

01

Инфракрасные спектры комплекса фторотан-триметиламин в сжиженном криптоне

© С.М. Меликова, К.С. Рутковский

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

e-mail: k.rutkovsky@spbu.ru

Поступила в редакцию 03.12.2020 г.

В окончательной редакции 03.12.2020 г.

Принята к публикации 15.12.2020 г.

Получены и проанализированы ИК спектры поглощения растворов смесей фторотана ($C_2HBrClF_3$) и триметиламина ($((CD_3)_3N)$) в сжиженном криптоне. Идентифицированы полосы, приписанные к слабым комплексам с водородной связью. В серии температурных экспериментов по изменению интегральных интенсивностей полос мономеров и комплексов оценена энтальпия образования комплексов. Обнаружено экстремально сильное увеличение интенсивности полос второго порядка, отнесенных к первому обертому деформационных СН-колебаний фторотана. Эффект определяется сильными ангармоническими взаимодействиями резонансного характера (резонанс Ферми и резонанс Дарлинг–Деннисона). Результаты расчетов *ab initio* воспроизводят наблюдаемые в эксперименте эффекты.

Ключевые слова: ИК спектры криоразтворов, жидкий Kr, фторотан, водородная связь, расчеты *ab initio*.

DOI: 10.21883/OS.2021.04.50774.296-20

Введение

Способность взаимодействовать с молекулой-мишенью, имеющей области повышенной электронной плотности, у фторотана (Halothane, $C_2HBrClF_3$) в основном определяется наличием группы СН. Обладая свойствами слабого донора, эта молекула-анестетик может участвовать в образовании комплексов с водородной связью (ВС). Подтверждением служат примеры взаимодействий фторотана с фтористым метилом (FCD_3) [1], диметилловым эфиром ($O(CD_3)_2$) [2], ацетоном ($OC(CD_3)_2$) [3] и бензолом [4]. По характеру спектроскопических изменений, обнаруживаемых при образовании комплексов со слабой ВС, данный анестетик может быть отнесен к системам с так называемой „синей“ или „нетипичной“ ВС [1–3]. При взаимодействии таких СН-доноров со все более сильными акцепторами протона ожидаемым будет переход от высокочастотного сдвига к „нормальному“ низкочастотному сдвигу, а также заметное увеличение интенсивности валентной полосы СН. Такой характер изменения спектроскопических параметров подтверждается как экспериментально, так и рядом расчетов [5–10].

В настоящей работе по ИК спектрам поглощения криоразтворов исследованы особенности образования комплексов с участием фторотана — в качестве СН-донора, и триметиламина (ТМА) — в качестве сильного азотсодержащего акцептора протона. Эксперименты проведены при небольших добавках ТМА. Естественно предположить, что в рассматриваемой системе будут образовываться лишь гетеродимеры с характеристиками, близкими к „нормальной“ ВС. Результаты измере-

ний анализируются с привлечением расчетов *ab initio*, проводимых с помощью квантово-химического пакета GAUSSIAN. Обнаруженные спектроскопические эффекты рассматриваются с учетом сильных ангармонических взаимодействий резонансного типа.

Методика эксперимента и расчетов

Регистрация ИК спектров поглощения смесей фторотана с ТМА проведена в диапазоне 800–4000 cm^{-1} с разрешением 0.5 cm^{-1} на фурье-спектрометре Nicolet-700. В качестве растворителя использовался сжиженный криптон (Kr) в интервале температур 118–155 К. Концентрации фторотана и ТМА составляли $5 \cdot 10^{16}$ – 10^{17} molec/ cm^3 . Для того чтобы избежать перекрытия полос поглощения донора и акцептора протона в области валентных колебаний СН фторотана, использовался дейтерированный образец ТМА-D9 ($((CD_3)_3N)$). Измерения проводились в оптическом криостате, охлаждаемом жидким азотом. Установка требуемой температуры осуществлялась как дозированием жидкого азота, так и нагревателями, размещенными в теле медного радиатора. Температура с погрешностью 3 К контролировалась по давлению паров над жидким раствором. Кювета оптического криостата из нержавеющей стали длиной 7 см снабжена окнами из BaF_2 , уплотненными на индиевых прокладках. Она располагалась в теле медного радиатора, прикрепленного к стакану с жидким азотом. Оценка энтальпии образования ΔH_T , проведена по температурным измерениям интегральных интенсивностей полос поглощения, приписанных к мономерам и комплексу. При этом учи-

тывалась поправка на температурное изменение плотности криптона, которая составляет $\sim 0.6 \text{ kJ/mol}$ [11].

Расчеты выполнялись с использованием квантово-механического пакета GAUSSIAN 16 Rev. A.03 [12]. Результаты получены в приближении второго порядка теории возмущений (MP2) [13], а также с использованием метода функционала плотности (DFT — density functional theory) [14]. Основная масса расчетов (в гармоническом приближении, а в отдельных случаях с учетом ангармонических эффектов) проведена с валентно-расщепленными базисными наборами Попла, включающими поляризационные и диффузные функции: 6-31++G(d,p) и 6-311++G(d,p). Выбор метода и базисов проведен исходя из компромисса между воспроизводимостью обнаруженных спектроскопических эффектов и доступными компьютерными ресурсами. Геометрия, энергия взаимодействия и частоты нормальных колебаний комплекса получены с учетом суперпозиционной ошибки базиса (BSSE) [15,16]. Оценка ангармонических эффектов проведена как с использованием выходных данных расчета в среде GAUSSIAN 16, так и при непосредственном решении векового уравнения, включающего резонансы Ферми и Дарлинг–Деннисона (D–D) [17].

