

Спектроскопические исследования процесса кластеризации молекул метанола, изолированного в азотной матрице

Е. Васкивский¹, И. Дорошенко¹, Е. Чернолевская¹, В. Погорелов¹, Г. Пицевич²

¹*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина
E-mail: dori11@ukr.net*

²*Белорусский государственный университет
пр. Независимости, 4, г. Минск, 220030, Республика Беларусь*

Статья поступила в редакцию 12 мая 2017 г., после переработки 14 июня 2017 г.,
опубликована онлайн 25 октября 2017 г.

Зарегистрированы спектры ИК поглощения метанола, изолированного в азотной матрице, при температурах от 9 до 34 К. Проанализированы изменения, происходящие в спектрах при повышении температуры матрицы. На основании квантово-химических расчетов геометрических и спектральных параметров различных кластеров метанола выполнено отнесение наблюдаемых полос поглощения. Определен кластерный состав образца при каждой температуре. Показано, что при нагревании матрицы происходит перераспределение между различными кластерными структурами, существующими в образце, от кластеров меньшего размера к кластерам большего размера.

Зареєстровано спектри ІЧ поглинання метанолу, ізолюваного в азотній матриці, при температурах від 9 до 34 К. Проаналізовано зміни, що відбуваються у спектрах при підвищенні температури матриці. На підставі квантово-хімічних розрахунків геометричних та спектральних параметрів різних кластерів метанолу виконано віднесення смуг поглинання, що спостерігаються у спектрах. Визначено кластерний склад зразка при кожній температурі. Показано, що під час нагрівання матриці відбувається перерозподіл між різними кластерними структурами, які існують у зразку, від кластерів меншого розміру до кластерів більшого розміру.

PACS: 36.40.Mg Спектроскопия и геометрическая структура кластеров;
37.10.Pq Матричная изоляция молекул.

Ключевые слова: матричная изоляция, метанол, колебательная спектроскопия, инфракрасное поглощение, кластер.

Введение

Водородная связь является одним из наиболее распространенных типов межмолекулярного взаимодействия. Изучение веществ, молекулы которых способны объединяться в кластеры посредством водородной связи, представляет интерес для таких областей науки как физика, биология и медицина. Среди многообразия экспериментальных методов исследования структуры водородно-связанных систем особое внимание заслуживает метод матричной изоляции. Этот метод позволяет получать и интерпретировать колебательные спектры

отдельных молекул или небольших кластеров исследуемого вещества при слабом влиянии на них молекулярного окружения [1,2]. Спектры ИК поглощения метанола в низкотемпературных матрицах изучались во многих работах [3–8]. В работе [7] регистрировались спектры ИК поглощения шести различных изотопов метанола, изолированных в неоновой матрице, и была отмечена температурная зависимость контуров полос, соответствующих колебаниям ОН-группы. Три изотопа метанола в неоновой и азотной матрицах исследовали в спектральном диапазоне 200–11000 см⁻¹ в работе [8].

А в работе [9], где рассматривалась область валентных колебаний гидроксильной группы в комплексах метанола, было зарегистрировано красное смещение этого колебания в неоновой матрице и синее смещение в аргонной матрице (относительно соответствующего колебания мономера метанола). Такое синее/красное смещение валентного ОН-колебания молекулярных комплексов относительно соответствующего колебания CH_3OH в аргонной/неоновой матрице объясняется разной чувствительностью комплексов и мономеров к материалу матрицы.

Исследования спиртов в матричной изоляции указывают на чувствительность разных ассоциатов к типу матрицы, соотношению числа молекул спирта и молекул матрицы, температуре образца [8–12]. Это делает каждый эксперимент уникальным и дополняющим общую картину различных структурных преобразований спиртовых кластеров под воздействием различных внешних факторов. Особенно интересными представляются эксперименты с постепенным нагреванием изолирующей матрицы. Ранее нами исследовались структурные преобразования метанола, изолированного в аргонной матрице, при нагревании матрицы от 10 до 50 К [13–17]. В этих работах было показано, что при повышении температуры изолирующей матрицы размеры полостей в ней увеличиваются, что дает возможность молекулам спирта занимать более выгодное с энергетической точки зрения состояние — объединяться в кластеры посредством образования межмолекулярной водородной связи. Количество молекул, из которых состоят такие кластеры, зависит от размера полостей, который, в свою очередь, зависит от температуры матрицы. В настоящей статье рассматриваются изменения кластерной структуры метанола, изолированного в матрице из другого материала — азота, при постепенном нагревании матрицы.

