

02

Проявления невалентных взаимодействий между хлороформом и диметилсульфоксидом в колебательных спектрах поглощения и комбинационного рассеяния

© К.С. Рутковский, С.М. Меликова

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

e-mail: k.rutkovsky@spbu.ru

Поступила в редакцию 30.12.2025 г.

В окончательной редакции 30.12.2025 г.

Принята к публикации 02.02.2026 г.

Методами колебательной спектроскопии (инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния) обнаружено образование комплексов с водородной связью между хлороформом и диметилсульфоксидом в четыреххлористом углероде. Экспериментальные наблюдения проинтерпретированы в рамках расчетов *ab initio*, выполненных с использованием пакета GAUSSIAN 16.

Ключевые слова: колебательные спектры комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения, раствор в CCl₄, хлороформ, диметилсульфоксид, водородная связь, расчеты *ab initio*.

DOI: 10.61011/OS.2026.03.62772.8957-25

Введение

Хлороформ (C₁Cl₃H) является типичным представителем доноров СН. При взаимодействиях с электронодонорными молекулярными системами они образуют комплексы со слабой водородной связью, которая в ряде случаев проявляет необычные спектроскопические и геометрические свойства [1–3]. Эта молекула относится к группе соединений с выраженными анестетическими свойствами, необходимыми для успешного проведения инвазивных хирургических процедур. Одной из рассматриваемых в настоящее время физико-химических причин появления анестетического эффекта является способность блокирования сигналов возбуждения за счет образования слабой водородной связи с участками-мишенями, обладающими повышенной электронной плотностью (неподеленные пары, π-электронные системы и т.д.). Распространенным методом обнаружения такого типа невалентных взаимодействий является инфракрасная (ИК) спектроскопия поглощения, где эффект образования водородной связи идентифицируется по сдвигу и изменению интегральной интенсивности полосы валентного колебания А–Н [4–7]. В настоящей работе факт образования комплексов с водородной связью между хлороформом (C₁Cl₃H) и таким сильным электронодонором, как диметилсульфоксид ((CD₃)₂SO), обнаружен по изменениям в спектрах как ИК-поглощения, так и комбинационного рассеяния (КР) в растворах в четыреххлористом углероде (CCl₄). Насколько нам известно, в качестве электронодонорного соединения (CD₃)₂SO использовался лишь при исследовании комплексов с относительно сильной водородной связью, а также процессов димеризации и самоассоциации диметилсульфоксида в жидкой фазе и

в смесях с водой [8–10]. Данные спектроскопических измерений находятся в разумном соответствии с результатами квантово-химических расчетов.

Методика эксперимента и расчетов

Измерения при комнатной температуре в растворе в CCl₄, сначала по спектрам ИК-поглощения, проведены в интервале волновых чисел 4000–700 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ в областях, свободных от сильного поглощения растворителя. Использовался ИК-фурье-спектрометр (Nicolet 6700) со светоделителем KBr и детектором DTGS. Спектры растворов регистрировались при числе сканов 64 с использованием кюветы с оптической длиной 0.63 mm и окнами из NaCl. Основное внимание уделялось области валентных колебаний группы СН хлороформа, а также области 1000–1100 см⁻¹, где расположен ряд полос с участием колебаний групп SO и CD₃ дейтерозамещенного диметилсульфоксида. Применение дейтерозамещенной формы (CD₃)₂SO связано с необходимостью устранения наложения полос групп СН донора и акцептора. Концентрации компонент раствора находились в пределах 0.05–1 mol/l.

