

Исследование процесса формирования кластерной структуры метанола методом матричной изоляции в спектральной области валентных C–O и O–H колебаний

И.Ю. Дорошенко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, физический факультет

пр. Глушкова, 4, г. Киев, 03022, Украина

E-mail: dori11@ukr.net

Статья поступила в редакцию 9 декабря 2010 г.

Экспериментально зарегистрированы спектры инфракрасного поглощения метилового спирта, изолированного в аргоновой матрице. Проанализирована трансформация структуры спектральных полос, происходящая при повышении температуры матрицы, в спектральном интервале валентных C–O и O–H колебаний (1000–1100 и 3000–3800 см^{-1}). Для интерпретации полученных экспериментальных данных использованы методы квантово-химического моделирования оптимальной пространственной структуры и колебательных спектров различных наноразмерных кластеров метилового спирта. Доказано постепенное изменение структуры кластеров с повышением температуры аргоновой матрицы от 10 до 50 К.

Експериментально зареєстровано спектри інфрачервоного поглинання метилового спирту, який ізольовано в аргоновій матриці. Проаналізовано трансформацію структури спектральних смуг, що відбувається при підвищенні температури матриці, у спектральному інтервалі валентних C–O та O–H коливань (1000–1100 та 3000–3800 см^{-1}). Для інтерпретації отриманих експериментальних даних використано методи квантово-хімічного моделювання оптимальної просторової структури та коливальних спектрів різних нанорозмірних кластерів метилового спирту. Доведено поступову зміну структури кластерів з підвищенням температури аргонової матриці від 10 до 50 К.

PACS: 61.20.Ja Компьютерное моделирование структуры жидкости;
36.40.Mg Спектроскопия и геометрическая структура кластеров;
37.10.Pq Захват молекул.

Ключевые слова: спектры инфракрасного поглощения, матричная изоляция, метанол, кластер, квантово-химическое моделирование.

Введение

Жидкости с межмолекулярными водородными связями имеют огромное значение в химии и биохимии, начиная от уникальных свойств воды и заканчивая их ролью в образовании структуры биомолекул. Однако, несмотря на всю их значимость, глубина нашего понимания структуры и динамики этих молекулярных систем оставляет желать лучшего. Метиловый спирт (CH_3OH) является простейшим органическим соединением, способным к формированию водородной связи. Таким образом, кластеры метанола могут служить естественной стартовой точкой для изучения структуры и динамики водородной связи в спиртах и других фи-

зиологически важных веществах. Поэтому неудивительно, что десятилетиями водородно-связанные кластеры метанола вызывают большой интерес в научных кругах. Процесс формирования водородной связи в метаноле интенсивно изучался, в частности, методами колебательной спектроскопии [1–9], как в конденсированной фазе [2–5,9–12], так и газообразном, и надкритическом состояниях [1,6–8,13]. Множество работ посвящено спектроскопическим исследованиям отдельных кластеров метанола, состоящих из разного количества молекул, методами матричной изоляции в матрицах инертных газов [14–18] и сверхзвуковой струйной спектроскопии [19–23]. В последнее время появляется много работ по спектроскопическим исследова-

дованиям отобранных по размерам кластеров метанола в газовой фазе, а также кластеров, адсорбированных на больших кластерах Ar_x или изолированных в гелиевых каплях [24–31].

Несколько групп занимается теоретическими расчетами, которые помогают интерпретировать экспериментальные данные по кластерам метанола [2–4,18,20,21,32–35]. Для этих целей также интенсивно используются методы молекулярной динамики [10,11,36,37], а в работе [38] для моделирования структуры метанола в жидком и надкритическом состояниях применялась квазихимическая модель неидеального ассоциированного раствора.