Результаты измерений

На рис. 1 представлены область полосы валентного колебания ν_1 (CH) фторотана, область полос валентных колебаний $\nu(\text{CD}_3)$ TMA (левая часть) и некоторых деформационных колебаний (правая часть) для смеси $\text{C}_2\text{HBrClF}_3$ с $(\text{CD}_3)_3\text{N}$ в жидком криптоне при температуре 120 К. На нижней части рисунка показаны полосы комплекса. Они получены при вычитании из полос смеси полос мономеров с подобранными коэффициентами. Эксперимент показал, что интенсивность полос перераспределяется в пользу полос мономеров при повышении температуры раствора. Образование комплекса приво-

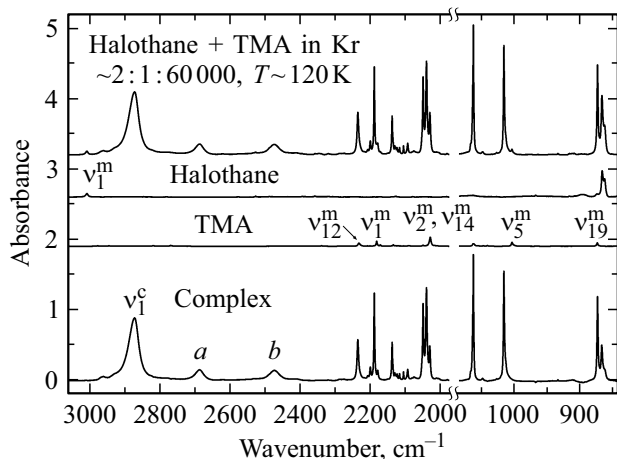


Рис. 1. Инфракрасный спектр смеси $\text{C}_2\text{HBrClF}_3$ с $(\text{CD}_3)_3\text{N}$ в жидком Кр — верхний спектр; результат выделения полос комплекса — нижний спектр.

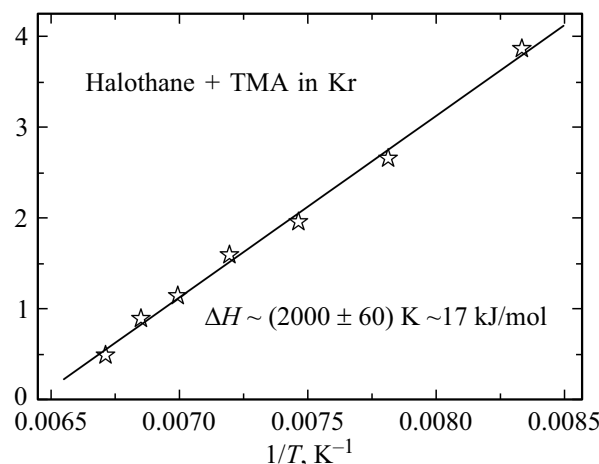


Рис. 2. Зависимость Вант-Гоффа ($\ln K = -\Delta H_T/RT + \Delta S/R$, R — универсальная газовая постоянная, ΔS — изменение энтропии при образовании комплекса); на оси ординат — натуральный логарифм отношения площади полосы TMA в комплексе к произведению площадей полос мономеров (TMA и фторотана).

дит к значительному увеличению интенсивности полосы валентного колебания ν_1 (CH) фторотана. Из серии температурных и концентрационных измерений следует, что оно составляет многие десятки раз. Отмечается также сильное уширение этой полосы (с 6 до 35 cm^{-1}), а также сдвиг максимума в низкочастотную сторону на величину $\Delta\nu^{c-m} \sim -136 \text{ cm}^{-1}$. Абсолютная величина сдвига слегка уменьшается при повышении температуры раствора в жидком криптоне. Регистрируемый высокочастотный сдвиг полос валентных колебаний $\nu(\text{CD}_3)$ TMA невелик. При $T \sim 120 \text{ K}$ он составляет $1-3 \text{ cm}^{-1}$. Также небольшую величину составляет высокочастотный сдвиг полос деформационных колебаний TMA.

В левой части табл. 1 и 2 приведены наиболее характерные результаты измерений для отдельных полос мономеров и комплекса, полученные при $T \sim 120 \text{ K}$. Для TMA приведены также литературные данные, полученные в газовой фазе [18]. Нумерация полос проведена по убыванию волнового числа нормальных колебаний свободного фторотана. Для TMA принята нумерация полос, предложенная в работе [18]. По результатам температурных измерений интегральных интенсивностей фундаментальных полос мономеров и комплекса в жидком криптоне ($T \sim 120-155 \text{ K}$) построены зависимости Вант-Гоффа ($\ln K = -\Delta H_T/RT + \Delta S/R$, R — универсальная газовая постоянная, ΔS — изменение энтропии при образовании комплекса) и оценена энтальпия образования комплекса ΔH_T . На рис. 2 представлен пример такой зависимости при выборе полосы колебания TMA в комплексе при $\sim 1016 \text{ cm}^{-1}$ и полос мономеров при $\sim 1004 \text{ cm}^{-1}$ для TMA и при $\sim 3007 \text{ cm}^{-1}$ для фторотана. Энтальпия образования, полученная из наклонов отдельных графиков с учетом температурного изменения плотности жидкости, находится в пределах