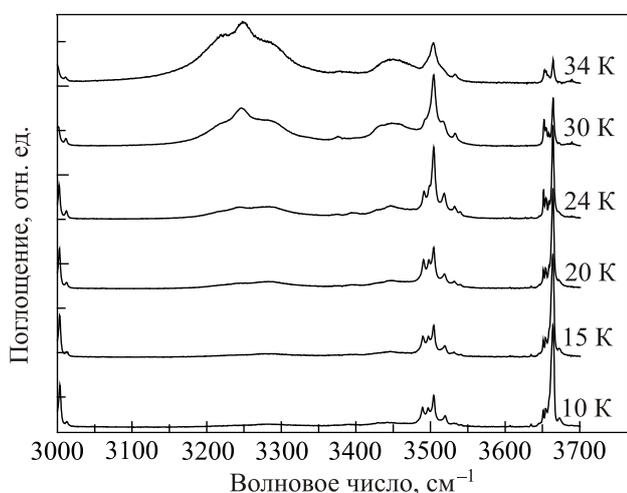


Рис. 1. Спектры ИК поглощения метанола в N_2 матрице при разных температурах в спектральном диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$.

Детали эксперимента и квантово-химических расчетов

Для экспериментального исследования использовали жидкий метанол производства Fluka (степень очистки $> 99,9\%$), дополнительно очищенный от молекул воды путем выдержки на молекулярном сите в течение 48 ч. После очистки смесь метанола и N_2 в соотношении 1:1000 напыляли на охлажденное до 9 К CsI окно со скоростью 4 ммоль/ч. Спектры ИК поглощения были записаны в спектральном диапазоне $500\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 113 при постепенном нагревании матрицы в диапазоне температур от 9 до 34 К.

Все представленные в статье квантово-химические расчеты проводили с использованием программного пакета Gaussian 09 [18]. Различные кластерные структуры, содержащие от 1 до 7 молекул метанола трех видов (циклические, цепочечные и разветвленные на основе цепочечных), были оптимизированы с использованием теории функционала плотности (DFT) с функционалом B3LYP и базисным набором *cc-pVTZ*, которые позволили получить достаточное качество расчета по отношению ко времени расчета. Для всех оптимизированных структур были рассчитаны спектры ИК поглощения с использованием того же уровня теории DFT B3LYP/*cc-pVTZ*.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены зарегистрированные спектры ИК поглощения метанола, изолированного в азотной матрице, в спектральной области $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ при разных температурах от 10 до 34 К. Эта спектральная область удобна для изучения процессов кластерообразования, поскольку в ней расположены полосы валентных колебаний гидроксильной группы. Именно эти группы принимают участие в образовании кластерных структур, а потому частоты их колебаний наиболее подвержены изменениям.

Как видно на рис. 1, при 10 К в спектре наблюдается интенсивная полоса поглощения мономера с частотой 3664 см^{-1} [4,6,8], интенсивность которой падает с повышением температуры. В области поглощения димера [4–6] можно выделить как минимум 5 разных полос с частотами в диапазоне от 3489 до 3533 см^{-1} . При 15 К в спектре появляется полоса с частотой около 3450 см^{-1} , а при 20 К проявляется широкая полоса в диапазоне $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$, которая при более высоких температурах приобретает структурированный вид с тремя пиками. В табл. 1 приведены наблюдаемые в спектрах полосы поглощения и их отнесение.

