ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

ФІЗИКА

doi: https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.12.046
УДК 538.9; 535-15

А.О. Васильєва, І.Ю. Дорошенко,
В.Є. Погорелов, Л.А. Булавін

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ
E-mail: tonyavasileva1@gmail.com

Вплив аргонової матриці на коливальні спектри ізольованих в ній кластерів води

Представлено академіком НАН України Л.А. Булавіним

Проведено квантово-хімічні розрахунки спектрів інфрачервоного поглинання кластерів води різного розміру в аргоновому та водному середовищах. На основі порівняння отриманих значень частот та інтенсивностей спектральних смуг визначено вплив аргонового середовища на коливальні спектри кластерів води, ізольованих в аргоновій матриці.

Ключові слова: *вода, кластер, матрична ізоляція, аргон, коливальна спектроскопія.*

Метод матричної ізоляції дозволяє вивчати окремі молекули або невеликі структурні комплекси (кластери) досліджуваної речовини, нехтуючи їх взаємодією з оточуючим середовищем. Значна кількість робіт була присвячена спектроскопічним дослідженням особливостей структури кластерів воднево-зв'язаних рідин в матричній ізоляції (наприклад, [1—4]). В роботах [5, 6] показано, що при температурі 9 К в спектрах ІЧ поглинання води, ізольованої в аргоновій матриці, чітко спостерігаються смуги, які відповідають мономерам та димерам, а з підвищенням температури матриці утворюються кластери більшого розміру.

Проте Немухін в своїй роботі [7] зазначає, що молекула, яка потрапляє в решітку твердотільної матриці, взаємодіє з оточуючими її молекулами силами атомно-молекулярної природи. Більше того, Немухін відзначив, що "гостьові" молекули та матриця-"хазяїн" здійснюють взаємний вплив один на одного, особливості такого впливу "гість"-"хазяїн" вивчаються супрамолекулярною хімією в рамках теорії мікророзчинності. В реальних молекулярних системах, ізольованих в матриці, на молекули впливає як власне середовище, так і середовище матриці. Отже, при вивченні та інтерпретації коливальних спектрів молекул, ізольованих в інертних низькотемпературних матрицях, дуже важливо враховувати вплив твердотільної інертної матриці на форму та положення смуг в експериментальних спектрах.

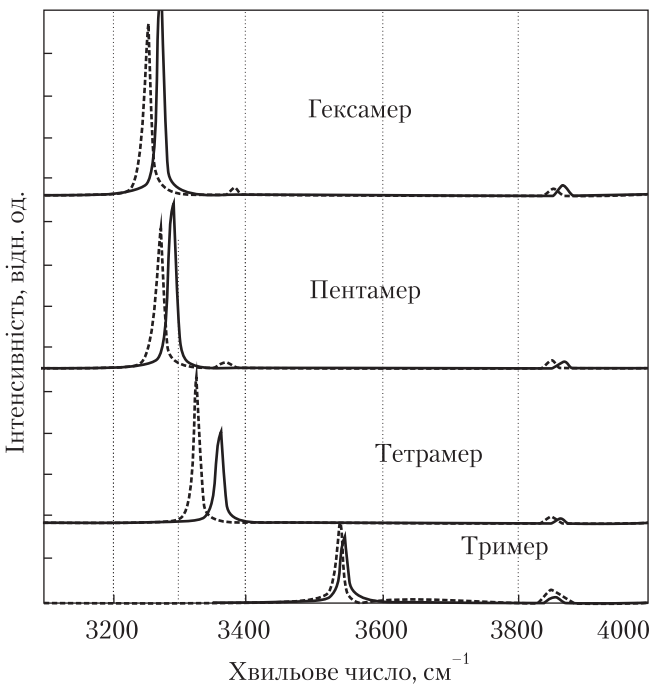
© А.О. Васильєва, І.Ю. Дорошенко, В.Є. Погорелов, Л.А. Булавін, 2018

Метою даної роботи є визначення впливу аргонового середовища на положення коливальних смуг в спектрах ІЧ поглинання води. Нами представлені результати квантово-хімічного моделювання кластерів води різного розміру в аргоні та у власному середовищі. Такий аналіз дозволяє оцінити можливі зміщення спектральних смуг в експериментально зареєстрованих спектрах воднево-зв'язаних рідин, ізольованих в інертних низькотемпературних матрицях. Крім того, квантово-хімічні розрахунки дозволяють отримати досить точну оптимізовану структуру молекулярних кластерів в різних середовищах, а також довжину та енергію утворених водневих зв'язків між досліджуваними молекулами.