Таблица 1. Измеренные и рассчитанные (MP2/6-311++G(d,p)) спектроскопические параметры отдельных полос фторотана (C₂HBrClF₃) и ТМА ((CD₃)₃N)

Отнесение		Газ	Раствор в Кг, 120 К			MP2/6-311++G(d,p)			Fermi+D-D	
C ₂ HBrClF ₃ ; C ₁		ν^m	ν^m	$2\Gamma^m$	S_{rel}	ω^m (A ^m)	ν^m (A ^m)	A_{rel}	ν^m (A ^m)	A_{rel}
ν_1	$\nu(\text{CH})$	3017.7	3007.5	8.5	1 (3.4)	3185 (3.0)	3052	1 (3.1)	3065	1
$2\nu_2$		—	—	—	—	2731 (0)	2655 (0.08)	0.03	2770 (0.11)	0.04
$2\nu_3$		—	—	—	—	2612 (0)	2544 (0.6)	0.2	2602 (~ 0)	0
$2\nu_4$		—	—	—	—	2518 (0)	2452 (0.2)	0.07	2529 (0.24)	0.08
ν_2	$\delta(\text{CCH})$	~ 1314	1311.1	~ 1.6	15	1365 (80)	1332 (65)	22		
ν_3	$\nu(\text{CC})+$ $\delta(\text{CCH})$	~ 1277	1269	~ 1.5	35	1306 (197)	1276 (176)	59		
ν_4	$\gamma(\text{CCH})$	—	1217	~ 2	3	1259 (15)	1235 (20)	7		
$\nu_7\text{Cl}^{35}$ $\nu_7\text{Cl}^{37}$	$\nu(\text{CC})+$ $\nu^s(\text{CF}_3)$	~ 868	862.6 833.2	3.0 2.8	3 4	890 (37)	874 (32)	11		
$\nu_8\text{Cl}^{35}$ $\nu_8\text{Cl}^{37}$	$\nu(\text{CCl})$		812.5 810.7		8 6	849 (74)	831 (59)	20		
(CD ₃) ₃ N; C _{3v}										
$\nu_{12}(\text{E})$	$\nu''_{as}\text{CD}_3$	2236.8 [18]	2232.7	7	1	2350 (18.2)	2274 (12.2)	1		
$\nu_1(\text{A})_1$	$\nu'_{as}\text{CD}_3$	2185.9 [18]	2182.0	3.5	0.9	2288 (55)	2222 (30)	1.2		
$\nu_5(\text{A})_1$	$\rho'\text{CD}_3$	1005.0 [18]	1003.8	~ 2.6	0.7	1038 (36)	1012 (33)	1.4		
$\nu_{19}(\text{E})$	$\rho'\text{CD}_3$	875.2 [18]	873.8	~ 2.5	0.5	899 (8.2)	883 (9.2)	0.8		

Примечание. Обозначения: $\nu^m(\omega^m)$ — волновое число (ω — гармоническое) колебательной полосы мономера в максимуме в см⁻¹; $2\Gamma^m$ — ширина полосы на половине максимума в см⁻¹; A — абсолютная интенсивность в km/mol; $A_{rel}(S_{rel})$ — относительная интенсивность (площадь) полосы, за единицу принята интенсивность (площадь) полосы $\nu_1(\nu_{12})$ фторотана (ТМА).

от -17 до -19 kJ/mol в жидком криптоне. Усредненное значение энтальпии образования комплекса фторотана с ТМА в жидком криптоне составляет ~ -18(1) kJ/mol.

Результаты расчетов и обсуждение

В условиях криоразтворов, как и в газовой фазе, устойчивым конформером фторотана является шахматная (staggered) конфигурация [2,19]. При поиске минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) системы, состоящей из взаимодействующих фторотана и ТМА, найдена структура, отвечающая реальному ми-

нимуму (отсутствие в расчетах мнимых частот). Она представлена на рис. 3 (вместе с двугранным углом D₇(N10-C9-C2-C1)). Молекула ТМА, относящаяся к группе симметрии C_{3v}, с тремя симметрично расположенными группами CD₃, прикрепленными через одинарную связь к атому азота, может испытывать заторможенное вращение в комплексе, стабилизируемом водородной связью CH...N. Это естественное предположение подтверждается поточечными расчетами при сканировании двугранным углом D₇(N10-C9-C2-C1) в пределах 360°. Результат такого сканирования, выполненный в приближении MP2/6-31++G(d,p), с оптимизацией по остальным переменным (relaxed scans) представлен на рис. 4.

Таблица 2. Измеренные и рассчитанные (MP2/6-311++G(d,p)) спектроскопические параметры отдельных полос комплекса $(\text{CD}_3)_3\text{N} \dots \text{HC}_2\text{BrClF}_3$