Структура кластеров, которые образуются при повышении температуры матрицы, напрямую зависит от того, какие структуры сформировались в процессе напыления матрицы. Поэтому сначала рассмотрим спектр

Таблица 1. Полосы ИК поглощения, наблюдаемые в спектрах метанола в азотной матрице при разных температурах, и их отнесение

10 К		20 К		30 К	
Частота, см ⁻¹	Отнесение	Частота, см ⁻¹	Отнесение	Частота, см ⁻¹	Отнесение
3664	мономер	3664	мономер	3664	мономер
3656	димер	3656	димер		
		3653	длинные цепочечные кластеры	3653	длинные цепочечные кластеры
			димер		димер
3533	димер	3533	димер	3533	димер
3520	димер	3520	димер	3520	димер
3504	димер	3504	димер	3504	димер
3497	димер	3497	димер	3497	димер
3489	димер	3489		3489	
		3450	тример	3450	тример
		3275	тетрамер и выше	3288	тетрамер и выше
				3248	
				3220	

ИК поглощения метанола в азотной матрице после напыления при 9 К (рис. 2) и возьмем его за основу. Предполагается, что новые кластерные структуры могут образоваться лишь из тех, которые уже были в матрице.

На рис. 2 видно, что в спектральной области валентных О–Н колебаний можно выделить 7 разных полос в диапазоне частот 3600–3700 см⁻¹, 6 полос — в области от 3480 до 3550 см⁻¹, а также полосы 3444, 3393 и 3281 см⁻¹. Затянутое низкочастотное крыло полосы с пиком 3281 см⁻¹ предполагает наличие еще одной полосы, которая активно проявится в спектрах при температурах выше 30 К.

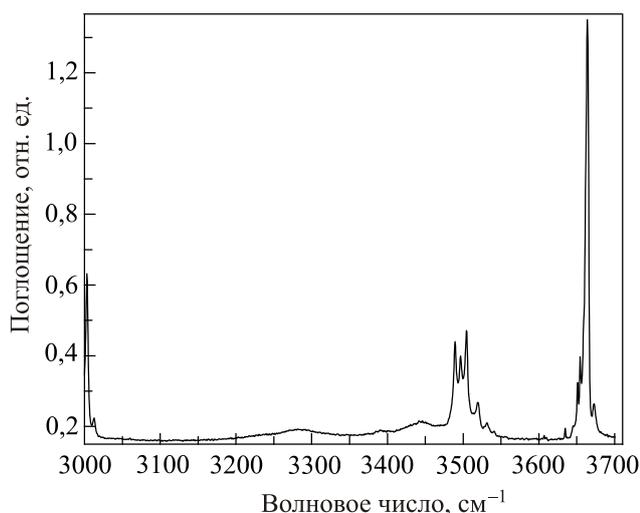


Рис. 2. Спектр ИК поглощения метанола в N₂ матрице при температуре 9 К в спектральном диапазоне 3000–3700 см⁻¹.

Как было отмечено выше, предполагается, что новые кластерные структуры метанола могут образоваться исключительно из уже существующих. В связи с этим удобнее рассматривать именно изменения в спектрах, а не сами спектры ИК поглощения метанола при разных температурах. Разности ИК спектров при нагревании от предыдущей температуры до следующей в области валентных О–Н колебаний показаны на рис. 3.

Как видно, при нагревании до 15 К происходит незначительное увеличение количества кластерных структур с частотами колебаний в диапазоне 3490–3533 см⁻¹ за счет уменьшения количества кластеров с колебательной частотой 3664 см⁻¹. Последняя полоса валентных

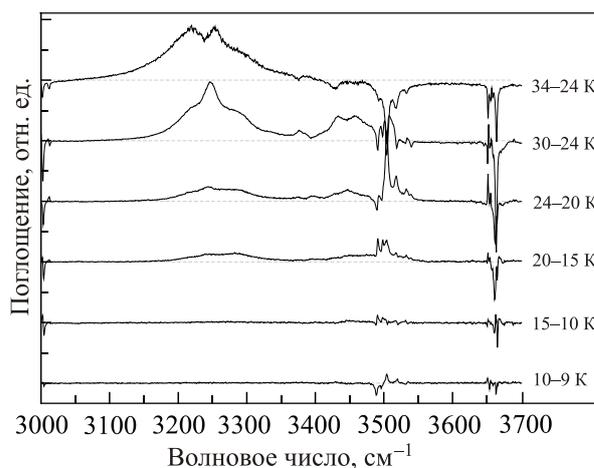


Рис. 3. Разности спектров ИК поглощения метанола в N₂ матрице при переходе от предыдущей температуры к последующей в спектральном диапазоне 3000–3700 см⁻¹.

