10.1134/S0030400X17060042]
- [9] R.E. Asfin, V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *Comp. Theor. Chem.*, **1217**, 113876 (2022). DOI: 10.1016/j.comptc.2022.113876
- [10] *Isotope Effects in Chemistry and Biology*, ed. by A. Kohen, H.-H. Limbach (CRC Press / Taylor & Francis group, Boca Raton, FL, 2006). DOI: 10.1201/9781420028027
- [11] V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova. *J. Mol. Struct.*, **928** (1–3), 32 (2009). DOI: 10.1016/j.molstruc.2009.03.008
- [12] V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14019 (2011). DOI: 10.1039/c1cp20696f
- [13] V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *J. Chem. Phys.*, **149** (10), 104306 (2018). DOI: 10.1063/1.5042059
- [14] V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, I.K. Tokhadze, K.G. Tokhadze. *J. Phys. Chem. A.*, **118** (34), 7139 (2014). DOI: 10.1021/jp505245x
- [15] В. П. Булычев, М.В. Бутурлимова К.Г. Тохадзе. *Опт. и спектр.*, **108** (6), 931 (2010). [V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *Opt. Spectrosc.*, **108** (6), 883 (2010). DOI: 10.1134/S0030400X1006010X]
- [16] В.П. Булычев, М. В. Бутурлимова К. Г. Тохадзе. *Опт. и спектр.*, **128** (8), 1077 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.08.49701.122-20 [V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *Opt. Spectrosc.*, **128** (8), 1082 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X2008010X]
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 16*, Revision A.03 (Wallingford CT, 2016)
- [18] G.A. Dolgonos. *Chem. Phys. Lett.*, **585**, 37 (2013). DOI: 10.1016/j.cplett.2013.08.073
- [19] B. Nelander. *J. Chem. Phys.*, **73** (3), 1034 (1980). DOI: 10.1063/1.440274
- [20] K.P. Huber, G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4: Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979; Mir, Moscow, 1984). DOI: 10.1007/978-1-4757-0961-2
- [21] A. Perrin, J.-M. Flaud, A. Predoi-Cross, M. Winnewisser, B.P. Winnewisser, G. Mellau, M. Lock. *J. Molec. Spectrosc.*, **187** (1), 61 (1998). DOI: 10.1006/jmsp.1997.7469
- [22] J. Lohilahti, O.N. Ulenikov, E.S. Bekhtereva, S. Alanko, R. Anttila. *J. Molec. Structure*, **780–781**, 182 (2006). DOI: 10.1016/j.molstruc.2005.05.055
- [23] V.G. Tyuterev, S.A. Tashkun, M. Rey, R.V. Kochanov, A.V. Nikitin, T. Delahaye. *J. Phys. Chem. A.*, **117** (50), 13779 (2013). DOI: 10.1021/jp408116j
- [24] V.P. Bulychev, M.V. Buturlimova, K.G. Tokhadze. *J. Phys. Chem. A.*, **119** (38), 9910 (2015). DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06466
- [25] Z. Mielke, L. Sobczyk. *Vibrational isotope effects in hydrogen bonds, Isotope Effects in Chemistry and Biology*, ed. by A. Kohen, H.-H. Limbach (CRC Press / Taylor & Francis group, Boca Raton, FL, 2006), pp. 281–304. DOI: 10.1201/9781420028027
- [26] S. Oswald, M.A. Suhm. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21** (35), 18799 (2019). DOI: 10.1039/C9CP03651B