Отнесение	Раствор в Kr, 120 K			MP2/6-311++ G(d,p) ангармонический (4 modes)			Fermi+D-D	
	ν^c ($S^c; S_{\text{rel}}^c$)	$2\Gamma^c$	$\Delta\nu^{c-m}$	ω^c (A^c)	$\Delta\omega^{c-m}$	ν^c ($A^c; A_{\text{rel}}^c$)	ν^c ($A^c; A_{\text{rel}}^c$)	$\Delta\nu^{c-m}$
C₂HBrClF₃								
ν_1	2871.5 (40; 1)	35	-136	3037 (358)	-148	2933 (239; 1)	2926 (261; 1)	-139
$2\nu_2$	2686.2 (6; 0.15)	~ 32	-	2849 (0)	-	2727 (82; 0.3)	2768 (32; 0.12)	-2
$2\nu_4$	2472 (9.6; 0.24)	~ 35	-	2680 (0)	-	2571 (41; 0.17)	2536 (60; 0.23)	+7
ν_2	1352	~ 20	+41	1424 (25)	+59	1390 (20)		+58
ν_3	1272		+3	1310 (223)	+4	1280 (187)		+4
ν_4	1309		+92	1340 (24)	+81	1307 (28)		+72
ν_7	866.9	2.9	+0.7	892 (25)	+2	-		
TMA								
ν_{12}	2235.7	~ 5	+3	2352 (23)	+2	-		
ν_1	2188.9	~ 3	+6.9	2297 (21)	+9	-		
ν_5	1016.3	~ 3	+12.5	1050 (43)	+12	-		
ν_{19}	873.5	~ 2	-0.3	898 (20)	-1	-		

Примечание. Обозначения: A^c — абсолютная интенсивность km/mol ; $\nu^c(\omega^c)$ — волновое число (ω — гармоническое) колебательной полосы комплекса в максимуме в cm^{-1} ; $2\Gamma^c$ — ширина полосы на половине максимума в cm^{-1} ; $\Delta\nu^{c-m}$ ($\Delta\omega^{c-m}$) — сдвиг волнового числа при образовании комплекса; для удобства сравнения нумерация полос составляющих комплекса выбрана совпадающей с нумерацией полос свободных молекул.

Действительно, высота барьера между последовательными (практически эквивалентными) минимумами не превышает 50 K ($\sim 35 \text{ cm}^{-1}$).

Затем полученная структура оптимизировалась с применением трехэкспоненциального (triple-zeta) базиса 6-311++G(d,p). Далее рассчитывались спектроскопические параметры мономеров и гетеродимера. Проведено сравнение результатов, полученных в рамках теории возмущения MP2 и с использованием популярных функционалов плотности с эмпирическим учетом дисперсионных взаимодействий (APFD, WB97xd, B3LYP with empirical dispersion = gd3). Замечено, что хотя методы DFT и приводят к хорошему соответствию между значениями измеренных и рассчитанных волновых чисел отдельных нормальных колебаний, подход, основанный

на втором порядке теории возмущений (MP2), при завышенных абсолютных значениях частот принципиально лучше описывает относительные изменения спектроскопических параметров при образовании комплекса. Особенно это относится к ангармоническим эффектам резонансного характера, которые определяют характер изменений в области полосы валентного колебания $\nu_1(\text{CH})$ фторотана. В правой части табл. 1, 2 приведены результаты гармонических и ангармонических расчетов, выполненные на уровне MP2/6-311++G(d,p) с учетом суперпозиционной ошибки базиса (с опцией „counterpoise = 2“ в пакете GAUSSIAN). Следует отметить, что требовательность ангармонических расчетов на уровне MP2/6-311++G(d,p) к компьютерным ресурсам сильно возрастает. А главное, такой пол-

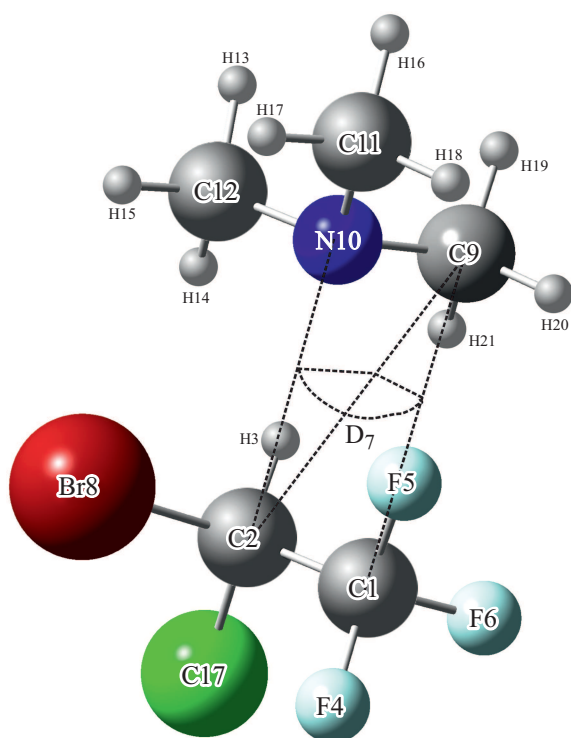


Рис. 3. Равновесная геометрия комплекса, найденная в расчетах MP2(FC)/6-311++G(d,p) с двугранным (dihedral) углом D_7 (N10-C9-C2-C1), определяющим ориентацию ТМА относительно фторотана в комплексе.

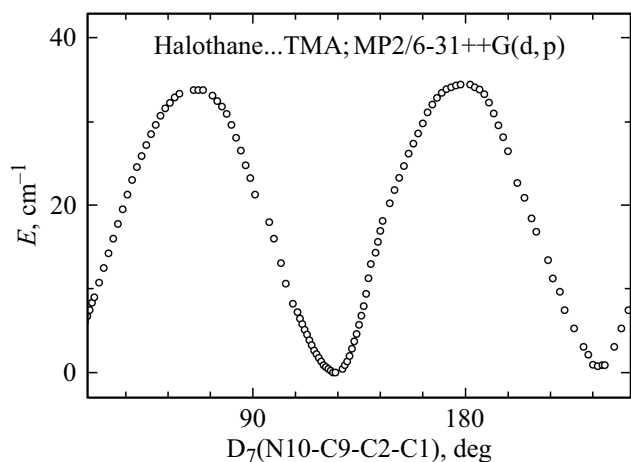


Рис. 4. Результат сканирования (MP2(FC)/6-31++G(d,p)) по двугранному углу D_7 с оптимизацией по остальным переменным комплекса (relaxed scan with respect to the dihedral angle D_7).

