

Г. МУРОДОВ,¹ І. ДОРОШЕНКО,^{1,2} Г. ХУШВАКТОВ,¹ У. ХУДЖАМОВ,¹
Г. НУРМУРОВОДА¹

¹ Інститут інженерної фізики, Самаркандський державний університет імені Шарофа Рашидова
(Узбекистан; e-mail: gnurmuradava@gmail.com)

² Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601)

СЛАБКИЙ ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК У КОМПЛЕКСАХ $CD_3Hal \cdots HCl$: ІЧ СПЕКТРОСКОПІЯ ТА РОЗРАХУНКИ МЕТОДОМ МР2

УДК 539

Утворення та коливальні властивості комплексів $CD_3Hal \cdots HCl$ ($Hal = F, Cl, Br$) досліджувалися в рідкому аргоні при температурі 120 K за допомогою інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії та розрахунків ангармонічних частот на рівні $MP2/6-311++G(3df,3pd)$. Після утворення комплексу валентна смуга $\nu(HCl)$ демонструвала систематичні червоні зміщення, що збільшувалися від CD_3F до CD_3Br , а також звуження завдяки зменшенню свободи обертання зв'язаного HCl . Для комплексу $CD_3F \cdots HCl$ додаткові червоні зміщення на 16 та 12 cm^{-1} спостерігалися в модах $\nu(CF)$ та $\nu_\beta(CD_3)$ відповідно, що узгоджується з результатами розрахунків. Аналіз розподілу заряду виявив зміни у його геометрії, що узгоджуються зі складними нелінійними структурами. Для раціонального пояснення варіацій спектральної інтенсивності були розраховані силові константи та приведені маси. Топологічний аналіз методом AIM (Atoms in Molecules) підтвердив слабкі водневі зв'язки з енергіями від 2,6 до 5,5 ккал/моль, що корелює з електронегативністю галогенів ($F > Cl > Br$). Узгодженість між експериментальними та теоретичними результатами підкреслює зв'язок між коливальними зсувами, силою зв'язку та електронною структурою в системах зі слабкими водневими зв'язками.

Ключові слова: дейтеровані метилгалогеніди, водневий зв'язок, інфрачервона спектроскопія, рідкий аргон, розрахунки методом МР2, спектральні зсуви, слабкі міжмолекулярні взаємодії.

1. Вступ

Водневі зв'язки є одним з найфундаментальніших явищ у молекулярній фізиці та спектроскопії, яке сильно впливає на структуру, динаміку та фізико-

хімічні властивості молекул. Сильні водневі зв'язки були вивчені досить ретельно. Водночас все більшу увагу привертають до себе слабкі водневі зв'язки [1–6], оскільки вони проявляються через невеликі спектральні зміщення та відображають тонкий баланс електростатичних, індуктивних та дисперсійних сил.

Інертні розчинники, такі як зріджені Ar , Kr та Xe , широко використовуються для вивчення слабких водневих зв'язків, оскільки вони забезпечують високу прозорість та мінімізують міжмолекулярні взаємодії, дозволяючи при цьому мати чіткі спе-

Цитування: Муродов Г., Дорошенко І. Хушвактов Г., Худжамов У., Нурмуродова Г. Слабкий водневий зв'язок у комплексах $CD_3Hal \cdots HCl$: ІЧ спектроскопія та розрахунки методом МР2. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 3, 210 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ктральні лінії [7–9]. Moitra та його колеги [10], а також Latajka та ін. [11] продемонстрували, що форма та ширина смуг $\nu(AN)$ у криогенних матрицях сильно залежать від середовища розчинника. Аналогічно, Herrebout з колегами [12] досліджували олігомери DCl у рідких Ar та Kr та ідентифікували димери, тримери та тетрамери з чіткими коливальними характеристиками.

Галогеновмісні комплекси також були предметом широких досліджень. Szostak та ін. [13] спостерігали значний червоний зсув у смугі $\nu(HCl)$ комплексу метиленциклопропан $\cdots HCl$ в аргоні, тоді як Andrews та ін. [14] вивчали інфрачервоний спектр комплексу H_3N-HCl у твердих Ne , Ne/Ar , Ar та Kr , а також вплив матриці на воднево-зв'язаний комплекс. Анггармонічні ефекти в CF_3Br у рідкому аргоні також досліджували Zhigula та ін. [15].

Теоретичні методи доповнюють експериментальні дослідження. Howard та ін. [16] вивчали анггармонічні коливальні частоти в димерах з водневими зв'язками, таких як $(HF)_2$ та $(H_2O)_2$, використовуючи високорівневі обчислювальні методи, та продемонстрували хорошу відповідність з експериментом. Riley та його колеги [17], а також Wachorz та ін. [18] оцінили застосовність методу MP2 та пов'язаних з ним методів для опису нековалентних взаємодій, забезпечивши важливі орієнтири для інтерпретації ІЧ спектрів слабких комплексів.

Топологічні підходи ще більше просунули прогрес у цій галузі. Теорія Атомів у Молекулах (Atoms in Molecules, AIM) Бейдера дозволяє охарактеризувати водневі зв'язки за допомогою аналізу електронної густини [19]. Еспіноса з колегами [20, 21] виявили кореляцію між параметрами критичної точки зв'язку ($\rho(r_{BCP})$, $\nabla^2\rho(r_{BCP})$) та міцністю водневого зв'язку. Grabowski [22] детально обговорив внесок ковалентності у водневе зв'язування.

Пізніші дослідження підкреслили взаємодію між галогенними та водневими зв'язками. Політцер та ін. [23] і Кавалло та ін. [24] показали, що σ -діркові взаємодії можуть конкурувати з водневими зв'язками, суттєво впливаючи на спектральні властивості.

Таким чином, як експериментальні, так і теоретичні дослідження останніх років виявили складну природу слабких водневих зв'язків. У цій роботі ми досліджуємо комплекси $CD_3Hal \cdots HCl$ ($Hal =$

F, Cl, Br) у рідкому аргоні (при температурі 120 K) за допомогою інфрачервоної спектроскопії та розрахунків методом MP2/6-311++G(3df,3pd) у поєднанні з AIM аналізом. Нашою метою є оцінка того, як природа галогену впливає на міцність водневих зв'язків, зміщення частот коливань та топологію електронної густини.

2. Методи

2.1. Експериментальний метод

Інфрачервоні спектри поглинання вільних молекул (HCl , CD_3F , CD_3Cl , CD_3Br) та їх комплексів з HCl реєструвалися в рідкому аргоні при температурі 120 K. Суміші $CD_3Hal + HCl$ ($Hal = F, Cl, Br$) були приготовані в концентраціях $(2-3) \times 10^{-4}$ моль/л у високочистому аргоні (99,999%) з використанням криогенних методів. Спектри були виміряні за допомогою ІЧ-спектрометра Bruker IFS-125 HR FTIR, що працює в діапазоні 900–3200 cm^{-1} , який включає смуги $\nu(HCl)$, $\nu_\beta(CD_3)$, $\nu(CF)$ та $\nu_{ass}(CD_3)$. Кожен спектр був усереднений за 64 скануваннями з роздільною здатністю 0,01 cm^{-1} . Температура контролювалася з точністю до ± 3 K за допомогою датчиків Pt-100.