Затем регистрировались спектры КР на приборе Horiba Yobin-jvon LabRam HR800. В качестве источника возбуждения использовался твердотельный лазер мощностью 100 mW с длиной волны излучения 532 nm. Спектрометр снабжен микроскопом Olympus BX41 с объективом 10×. Мощность излучения, падающего на образец, составляла 15 mW. Рассеянное излучение (без выделения составляющих параллельной и перпендикулярной поляризации) анализировалось спектрометром с решеткой 1800 lines/mm. При этом спектральное раз-

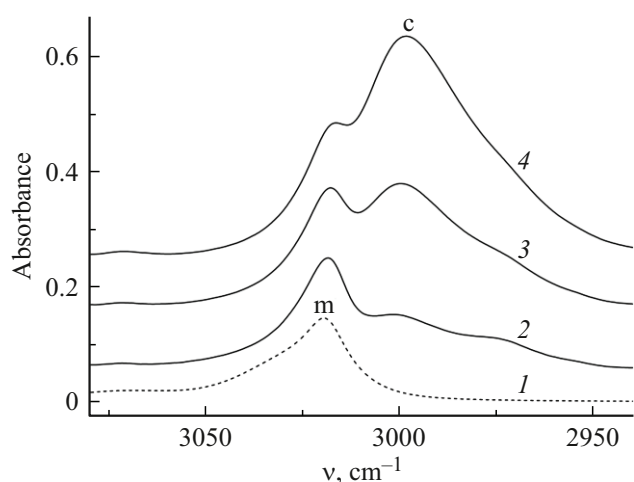


Рис. 1. Изменения в спектре ИК-поглощения раствора хлороформа и диметилсульфоксида в CCl_4 в области полосы валентного колебания CH хлороформа при увеличении концентрации c диметилсульфоксида (m — спектр мономера Cl_3CH , c — спектры комплексов): $c(\text{Cl}_3\text{CH}) \sim 0.2 \text{ mol/l}$ (1–4); $c(\text{DMSO}) \sim 0.1$ (2), 0.2 (3), 0.6 mol/l (4).

решение составляло от 2 до 3 cm^{-1} в диапазоне измерений от 100 до 3500 cm^{-1} . Калибровка прибора осуществлялась по стандарту, выполненному из кремния (520.7 cm^{-1}). Сигнал регистрировался детектором, охлаждаемым до -70°C . Удовлетворительное выделение сигнала из шума достигалось при 100 повторениях записи каждой точки регистрируемого спектра. Прибор снабжен программой LabSpec для регистрации и обработки спектра. При регистрации спектров КР использовалась стеклянная кювета и смеси с существенно большими концентрациями, в пределах 0.5–2 mol/l. Окончательный анализ и обработка спектров как ИК-поглощения, так и КР проводилась с использованием программного пакета Origin.

Расчеты выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN 16 Rev. A.03 [11]. Вычисления проводились с использованием как методов DFT с функционалами wB97XD и B3LYP с опцией gd3, так и в рамках теории возмущения второго (MP2) и четвертого порядков (MP4sdq) [12–15]. Базисный набор выбирался исходя из доступности компьютерных ресурсов и воспроизводимости обнаруженных спектроскопических эффектов. Геометрия, энергия взаимодействия и частоты нормальных колебаний комплекса получены с учетом суперпозиционной ошибки базиса (BSSE) [16,17].

Результаты измерений

Рис. 1 представляет собой пример наблюдаемых изменений в ИК-спектре поглощения смеси $\text{Cl}_3\text{CH} + (\text{CD}_3)_2\text{SO}$ в CCl_4 в области валентного колебания группы CH хлороформа при увеличении концентрации одного из партнеров (в данном случае —

$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$). С низкочастотной стороны полосы валентного колебания CH мономера хлороформа регистрируется полоса, интенсивность которой сильно растет при увеличении концентрации $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Отмечается ее значительное уширение, ширина полосы комплекса на половине высоты (FWHM) составляет $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ (мономера $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$). Низкочастотный сдвиг, уширение и увеличение интенсивности данной полосы соответствуют признакам образования комплекса с водородной связью $\text{CH} \dots \text{OS}$. Факт образования комплексов также регистрируется по интенсивной полосе в области $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$, свободной от мешающего влияния полос растворителя (рис. 2). Данную полосу принято относить к валентным колебаниям связи SO [18,19]. Как видно, она испытывает низкочастотный сдвиг, близкий к 6 cm^{-1} . Анализ изменения полос поглощения в области валентных колебаний CD_3 диметилсульфоксида не проводился из-за мешающего влияния комбинационных полос.