Настоящая работа посвящена исследованиям спектральных проявлений формирования водородной связи между молекулами метилового спирта. Для этого был выбран метод матричной изоляции, идея которого заключается в том, чтобы отделить молекулы исследуемого вещества друг от друга инертным разбавителем, препятствующим их реакциям между собой, и предоставить, тем самым, возможность отнести результаты спектральных исследований к изолированным молекулам [39]. Нашей целью было проанализировать процесс трансформации зарегистрированных спектров инфракрасного поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице, в предположении, что такой эксперимент можно рассматривать как доказательство структурных преобразований, которые происходят в спиртах при фазовом переходе от газа к жидкости.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления матрицы использовали аргон (Elme Messer, степень очистки > 99,995). Жидкий метанол (степень очистки > 99,9) был предварительно подвержен дополнительной очистке от молекул воды путем выдержки образца на молекулярных сетях (3A) на протяжении 48 часов. Непосредственно перед приготовлением смеси газов для напыления матрицы проводили дегазацию метанола методом многократного повторения цикла поочередного замораживания, откачки и размораживания образца на стандартной вакуумной установке.

Образцы для матричной изоляции приготавливали путем смешивания паров метилового спирта с аргоном в вакуумной установке. Соотношение между молекулами метанола и аргона, которое составляло 1:1000, определяли с помощью стандартного манометра. Смесь газов напыляли на охлажденную до 10 К подложку (CsI), находящуюся в гелиевом криостате замкнутого цикла (Laybold-Nareus RW2). Поток газа в криостате контролировали с помощью игольчатого клапана. Скорость напыления составляла около 2 молей газовой смеси в час, что обеспечивало образование частично кристаллизованной аргоновой матрицы.

Спектры инфракрасного поглощения регистрировали с помощью вакуумного FTIR-спектрометра IFS 113 производства фирмы Bruker. Спектральные данные были получены в диапазоне от 600 см^{-1} до 4000 см^{-1} с разрешением $0,5 \text{ см}^{-1}$. С целью увеличения отношения сигнал–шум каждый спектр регистрировали как усреднение 128 сканов. Спектры регистрировали при разных температурах от 10 до 50 К с шагом 5 К.

3. Методика квантово-химического моделирования

С целью более качественной интерпретации полученных экспериментальных данных были выполнены квантово-химические расчеты оптимальной пространственной структуры и колебательных спектров различных кластеров метанола. Моделирование выполняли с помощью программного пакета Gaussian 03 [44] в приближении B3LYP с использованием базиса 6-31G(d, p). Расчеты оптимальной геометрии молекулы метанола проводили с использованием симметрии C_s . Согласно результатам расчетов, кластеры, состоящие из трех и более молекул метанола, формируют циклические структуры. Это согласуется с литературными данными, указывающими на энергетическую предпочтительность циклических структур в сравнении с цепочечными для кластеров подобного рода. Параметры оптимизированной пространственной структуры использовали для расчета спектров инфракрасного поглощения отдельной молекулы метанола (мономера), а также водородно-связанных кластеров, состоящих из двух, трех, четырех и пяти молекул метилового спирта.

4. Результаты и их обсуждение

Традиционно при исследовании спектральных проявлений формирования водородно-связанных кластеров в спиртах основное внимание уделяется области валентных колебаний гидроксильной группы ($3000\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$), поскольку именно эта группа принимает непосредственное участие в формировании водородной связи. Как известно еще с 1930-х годов [40], уменьшение частоты валентного O–H колебания является индикатором наличия и силы водородной связи. Однако процесс кластеризации влияет и на другие спектральные области, например, на область валентных C–O колебаний ($1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$), где с образованием водородной связи наблюдается расщепление и небольшое смещение колебательных полос [1,2,6, 24,29–32].

Итак, при анализе температурной зависимости спектров инфракрасного поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице, основное внимание мы уделили спектральным областям валентных O–H и C–O колебаний ($\nu_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$), которые наиболее чувствительны к формированию водородной связи между молекулами спирта.