Утворення комплексів контролювалося за допомогою спостереження систематичних червоних зсувів смуги $\nu(HCl)$, а також збурень у коливальних модах CD_3Hal . Зміни концентрації та півширин ліній ($\Delta\nu_{1/2}$) використовувалися для розрізнення внесків від мономерів та комплексів [25–28].

2.2. Методи обчислень

Квантово-хімічні розрахунки проводилися за допомогою програмного пакета Gaussian 16 Revision C 01 [29]. Коливальні частоти були отримані на рівні MP2/6-311++G(3df,3pd), що включає дифузні та поляризаційні функції; це забезпечує надійний опис слабких нековалентних взаємодій [30–32]. Для покращення узгодження з експериментом застосовувалися анггармонічні поправки.

Середовище аргонної матриці було апроксимовано при розрахунках. Молекулярні візуалізації та ідентифікація коливальних мод виконувалися за допомогою програмних пакетів GaussView 6.1 та Chemcraft [33, 34]. Топологічний аналіз електронної густини було проведено з використанням підходу Бейдера “Атоми в Молекулах” (Atoms in Molecules, AIM) [35] за допомогою програм Multiwfn та VMD [36, 37].

3. Результати та їх обговорення

3.1. Вібраційні зсуви в смугах $\nu(\text{HCl})$

Серед молекул, здатних утворювати слабкі водневі зв'язки, галогеноводневі сполуки займають особливе місце. Зокрема, фторметан давно визнаний як дуже слабкий акцептор протонів і являє собою одну з найперших систем, досліджених у цьому контексті. У нашій попередній роботі [38] криптон (Kr) та ксенон (Xe) використовувалися як криогенні середовища для вивчення комплексу $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdots \text{HCl}$, і валентна смуга $\nu(\text{HCl})$ була ретельно охарактеризована. Ці результати є корисним джерелом інформації для інтерпретації спектральних зсувів, що спостерігаються в комплексах $\text{CD}_3\text{Hal} \cdots \text{HCl}$.

У цьому дослідженні ми розширили ці дослідження на ізотопно заміщені комплекси $\text{CD}_3\text{Hal} \cdots \text{HCl}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$), зосереджуючись на коливальних особливостях валентної смуги $\nu(\text{HCl})$ та на спектральному прояві водневих зв'язків у коливальних смугах акцептора протона. Заміщення водню дейтерієм у групі CD_3 приводить до зсуву валентної смуги $\nu(\text{CD})$ вниз відносно смуги $\nu(\text{CH})$, що сприяє більш надійному спостереженню поглинання $\nu(\text{HCl})$ в ІЧ-спектрі. З цієї причини для детального аналізу був вибраний ряд CD_3Hal .

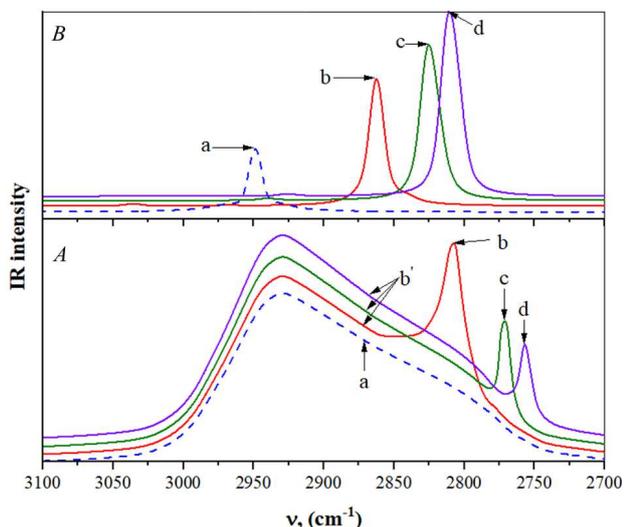


Рис. 1. Спектри поглинання валентної смуги $\nu(\text{HCl})$ в аргоні при температурі 120 К (А): вільний HCl (а), $\text{HCl} + \text{CD}_3\text{F}$ (b), $\text{HCl} + \text{CD}_3\text{Cl}$ та (d) $\text{HCl} + \text{CD}_3\text{Br}$ (c). Різкі смуги комплексів з'являються на боці Р-гілки лінії вільного HCl . Відповідні спектри, розраховані з використанням ангармонічних наближень коливальної частоти (В)

Протон-акцепторна здатність галогенованих ізотопологів, яка відображає міцність водневого зв'язку, зменшується в порядку $\text{CD}_3\text{F} \rightarrow \text{CD}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CD}_3\text{Br}$ [39, 40]. Для всіх трьох комплексів, виділених у рідкому аргоні, валентна смуга $\nu(\text{HCl})$ демонструє чіткий червоний зсув відносно лінії вільного HCl , аналогічний поведінці, про яку повідомлялося раніше для $\text{CH}_3\text{F} \cdots \text{HCl}$. Ці зміщені особливості у спектрі поглинання спостерігаються в області Р-гілки вільного HCl (рис. 1, А). При температурі 120 К були виявлені різкі смуги $\nu(\text{HCl})$ з півшириною приблизно $\Delta\nu_{1/2} \approx 10 \text{ cm}^{-1}$ при 2804, 2770 та 2756 cm^{-1} для комплексів CD_3F , CD_3Cl та CD_3Br відповідно (рис. 1, А).

Розрахунки ангармонічних коливальних частот надають додаткове підтвердження цим ідентифікаціям, прогножуючи частоти валентних коливань $\nu(\text{HCl})$ при 2859,55; 2823,68 та 2813,97 cm^{-1} для $\text{CD}_3\text{F} \cdots \text{HCl}$, $\text{CD}_3\text{Cl} \cdots \text{HCl}$ та $\text{CD}_3\text{Br} \cdots \text{HCl}$ відповідно (рис. 1, В). Експерименти проводилися при температурі 120 К, оскільки CD_3Cl та особливо CD_3Br демонструють погану розчинність у криогенних умовах.

На рис. 1, А смуги а та б' відповідають вільним молекулам HCl , присутнім у суміші. Оскільки молекули HCl вільно здійснюють коливальний рух у середовищі аргону, спостерігаються характерні Р-, R- та Q-гілки. На рис. 1, В ті самі смуги відтворені з використанням ангармонічних наближень, причому аргон був вибраний як середовище сольватації.

Спостережуване звуження смуги $\nu(\text{HCl})$ можна пояснити двома конкуруючими ефектами. З одного боку, утворення водневих зв'язків зазвичай приводить до розширення смуги. З іншого боку, у комплексі $\text{CD}_3\text{Hal} \cdots \text{HCl}$ смуга стає вузкою через уповільнення обертового руху, що виникає внаслідок збільшення моменту інерції у порівнянні з вільним HCl . Оскільки енергія водневих зв'язків у цих комплексах відносно низька ($E_{\text{НВ}} \sim 1 \text{ ккал/моль}$), спотворення протон-донорної смуги не є значним, і це приводить до спостережуваного звуження смуги $\nu(\text{HCl})$.