Результаты измерений, проведенные по спектрам КР, представлены на рис. 3. область валентных CH колебаний хлороформа, рис. 4 — область $1000\text{--}1900 \text{ cm}^{-1}$ валентных SO и деформационных CD_3 колебаний диметилсульфоксида, рис. 5 — область валентных CD_3 колебаний $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (проанализировано изменение самой интенсивной полосы). Результат, полученный для области колебания группы CH хлороформа, по сдвигу и уширению полосы практически не отличается от полученного методом ИК-поглощения. Однако в отличие от ИК-поглощения значительного увеличения интенсивности КР для данной полосы в комплексе не регистрируется. Качественно иная картина наблюдается в области $1000\text{--}1100 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 4 и 2). В спектре КР интенсивной является полоса при 1012 cm^{-1} , испытывающая при образовании комплекса лишь небольшой высокочастотный

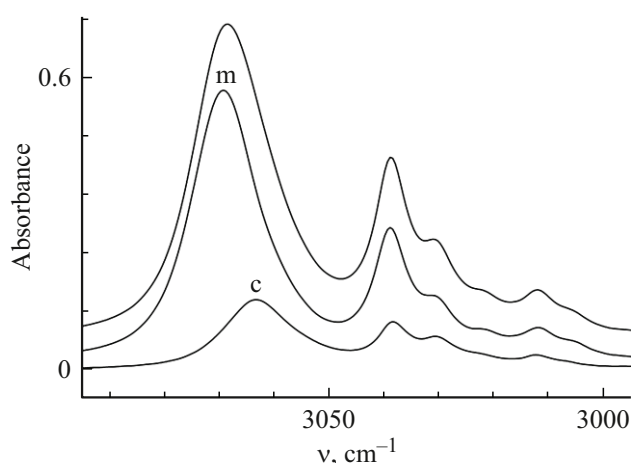
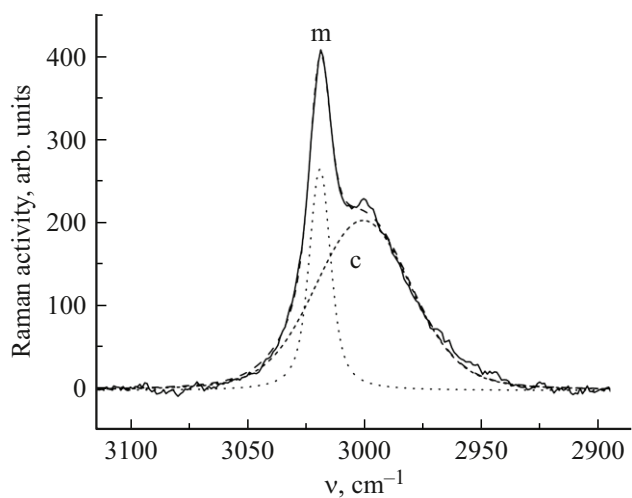


Рис. 2. Эффект образования комплексов на полосе ИК-поглощения для валентного колебания SO , $c(\text{Cl}_3\text{CH}) \sim 0.2 \text{ mol/l}$, $c(\text{DMSO}) \sim 0.08 \text{ mol/l}$: $\Delta\nu^{\text{cm}^{-1}} \sim -6 \text{ cm}^{-1}$, верхняя кривая — спектр смеси, средняя — спектр мономера, нижняя — спектр комплекса как результат вычитания из спектра смеси спектров мономеров. Для удобства спектры смещены по вертикали.