4.1. Область колебаний $\nu_{\text{O-H}}$

На рис. 1 показаны зарегистрированные спектры инфракрасного поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице, при нескольких различных температурах от 15 до 45 К в области валентных колебаний гидроксильной группы. Видно, что при увеличении температуры внешний вид спектров кардинально меняется. При самой низкой температуре (15 К) в этом частотном интервале наблюдается колебательная полоса с частотой 3667 см^{-1} , которая резко исчезает при 40 К. Кроме того, при низких температурах есть еще несколько широких полос с небольшой интенсивностью в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$, которая с увеличением температуры возрастает. Около 45 К, когда аргоновая матрица начинает разрушаться, остается только одна очень широкая полоса с частотой $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$. Спектр, который регистрируется при 45 К, очень похож на спектр жидкого метанола, а именно: в жидком состоянии в частотном интервале $3000\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ наблюдается одна полоса с частотой $\sim 3250 \text{ см}^{-1}$ и шириной $\sim 200 \text{ см}^{-1}$. Картина, которая наблюдается при 10–15 К, напоминает спектр метанола в газообразном состоянии — интенсивная полоса с частотой 3670 см^{-1} , соответствующая колебаниям свободной (не принимающей участия в водородной связи) гидроксильной группы. Чтобы проиллюстрировать это утверждение, на рис. 2 для сравнения приведены спектры инфракрасного поглощения метанола в жидкой и газовой фазах, а также спектры метанола, изолированного в аргоновой матрице при 15 и 45 К. Единственное различие в спектрах состоит в небольшом смещении частоты колебания $\nu_{\text{O-H}}$ в матрице в низкочастотную область (относительно полос в газе

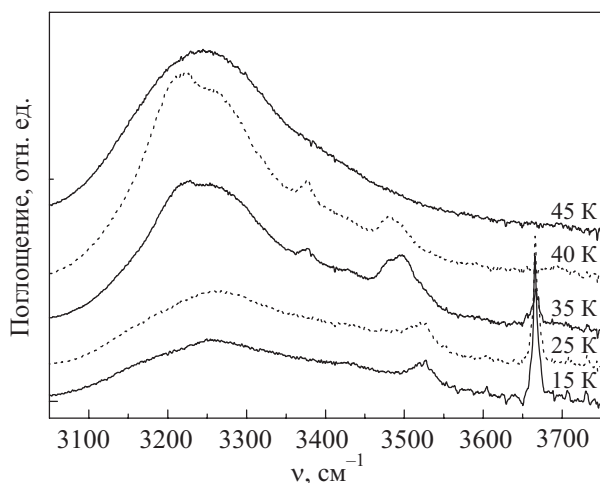


Рис. 1. Зарегистрированные спектры инфракрасного поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице, в области валентных колебаний O–H группы.

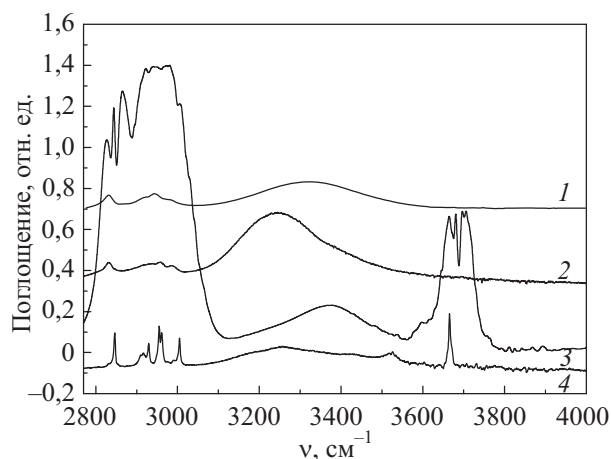


Рис. 2. Зарегистрированные спектры инфракрасного поглощения метанола в жидком состоянии (1); в аргоновой матрице при 45 К (2); в газообразном состоянии (3); в аргоновой матрице при 10 К (4).

и жидкости), которое вызвано влиянием атомов аргона на частоту колебаний молекул метанола, изолированных в аргоновой матрице.

Таким образом, узкая полоса с частотой 3667 см^{-1} , которая регистрируется при самых низких температурах матрицы, соответствует колебаниям гидроксильной группы, не принимающей участия в формировании водородной связи, т.е. принадлежит мономеру метанола [3–7,14,21–23,27,28,33]. Широкие полосы, смещенные в низкочастотную область, обычно относят к колебаниям водородно-связанных гидроксильных групп. Более того, общепринятым считается такой взгляд: чем больше молекул входит в состав кластера, тем ниже частота колебания [3–7,4,1–23,27,28,33]. Таким образом, мы относим полосы инфракрасного поглощения в частотном интервале $3480\text{--}3525 \text{ см}^{-1}$ к колебаниям $\nu_{\text{O-H}}$ димера метанола, полосы в интервале $3370\text{--}3430 \text{ см}^{-1}$ — к тримеру, полосы в интервале $3250\text{--}3350 \text{ см}^{-1}$ — к тетрамеру [14,22,41] и т.д. Самые низкочастотные полосы относят к самым большим кластерам.