Примітною особливістю є те, що червоний зсув смуги $\nu(\text{HCl})$ збільшується зі зменшенням міцності водневого зв'язку, тобто при переході від С- F до С- Br . Як показано на рис. 1, зі зменшенням міцності водневого зв'язку концентрація комплексів зменшується, тоді як червоний зсув смуги $\nu(\text{HCl})$

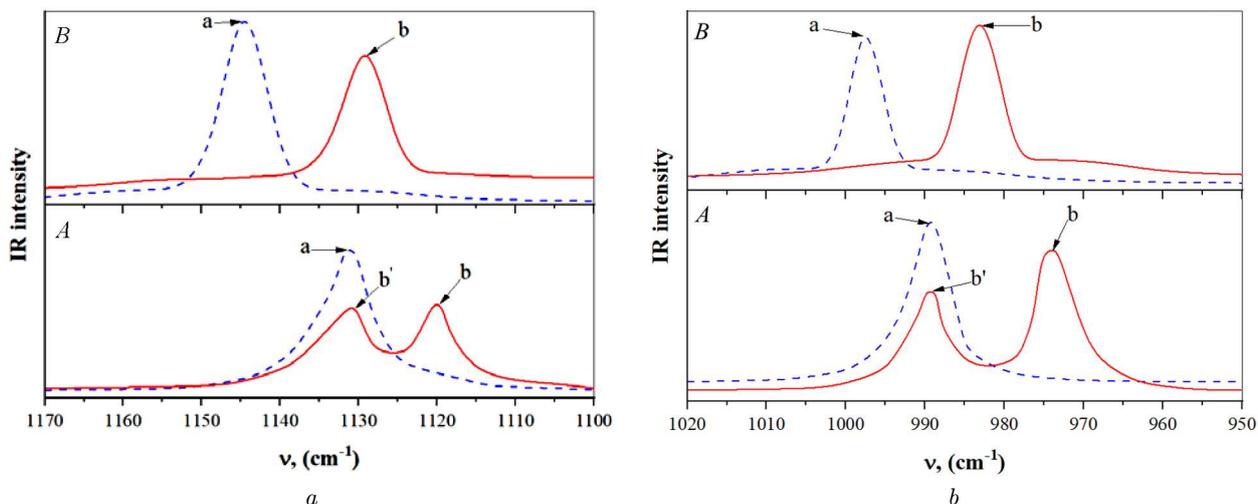


Рис. 2. Спектри поглинання (A) CD_3F (a) та суміші $CD_3F + HCl$ (b) у рідкому аргоні. Спектри, розраховані з використанням ангармонічних наближень (B). Ідентифікація коливань: $\nu_\beta(CD_3)$ (ліворуч) та $\nu(CF)$ (праворуч)

Таблиця 1. Вибрані коливальні частоти (ν , cm^{-1}) вільного CD_3F та комплексу $CD_3F \cdots HCl$ у рідкому аргоні, отримані з експериментальних спектрів та ангармонічних розрахунків. Також представлені відповідні зсуви частоти $\Delta\nu = \nu_{monomer} - \nu_{complex}$

Коливальні частоти	ν , (cm^{-1})				$\Delta\nu$, (cm^{-1})	
	Вільна молекула		Комплекс		Вільна молекула	
	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.
$\nu(CF)$	991 ± 2	997,92	975 ± 2	982,09	16	15,83
$\nu_\beta(CD_3)$	1132 ± 3	1144,87	1120 ± 3	1129,96	12	14,91
$\nu_s(CD_3)$	2088 ± 2	2114,65	2088	2112,01	0	2,64
$\nu_{ass}(CD_3)$	2258 ± 2	2302,04	2269 ± 3	2304,88	-11	-2,84

Примітка: $\nu(HCl)$ та $\nu(CF)$ – розтяг, $\nu_\beta(CD_3)$ – згин (у площині), $\nu_s(CD_3)$ – симетричний розтяг, $\nu_{ass}(CD_3)$ – антисиметричний розтяг, Експ. – експеримент, Розр. – розрахунок.

збільшується з 65 до 114 cm^{-1} . Через погану розчинність CD_3Cl та CD_3Br нам не вдалося експериментально визначити енергії їх водневих зв'язків. Але для комплексу $CD_3F \cdots HCl$ експериментально визначена енергія водневого зв'язку $E_{НВ}$ виявилася такою самою, як і для $CH_3F \cdots HCl$, і становила 1,1 ккал/моль.

Подібні результати були описані в літературі [39, 40]. Наприклад, у системах фенол + $C_7H_{15}F(Cl, Br, I)$ енергія водневого зв'язку зменшується з 2,1 до 1,2 ккал/моль, тоді як червоний зсув смуги $\nu(OH)$ збільшується з 40 до 70 cm^{-1} . Подібна тенденція спостерігалася в аргонних матрицях при температурі 20 К для переходу від $CH_3F \cdots HCl$ до $CH_3Cl \cdots HCl$, де смуги $\nu(HCl)$ комплексів з'яв-

лялися при 2793 та 2745 cm^{-1} відповідно [41]. У цьому випадку частота $\nu(HCl)$ була значно нижчою, ніж в аргонних розчинах. Незвичайна поведінка протон-донорних смуг залишається нез'ясованою. Тим не менш, у таких системах кореляцію $E_{НВ} \sim \Delta\nu$ не можна надійно застосовувати для визначення енергій водневих зв'язків.

3.2. Вплив на коливання акцептора (моду CD_3Hal)

Щодо смуг молекул акцептора, помітне спотворення спостерігається лише у випадку CD_3F , де слабкий водневий зв'язок приводить до значних спектральних змін. Подібно до CH_3F , валентна смуга $\nu(CF)$ вільної молекули після утворення comple-

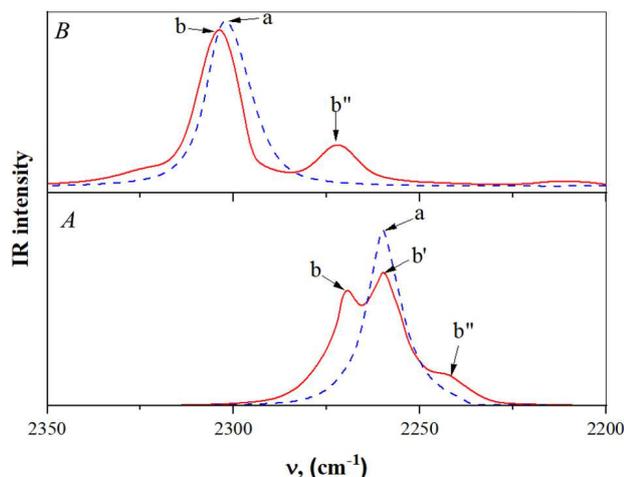


Рис. 3. Спектри поглинання валентної смуги $\nu_{\text{ass}}(\text{CD}_3)$ у рідкому аргоні (A): вільний CD_3F (a), суміш $\text{CD}_3\text{F} + \text{HCl}$ (b), вільні молекули CD_3F , присутні в суміші, (b') та обертонова смуга коливання $\nu_{\beta}(\text{CD}_3)$ (b''). Спектри, розраховані з використанням ангармонічних частотних наближень (B), що підтверджують віднесення смуги b'' до обертону $\nu_{\beta}(\text{CD}_3)$