ный ангармонический анализ приводит к серии физически абсурдных результатов (например, появление мнимых частот даже в области волновых чисел порядка 600 cm^{-1} , неожиданное многократное увеличение интенсивности отдельных полос первого порядка и т.д.). Поскольку основной, наблюдаемый в эксперименте, эффект связан с появлением широких ин-

тенсивных спутников с низкочастотной стороны полосы комплекса ν_1^c (СН), то вполне обоснованным было ограничиться усеченной формой ангармонических расчетов с учетом только четырех мод фторотана, потенциально участвующих в резонансных взаимодействиях. В соответствии с классификацией, данной в табл. 1 и 2, это ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 . Необходимо отметить, что при образовании комплекса происходит увеличение волнового числа мод ν_2 , ν_3 , ν_4 , особенно существенное в случае последней моды ν_4 , отвечающей деформационному колебанию $\gamma(\text{CCH})$. В результате основные полосы ν_3 и ν_4 в комплексе меняются местами.

Таким образом, результаты расчета и спектроскопического эксперимента демонстрируют сильное (практически в 100 раз) увеличение интенсивности и низкочастотный сдвиг полосы ν_1 валентного колебания С–Н фторотана. Наблюдается также многократное (~ 4 раза) уширение данной полосы. Отмеченные эффекты характерны для ВС средней силы. Образование комплекса сопровождается также появлением достаточно интенсивных уширенных низкочастотных спутников, которые приписаны обертонам $2\nu_2$ и $2\nu_4$ деформационных колебаний $\delta(\text{CCH})$ и $\gamma(\text{CCH})$. Такая интерпретация подтверждается результатами расчетов в ангармоническом приближении. Следует отметить, что результат, извлеченный непосредственно из файла (средняя часть табл. 2), отражает обнаруженное в эксперименте появление спутников. Но он сильно (в два раза) завышает относительную интенсивность первой полосы, приписанной обертонам $2\nu_2$.

В результате анализа результатов расчета GAUSSIAN_16 было обнаружено, что для рассматриваемой области принят во внимание только один резонанс Ферми $\nu_1/2\nu_2$. Остальные ангармонические взаимодействия учтены приближенно по теории возмущения. Существенно скорректировать результат можно, если рассмотреть все взаимодействия: $\nu_1/2\nu_2/(\nu_2 + \nu_4)/(\nu_2 + \nu_3)/2\nu_4/(\nu_4 + \nu_3)/2\nu_3$, содержащие как резонансы Ферми, так и резонансы Дарлинг–Деннисона, а затем построить и решить соответствующий блок векового уравнения:

$$\begin{array}{l} \langle 1000 | \\ \langle 0200 | \\ \langle 0110 | \\ \langle 0101 | \\ \langle 0020 | \\ \langle 0011 | \\ \langle 0002 | \end{array} \left| \begin{array}{ccccccc} E_1^0 & W_{1_22} & W_{1_23} & W_{1_24} & W_{1_33} & W_{1_34} & W_{1_44} \\ & E_2^0 & W_{22_23} & W_{22_24} & W_{22_33} & 0 & W_{22_44} \\ & & E_3^0 & W_{23_24} & W_{33_23} & W_{23_34} & 0 \\ & & & E_4^0 & 0 & W_{24_34} & W_{44_24} \\ & & & & E_5^0 & W_{33_34} & W_{33_44} \\ & & & & & E_6^0 & W_{44_34} \\ & & & & & & E_7^0 \end{array} \right. \quad (1)$$

Здесь диагональные члены представляют собой невозмущенные взаимодействия частоты состояний, представленных в левом столбце. Они рассчитаны по стандартным формулам (например, [20]) с использованием следующего набора спектроскопических параметров: гармонические частоты ω_1 кубические α_{ijk} и квартич-

Таблица 3. Спектроскопические параметры (MP2/6-311++G(d,p)), использованные в расчете резонансных мультиплетов

Параметр	Мономер	Комплекс	Параметр	Мономер	Комплекс	Параметр	Мономер	Комплекс
ω_1	3185.5	3036.9	α_{134}	39.8	-44.1	x_{12}^0	-29.6	-29.9
ω_2	1365.5	1424.3	α_{144}	240.4	235.7	x_{13}^0	-6.3	-4.0
ω_3	1306.0	1310.3	β_{1123}	-46.7	-30.0	x_{14}^0	-56.4	-41.9
ω_4	1259.1	1339.9	β_{1124}	-32.7	-19.4	x_{22}^0	-0.7	-0.7
α_{111}	-327.8	-346.0	β_{1134}	-19.6	25.4	x_{23}^0	-3.8	-4.8
α_{122}	147.8	177.6	β_{2233}	4.0	1.6	x_{24}^0	-1.0	-3.1
α_{123}	60.3	34.8	β_{2244}	11.7	12.4	x_{33}^0	-5.4	-5.3
α_{124}	58.1	33.2	β_{3344}	0.45	-0.2	x_{34}^0	-0.9	-1.2
α_{133}	5.2	1.25				x_{44}^0	4.2	-0.2

ные β_{ijk} постоянные, а также невозмущенные ангармонические постоянные x_{ik}^0 (ангармонические постоянные, из которых исключены резонансные члены). В табл. 3 приведены значения этих параметров, полученные в расчетах на уровне MP2/6-311++G(d,p) (с опцией anharm, select 4 anharmonic modes) для свободного фторотана и для комплекса фторотан-ТМА.