О–Н колебаний, очевидно, отвечает мономерам метанола, как было показано в разных исследованиях [4,6,8]. При нагревании до 20 К появляются колебательные полосы в диапазоне частот 3200–3350 см⁻¹, а также 3410–3480 см⁻¹. Они соответствуют структурам, которые не образовывались в образце при меньших температурах. Такой процесс продолжается до 30 К, однако некоторые полосы в диапазоне частот 3480–3550 см⁻¹ исчезают. Также при нагревании матрицы постоянно уменьшается интенсивность поглощения большинства полос в диапазоне 3640–3685 см⁻¹. Тем не менее некоторые полосы (3652–3655 см⁻¹), соответствующие, очевидно, колебаниям в больших цепочечных кластерных структурах метанола, испытывают прирост интенсивности.

При дальнейшем нагревании до 34 К происходит существенное падение интенсивности полос валентных О–Н колебаний в областях 3470–3675 см⁻¹ и продолжается прирост интенсивности полос в области 3100–3370 см⁻¹. Как видно на рис. 1, при максимальной температуре эксперимента (34 К) в спектре наблюдаются различные полосы во всей области валентных О–Н колебаний в кластерах метанола, однако интенсивность поглощения на больших частотах существенно снижается.

Сравнение расчетных и экспериментальных спектров ИК поглощения метанола

Все расчетные спектры были масштабированы по частоте валентного О–Н колебания мономера метанола (3664 см⁻¹) и частоте валентного О–Н колебания группы донора протона метанола в димере (3504 см⁻¹), которые имеют наибольшие интенсивности (рис. 1) и сильнее изменяются при перераспределении кластерных структур (рис. 3).

На рис. 4 приведено сравнение изменений спектров ИК поглощения метанола в азотной матрице при переходах 9–10 К и 10–15 К со спектрами ИК поглощения кластеров метанола, рассчитанными методом DFT B3LYP/cc-pVTZ. Различные кластерные структуры обозначены следующим образом: ξ_n — цепочечные кластеры, состоящие из n молекул, θ_n — циклические кластеры из n молекул. Рассчитанные спектры масштабированы по интенсивности для удобства рассмотрения.

Как видно, при нагревании до 10 К происходит перераспределение полос в областях 3475–3550 см⁻¹ и 3650–3700 см⁻¹. При этом, из количества полос и их интенсивности в данной области экспериментальных спектров можно оценить, какие кластерные структуры принимают участие в этом перераспределении. Предположив, что полосы в ранее названных спектральных областях принадлежат, соответственно, димерам и мономерам метанола, получим, что 96,9% мономеров трансформируются в димеры, а остальные — в кла-

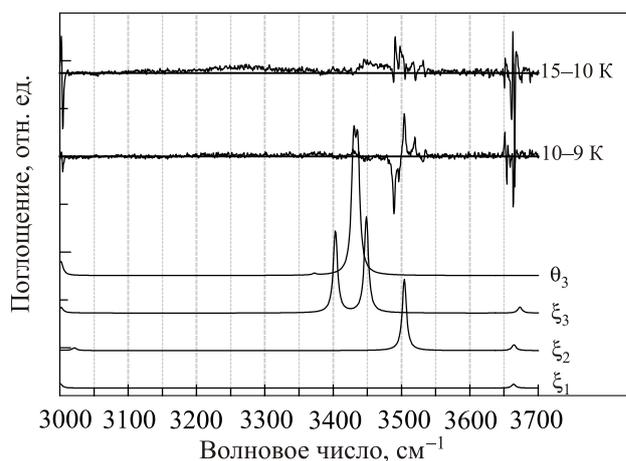


Рис. 4. Разности спектров ИК поглощения метанола в N₂ матрице при нагревании 9–10 К и 10–15 К в сравнении с рассчитанными ИК спектрами различных кластеров метанола (ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 — цепочечные кластеры из одной, двух и трех молекул, соответственно, θ_3 — циклический тример).

стерные структуры большего размера. На рис. 5 приведен пример анализа четырех самых интенсивных пиков димеров в спектрах метанола при переходе 9–10 К. Сплошной линией показаны экспериментальные данные — разность спектров, зарегистрированных при 10 и 9 К, а пунктирной — результат сложения рассчитанных спектров четырех наиболее энергетически выгодных димеров.