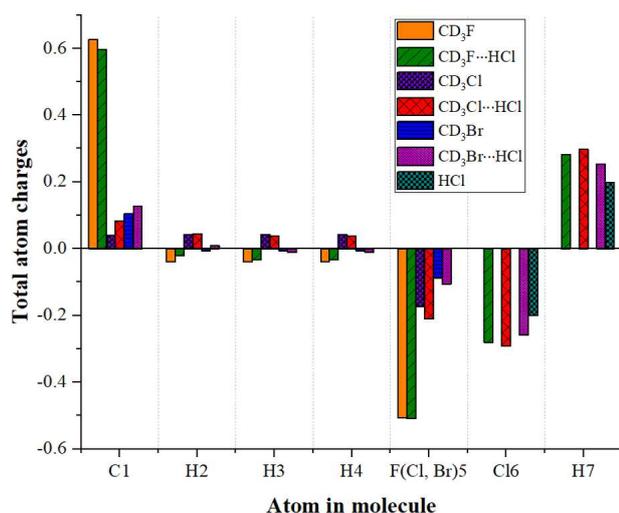


Рис. 4. Схематичне зображення розподілу повного атомного заряду у досліджуваних комплексах

ксу зазнає червоного зсуву з 991 до 975 cm^{-1} . Розрахунки передбачають порівнянне зниження частоти з 997,92 до 982,09 cm^{-1} (рис. 2). Експериментально також було виявлено, що напівширина цієї смуги зменшується з 8 до 6 cm^{-1} .

Значення частот цих смуг наведено в табл. 1. Експериментально смуга $\nu(\text{CF})$ комплексу CD_3F демонструвала зсув частоти $\Delta\nu = 16 \text{ cm}^{-1}$, тоді як

розрахунки передбачають майже ідентичне значення 15,83 cm^{-1} .

На рис. 3 валентне коливання $\nu_{\text{ass}}(\text{CD}_3)$ комплексу CD_3F демонструє чіткий синій зсув при комплексоутворенні з HCl . Така поведінка контрастує з частіше спостережуваним червоним зміщенням у системах з водневими зв'язками та може бути пов'язана зі змінами в обертальній динаміці молекули. Зокрема, ширина перпендикулярної смуги $\nu_{\text{ass}}(\text{CD}_3)$, яка визначається сталою обертання навколо осі C_3 , зменшується при утворенні комплексу, що вказує на обмеження обертального руху.

Як показано на рис. 3, A, смуга a відповідає коливанню $\nu_{\text{ass}}(\text{CD}_3)$ вільної молекули CD_3F , тоді як смуга b представляє те саме коливання в комплексі $\text{CD}_3\text{F} \cdots \text{HCl}$. Смуга b' виникає завдяки наявності некомплексованих молекул CD_3F у суміші, що підтверджує співіснування як вільних, так і комплексованих частинок в експериментальних умовах. Крім того, смуга b'' відповідає обертону коливання $\nu_{\beta}(\text{CD}_3)$. Ця ідентифікація підтверджується результатами розрахунків ангармонічної коливальної частоти, показаними на рис. 3, B, які відтворюють положення обертонової смуги з хорошою точністю.

Ці результати вказують на те, що водневі зв'язки в системі $\text{CD}_3\text{F} \cdots \text{HCl}$ не тільки збурюють коливання протонного донора (HCl), а й приводять до вимірних спектральних змін в молекулі акцептора, зокрема через модифікації мод розтягування $\text{C}-\text{D}$.

На відміну від асиметричної моди розтягування, коливання $\nu_s(\text{CD}_3)$ майже не має спектрального зсуву в експериментальних спектрах при утворенні комплексу. Це вказує на те, що симетрична мода розтягування групи CD_3 лише слабо збурюється взаємодією водневих зв'язків. Однак, розрахунки ангармонічних частот (табл. 1) передбачають незначний червоний зсув приблизно на 2,64 cm^{-1} для цього коливання, що свідчить про те, що ефект комплексоутворення занадто малий, щоб його можна було однозначно розрізнити за експериментальною роздільною здатністю.

3.3. Перерозподіл заряду та структурні зміни

Аналіз розподілу заряду (рис. 4, табл. 2) виявив значний перерозподіл електронної густини при утворенні комплексу. Атом галогену (F, Cl, Br)

Таблиця 2. Повні атомні заряди вільних молекул та їх комплексів

Атом	Вільна молекула	Комплекс	Атом	Вільна молекула	Комплекс	Атом	Вільна молекула	Комплекс
C1	0,627	0,597	C1	0,041	0,083	C1	0,104	0,127
D2	-0,040	-0,022	D2	0,044	0,045	D2	-0,006	0,009
D3	-0,040	-0,034	D3	0,044	0,038	D3	-0,006	-0,011
D4	-0,040	-0,034	D4	0,044	0,038	D4	-0,006	-0,011
F5	-0,506	-0,509	Cl5	-0,175	-0,210	Br5	-0,087	-0,107
Cl6	-0,201	-0,280	Cl6	-0,201	-0,292	Cl6	-0,201	-0,261
H7	0,201	0,282	H7	0,201	0,297	H7	0,201	0,255

Примітка: Повні атомні заряди були отримані з аналізу населеності на рівні MP2/6-311++G(3df,3pd) теорії. Всі значення наведено в атомних одиницях.

набуває більш негативного заряду, тоді як атом Н у HCl стає більш позитивно зарядженим, що узгоджується з утворенням водневого зв'язку. Ці зміни безпосередньо впливають на довжину зв'язків. Наприклад, довжина відстані $F \cdots H$ у комплексі $CD_3F \cdots HCl$ була розрахована як 1,914 Å, що є порівнянним з довжинами зв'язків 2,338 Å ($Cl \cdots H$) та 2,492 Å ($Br \cdots H$) у відповідних комплексах (табл. 4).

Геометрична оптимізація (рис. 5) підтвердила, що всі комплекси мають нелінійні структури, причому кут $\angle F-H-Cl$ значно відхиляється від 180° ($166,5^\circ$ для $CD_3F \cdots HCl$, $161,8^\circ$ для $CD_3Cl \cdots HCl$ та $160,2^\circ$ для $CD_3Br \cdots HCl$). Ці спотворення додатково свідчать про слабку та гнучку природу цих водневих зв'язків.

Для оцінки впливу водневих зв'язків на такі спектральні параметри, як частота та інтенсивність, були проаналізовані механічні та електрооптичні властивості комплексу $CD_3F \cdots HCl$. Розрахунки було проведено з використанням рівноважної геометрії, що відповідає структурі з найнижчою енергією (рис. 5). Були розглянуті структурні зміни, викликані утворенням слабких водневих зв'язків. Отримані довжини та кути зв'язків наведені в табл. 3.