Таблица 1. Измеренные спектроскопические параметры отдельных полос Cl_3CH , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и их смеси в растворе в CCl_4 при комнатной температуре

Отнесение	ИК		КР		Литература
	Cl_3CH				
	ν, cm^{-1}		ν, cm^{-1}		
Q(CH)	3020		3020		3016 ^{liq} [20]
Q(CCl)			671.5		671.1 ^{gas} [20]
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$					
	ν, cm^{-1}		ν, cm^{-1}		
$Q_s(\text{CD}_3)$	—		2128		2125 ^{liq} [18]
Q(SO)	1069		—		1069 ^{inCCl4} [18]
$\delta_s(\text{CD}_3)$	—		1012		1010 ^{liq} [18]
complex					
	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu^{\text{c-m}}, \text{cm}^{-1}$	ν, cm^{-1}	$\Delta\nu^{\text{c-m}}, \text{cm}^{-1}$	
$Q(\text{CH})^{\text{compl}}$	2999	–21	2999	–21	
$Q_s(\text{CD}_3)^{\text{compl}}$	—	—	2129	+1	
$Q(\text{SO})^{\text{compl}}$	1063	–6			
$\delta_s(\text{CD}_3)^{\text{compl}}$			1013	+1	
$Q(\text{CCl})^{\text{compl}}$			666.5	–5	

**Рис. 3.** Эффект образования комплексов на полосе КР для валентного колебания СН хлороформа (*m* — спектр мономера Cl_3CH , *c* — спектры комплексов), $c(\text{Cl}_3\text{CH}) \sim 0.9 \text{ mol/l}$, $c(\text{DMSO}) \sim 1.7 \text{ mol/l}$; $\Delta\nu^{\text{c-m}} \sim -21 \text{ cm}^{-1}$, сплошная кривая — спектр смеси, пунктирная кривая — спектр мономера, штриховая кривая — спектр комплекса.

сдвиг $\sim +1 \text{ cm}^{-1}$ (выделение этой полосы затруднено наличием с низкочастотной стороны полосы растворителя (CCl_4)). Регистрируемая в ИК-поглощении сильная

полоса при $\sim 1070 \text{ cm}^{-1}$ практически отсутствует в спектре КР. В табл. 1 собраны результаты отдельных спектроскопических измерений. Интерпретация для полос хлороформа привязана к известным из литературы данным [20].

Результаты расчетов и обсуждение

Расчеты выполнены с использованием программного пакета GAUSSIAN-16. При использовании теории возмущения второго порядка (MP2) качественно верное описание спектроскопических изменений в области полос хлороформа удается получить уже при относительно слабых базисах, начиная от 6-31++G(d,p). Однако адекватное сопоставление с результатами данного эксперимента в области 1000–1100 cm^{-1} , где расположены полосы колебаний групп SO и CD_3 диметилсульфоксида, становится возможным лишь при переходе к расширенному базису 6-311++G(3df,3pd). Следует отметить, что завышенные значения волновых чисел нормальных колебаний типичны для расчетов в гармоническом приближении. Оптимизированная геометрия для наиболее устойчивой структуры димера (отсутствие мнимых/отрицательных частот) приведена на рис. 6. Как видно, димер характеризуется нелинейной структурой, которая стабилизируется основной водородной связью

Таблица 2. Спектроскопические параметры мономеров Cl_3CH , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и комплекса $\text{Cl}_3\text{CH}\cdot(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, расчет на уровне MP2/6-311++G(3df,3pd)