Для восстановления экспериментальных спектров была использована зависимость положения колебательных полос димера от расстояния и угла между молекулами в кластере. Как было отмечено ранее, рассчитанные

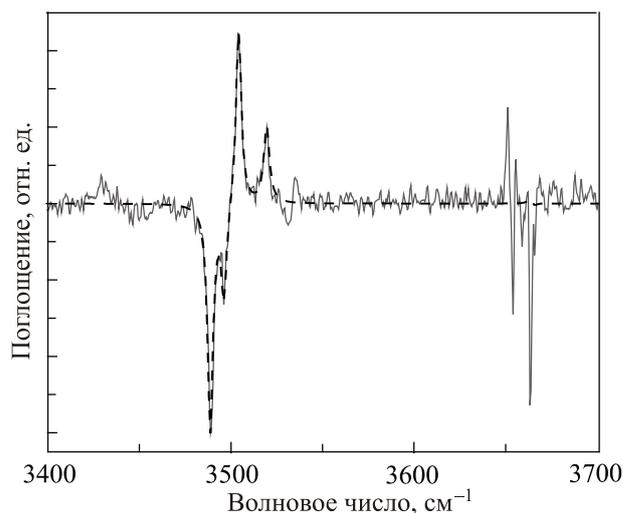


Рис. 5. Разность спектров ИК поглощения метанола в азотной матрице, зарегистрированных экспериментально при 10 и 9 К (сплошная линия) и сумма рассчитанных спектров четырех димеров метанола (пунктирная линия).

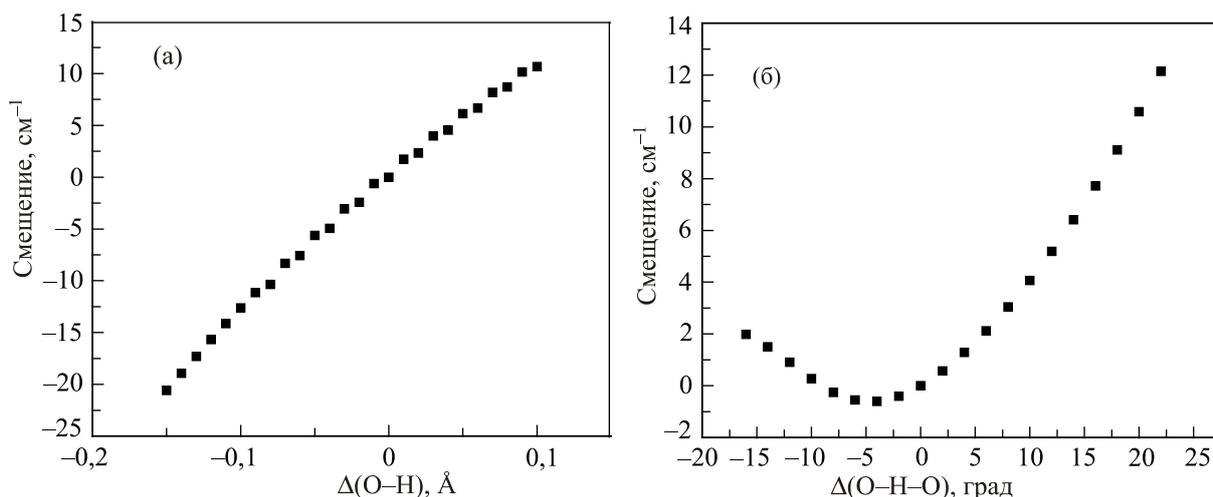


Рис. 6. Смещение колебательной полосы димера метанола от оптимального положения 3504 см^{-1} в зависимости от расстояния между молекулами (а) и от угла O-H-O в кластере (б).

квантово-химическими методами спектры масштабированы по положению полосы димера (3504 см^{-1}). Тогда смещения полос при изменении геометрии можно представить в виде зависимостей, приведенных на рис. 6.

Таким образом, основные полосы в спектре формируются структурами, рассчитанные геометрические параметры и энергии которых приведены в табл. 2 (ΔE — разность энергии между данным димером и наиболее устойчивой конфигурацией). Наиболее энергетически выгодное состояние выделено жирным шрифтом.