Такое отнесение наблюдаемых в этой частотной области полос полностью подтверждается и результатами квантово-химического моделирования. На рис. 3 приведены рассчитанные спектры ИК поглощения мономера, димера, тримера, тетрамера и пентамера метанола в области колебаний $\nu_{\text{O-H}}$ ($3200\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$). Согласно выполненным расчетам, частота колебаний гидроксильной группы мономера составляет 3610 см^{-1} ; в димере эта полоса расщепляется на две: полоса с частотой 3601 см^{-1} соответствует колебаниям гидроксильной группы той молекулы, которая выступает акцептором протона при формировании водородной связи, а полоса 3471 см^{-1} , соответственно, принадлежит молекуле — донору протона. Для тримера было получено три поло-

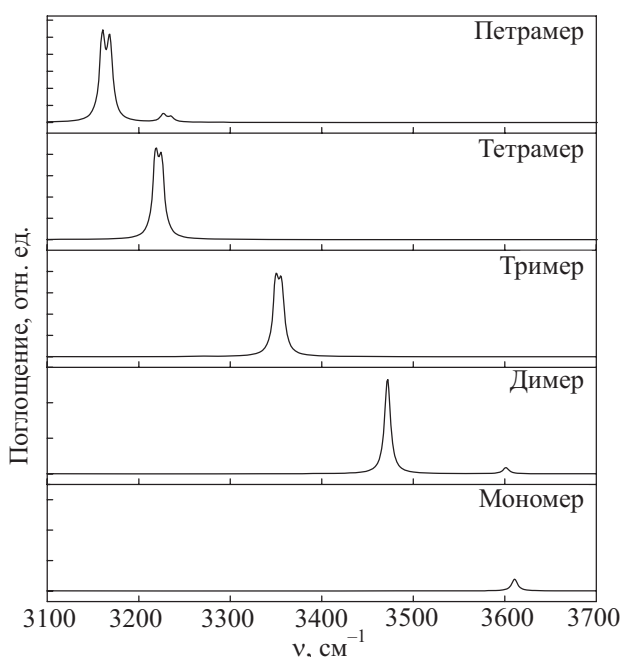


Рис. 3. Рассчитанные спектры инфракрасного поглощения мономера и различных по размеру кластеров метанола в области валентных О–Н колебаний.

сы: 3269 см^{-1} , 3349 см^{-1} и 3355 см^{-1} , для тетрамера — четыре: 3112 см^{-1} , 3218 см^{-1} , 3224 см^{-1} , 3264 см^{-1} и т.д. Таким образом, как видно на рис. 3, с увеличением размера кластера полоса поглощения О–Н группы постепенно уширяется и смещается в низкочастотную область.

Согласно описанному выше отнесению колебательных полос в частотной области валентных колебаний свободных и связанных гидроксильных групп метилового спирта, анализ относительных интенсивностей соответствующих полос в зарегистрированных спектрах позволяет сделать вывод о присутствии кластеров метанола разного размера при каждой температуре. Следовательно, при 15 К в аргоновой матрице существуют отдельные молекулы (мономеры) метанола, а также небольшое количество димеров (полоса с частотой 3525 см^{-1}), тримеров (3428 см^{-1}) и кластеров большего размера (3250 см^{-1}). Нагревание матрицы до 25 К не приводит к заметным изменениям в спектре, но уже при 35 К наблюдается уменьшение количества мономеров, вместо этого увеличивается количество димеров, а также кластеров большего размера. Это означает, что с повышением температуры матрицы атомы аргона начинают постепенно испаряться, в результате чего повышается относительная концентрация молекул метанола. В такой ситуации молекулы стремятся занять энергетически более выгодное положение, т.е. объединяются в водородно-связанные кластеры [2–4].