N	Отнесение	Комплекс			Мономеры				$\Delta\nu^{\text{c-m}}$ cm^{-1}
		ν , cm^{-1}	I , km/mol	R_a , $\text{\AA}^4/\text{amu}$	ν , cm^{-1}	тип	I , km/mol	R_a , $\text{\AA}^4/\text{amu}$	
1	Q(CH)	3167	188	143	3215	A ₁	1.7	62	-48
2	q _s (CD)	2371	0.19	42	2371	A'	0.26	42.6	0
3	q _a (CD)	2368	0.014	12.5	2368	A'	0.09	16.7	0
4	q _s (CD)	2364	0.21	37.9	2364	A'	1.8	43.8	0
5	q _a (CD)	2362	0.072	6.5	2362	A''	0.003	4.4	0
6	q _a (CD)	2198	1.8	136	2197	A'	1.6	145	1
7	q _a (CD)	2197	0.28	16.4	2197	A''	0.44	0.03	0
8	δ (CH)	1321	22.8	1.2	1273	E	40	4.2	48
9		1316	19.7	4.9					43
10	Q(SO)	1119	154	9.8	1140	A'	151	10.6	-21
11	δ_s (CD)	1076	33	1.2	1079	A'	21.2	0.96	-3
12	δ_a (CD)	1064	1.1	3.3	1066	A''	0.2	3.5	-2
13	δ_s (CD)	1063	0.79	2.7	1063	A'	0.69	4.0	0
14	δ_s (CD)	1054	4.1	9.6	1052	A'	7.4	13.6	2
15	δ_a (CD)	1052	3.8	4.4	1052	A''	5.1	0.24	0
16	δ_a (CD)	1048	7.3	2.6	1045	A''	6.7	4.2	3
17	δ (SCD)	842	16.6	0.89	838	A'	14.2	0.62	4
18	Q(C-Cl)	814	139	4.6	813	E	264	7.2	1
19		796	122	3.2					-17
20	δ (SCD)	787	1.3	1.2	784	A'	0.79	1.1	3
21	Q _a (CS)	779	10.6	1.8	775	A''	16	2.3	4
22	Q(C-Cl), δ_s (C-Cl ₃)	692	12.9	13.3	700	A ₁	3	11.8	8
23	δ (SCD)	689	0.29	0.44	685	A''	0.55	0.45	4
24	Q(CS)	639	1.7	15.3	635	A'	3.7	20.9	4
25	δ (SCD)	636	2.5	5.8	629	A''	4.3	7.5	7
26	δ (ClCCl)	383	2.8	5.6	382	A ₁	0.16	5.9	1
27	δ (OCS)	338	7.5	1.2	335	A'	6.6	1.2	3
28	δ (CO)	300	8.0	2.4	298	A''	8.4	2.9	2
29	δ (ClCCl)	273	0.31	1.9	272	E	0.06	4.4	1
30		272	0.03	1.9					0
31	δ (CSC)	254	0.62	1.5	255	A'	0.26	2.1	1
32	τ_s (CD ₃)	190	1.3	0.18	186	A'	0.51	0.09	4
33	τ_a (CD ₃)	149	0.21	0.016	141	A''	0.007	0.04	8
34	τ (O-S-C)	109	11.6	0.51	-	-	-	-	-
35	σ (S-C)	56	3.9	0.23	-	-	-	-	-
36	τ (Cl-C-S)	50	0.32	0.90	-	-	-	-	-
37	τ (C-S-C-Cl)	42	1.04	0.61	-	-	-	-	-
38	τ (C-S-C-Cl)	34	0.20	0.39	-	-	-	-	-
39	τ (S-C)	23	1.99	0.15	-	-	-	-	-

O...H ($R(\text{O} \dots \text{H}) = 2.0289 \text{ \AA}$) и двумя дополнительными ван-дер-ваальсовыми контактами типа D...Cl ($R(\text{D}1 \dots \text{Cl}1) = 3.248 \text{ \AA}$, $R(\text{D}2 \dots \text{Cl}2) = 3.0905 \text{ \AA}$).