Такие особенности в спектрах метанола в азотной матрице можно объяснить следующими причинами. Поскольку на выстраивание спиртовых структур накладываются пространственные ограничения со стороны материала матрицы, можно утверждать, что в каждый момент времени в спектре могут проявляться не только самые энергетически выгодные кластеры. В результате можно наблюдать перераспределения интенсивности полос в области $3475\text{--}3550\text{ см}^{-1}$.

Дальнейшее использование такого метода требует проверки существенного количества вариаций каждого кластера, а потому является нецелесообразным. С дру-

Таблица 2. Рассчитанные параметры димеров метанола для восстановления экспериментального ИК спектра при нагревании до 9–10 К

Расстояние O-H , Å	Угол O-H-O , град	Энергия, кДж/моль	ΔE , кДж/моль
1,77	112	608356,0020	0,87
1,82	114	608356,7489	0,12
1,88	116	608356,8720	0
1,99	127	608355,7548	1,12

гой стороны, возможно оценить, какие именно кластеры появляются или исчезают в процессе нагревания.

Так, при нагревании до 15 К (рис. 4) продолжается рост интенсивности полосы поглощения димеров и проявляются полосы цепочечных тримеров ξ_3 . Полосы мономеров продолжают терять интенсивность. Кроме того, в области $3200\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ видна широкая бесструктурная полоса, соответствующая кластерам больших размеров.

При дальнейшем нагревании до 20 и 24 К (рис. 7), количество больших кластеров существенно возрастает. Заметно увеличивается число цепочечных и, возможно, циклических тримеров ξ_3/θ_3 и тетрамеров ξ_4/θ_4 . Эти кластеры практически полностью перекрывают колеба-

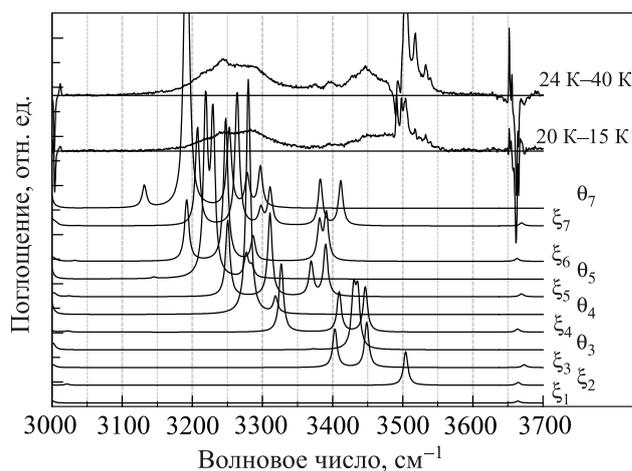


Рис. 7. Разности спектров ИК поглощения метанола в N_2 матрице при нагревании до 15–20 К и 20–24 К в сравнении с рассчитанными ИК спектрами различных кластеров метанола (ξ_n — цепочечные кластеры, состоящие из n молекул, θ_n — циклические кластеры из n молекул).

тельную область 3275–3475 см⁻¹. Однако цепочечные кластеры ξ_5 при незначительной вариативности могут перекрыть широкую область 3200–3300 см⁻¹. Поскольку образование цепочечных структур в условиях матричной изоляции вероятнее, чем образование циклических структур, можно предположить, что образование кластеров ξ_5 из двух структур ξ_2 и ξ_3 вероятнее, чем образование θ_4 из кластеров $\xi_2 + \xi_2$ либо $\xi_3 + \xi_1$. Кроме того, возможно также образование кластеров ξ_6 (вследствие объединения $\xi_3 + \xi_3$), которые могут сформировать интенсивный пик на частоте 3245 см⁻¹.

При последующем нагревании рост количества больших кластеров продолжается, а небольшие кластеры (ξ_2 и ξ_3) исчезают. Как видно на рис. 8, при нагревании до 30 К происходит существенное увеличение количества ξ_5 и ξ_6 . С другой стороны, при нагревании до максимальной температуры в эксперименте (34 К), появляется интенсивная низкочастотная полоса 3220 см⁻¹, которая ближе всего к рассчитанной полосе кластера ξ_9 . Учитывая спад роста кластеров ξ_6 и уменьшение числа ξ_3 , можно предположить образование ξ_9 именно в результате объединения $\xi_6 + \xi_3$.