3.4. Силкові константи та приведені маси

Аналіз силових констант (табл. 4) виявив загальне зниження жорсткості зв'язку при утворенні водневого зв'язку, особливо для мод $\nu(HCl)$ та $\nu(CF)$. Наприклад, силова константа $K^a(HCl)$ зменшилася з $9,005 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ у вільній молекулі до

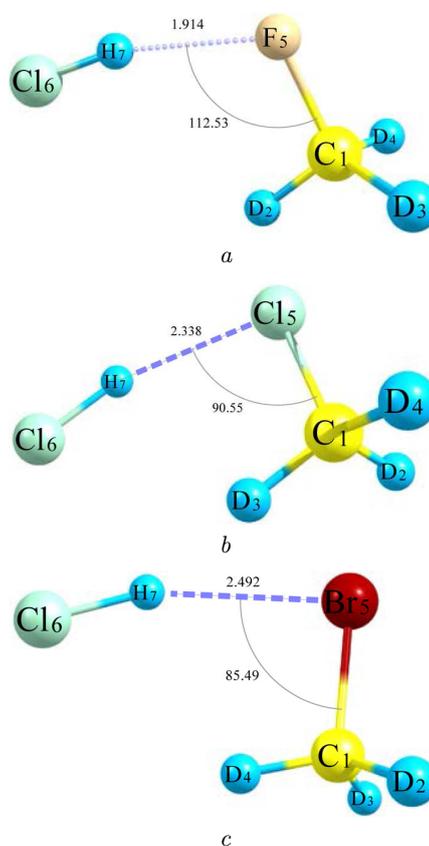


Рис. 5. Оптимізовані геометрії комплексів $CD_3F \cdots HCl$, $CD_3Cl \cdots HCl$ та $CD_3Br \cdots HCl$, розраховані на рівні MP2/6-311++G(3df,3pd). Виділені міжмолекулярні особливості та зазначені довжини водневих зв'язків та ключових кутів

$8,401 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ у комплексі $CD_3F \cdots HCl$. Приведені маси також змінилися, що відображає зв'язок між коливаннями донора та акцептора.

Таблиця 3. Довжини зв'язків та кути зв'язків між атомами вільних молекул та їх комплексів

Молекули	Довжини зв'язків, Å		Кути зв'язків, °		Молекули	Довжини зв'язків, Å(Å)		Кути зв'язків, °	
HCl CD ₃ F	r(H-Cl)	1,272	–	–	CD ₃ Cl...HCl	r(C1-D2)	1,083	βD2C1D3	110,61
	r(C1-D2)		βD2C1D3	110,26		r(C1-D3)	1,084	βD2C1D4	110,78
	r(C1-D3)	1,086	βD2C1D4			r(C1-D4)	1,083	βD3C1D4	110,61
	r(C1-D4)		βD3C1D4	110,25		r(C1-Cl5)	1,778	βD2C1Cl5	108,18
	r(C1-F5)	1,385	βD2C1F5	108,68		r(C15...H7)	2,338	βD3C1Cl5	108,39
CD ₃ F...HCl			βD3C1F5		r(Cl6-H7)	1,282	βD4C1Cl5	108,17	
			βD4C1F5	108,67			βC1Cl5H7	90,55	
	r(C1-D2)	1,086	βD2C1D3	110,67	CD ₃ Br	r(C1-D2)	1,083	βD2C1D3	110,78
	r(C1-D3)	1,085	βD2C1D4			r(C1-D3)		βD2C1D4	110,83
	r(C1-D4)		βD3C1D4	110,82		r(C1-D4)		βD3C1D4	
	r(C1-F5)	1,396	βD2C1F5	108,35		r(C1-Br5)	1,931	βD2C1Br5	
	r(F5...H7)	1,914	βD3C1F5	108,11				βD3C1Br5	108,07
r(C16-H7)	1,281	βD4C1F5					βD4C1Br5		
		βC1F5H7	112,53				βD2C1D3	111,18	
CD ₃ Cl			βF5H7C16	166,47	CD ₃ Br...HCl	r(C1-D2)	1,082	βD2C1D3	111,18
	r(C1-D2)	1,083	βD2C1D3	110,38		r(C1-D3)		βD2C1D4	111,06
	r(C1-D3)		βD2C1D4			r(C1-D4)	1,083	βD3C1D4	
	r(C1-D4)		βD3C1D4			r(C1-Br5)	1,935	βD2C1Br5	107,75
	r(C1-Cl5)	1,773	βD2C1Cl5			r(Br5...H7)	2,492	βD3C1Br5	107,74
		βD3C1Cl5	108,55	r(C16-H7)	1,282	βD4C1Br5	107,87		
		βD4C1Cl5				βC1Br5H7	85,49		
						βBr5H7Cl6	160,21		

Примітка: Значення відповідають оптимізованим геометріям вільних молекул та їхніх воднево-зв'язаних комплексів на рівні теорії MP2/6-311++G(3df,3pd).

Таблиця 4. Розраховані силові константи (в одиницях 10⁶ см⁻²) та приведені маси (в одиницях а.о.м.) у середовищі Ar

Молекули	Силова константа	Вільні молекули	Комплекс	Приведена маса	Вільні молекули	Комплекс
HCl	K^a (HCl)	9,005	8,401	M^a (HCl)	1,0360	1,0364
CD ₃ F	K^a (CF)	1,013	0,979	M^a (CF)	4,1372	4,8261
	K^a_β (CD ₃)	1,336	1,304	M^a_β (CD ₃)	3,6212	3,2222
	K^a_s (CD ₃)	4,673	4,68	M^a_s (CD ₃)	2,1003	2,0972
	K^a_{ass} (CD ₃)	5,465	5,497	M^a_{ass} (CD ₃)	2,3996	2,4022
HCl	K^b (HCl)	9,005	8,216	M^b (HCl)	1,0360	1,0366
CD ₃ Cl	K^b (CF)	0,534	0,524	M^b (CF)	6,1614	6,3355
	K^b_β (CD ₃)	1,119	1,153	M^b_β (CD ₃)	2,6894	2,6504
	K^b_s (CD ₃)	4,855	4,865	M^b_s (CD ₃)	2,0987	2,0971
	K^b_{ass} (CD ₃)	5,546	5,572	M^b_{ass} (CD ₃)	2,3905	2,3914
HCl	K^c (HCl)	9,005	8,17	M^c (HCl)	1,0360	1,0366
CD ₃ Br	K^c (CF)	0,365	0,36	M^c (CF)	5,4082	5,4612
	K^c_β (CD ₃)	1,047	1,055	M^c_β (CD ₃)	2,6675	2,6392
	K^c_s (CD ₃)	4,864	4,875	M^c_s (CD ₃)	2,0936	2,0920
	K^c_{ass} (CD ₃)	5,584	5,61	M^c_{ass} (CD ₃)	2,3899	2,3909

Ці параметри були отримані з аналізу коливань на рівні теорії $MP2/6-311++G(3df,3pd)$. Силкові константи характеризують жорсткість відповідних коливальних мод, тоді як приведені маси визначають ефективну інерцію коливань. Разом вони забезпечують основу для оцінки коливальних частот та аналізу впливу слабких водневих зв'язків на механічні властивості комплексів.

Змішування коливальних мод було додатково підтверджено аналізом нормальних координат (табл. 7). У CD_3F коливання $\nu(CF)$ було сильно пов'язане з $\nu_\beta(CD_3)$, і це зв'язок зберігся, хоча й слабше, в комплексі. Це пояснює, чому обидві смуги $\nu(CF)$ та $\nu_\beta(CD_3)$ демонструють значні червоні зміщення, тоді як смуга $\nu_s(CD_3)$ залишається практично незмінною.