Волновые числа нормальных колебаний в гармоническом приближении даны в табл. 2. Отнесение колебаний к типу движения атомов мономеров и комплекса прове-

Таблица 3. Изменение волнового числа полосы валентного колебания (С–Н) хлороформа при образовании комплекса с DMSO в зависимости от метода расчета с базисом 6-31++g(2d,2p)

Метод	wB97XD	B3LYP, gd3	B3LYP ^{anh.} , gd3	MP2	MP4sdq	Exp
ω^m, cm^{-1} (<i>I</i>), km/mol	3212.5 (1.6)	3171.6 (1.5)	3031.1 (0.32)	3219.4 (1.5)	3214.0 (0.58)	3020 –
ω^c, cm^{-1} (<i>I</i>), km/mol	3102.1 (275)	3071.6 (300)	2925.6 (275)	3146.1 (247)	3180.8 (193)	2999 –
$\Delta\omega^{c-m}, \text{cm}^{-1}$	–110.4	–100	–105.5	–73.3	–33.2	–21

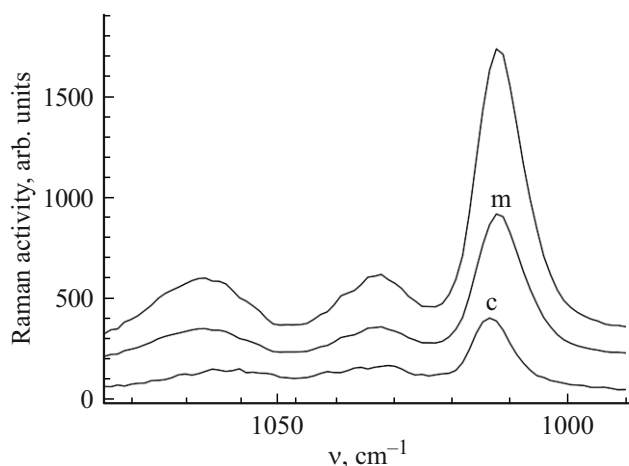


Рис. 4. Эффект образования комплексов на полосе КР для деформационных колебаний CD_3 . $c(\text{Cl}_3\text{CH}) \sim 0.9 \text{ mol/l}$, $c(\text{DMSO}) \sim 0.9 \text{ mol/l}$: $\Delta\nu^{c-m} \sim +1 \text{ cm}^{-1}$, верхняя кривая — спектр смеси, средняя — спектр мономера, нижняя — спектр комплекса как результат вычитания из спектра смеси спектров мономеров, для удобства полосы смещены по вертикали.

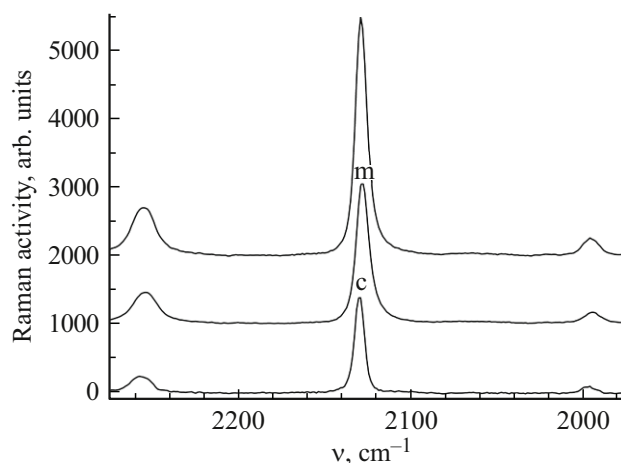


Рис. 5. Эффект образования комплексов на полосе КР для валентных колебаний CD_3 . $c(\text{Cl}_3\text{CH}) \sim 0.9 \text{ mol/l}$, $c(\text{DMSO}) \sim 0.9 \text{ mol/l}$: $\Delta\nu^{c-m} \sim +1 \text{ cm}^{-1}$, верхняя кривая — спектр смеси, средняя — спектр мономера, нижняя — спектр комплекса как результат вычитания из спектра смеси спектров мономеров, для удобства полосы смещены по вертикали.