Следует заметить, что полоса поглощения димера имеет комплексную структуру — она состоит, по меньшей мере, из трех компонент с частотами 3480 см^{-1} , 3496 см^{-1} и 3525 см^{-1} . Последняя составляющая более интенсивна при низкой температуре, но при нагревании матрицы ее интенсивность падает, а полосы с частотами 3480 см^{-1} и 3496 см^{-1} , наоборот, становятся более интенсивными. Такая мультиплетная структура объясняется существованием различных конфигураций димера в матрице [27], и понятно, что при низких температурах преобладает одна конфигурация, а при «высоких» — другая. Такая же картина наблюдается и для тримера: при 15–25 К наибольшую интенсивность среди полос, относящихся к тримеру, имеет полоса поглощения на частоте 3428 см^{-1} , но когда температура достигает 35 К, возрастает поглощение на частоте 3376 см^{-1} . Такое перераспределение интенсивностей также указывает на существование различных конфигураций тримера метанола в аргоновой матрице, и повышение температуры ведет к преобразованию одной конфигурации в другую.

С ростом температуры до 40 К происходит дальнейшая перекачка энергии от высокочастотных компонент полос поглощения димеров и тримеров к низкочастотным. При этой температуре в матрице уже нет мономеров, а количество кластеров большего размера увеличивается. Это проявляется в существенном увеличении интенсивности полос с наибольшим сдвигом в низкочастотную область. О существовании различных кластеров размера ≥ 4 свидетельствует сложная структура широкой низкочастотной полосы, в которой можно выделить, по меньшей мере, четыре составляющие с частотами 3225 см^{-1} , 3256 см^{-1} , 3292 см^{-1} и 3322 см^{-1} . Широкая полоса, наблюдаемая в этом частотном диапазоне при 45 К, является результатом наложения большого количества полос поглощения, соответствующих различным кластерам размера $n \geq 4$ [35], и это, по сути, воспроизводит ту картину, которая наблюдается в спектре жидкого метанола.

4.2. Область колебаний $\nu_{\text{C-O}}$

На рис. 4 представлены зарегистрированные спектры инфракрасного поглощения в области валентного С–О колебания. Видно, что в этой области также происходят существенные изменения с повышением температуры матрицы. При самой низкой температуре (10 К) в этом частотном интервале регистрируются две достаточно интенсивные узкие ($\sim 2\text{ см}^{-1}$) полосы с частотами 1033 см^{-1} и 1036 см^{-1} . Кроме того, есть также две менее интенсивные полосы с частотами 1028 см^{-1} и 1052 см^{-1} , но они немного шире (5 см^{-1} и 4 см^{-1} соответственно). С ростом температуры интенсивность самой сильной полосы (1033 см^{-1}) уменьшается, и при 40 К эта полоса полностью исчезает. Начиная с 30–35 К постепенно появляются новые полосы с частотами

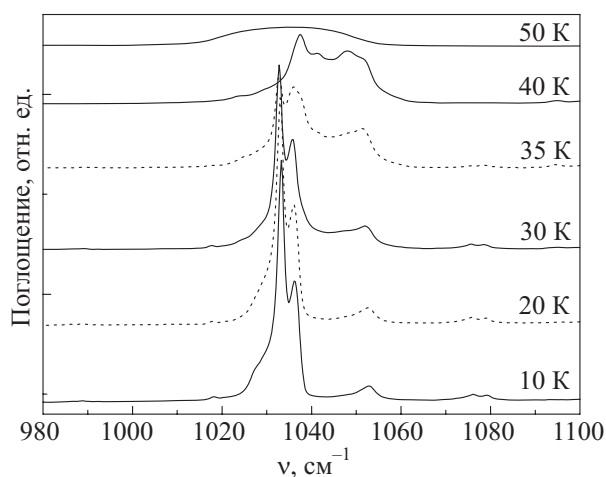


Рис. 4. Зарегистрированные спектры инфракрасного поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице, в области валентных С–О колебаний.

1041 cm^{-1} и 1048 cm^{-1} . Полоса поглощения с частотой 1036 cm^{-1} при повышении температуры до 40 К смещается на несколько обратных сантиметров в область высоких частот. При 50 К видна очень широкая диффузная полоса, подобная полосе валентного С–О колебания в спектре инфракрасного поглощения жидкого метанола.