Стоит отметить, что нет достаточных свидетельств образования таких кластеров как ξ_7 и ξ_8 , поскольку соответствующие спектральные полосы с такой же вероятностью можно интерпретировать как полосы кластеров ξ_5 , ξ_6 , ξ_9 . Кластеры же ξ_{10} , для которых характерна интенсивная полоса около 3145 см⁻¹, очевидно, не образуются в метаноле при его изоляции в азотной матрице. Ситуация с циклическими кластерами аналогична. Поскольку их спектры по большей части перекрываются со спектрами цепочечных кластеров, а образование замкнутых структур является менее вероятным, ими можно пренебречь.

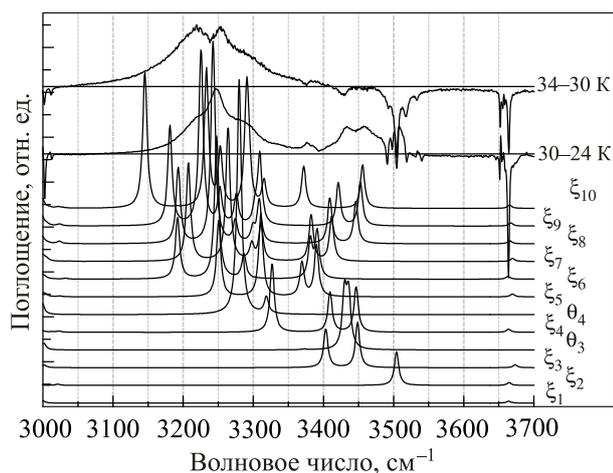


Рис. 8. Разности спектров ИК поглощения метанола в N₂ матрице при нагревании до 24–30 К и 30–34 К в сравнении с рассчитанными ИК спектрами различных кластеров метанола (ξ_n — цепочечные кластеры, состоящие из n молекул, θ_n — циклические кластеры из n молекул).

Сравнивая процесс кластеризации молекул метанола в азотной матрице с аналогичным процессом в аргонной матрице, который изучался ранее [13–17], можно отметить некоторые различия. Во-первых, уже в процессе напыления матриц из разного материала в них образуются разные по размеру кластеры метанола: в азотной матрице относительное количество небольших кластеров (мономеров и димеров) больше, чем в аргонной, а количество больших кластеров (тримеров, тетрамеров и т.д.), соответственно, — меньше. Вероятно, такое различие связано с разным размером и формой полостей в азотной и аргонной матрицах. В аргонной матрице полости имеют сферическую форму, благодаря чему уже при 10 К могут образовываться кластеры из четырех–пяти молекул. В азотной матрице, где полости меньше и имеют цилиндрическую форму, не все мономеры и димеры имеют возможность объединиться в кластеры большего размера даже при более высоких температурах. Во-вторых, в азотной матрице, в отличие от аргонной, не происходит полного преобразования маленьких кластеров в большие, поскольку азотная матрица перестает существовать при более низкой температуре, и такая трансформация не успевает произойти.

Результаты и выводы

Из сравнения экспериментальных спектров с расчетными были сделаны следующие выводы о кластерной структуре метанола, изолированного в N₂ матрице, при разных температурах:

1. При начальном нагревании образца от 9 до 10 К происходит перераспределение между энергетически устойчивыми и неустойчивыми структурами мономеров и димеров метанола. При этом около 96,9% мономеров, вклад которых исчезает из спектра, переходят в димеры.
2. При нагревании до 15 К продолжается образование димеров и незначительного количества тримеров. Кластеры большего размера также могут формироваться, однако точно определить их состав по бесструктурной спектральной полосе не представляется возможным.
3. При температуре 20 К образуются цепочечные кластеры ξ_4 и ξ_5 . При этом, образование циклических кластеров вполне возможно, хотя и не обязательно для формирования экспериментального спектра.
4. При достижении температур 24 и 30 К образуются также цепочечные кластеры ξ_6 , которые формируют интенсивный пик на широкой колебательной полосе.
5. При максимальной температуре в эксперименте, 34 К, формируются большие цепочечные кластеры ξ_9 , однако формирование кластеров из 7 и 8 молекул не обязательно. Такое поведение является следствием формирования кластеров не путем присоединения отдельного