За допомогою програмного пакету Gaussian 03 [8] було проведено квантово-хімічне моделювання структури та коливальних спектрів кластерів води різного розміру з використанням методу теорії функціонала густини (DFT) і базисного набору B3LYP/6-31G(d,p). Спектри розраховані для кластерів з N молекул ($N = 1 \div 6$) в різних розчинниках (воді та аргоні) в гармонічному наближенні. В представленій роботі розглядається спектральна область валентних коливань гідроксильної групи (3000—3900 $см^{-1}$), оскільки саме ці коливання найбільш чутливі до формування водневого зв'язку між молекулами води.

У таблиці наведено результати квантово-хімічних розрахунків частот та інтенсивностей смуг ІЧ поглинання кластерів води різного розміру у водному та аргоновому середовищах. Крім того, оцінені відхилення в значеннях частот та інтенсивностей відповідних спектральних смуг в аргоні по відношенню до водного розчинника: $\Delta\nu = \nu(Ar) - \nu(H_2O)$; $\Delta I = I(Ar) - I(H_2O)$.

Як видно з таблиці, в цілому смуги в аргоновому середовищі зміщені в більш високочастотну область на декілька десятків хвильових чисел, а інтенсивність поглинання в аргоні, як правило, менша, ніж у водному середовищі. Кількість спектральних смуг в області валентних коливань дорівнює подвоєній кількості молекул води в кластері, оскільки кожній молекулі відповідає два коливання групи OH — симетричне і антисиметричне. Низькочастотні піки відповідають антисиметричним коливанням, а високочастотні — симетричним [9]. Отримані дані дозволяють побачити, що в аргоновому середовищі зміщення смуг, які відповідають симетричним коливанням гідроксильної групи, є майже однаковими для всіх досліджуваних кластерів, і коливаються в межах 13—17 $см^{-1}$. Причому найбільше зміщення в усіх кластерах спостерігається для найінтенсивнішої симетричної смуги.



Спектри ІЧ поглинання кластерів води різного розміру, розраховані методом DFT/ B3LYP/ 6-31G(d,p): вода (штрихові криві), аргон (суцільні криві)

Смуги антисиметричних коливань значно різняться у своїх зміщеннях під впливом аргону. Таким чином, для димера найбільш інтенсивна антисиметрична смуга 3613,46 $см^{-1}$ зазнає зміщення 72 $см^{-1}$; для тримера найбільш інтенсивними антисиметричними коливаннями є 3533,64 $см^{-1}$ з $\Delta\nu$ = 10,02 $см^{-1}$ та 3533,17 $см^{-1}$ з $\Delta\nu$ = 6,23 $см^{-1}$; для тетрамера — 3325,20 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ = 32,15 $см^{-1}$ та 3325,23 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ = 32,15 $см^{-1}$; для пентамера — 3267,08 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ = 19,73 $см^{-1}$ та 3269,03 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ = 21,41 $см^{-1}$ і для гексамера — 3249,75 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ = = 20,89 $см^{-1}$ та 3250,35 $см^{-1}$, $\Delta\nu$ = 20,58 $см^{-1}$. На рисунку представлено розраховані спектри ІЧ поглинання, які відповідають наведеним в таблиці значенням.

Цікаво відзначити, що для кластерів більшого розміру ($N = 3 \div 6$) розрахунок дає малоінтенсивну ($I < 15$ відн. од.) низькочастотну смугу поглинання, яка, на відміну від усіх інших смуг, зміщена в довгохвильовий бік приблизно на 10 $см^{-1}$ відносно аналогічної смуги у воді. Ця смуга відповідає симетричному коливанню ОН групи молекули води, з яскраво вираженим видовженням зв'язку, задіяного в утворенні кластеру. Зміщення цієї смуги в низькочастотний бік свідчить про незначне посилення даного зв'язку в присутності аргонового середовища.

Розраховані частоти та інтенсивності коливальних смуг кластерів води різного розміру в області валентних коливань групи ОН (DFT/ B3LYP/6-31G(d,p))