Согласно литературным данным, полоса колебания $\nu_{\text{C-O}}$ в спектрах инфракрасного поглощения жидкого метанола состоит из нескольких компонентов, причем высокочастотные компоненты этой полосы относятся к колебаниям водородно-связанных агрегатов [2,42]. В нескольких работах, посвященных изучению водородно-связанных кластеров метанола, показано, что формирование водородной связи приводит к сдвигу частоты колебаний $\nu_{\text{C-O}}$ в высокочастотную область относительно полосы мономера, имеющей частоту 1033 cm^{-1} [1,29–31,43]. В случае димера наблюдается расщепление полосы, причем компонента, соответствующая колебаниям молекулы акцептора протона, смещается в низкочастотную область, а компонента, соответствующая колебаниям донора протона — в высокочастотную [24,30–32]. Такой результат объясняется тем фактом, что расстояние между атомами С и О при образовании водородной связи для молекулы акцептора протона увеличивается, а для донора протона уменьшается [3,32]. Для кластеров размера $n \geq 3$ полоса расщепляется соответственно на n -компонент, которые постепенно смещаются в высокочастотную область [24,30,31].

Аналогичные результаты дает и квантово-химическое моделирование. На рис. 5 приведены рассчитанные спектры инфракрасного поглощения различных кластеров метанола в диапазоне частот 950–1300 cm^{-1} . Согласно выполненным расчетам, частота колебаний

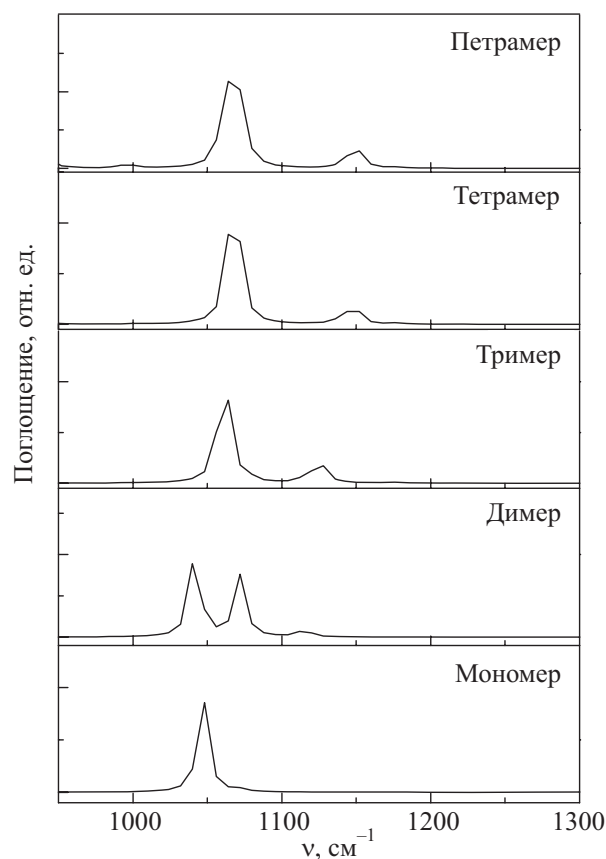


Рис. 5. Рассчитанные спектры инфракрасного поглощения мономера и различных по размеру кластеров метанола в области валентных С–О колебаний.

$\nu_{\text{C-O}}$ мономера составляет 1048 cm^{-1} , в димере эта полоса расщепляется на две: полоса с частотой 1040 cm^{-1} соответствует колебаниям гидроксильной группы той молекулы, которая выступает акцептором протона при формировании водородной связи, а полоса 1072 cm^{-1} , соответственно, принадлежит молекуле — донору протона. Для тримера было получено три полосы, для тетрамера — четыре, и т.д., причем соответствующие полосы постепенно смещаются в высокочастотную сторону.

Исходя из изложенного выше, а также учитывая синхронность спектральных трансформаций с изменениями, происходящими в области валентных О–Н колебаний, можно сделать подробное отнесение зарегистрированных полос инфракрасного поглощения. Не вызывает сомнений, что полоса с частотой 1033 cm^{-1} обусловлена колебаниями С–О связи в мономере, полосы с частотами 1028 cm^{-1} и 1052 cm^{-1} следует связывать с димером. Полоса 1036 cm^{-1} относится к колебаниям циклического тримера, а несколько смещенные в сторону высоких частот полосы, которые появляются при температурах выше 35 К, по всей видимости, следует относить к кластерам, состоящим из четырех и более молекул метанола.