дено на основе анализа данных приложения GausView и сопоставления с литературными результатами [18–20]. Расчетное значение энтальпии образования димера составляет 7.5 kcal/mol (с учетом нулевых колебаний 7 kcal/mol), что соответствует верхней границе слабой водородной связи. Следует отметить, что расчетное значение активности комбинационного рассеяния для полосы при 1012 cm^{-1} представляется заниженным. Результат может быть улучшен в предположении, что незначительно отличающиеся по положению три полосы с преимущественным вкладом от деформационных колебаний групп CD_3 регистрируются в виде одной полосы ($\text{FWHM} \sim 12\text{--}14 \text{ cm}^{-1}$).

Наблюдаемые сдвиги полос комплекса в области валентных колебаний групп СН хлороформа и SO диметилсульфоксида расчетами воспроизводятся лишь на качественном уровне. Они заметно слабее предсказываемого низкочастотного сдвига полос. Причины можно искать в наличии ангармонических эффектов, а также в выборе метода расчета. В табл. 3 представлены результаты расчета сдвига полосы СН хлороформа при

улучшении метода расчета от DFT с функционалами с эмпирической дисперсией до теории возмущения четвертого порядка, полученные при одинаковом базисном наборе. Видно, что сдвиг заметно уменьшается при улучшении метода расчета. Оценка влияния ангармонизма показала, что в отличие от сильных комплексов [21–24] учет ангармонизма резонансного типа здесь не приводит к существенному изменению сдвига. Фактически его абсолютная величина слегка увеличивается.

Заключение

Из характера изменений в спектрах КР и ИК-поглощения в растворе в CCl_4 следует, что хлороформ при взаимодействии с диметилсульфоксидом образует комплексы с водородной связью, характеризующейся заметным низкочастотным сдвигом, сильным увеличением абсолютной интенсивности и многократным (\sim в пять раз) уширением полосы валентного колебания группы СН. В спектре КР зарегистрирован очень незначительный высокочастотный сдвиг полос

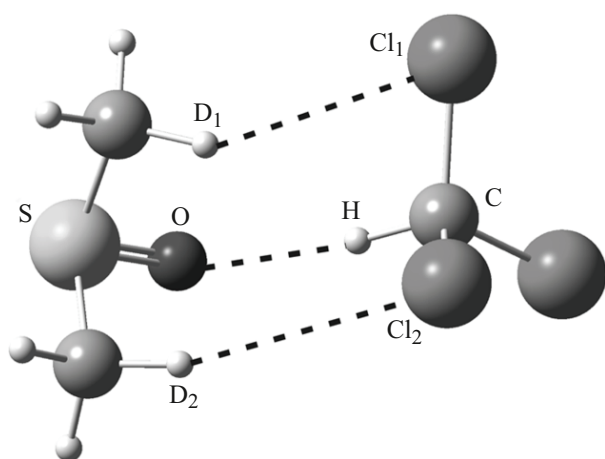


Рис. 6. Геометрия комплекса из расчета на уровне MP2/6-311++G(3df,3pd). $R(O \dots H) = 2.0289 \text{ \AA}$, $R(D1 \dots Cl1) = 3.248 \text{ \AA}$, $R(D2 \dots Cl2) = 3.09047 \text{ \AA}$, $\angle(SOH) = 130^\circ 27' 658''$, $\angle(CHO) = 161^\circ 15' 907''$, $\text{Dih}(SOHC) = 9^\circ 44' 376''$.