Недиагональные члены векового уравнения — это матричные элементы взаимодействия состояний, определяемые резонансами Ферми ($i, k = 2, 3, 4$):

$$W_{1_{-ii}} = \frac{1}{2} \alpha_{1ii},$$

$$W_{1_{-ik}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \alpha_{1ik} \quad (2)$$

и Дарлинга-Деннисона. Полные выражения для матричных элементов взаимодействия приведены в работе [21]. Приближенные выражения, в которых содержатся только члены, дающие максимальные вклады, приведены ниже:

$$W_{ii_{-ik}} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ \beta_{11ik} - \frac{1}{4} \alpha_{1ii} \alpha_{1ik} \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{(\omega_1 - 2\omega_i) + \frac{1}{\omega_1 - \omega_i - \omega_k}} \right) - \frac{(3\alpha_{111} + \alpha_{1kk})\alpha_{1ik}}{\omega_1} \right\},$$

$$W_{ik_{-ij}} = \frac{1}{4} \left\{ \beta_{11kj} - \frac{1}{4} \alpha_{1ik} \alpha_{1ij} \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{(\omega_1 - \omega_i - \omega_k) + \frac{1}{\omega_1 - \omega_i - \omega_j}} \right) - \frac{(3(\alpha_{111} + 2\alpha_{1ii})\alpha_{1kj})}{\omega_1} \right\},$$

$$W_{ii_{-kk}} = \frac{1}{2} \left\{ \beta_{iikk} - \frac{1}{4} \alpha_{1ii} \alpha_{1kk} \left(\frac{1}{(\omega_1 - 2\omega_i) + \frac{1}{\omega_1 - 2\omega_k}} \right) - \frac{\alpha_{1ik}^2}{2\omega_1} \right\}. \quad (3)$$

Вековое уравнение в численном виде для мономера:

$$\begin{pmatrix} \langle 1000 | \\ \langle 0200 | \\ \langle 0110 | \\ \langle 0101 | \\ \langle 0020 | \\ \langle 0011 | \\ \langle 0002 | \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 3016.4 & 73.9 & 21.3 & 20.5 & 2.6 & 14.1 & 120 \\ & 2778.3 & -14.8 & -8.3 & 1.3 & 0 & -10.8 \\ & & 2692.7 & -5.4 & -11.6 & -4.4 & 0 \\ & & & 2668.4 & 0 & -14.3 & -9.3 \\ & & & & 2602.5 & -3.3 & -0.5 \\ & & & & & 2583.3 & -5.9 \\ & & & & & & 2567.6 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \quad (4)$$

Для комплекса:

$$\begin{pmatrix} \langle 1000 | \\ \langle 0200 | \\ \langle 0110 | \\ \langle 0101 | \\ \langle 0020 | \\ \langle 0011 | \\ \langle 0002 | \end{pmatrix} \begin{vmatrix} 2841.5 & 88.8 & 12.3 & 11.7 & 0.6 & -15.6 & 118 \\ & 2778.3 & -12.1 & -7.5 & 0.5 & 0 & -36.3 \\ & & 2664.6 & 5.9 & -7.4 & -1.5 & 0 \\ & & & 2693 & 0 & -8.0 & -7.3 \\ & & & & 2548.6 & 4.6 & -0.5 \\ & & & & & 2585.1 & 9.5 \\ & & & & & & 2613.0 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{pmatrix} \quad (5)$$

В результате диагонализации векового уравнения получаются следующие решения.

Возмущенные частоты (волновые числа) для мономера (в cm^{-1}):

$$E_1(\nu_1) = 3065.0, E_2(2\nu_2) = 2770.3, E_3(\nu_2 + \nu_3) = 2691.8, \\ E_4(\nu_2 + \nu_4) = 2668.8, E_5(2\nu_3) = 2601.8, \\ E_6(\nu_3 + \nu_4) = 2584.2, E_7(2\nu_4) = 2529.5.$$

Возмущенные частоты для комплекса (в cm^{-1}):

$$E_1(\nu_1) = 2925.6, E_2(2\nu_2) = 2767.7, E_3(\nu_2 + \nu_3) = 2662.7, \\ E_4(\nu_2 + \nu_4) = 2695.5, E_5(2\nu_3) = 2548.2, \\ E_6(\nu_3 + \nu_4) = 2588.4, E_7(2\nu_4) = 2535.9.$$

Схема возмущенных и невозмущенных уровней для мономера и для комплекса показана на рис. 5. Разность невозмущенных резонансом уровней для мономера и комплекса составляет 75 cm^{-1} , а с учетом резонанса $\nu_1^c - \nu_1^m = -139 \text{ cm}^{-1}$, что близко к экспериментальному значению (-136 cm^{-1}).