Итак, как показывает анализ трансформаций зарегистрированных спектров в области валентных C–O колебаний, при температуре 10 К в образце в наибольшем количестве присутствуют мономеры, в немного меньшем — димеры и тримеры молекул метанола. При повышении температуры и постепенном разрушении матрицы количество мономеров снижается, а кластеров большего размера, соответственно, увеличивается. Уже при 40 К мономеры и димеры исчезают, преобразуясь в кластеры размером ≥ 4 , а при 50 К мы видим практически такую же широкую бесструктурную полосу, как и в спектре жидкого метанола. Как и следовало ожидать, такие выводы полностью совпадают с теми, которые были сделаны при анализе спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы.

5. Заключение

Температурная эволюция зарегистрированных спектров инфракрасного поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице, в области колебаний $\nu_{\text{O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ позволяет проследить процесс трансформации кластерной структуры метилового спирта, происходящей при повышении температуры матрицы, т.е. при увеличении относительной концентрации молекул метанола. В описанном спектральном эксперименте был зафиксирован переход от мономеров к кластерам, состоящим из 4-х и более молекул. Этот переход отражается на внешнем виде регистрируемого спектра, который при низких температурах выглядит так же, как спектр газа, а с повышением температуры становится похожим на спектр жидкого метанола. Такие результаты дают основания рассматривать этот эксперимент как своеобразную модель фазового перехода метанола от газа, состоящего из отдельных молекул, к жидкой фазе с ее кластерной структурой.

Хотелось бы выразить искреннюю благодарность профессору Киевского национального университета имени Тараса Шевченко Валерию Евгеньевичу Погорелову за инициирование исследований в этом направлении, декану физического факультета Вильнюсского университета профессору Витаутасу Балявичусу и профессору Вильнюсского университета Вальдасу Шаблинскому за предоставленную возможность для экспериментальных исследований.

1. T. Ebukuro, A. Takami, Y. Oshima, and S. Koda, *J. Supercrit. Fluids* **15**, 73 (1999).
2. F.H. Tikhvatullin, V.E. Pogorelov, A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, and A. Shaymanov, *J. Mol. Struct.* **881**, 52 (2008).
3. I.Yu. Doroshenko, O.I. Lizengevych, V.E. Pogorelov, and L.I. Savransky, *Ukr. Fiz. Zh.* **49**, 540 (2004).