Вода	I	Аргон	I	Δν	ΔI
Мономер					
3797,77	9,71	3795,14	2,77	–25,14	–64,08
3893,88	46,38	3904,92	25,20	11,04	–21,18
Димер					
3613,46	511,65	3685,51	325,67	72,05	–185,98
3799,79	24,42	3803,99	13,60	4,20	–10,82
3856,30	46,72	3870,26	44,24	13,96	–2,48
3885,76	90,12	3899,46	61,20	13,70	–28,92
Тример					
3441,19	0,11	3437,90	3,27	–3,29	3,16
3533,17	744,29	3539,40	668,47	6,23	–75,82
3533,64	758,81	3543,66	639,25	10,02	–119,56
3845,89	101,52	3859,73	70,96	13,84	–30,56
3846,40	73,42	3861,06	44,31	14,66	–29,11
3849,24	23,36	3863,27	28,63	14,03	5,27
Тетрамер					
3225,85	0,00	3215,87	0,00	–9,98	0,00
3325,20	1905,04	3357,35	1686,10	32,15	–218,94
3325,23	1904,96	3357,35	1686,09	32,12	–218,87
3390,32	56,78	3418,59	21,14	28,27	-35,64
3847,79	127,46	3859,74	70,10	11,95	–57,36
3849,16	50,548	3860,55	50,07	11,39	–0,48
3849,17	50,545	3860,56	50,07	11,39	–0,48
3851,12	0,0007	3861,76	0,0004	10,64	0,00
Пентамер					
3171,58	2,86	3161,32	14,56	–10,26	11,70
3267,08	2750,12	3286,81	2609,92	19,73	–140,20
3269,03	2749,93	3290,44	2523,56	21,41	-226,37
3363,37	34,53	3372,01	17,14	8,64	–17,39
3366,87	226,34	3378,71	42,51	11,84	–183,83
3847,68	25,73	3859,79	40,51	12,11	14,78
3848,61	133,25	3863,49	50,56	14,88	–82,69
3849,90	49,86	3864,35	27,13	14,45	–22,73
3850,01	60,21	3864,93	36,89	14,92	–23,32
3851,07	6,44	3867,22	42,19	16,15	35,75
Гексамер					
3177,92	0,01	3166,88	0,00	–11,04	–0,01
3249,75	3464,14	3270,64	3350,79	20,89	–113,35
3250,35	3468,13	3270,93	3350,34	20,58	–117,79
3346,68	0,00	3362,03	0,00	15,35	0,00
3347,09	0,01	3362,41	0,00	15,32	–0,01
3381,57	335,23	3390,95	30,44	9,38	–304,79
3847,02	20,38	3864,35	91,10	17,33	70,72
3847,45	0,01	3864,58	0,59	17,13	0,58
3848,08	0,00	3864,70	0,61	16,62	0,61
3849,16	144,39	3865,44	72,66	16,28	–71,73
3849,65	149,63	3865,58	72,86	15,93	–76,77
3850,33	0,02	3866,18	0,17	15,85	0,15

Цікаво, що інтенсивність поглинання найвисокочастотніших смуг в кластерах з непарною кількістю молекул (тример, пентамер) під впливом аргонового розчинника помітно зростає. Водночас інтенсивність поглинання відповідних смуг в кластерах з парною кількістю молекул (тетрамер, гексамер) є майже нульовою як у водному, так і в аргоновому розчиннику, тобто істотних змін при зміні середовища не спостерігається. Поясненням цьому може бути повна симетрія кластерів з парною кількістю молекул.

Взагалі кажучи, високочастотний зсув спектральних смуг, які відповідають валентним ОН коливанням, говорить про збільшення відстані між молекулами в кластері, тобто про послаблення водневого зв'язку в аргоновому оточенні в порівнянні з кластерами води у водному середовищі.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Ceponkus J., Uvdal P., Nelander B. Water Tetramer, Pentamer, and Hexamer in Inert Matrices. *J. Chem. Phys A*. 2012. **116**. P. 4842—4850.
2. Mishchuk O., Doroshenko I., Sablinskas V., Balevicius V. Temperature evolution of cluster structure in n-hexanol, isolated in Ar and N2 matrices and in condensed states. *Structural Chemistry*. 2016. **27**, № 1. P. 243—248.
3. Пицевич Г.А., Дорошенко И.Ю., Погорелов В.Е., Питтерссон Л.Г.М., Шаблинскас В., Сапешко В.В., Балевичус В. Комбинаторный механизм уширения ИК полос поглощения валентных О—Н-колебаний в молекулярных кластерах с водородными связями. *Журн. прикл. спектроскопии*. 2016. **82**, № 3. С. 354—361.
4. Pogorelov V., Doroshenko I., Uvdal P., Balevicius V., Sablinskas V. Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix. *Mol. Phys*. 2010. **108**. P. 2165—2170.
5. Pogorelov V., Doroshenko I., Pitsevich G., Balevicius V., Sablinskas V., Krivenko B., Pettersson L.G.M., From clusters to condensed phase — FT IR studies of water. *J. Mol. Liq*. 2017. **235**. P. 7—10.
6. Погорелов В.Е., Дорошенко И.Ю. Колебательные спектры кластеров воды, изолированной в низкотемпературных матрицах. *Физика низких температур*. 2016. **42**, №12. С. 1487—1491.
7. Немухин А.В., Молекулы в матрицах и кластерах. *Сорос. образоват. журн*. 2000. **6**. С. 27—31.
8. Frisch M.J.; Trucks G.W.; Schlegel H.B.; Scuseria G.E.; Robb M.A.; Cheeseman J.R.; Montgomery J.A.,Jr.; Vreven T.; Kudin K.N.; Burant J.C.; Millam J.M.; Iyengar S.S.; Tomasi J.; Barone V.;Mennucci B.; Cossi M.; Scalmani G.; Rega N.; Petersson G. A.;Nakatsuji H.; Hada M.; Ehara M.; Toyota K.; Fukuda R.; Hasegawa J.;Ishida M.; Nakajima T.; Honda Y.; Kitao O.; Nakai H.; Klene M.; Li X.; Knox J.E.; Hratchian H.P.; Cross J.B.; Adamo C.; Jaramillo J.; Gomperts R.; Stratmann R.E.; Yazyev O.; Austin A.J.; Cammi R.;Pomelli C.; Ochterski J.W.; Ayala P.Y.; Morokuma K.; Voth G.A.; Salvador P.; Dannenberg J.J.; Zakrzewski V.G.; Dapprich S.; Daniels A.D.; Strain M.C.; Farkas O.; Malick D.K.; Rabuck A.D.; Raghavachari K.; Foresman J.B.; Ortiz J.V.; Cui Q.; Baboul A.G.; Clifford S.; Cioslowski J.; Stefanov B.B.; Liu G.; Liashenko A.; Piskorz P.; Komaromi I.; Martin R.L.; Fox D.J.; Keith T.; Al-Laham M.A.; Peng C.Y.; Nanayakkara A.; Challacombe M.; Gill P.M.W.; Johnson B.; Chen W.; Wong M.W.; Gonzalez C.; Pople J.A. Gaussian 03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
9. Chaplin M. Water structure and science. Last upd. 2017. Aug 14. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html.