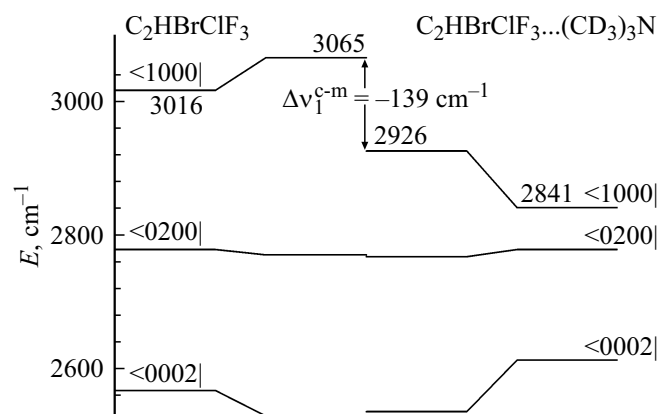


Рис. 5. Схема уровней резонансных мультиплетов в области ν_1 свободного фторотана и комплекса фторотан-ТМА.

Волновые функции для мономера:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 0.945 \langle 1000 | + 0.232 \langle 0200 | + 0.044 \langle 0110 | \\
 &+ 0.037 \langle 0101 | \\
 &+ 0.005 \langle 0020 | + 0.023 \langle 0011 | + 0.222 \langle 0002 |, \\
 \psi_2 &= -0.181 \langle 1000 | - 0.940 \langle 0200 | - 0.226 \langle 0110 | \\
 &- 0.087 \langle 0101 | \\
 &+ 0.021 \langle 0020 | + 0.003 \langle 0011 | - 0.154 \langle 0002 |, \\
 \psi_3 &= -0.061 \langle 1000 | + 0.176 \langle 0200 | + 0.923 \langle 0110 | \\
 &- 0.310 \langle 0101 | \\
 &- 0.119 \langle 0020 | + 0.002 \langle 0011 | - 0.051 \langle 0002 |, \\
 \psi_4 &= -0.042 \langle 1000 | + 0.122 \langle 0200 | + 0.273 \langle 0110 | \\
 &+ 0.927 \langle 0101 | \\
 &- 0.038 \langle 0020 | - 0.169 \langle 0011 | - 0.139 \langle 0002 |, \\
 \psi_5 &= -0.006 \langle 1000 | + 0.004 \langle 0200 | + 0.115 \langle 0110 | \\
 &- 0.031 \langle 0101 | \\
 &+ 0.971 \langle 0020 | - 0.205 \langle 0011 | + 0.008 \langle 0002 |, \\
 \psi_6 &= 0.024 \langle 1000 | - 0.013 \langle 0200 | + 0.059 \langle 0110 | \\
 &+ 0.132 \langle 0101 | \\
 &+ 0.198 \langle 0020 | + 0.942 \langle 0011 | - 0.227 \langle 0002 |, \\
 \psi_7 &= -0.261 \langle 1000 | + 0.125 \langle 0200 | + 0.057 \langle 0110 | \\
 &+ 0.131 \langle 0101 | + 0.030 \langle 0020 | \\
 &+ 0.203 \langle 0011 | + 0.924 \langle 0002 |.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Волновые функции для комплекса:

$$\begin{aligned}
 \psi_1 &= 0.853 \langle 1000 | - 0.445 \langle 0200 | + 0.020 \langle 0110 | \\
 &+ 0.022 \langle 0101 | \\
 &+ 0.001 \langle 0020 | + 0.032 \langle 0011 | - 0.268 \langle 0002 |,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \psi_2 &= 0.300 \langle 1000 | + 0.839 \langle 0200 | + 0.141 \langle 0110 | \\
 &+ 0.103 \langle 0101 | \\
 &- 0.007 \langle 0020 | + 0.010 \langle 0011 | - 0.420 \langle 0002 |, \\
 \psi_3 &= -0.018 \langle 1000 | - 0.065 \langle 0200 | + 0.160 \langle 0110 | \\
 &+ 0.970 \langle 0101 | \\
 &- 0.010 \langle 0020 | + 0.083 \langle 0011 | + 0.151 \langle 0002 |, \\
 \psi_4 &= -0.029 \langle 1000 | - 0.080 \langle 0200 | + 0.972 \langle 0110 | \\
 &- 0.184 \langle 0101 | \\
 &- 0.063 \langle 0020 | + 0.010 \langle 0011 | + 0.101 \langle 0002 |, \\
 \psi_5 &= 0.090 \langle 1000 | + 0.093 \langle 0200 | - 0.049 \langle 0110 | \\
 &- 0.103 \langle 0101 | \\
 &- 0.098 \langle 0020 | + 0.952 \langle 0011 | + 0.232 \langle 0002 |, \\
 \psi_6 &= 0.085 \langle 1000 | + 0.061 \langle 0200 | \\
 &+ 0.047 \langle 0110 | 0.023 \langle 0101 | \\
 &+ 0.976 \langle 0020 | + 0.043 \langle 0011 | + 0.178 \langle 0002 |, \\
 \psi_7 &= 0.408 \langle 1000 | + 0.274 \langle 0200 | - 0.069 \langle 0110 | \\
 &- 0.063 \langle 0101 | \\
 &- 0.183 \langle 0020 | - 0.289 \langle 0011 | + 0.796 \langle 0002 |.
 \end{aligned} \tag{7}$$

В предположении нулевой собственной интенсивности полос обертонов интенсивности компонент резонансного мультиплета можно рассчитать по формуле $I_k = I_0 b_{k1}^2$, где I_0 — интенсивность полосы $\nu_1(\text{CH})$ в гармоническом приближении. Для мономера $I_0 = 3.5 \text{ km/mol}$, для комплекса $I_0 = 358 \text{ km/mol}$, b_{k1} — коэффициенты при векторе $\langle 1000 |$ в волновых функциях (6), (7).