Для комплексу $CD_3F \cdots HCl$ спектральні параметри зазнають помітних змін в результаті міжмолекулярних взаємодій. Квантово-хімічні розрахунки виявили такі характеристики водневих зв'язків: відстань $F \cdots H$ становить $r(F \cdots H) = 1,914 \text{ \AA}$, відповідна силова константа зв'язку дорівнює $K_\sigma = 0,019 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$, а коливальна частота зв'язку $F \cdots H$ становить $\nu_\sigma = 72,84 \text{ см}^{-1}$. Ці значення вказують на утворення слабого, але добре визначеного водневого зв'язку, що узгоджується зі спостережуваним червоним зміщенням у валентному коливанні $\nu(HCl)$.

3.5. Інтегровані коефіцієнти та інтенсивності поглинання

Експериментальні значення інтегрованих коефіцієнтів поглинання (табл. 5) показали, що комплексоутворення приводить до зниження інтенсивності мод $\nu_\beta(CD_3)$ та $\nu_{as}(CD_3)$, тоді як мода $\nu(CF)$ залишається майже незмінною. Смуга $\nu(HCl)$ демонструвала сильне поглинання ($86 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), що узгоджується з її донорним характером та орієнтацією вздовж осі водневого зв'язку.

Отримані таким чином значення коефіцієнтів поглинання, враховуючи експериментальні невідзначеності, наведені в табл. 5. Коефіцієнти поглинання характеризують інтенсивність коливальних смуг, тоді як значення напівширин надають інформацію про ефекти розширення ліній. Обидва параметри були використані для аналізу впливу слабого водневого зв'язку на спектроскопічні властивості комплексів.

Електрооптичний аналіз (табл. 6, 7) підтвердив ці висновки. Розраховані похідні диполя переходу показали, що смуга $\nu_\beta(CD_3)$ втрачає інтенсивність при комплексоутворенні, тоді як інтенсив-

Таблиця 5. Експериментальні та розраховані коефіцієнти поглинання A та напівширини $\Delta\nu_{1/2}$ для вільної молекули CD_3F та суміші $CD_3F + HCl$ у середовищі Ar

Частоти коливань	$A, 10^{-8} \text{ см}^2 / \text{с}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$				$\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$			
	Вільні молекули		Комплекс		Вільні молекули		Комплекс	
	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.	Експ.	Розр.
$\nu(CF)$	41	59	43 ± 3	71	8	8,09	6	7,99
$\nu_\beta(CD_3)$	27 ± 3	33	10 ± 2	23	11	9,50	6	9,10
$\nu_s(CD_3)$	15 ± 3	11		10	9			
$\nu_{ass}(CD_3)$	28 ± 3	13	12 ± 3	10	17	9,75	13	10,13

Таблиця 6. Коефіцієнти нормальної коливальної моди комплексу $CD_3F \cdots HCl$ (в одиницях \AA)

Змінні	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5
CD_3F					
q_1	0,093	0,019	-0,015	-	-
q_2	-0,031	0,103	-0,046	-	-
q_3	-0,010	0,038	0,045	-	-
$CD_3F \cdots HCl$					
q_1	0,089	0,021	-0,013	0	0
q_2	-0,027	0,126	-0,035	0	0
q_3	-0,010	0,025	0,051	0	0
q_4	0	0,003	-0,028	0,170	0,107
q_5	0	0	0	0	0,113

Таблиця 7. Розраховані електро-оптичні параметри вільних молекул та комплексів

ν	Вільна молекула $\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_j}\right)_0, D$	$\left(\frac{\partial \mu_j}{\partial q_j}\right)_0, D/\text{\AA}$	Комплекс $\left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i}\right)_0, D$
$\nu_s(CD_3)$	0,103	1,54	0,098
$\nu_\beta(CD_3)$	0,195	-0,45	0,116
$\nu(CF)$	0,257	5,48	0,307
ν_σ		-0,99	-0,168
$\nu(HCl)$	0,123	1,06	0,224

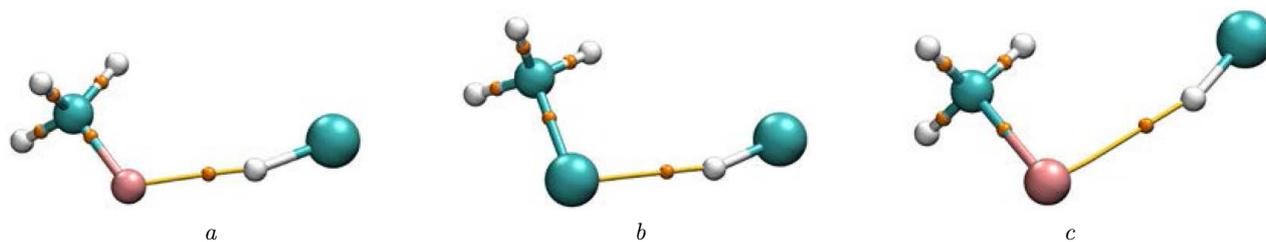


Рис. 6. Критичні точки зв'язку у комплексах $\text{CD}_3\text{F}\cdots\text{HCl}$ (a), $\text{CD}_3\text{Cl}\cdots\text{HCl}$ (b) та $\text{CD}_3\text{Br}\cdots\text{HCl}$ (c), отримані за допомогою топологічного AIM аналізу

Таблиця 8. Результати AIM (атоми в молекулах) аналізу

Комплекс	Зв'язок	$\rho(r_{\text{BCP}})$, ат. од.	$\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$, ат. од.	$G(r_{\text{BCP}})$, ат. од.	$-V(r_{\text{BCP}})$, ат. од.	$H(r_{\text{BCP}})$ ат. од.	$-E_{\text{HB}}$, ккал/моль
$\text{CD}_3\text{F}\cdots\text{HCl}$	$\text{H}\cdots\text{F}$	0,0220	0,0916	0,0217	0,0206	0,0011	5,52
$\text{CD}_3\text{Cl}\cdots\text{HCl}$	$\text{H}\cdots\text{Cl}$	0,0184	0,0554	0,0128	0,0118	0,0010	3,20
$\text{CD}_3\text{Br}\cdots\text{HCl}$	$\text{H}\cdots\text{Br}$	0,0166	0,0454	0,0105	0,0096	0,0009	2,57

Примітка: $\rho(r_{\text{BCP}})$ – густина всіх електронів, $\nabla^2\rho(r_{\text{BCP}})$ – лапласіан електронної густини, $G(r_{\text{BCP}})$ – кінетична енергія Лагранжа, $V(r_{\text{BCP}})$ – густина потенціальної енергії, $H(r_{\text{BCP}})$ – густина енергії, E_{HB} – енергія водневого зв'язку.

ність смуги $\nu(\text{CF})$ зростає. Незначні розбіжності між теоретичною та експериментальною інтенсивностями можуть виникати через застосування лінійної моделі комплексу в розрахунках, тоді як реальні структури є нелінійними.

Коефіцієнти описують амплітуди зміщення атомів вздовж кожної нормальної координати, що дає уявлення про коливальний зв'язок у комплексі. Ці параметри характеризують зміни молекулярних дипольних моментів та поляризованості при утворенні комплексу, що забезпечує кількісну міру електрооптичних ефектів, викликаних слабким водневим зв'язком.

3.6. Топологічний AIM аналіз водневих зв'язків

Аналіз методом AIM надав прямі докази утворення слабких водневих зв'язків (рис. 6, табл. 8). Електронна густина в критичній точці зв'язку (bond critical point, BCP), $\rho(r_{\text{BCP}})$, зменшувалася в такому порядку: F (0,0220 ат. од.) $>$ Cl (0,0184 ат. од.) $>$ Br (0,0166 ат. од.), що узгоджується з електронегативністю галогенів. Ця тенденція чітко демонструє, що міцність водневого зв'язку в цих комплексах корелює з електрон-акцепторною здатністю атома галогену.