валентных колебаний группы CD₃, характерный для вицинальных связей акцептора протона [24]. В области 1000–1100 см⁻¹ выделяются две полосы: одна в ИК-поглощении (~ 1070 см⁻¹) с низкочастотным сдвигом при образовании комплексов и вторая в КР (~ 1012 см⁻¹) с небольшим высокочастотным сдвигом. Первая отнесена к валентному колебанию группы SO, а вторая — к деформационным колебаниям группы CD₃. Для полос с большим сечением рассеяния спектр КР согласуется с результатами ИК-поглощения и дополняет их в областях с мешающим поглощением растворителя.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке СПбГУ, грант ID 132340034.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Rutkowski, A. Karpfen, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, A. Koll, P. Wolschann, B.J. van der Veken. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 1551 (2009). DOI: 10.1039/b815554b
- [2] С.М. Меликова, К.С. Рутковский. *Опт. и спектр.*, **120**, 253 (2016). DOI: 10.7868/S0030403416020173 [S.M. Melikova, K.S. Rutkowski. *Opt. Spectrosc.*, **120**, 242 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X1602017X].
- [3] K.S. Rutkowski, P. Rodziewicz, S.M. Melikova, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken, A. Koll. *Chem. Phys.*, **313**, 225 (2005). DOI: 10.1016/j.chemphys.2005.01.011
- [4] Дж. Пиментел, О. Мак-Клееллан. *Водородная связь* (Мир, М., 1964). 462 с.
- [5] Н.Д. Соколов. *Водородная связь* (Наука, М., 1981). 285 с.
- [6] G.A. Jeffrey. *An introduction to hydrogen bond* (Oxford University Press, N.Y., 1997).
- [7] S. Scheiner. *CH...O hydrogen bonding*. In: M. Hargittai, I. Hargittai (Eds.) *Advances in Molecular Structure Research*. V. 6 (JAI Press, Stanford, CT, 2000). P. 169.
- [8] Г.В. Гусакова, А.Л. Смолянский. *Опт. и спектр.*, **32** (3), 509 (1972).
- [9] Е.Г. Кононова, М.Н. Родникова, И.А. Солонина, Е.В. Широкова. *ЖФХ*, **94** (11), 1624 (2020). [E.G. Kononova, M.N. Rodnikova, I.A. Solonina, E.V. Shirokova, *Russ. J. Phys. Chem.*, **94** (11), 2233 (2020). DOI: 10.1134/S0036024420110151].
- [10] S. Chakrabarty, S.H. Deshmukh, A. Barman, S. Bagchi, A. Ghosh. *J. Phys. Chem. B*, **126** (24), 4501 (2022). DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c10558
- [11] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko et al. *Gaussian 16*, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [12] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (7), 5648 (1993). DOI: 10.1063/1.464913
- [13] J.D. Chai, H.G. Martin. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (44), 6615 (2008). DOI: 10.1039/B810189B
- [14] J.D. Chai, H.G. Martin. *J. Chem. Phys.*, **128** (8), 084106 (2008). DOI: 10.1063/1.2834918
- [15] C. Møller, M.S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934). DOI: 10.1103/PhysRev.46.618
- [16] F. Boys, F. Bernardy. *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970). DOI: 10.1080/00268977000101561
- [17] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg. *J. Chem. Phys.*, **105** (24), 11024 (1996). DOI: 10.1063/1.472902
- [18] T. Forel, M. Tranquille. *Spectrochim. Acta*, **26A**, 1028 (1970).
- [19] M.Yu. Skripkin, P. Lindqvist-Reis, A. Abbasi, J. Mink, I. Persson, M. Sandströmm. *Dalton Trans.*, **4038–4049** (2004). DOI: 10.1039/b413486a
- [20] Л.М. Свердлов, М.А. Ковнер, Е.П. Крайнов. *Колебательные спектры многоатомных молекул* (Наука, М., 1970). 559 с.
- [21] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, M. Rospenk, A. Koll. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (31), 14223 (2011). DOI: 10.1039/c1cp20727j
- [22] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, R.E. Asfin, B. Czarnik-Matusiewicz, M. Rospenk. *J. Mol. Struct.*, **1072**, 32 (2014). DOI: 10.1016/j.molstruc.2013.12.014
- [23] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, O.V. Linok, B. Czarnik-Matusiewicz, M. Rospenk. *Spectrochim. Acta A*, **136**, 95 (2015). DOI: 10.1016/j.saa.2013.10.055
- [24] A. Karpfen, E.S. Kryachko. *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 428 (2006). DOI: 10.1016/j.cplett.2006.10.006