мономера, а слиянием нескольких кластеров (вероятнее всего, $\xi_6 + \xi_3$, о чем говорит уменьшение количества тримеров и спад роста количества гексамеров).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (в рамках двустороннего украинско-литовского научно-исследовательского проекта М/82-2017) и Государственного фонда фундаментальных исследований Украины (грант Ф73/31-2017). Авторы выражают признательность декану физического факультета Вильнюсского университета профессору Витаутасу Балявичусу и заведующему кафедрой общей физики и спектроскопии Вильнюсского университета профессору Вальдасу Шаблинскому за предоставленную возможность экспериментальных исследований.

1. А.В. Немухин, *Соросовский образовательный журнал* **6**, 27 (2000).
2. L. Andrews and M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix Isolated Species*, North-Holland, Amsterdam (1989).
3. S. Coussan, N. Bakkas, A. Loutellier, J.P. Perchard, and S. Racine, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 123 (1994).
4. S. Coussan, A. Loutellier, J.P. Perchard, S. Racine, A. Peremans, A. Tadjeddine, and W.Q. Zheng, *Chem. Phys.* **223**, 279 (1997).
5. S. Coussan, A. Loutellier, J.P. Perchard, S. Racine, A. Peremans, A. Tadjeddine, and W.Q. Zheng, *J. Chem. Phys.* **107**, 6526 (1997).
6. J.P. Perchard and Z. Mielke, *Chem. Phys.* **264**, 221 (2001).
7. J.P. Perchard, *Chem. Phys.* **332**, 86 (2007).
8. J.P. Perchard, F. Romain, and Y. Bouteiller, *Chem. Phys.* **343**, 35 (2008).
9. Z. Mielke, S. Coussan, K. Mierzwicki, P. Roubin, and M. Sałdyka, *J. Phys. Chem. A* **110**, 4712 (2006).
10. S. Coussan, Y. Bouteiller, J.P. Perchard, and W.Q. Zheng, *J. Phys. Chem. A* **102**, 5789 (1998).
11. T. Lotta, J. Murto, M. Räsänen, and A. Aspiala, *Chem. Phys.* **86**, 105 (1984).
12. Г.А. Пицевич, И.Ю. Дорошенко, В.Е. Погорелов, В. Шаблинскас, В. Балевиčius, *ФНТ* **39**, 499 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 389 (2013)].
13. V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, and V. Sablinskas, *Mol. Phys.* **108**, 2165 (2010).
14. I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *J. Mol. Liq.* **157**, 142 (2010).
15. И.Ю. Дорошенко, *ФНТ* **37**, 764 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 604 (2011)].
16. Y.A. Chernolevska, I.Y. Doroshenko, V.E. Pogorelov, Y.V. Vaskivskiy, V. Sablinskas, V. Balevicius, and A. Isaev, *Ukr. J. Phys.* **60**, 1089 (2015).
17. V. Pogorelov, Y. Chernolevska, Y. Vaskivskiy, L.G.M. Pettersson, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius, J. Ceponkus, K. Kovaleva, A. Malevich, and G. Pitsevich, *J. Mol. Liq.* **216**, 53 (2016).
18. Gaussian 09, Revision A.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).

Spectroscopic study of cluster formation processes in methanol trapped in a nitrogen matrix

Ye. Vaskivskiy, I. Doroshenko, Ye. Chernolevska, V. Pogorelov, and G. Pitsevich

IR absorption spectra of methanol trapped in a nitrogen matrix were registered at different temperatures from 9 to 34 K. Changes occurring during matrix temperature increasing has been analyzed. Using quantum chemical calculations of geometry and spectral parameters of different methanol clusters an assignment of the observed absorption bands was made. Cluster content of the sample was determined for each temperature. It is shown that during matrix heating a redistribution between different cluster structures, which exist in the sample, occurs, from smaller clusters to bigger ones.

PACS: 36.40.Mr Spectroscopy and geometrical structure of clusters;

37.10.Pq Trapping of molecules.

Keywords: matrix isolation; methanol; vibrational spectroscopy; infrared absorption; cluster.