У табл. 8 наведено ключові топологічні параметри в критичних точках зв'язку, включаючи електронну густину $\rho(r)$, її лапласіан $\nabla^2\rho(r)$ та по-

в'язані з ними дескриптори, що використовуються для оцінки характеристик водневих зв'язків у комплексах.

Спостережувані червоні зміщення у валентних смугах $\nu(\text{HCl})$ комплексів $\text{CD}_3\text{Hal}\cdots\text{HCl}$ вказують на утворення слабких водневих зв'язків, що узгоджується з попередніми теоретичними дослідженнями. Як зазначав Calhorda [42], слабкий водневий зв'язок приводить до характерних зсувів коливальної частоти, які корелюють з міцністю зв'язку. Наші MP2/ангармонічні розрахунки та AIM аналіз підтверджують цю поведінку, показуючи, що енергії водневих зв'язків у цих комплексах малі ($E_{\text{HB}} \approx 1\text{--}5,5$ ккал/моль), але достатні для створення вимірних спектральних ефектів. Ці результати узгоджуються з теоретичною основою, встановленою для слабких водневих зв'язків, і дають подальше розуміння ролі заміщення галогеном у модуляції властивостей водневих зв'язків.

Враховуючи те, що ці комплекси містять слабкі водневі зв'язки, енергія водневого зв'язку E_{HB} була оцінена емпірично, застосовуючи підхід, запропонований Espinosa та ін. [43], як виражено в рівнянні (1). У цьому методі E_{HB} корелює з густиною потенціальної енергії $V(r)$ у критичній точці зв'язку, що забезпечує надійний спосіб оцінки енергії взаємодії на основі топологічних AIM параметрів,

$$E_{\text{HB}} \approx 0,429 V(r_{\text{BCP}}). \quad (1)$$

Згідно з результатами АІМ аналізу (табл. 8), значення $\rho(r_{BCP})$ у ВСП з водневими зв'язками (рис. 6) та відповідні енергії водневих зв'язків $E_{НВ}$ слідує тенденції $CD_3F \cdots HCl > CD_3Cl \cdots HCl > CD_3Br \cdots HCl$. Як показано на рис. 4, електронегативність χ атомів, що є акцепторами протонів та беруть участь у міжмолекулярних взаємодіях, задовольняє співвідношення $F > Cl > Br$. Таким чином, це дослідження на основі АІМ аналізу демонструє, що кореляція $E_{НВ} \sim \chi$ є справедливою для цих комплексів.

4. Висновки

В роботі продемонстровано, що комплекси $CD_3Hal \cdots HCl$ ($Hal = F, Cl, Br$) утворюють слабкі водневі зв'язки в рідкому аргоні, які можна надійно виявити за допомогою інфрачервоної спектроскопії. Спостерігалися систематичні червоні зсуви в смузі поглинання $\nu(HCl)$, що збільшуються від фтору до бром, і це узгоджується зі зменшенням сили акцептора протонів.

Ангармонічні розрахунки MP2 відтворили експериментальні спектральні зсуви, тоді як топологічний АІМ аналіз підтвердив наявність слабких водневих зв'язків з енергіями взаємодії в діапазоні від 2,6 до 5,5 ккал/моль. Було встановлено чітку кореляцію між електронегативністю галогену та міцністю водневого зв'язку, що узгоджується з попередніми спектроскопічними та теоретичними дослідженнями.

Спільне використання криогенної рідинно-аргонової ІЧ-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків високого рівня забезпечує надійну методологію для дослідження слабких міжмолекулярних взаємодій. Ці результати не лише розширюють попередні результати досліджень фторованих воднево-зв'язаних систем, а й підкреслюють роль заміщення галогену в налаштуванні міцності та спектроскопічних сигнатур водневих зв'язків.

1. A. Vasylieva, I. Doroshenko, S. Stepanian, L. Adamowicz. The influence of low-temperature argon matrix on embedded water clusters. A DFT theoretical study. *Low Temp. Phys.* **47**, 242 (2021).
2. I. Doroshenko, M. Onuk, A. Nekboev, B. Kuyliyev. Influence of an argon matrix on trapped ethanol clusters. *Low Temp. Phys.* **51**, 480 (2025).
3. E.N. Kozlovskaya, I.Y. Doroshenko, V.E. Pogorelov, Y.V. Vaskivskiy, G.A. Pitsevich. Comparison of degrees of

potential-energy-surface anharmonicity for complexes and clusters with hydrogen bonds. *J. Appl. Spectrosc.* **84**, 929 (2018).

4. I. Doroshenko, T. Rudenok, A. Lesiuk, A. Smal, O. Dmytrenko, L. Davtian, A. Drozdova. Peculiarities of ibuprofen interaction with polyethylene glycol polymer matrix. *Low Temp. Phys.* **51**, 215 (2025).
5. S.J. Grabowski. What is the covalency of hydrogen bonding? *Chem. Rev.* **111**, 2597 (2011).
6. P. Banerjee, T. Chakraborty. Weak hydrogen bonds: Insights from vibrational spectroscopic studies. *Int. Rev. Phys. Chem.* **37**, 83 (2018).
7. A. Lopez-Calvo, C.E. Manzanares. Vibrational overtone spectroscopy of saturated hydrocarbons dissolved in liquefied Ar, Kr, Xe, and N? *J. Phys. Chem. A* **112**, 1730 (2008).
8. W.A. Herrebout, B.J. Van der Veken, A. Medina, A.C. Hernández, M.O. Bulanin. Experimental and theoretical study of the far-infrared spectra of HCl dissolved in liquid Ar, Kr, and Xe. *Mol. Phys.* **96**, 1115 (1999).
9. I.M. Ismail. Cross-sectional areas of adsorbed nitrogen, argon, krypton, and oxygen on carbons and fumed silicas at liquid nitrogen temperature. *Langmuir* **8**, 360 (1992).
10. S. Moitra, S.K. Seth, T. Kar. Synthesis, crystal structure, characterization and DFT studies of L-valine L-valinium hydrochloride. *J. Cryst. Growth* **312**, 1977 (2010).
11. Z.A. Latajka, S. Scheiner. Structure, energetics, and vibrational spectrum of H_2O-HCl . *J. Chem. Phys.* **87**, 5928 (1987).
12. W.A. Herrebout, J. Van Gils, B.J. Van der Veken. A cryospectroscopic study of the oligomers of deuterium chloride in liquid argon, liquid krypton and in liquid nitrogen. *J. Mol. Struct.* **563**, 249 (2001).
13. R. Szostak, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken. On the HCl and DCl complexes of methylenecyclopropane in liquid argon. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3983 (2000).
14. L. Andrews, X. Wang, Z. Mielke. Infrared spectrum of the H_3N-HCl complex in solid Ne, Ne/Ar, Ar, and Kr. Matrix effects on a strong hydrogen-bonded complex. *J. Phys. Chem. A* **105**, 6054 (2001).
15. L.A. Zhigula, V.A. Kondarov, I.S. Fedorov, D.N. Shchepkin. Study of anharmonic effects in the IR spectrum of a solution of CF_3Br in liquid argon. *Opt. Spectrosc.* **103**, 603 (2007).
16. J.C. Howard, J.L. Gray, A.J. Hardwick, L.T. Nguyen, G.S. Tschumper. Getting down to the fundamentals of hydrogen bonding: Anharmonic vibrational frequencies of $(HF)_2$ and $(H_2O)_2$ from ab initio electronic structure computations. *J. Chem. Theory Comput.* **10**, 5426 (2014).
17. K.E. Riley, J.A. Platts, J. Rezac, P. Hobza, J.G. Hill. Assessment of the performance of MP2 and MP2 variants for the treatment of noncovalent interactions. *J. Phys. Chem. A* **116**, 4159 (2012).
18. R.A. Bachorz, F.A. Bischoff, S. Höfener, W. Klopper, P. Ottiger, R. Leist, S. Leutwyler. Scope and limitations of the SCS-MP2 method for stacking and hydrogen bonding interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 2758 (2008).