Ниже приведены оцененные таким образом интенсивности возмущенных полос поглощения комплекса (km/mol): $I(\nu_1) = 261$, $I(2\nu_2) = 32$, $I(\nu_2 + \nu_4) = 0.12$, $I(\nu_2 + \nu_3) = 0.3$, $I(\nu_3 + \nu_4) = 2.9$, $I(2\nu_3) = 2.6$, $I(2\nu_4) = 60$. Экспериментально наблюдаются три полосы, обладающие заметной интенсивностью. Это ν_1 , $2\nu_2$ и $2\nu_4$. Именно их параметры приведены в крайней правой части табл. 2 (столбцы Fermi +D-D). Видно, что результат, полученный при полном учете всех возможных резонансных взаимодействий $(\nu_1/2\nu_2/(\nu_2 + \nu_4)/(\nu_2 + \nu_3)/2\nu_4/(\nu_4 + \nu_3)/2\nu_3)$, практически верно отражает наблюдаемое в эксперименте относительное распределение интенсивности между основной полосой и двумя сателлитами. Абсолютные значения полученных волновых чисел полос ожидаемо несколько завышены, что является общим недостатком расчетов на уровне MP2 с валентно-расщепленными базисами Попла среднего уровня. Тем не менее их относительное расположение находится в соответствии с наблюдаемым в эксперименте.

В случае ТМА, предсказанные и измеренные изменения частот фундаментальных колебаний находятся в

неплохом соответствии даже в гармоническом приближении (табл. 2). В заключение следует отметить, что тяжелые галогены, хлор и особенно бром, фторотана потенциально могут участвовать в связывании с мишенью, в данном случае с ТМА, путем образования так называемой галогенной связи. Предварительные расчеты показали, что прочность таких комплексов заметно ниже, и их образование не обнаруживалось в рамках проведенных спектроскопических экспериментов. Поиск условий образования комплексов с галогенной связью является предметом дальнейших исследований.

Заключение

По характеру изменений в ИК спектре поглощения в жидком криптоне можно заключить, что фторотан с ТМА образует комплексы с ВС, характеризующейся заметным низкочастотным сдвигом полосы валентного колебания СН донора. Абсолютная интенсивность этой полосы сильно возрастает. Появление интенсивных сателлитов с низкочастотной стороны полосы СН определяется сильными резонансными взаимодействиями с парой обертонов деформационных колебаний $\delta(\text{CCH})$ и $\gamma(\text{CCH})$.

Благодарности

Измерения и расчеты выполнялись с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ): „Геомодель“ „Прикладная аэродинамика“ и РЦВЦ (<http://cc.spbu.ru>).

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант № 20-03-00536.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Michielsen B., Herrebout W.A., van der Veken B.J. // ChemPhysChem. 2008. V. 9. P. 1693.
- [2] Michielsen B., Herrebout W.A., van der Veken B.J. // ChemPhysChem. 2007. V. 8. P. 1188.
- [3] Меликова С.М., Рутковский К.С., Роспенк М. // Опт. и спектр. 2017. Т. 123. С. 35.
- [4] Michielsen B., Dom J.J., van der Veken B.J., Hesse S., Zhifeng Xue, Suhm M.A., Herrebout W.A. // PCCP. 2010. V. 12. P. 14034.
- [5] Rutkowski K.S., Herrebout W.A., Melikova S.M., Rodziewicz P., van der Veken B.J., Koll A. // Spectrochim. Acta A. 2005. V. 61. P. 1595.
- [6] Herrebout W.A., Melikova S.M., Delanoye S.N., Rutkowski K.S., Shchepkin D.N., van der Veken B.J. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 3038.
- [7] Rutkowski K.S., Karpfen A., Melikova S.M., Herrebout W.A., Koll A., Wolschann P. van der Veken B.J. // PCCP. 2009. V. 11. P. 1551.
- [8] Melikova S.M., Rutkowski K.S., Rodziewicz P., Koll A. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 352. P. 335.
- [9] Hermansson K. // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. P. 4695.
- [10] Rutkowski K.S., Rodziewicz P., Melikova S.M., Herrebout W.A., van der Veken B.J., Koll A. // Chem. Phys. 2005. V. 313. P. 225.
- [11] Van der Veken B.J. // J. Phys. Chem. A. 1996. V. 100. P. 17436.
- [12] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A. Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [13] Möller C., Plesset M.S. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 618.
- [14] Parr R.G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford University Press, 1989. 352 p.
- [15] Boys S.F., Bernardy F. // Mol. Phys. 1970. V. 19. P. 53.
- [16] Simon S., Duran M., Dannenberg J.J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 11024.
- [17] Darling B.T., Dennison D.M. // Phys. Rev. 1940. V. 57. P. 128.
- [18] Murphy W.F., Zerbetto F., Duncan J.L., McKean D.C. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 581.
- [19] Czarnik-Matusiewicz B., Michalska D., Sandorfy C., Zeegers-Huyskens Th. // Chem. Phys. 2006. V. 322. P. 331.
- [20] Mills I.M. // Vibration-rotation structure of asymmetric and symmetric-top molecules. Molecular spectroscopy: Modern Research / Ed. by Rao K.N., Mathews C.W. N.Y. 1972. P. 115–140.
- [21] Rosnik A.M., Polik W.F. // Mol. Phys. 2014. V. 112. P. 261–300.