4. V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko, L. Berezovchuk, and Yu. Zhovtobryuch, *Superlattices Microstruct.* **44**, 571 (2008).
5. V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, and O. Veretennikov, *J. Mol. Struct.* **708**, 61 (2004).
6. D. Bulgarevich, Y. Horikava, and T. Sako, *J. Supercrit. Fluids* **46**, 206 (2008).
7. X. Wu, Y. Chen, and T. Yamaguchi, *J. Mol. Spectrosc.* **246**, 187 (2007).
8. R.M. Lees, M. Mollabashi, Li-Hong Xu, M. Lock, and B.P. Winnewisser, *Phys. Rev.* **A65**, 042511 (2002).
9. J.E. Bertie and S.L. Zhang, *J. Mol. Struct.* **413–414**, 333 (1997).
10. S.Y. Noskov, M.G. Kiselev, A.M. Kolker, and B.M. Rode, *J. Mol. Liq.* **91**, 157 (2001).
11. K. Bloch and C.P. Lawrence, *J. Phys. Chem.* **B114**, 293 (2010).
12. C. Czeslik and J. Jonas, *Chem. Phys. Lett.* **302**, 633 (1999).
13. I. Mukhopadhyay, *Spectrochim. Acta*, **A54**, 1381 (1998).
14. J.P. Perchard and Z. Mielke, *Chem. Phys.* **264**, 221 (2001).
15. J.P. Perchard, *Chem. Phys.* **332**, 86 (2007).
16. S. Coussan, A. Loutellier, J.P. Perchard, S. Racine, A. Peremans, A. Tadjeddine, and W.Q. Zheng, *J. Chem. Phys.* **107**, 6526 (1997).
17. J.P. Perchard, F. Romain, and Y. Boutellier, *Chem. Phys.* **343**, 35 (2008).
18. Z. Mielke, S. Coussan, K. Mierzwicki, P. Roubin, and M. Saldyka, *J. Phys. Chem.* **A110**, 4712 (2006).
19. Y. Liu, M. Wiemann, and M.A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 3315 (2004).
20. C. Cezard, C.A. Rice, and M.A. Suhm, *J. Phys. Chem.* **A110**, 9839 (2006).
21. R. Wugt Larsen, P. Zielke, and M.A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **126**, 194307 (2007).
22. R. Wugt Larsen and M.A. Suhm, *J. Chem. Phys.* **125**, 154314 (2006).
23. P. Zielke and M.A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2826 (2006).
24. F. Huisken, S. Mohammad-Pooran, and O. Werhahn, *Chem. Phys.* **239**, 11 (1998).
25. F. Huisken and M. Stemmler, *Chem. Phys. Lett.* **144**, 391 (1988).
26. F. Huisken and M. Stemmler, *Z. Phys.* **D24**, 277 (1992).
27. F. Huisken, A. Kulcke, C. Laush, and J.M. Lisy, *J. Chem. Phys.* **95**, 3924 (1991).
28. F. Huisken, M. Kaloudis, M. Koch, and O. Werhahn, *J. Chem. Phys.* **105**, 8965 (1991).
29. U. Buck and I. Ettischer, *J. Chem. Phys.* **108**, 33 (1998).
30. F. Huisken and M. Slemmer, *J. Chem. Phys.* **98**, 7680 (1993).
31. M. Behrens, R. Frochtenicht, M. Hartmann, J.-G. Siebers, U. Buck, and F.C. Hagemaster, *J. Chem. Phys.* **111**, 2436 (1999).
32. E. Fileti, M. Castro, and S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **452**, 54 (2008).
33. M. Vener and J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **114**, 2623 (2001).

34. K. Takahashi, M. Sugawara, and S. Yabushita, *J. Phys. Chem.* **A107**, 11092 (2003).
35. S. Boyd and R. Boyd, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 54 (2007).
36. J.-M. Andanson, P.A. Bopp, and J.-C. Soetens, *J. Mol. Liq.* **129**, 101 (2006).
37. L. Zoranic, F. Sokolic, and A. Perera, *J. Chem. Phys.* **127**, 024502 (2007).
38. V. Durov and I. Shilov, *J. Mol. Liq.* **136**, 300 (2006).
39. А.В. Немухин, *Соросовский образовательный журнал* **6**, 27 (2000).
40. R.M. Badger and S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.* **5**, 839 (1937).
41. R.A. Provencal, J.B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R.N. Casaes, R.J. Saykally, G.S. Tschumper, and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **110**, 4258 (1999).
42. Yun-bo She and V.M. Chulanovsky, *Opt. Spectrosc.* **2**, 214 (1963).
43. U. Buck and F. Huisken. *Chem. Rev.* **100**, 3863 (2000).
44. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, et al., Gaussian 03, Inc., Wallingford, CT (2004).

Matrix-isolation study of methanol cluster structure formation in the spectral region of stretch C–O and O–H vibrations

I.Yu. Doroshenko

FTIR absorption spectra of methyl alcohol isolated in an argon matrix were experimentally registered. The transformation of the spectral band structure with increasing the matrix temperature was analyzed in the spectral region of stretch C–O and O–H vibrations (1000–1100 and 3000–3800 cm^{-1} , correspondingly). The experimental data were interpreted by using the methods of quantum-chemical simulation of optimal space structure and vibrational spectra of different methanol clusters. It is shown that the cluster structure is gradually changed with a increasing the argon matrix temperature from 10 to 50 K.

PACS: 61.20.Ja Computer simulation of liquid structure;
 36.40.Mr Spectroscopy and geometrical structure of clusters;
 37.10.Pq Trapping of molecules

Keywords: infrared absorption spectra, matrix isolation, methanol, cluster, quantum-chemical simulation.