19. V. Tognetti, L. Joubert. Density functional theory and Bader's atoms-in-molecules theory: Towards a vivid dialogue. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 14539 (2014).
20. E. Espinosa, E. Molins. Retrieving interaction potentials from the topology of the electron density distribution: The case of hydrogen bonds. *J. Chem. Phys.* **113**, 5686 (2000).
21. A. Oranskaia, J. Yin, O.M. Bakr, J.L. Brédas, O.F. Mohammed. Halogen migration in hybrid perovskites: The organic cation matters. *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 5474 (2018).
22. S.J. Grabowski. Hydrogen bonding strength—measures based on geometric and topological parameters. *J. Phys. Org. Chem.* **17**, 18 (2004).
23. P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark. Halogen bonding and other σ -hole interactions: A perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11178 (2013).
24. G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo. The halogen bond. *Chem. Rev.* **116**, 2478 (2016).
25. O.K. Voitsekhovskaya, D.V. Volkov, D.E. Kashirskii, V. Korchikov. Determination of spectral width of laser lines in the IR range using the absorption spectroscopy method. *Quant. Electron.* **42**, 634 (2012).
26. M. Lepère, O. Browet, J. Clement, B. Vispoel, P. Allmendinger, J. Hayden, M. Mangold. A mid-infrared dual-comb spectrometer in step-sweep mode for high-resolution molecular spectroscopy. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **287**, 108239 (2022).
27. N. Montoya-Escobar, D. Ospina-Acero, J.A. Velásquez-Cock, C. Gómez-Hoyos, A. Serpa Guerra, P.F. Gañan-Rojó, P.M. Stefani. Use of Fourier series in X-ray diffraction (XRD) analysis and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) for estimation of crystallinity in cellulose from different sources. *Polymers* **14**, 5199 (2022).
28. H. Lu, Y. Tian, R. Ma. Assessment of order of helical structures of retrograded starch by Raman spectroscopy. *Food Hydrocoll.* **134**, 108064 (2023).
29. M.J. Frisch *et al.* *Gaussian 16, Revision C.01* (Gaussian Inc., 2019).
30. G. Nurmurodova, G. Murodov, U. Khujamov, M. Buturlimova. Calculation of spectroscopic parameters of hydrogen and halogen bounded $\text{CH}_3\text{CHO} \cdots \text{HF}$ and $\text{CH}_3\text{COH} \cdots \text{FH}$ complexes. *Uzbek. Phys. J.* **24**, 310 (2022).
31. J. Krupa, M. Wierzejewska, J. Lundell. Experimental FTIR-MI and theoretical studies of isocyanic acid aggregates. *Molecules* **28**, 1430 (2023).
32. M.M. Kabanda, I. Bahadur. A DFT and MP2 mechanistic and kinetic study on hypohalogenation reaction of cysteine and N-acetylcysteine in aqueous solution. *J. Mol. Liq.* **349**, 118191 (2022).
33. R. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam. *GaussView. Version 6.1* (Semicem Inc., 2016).
34. G.A. Zhurko. *Chemcraft* – graphical program for visualization of quantum chemistry computations (2005) [<https://chemcraftprog.com>].
35. R.F.W. Bader. Atoms in molecules. *Acc. Chem. Res.* **18**, 9 (1985).
36. T. Lu, F. Chen. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **33**, 580 (2012).
37. W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graph.* **14**, 33 (1996).
38. G. Nurmurodova, I. Doroshenko, G. Murodov, U. Khujamov. New FTIR and DFT study of $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \cdots \text{HCl}$ hydrogen-bonded complex. *Ukr. J. Phys.* **70**, 381 (2025).
39. R. West, D.L. Powell, L. S. Whatley, M.K. Lee, P. von R. Schleyer. The relative strengths of alkyl halides as proton acceptor groups in hydrogen bonding. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3221 (1962).
40. D.A.K. Jones, J.G. Watkinson. Infrared studies of the hydrogen bonding of phenolic hydroxyl groups. Part I. Intermolecular bonding to halogen atoms. *J. Chem. Soc.* 2366 (1964).
41. A.J. Barnes. Molecular complexes of the hydrogen halides studied by matrix isolation infrared spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **100**, 259 (1983).
42. M.J. Calhorda. Weak hydrogen bonds: theoretical studies. *Chem. Commun.* **10** (10), 801 (2000).
43. E. Espinosa, E. Molins, C. Lecomte. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities. *Chem. Phys. Lett.* **285**, 170 (1998).

Одержано 30.09.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

G. Murodov, I. Doroshenko,
H. Hushvaktov, U. Khujamov, G. Nurmurodova

WEAK HYDROGEN BONDING
IN $\text{CD}_3\text{Hal} \cdots \text{HCl}$ COMPLEXES:
IR SPECTROSCOPY AND MP2 CALCULATIONS

The formation and vibrational properties of $\text{CD}_3\text{Hal} \cdots \text{HCl}$ complexes (Hal = F, Cl, Br) were investigated in liquid argon at 120 K using infrared (IR) spectroscopy and anharmonic frequency calculations at the MP2/6-311++G(3df,3pd) level. Upon complex formation, the $\nu(\text{HCl})$ stretching band exhibited systematic red shifts, increasing from CD_3F to CD_3Br , accompanied by band narrowing due to reduced rotational freedom of the bound HCl. For the $\text{CD}_3\text{F} \cdots \text{HCl}$ complex, additional red shifts of 16 and 12 cm^{-1} were observed in the $\nu(\text{CF})$ and $\nu_\beta(\text{CD}_3)$ modes, respectively, in agreement with the computed results. Charge distribution analysis revealed geometry changes consistent with non-linear complex structures. Force constants and reduced masses were calculated to rationalize spectral intensity variations. Atoms in Molecules (AIM) topological analysis confirmed weak hydrogen bonds with energies ranging from 2.6 to 5.5 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, correlating with the halogen electronegativity ($\text{F} > \text{Cl} > \text{Br}$). The agreement between experimental and theoretical data highlights the relationship between vibrational shifts, bond strength, and electronic structure in weakly hydrogen-bonded systems.

Keywords: deuterated methyl halides, hydrogen bond, infrared spectroscopy, liquid argon, MP2 calculations, spectral shifts, weak intermolecular interactions.