Надійшло до редакції 12.09.2018

REFERENCES

1. Ceponkus, J., Uvdal, P. & Nelander, B. (2012). Water Tetramer, Pentamer, and Hexamer in Inert Matrices.J. Chem. Phys A, 116, pp. 4842-4850.
2. Mishchuk, O., Doroshenko, I., Sablinskas, V. & Balevicius, V. (2016). Temperature evolution of cluster structure in n-hexanol, isolated in Ar and N2 matrices and in condensed states. Structural Chemistry, 27, No. 1, pp. 243-248.

3. Pitsevich, G., Doroshenko, I., Pogorelov, V., Pettersson, L. G. M., Sablinskas, V. et al. (2016). Combinatorial mechanism of broadening of IR absorption bands of valence O-H vibrations in molecular clusters with hydrogen bonds. J. Appl. Spectroscopy, 82, No. 3, pp. 354-361 (in Russian).
4. Pogorelov, V., Doroshenko, I., Uvdal, P., Balevicius, V. & Sablinskas, V. (2010). Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix. Mol. Phys., 108, pp. 2165-2170.
5. Pogorelov, V., Doroshenko, I., Pitsevich, G., Balevicius, V., Sablinskas, V., Krivenko, B. & Pettersson, L. G. M. (2017). From clusters to condensed phase — FT IR studies of water. J. Mol. Liq., 235, pp. 7-10.
6. Pogorelov, V. & Doroshenko, I. (2016). Vibrational spectra of clusters of water isolated in low-temperature matrices. Phys. low temperatures, 42, No.12, pp. 1487-1491 (in Russian).
7. Nemukhin, A. V. (2000). Molecules in matrices and clusters. Soros Educational J., 6, pp. 27-31 (in Russian).
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.;Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, 2003.
9. Chaplin M. (2017). Water structure and science. Last upd. Aug 14. http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_anomalies.html.

Received 12.09.2018

А.А. Васильева, И.Ю. Дорошенко, В.Е. Погорелов, Л.А. Булавин

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
E-mail: tonyavasileva1@gmail.com

ВЛИЯНИЕ АРГОНОВОЙ МАТРИЦЫ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ В НЕЙ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ

Проведены квантово-химические расчеты спектров инфракрасного поглощения кластеров воды разного размера в аргоновой и водной средах. На основании сравнения полученных значений частот и интенсивностей спектральных полос определено влияние аргоновой среды на колебательные спектры кластеров воды, изолированных в аргоновой матрице.

Ключевые слова: *вода, кластер, матричная изоляция, аргон, колебательная спектроскопия.*

A.O. Vasylieva, I.Yu. Doroshenko, V.E. Pogorelov, L.A. Bulavin

Taras Shevchenko National University of Kiev
E-mail: tonyavasileva1@gmail.com

EFFECT OF AN ARGON MATRIX ON THE VIBRATIONAL SPECTRA OF TRAPPED WATER CLUSTERS

Quantum-chemical calculations of infrared absorption spectra for different sized water clusters in different solvations are performed using the software Gaussian 03. The influence of the argon medium on the vibrational spectra of water clusters isolated in the argon matrix is determined, by comparing the obtained values of frequencies and intensities of spectral bands in water and argon solvations.

Keywords: *water, cluster, matrix isolation, argon, vibrational spectroscopy.*