Uzbek Journal of Physics
DOI: https//doi.org/10.52304/.v25i4.470

Квантово-химическое моделирование влияния аргонового окружения на колебательные спектры метанола

А.А. Некбоев[1], Б.Т. Куйлиев[*,1], М.М. Онук[2], И.Ю. Дорошенко[2], Д.Б. Гулмуратова[1]

[1]Каршинский государственный университет, Кучабог 17, 180119, Карши, Узбекистан
[2]Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская 60, 01601, Киев, Украина

Получена 11.07.2023, revised 26.12.2023

* Corresponding author: e-mail bahromq@rambler.ru, Phone: +998 97 723 70 31

Методами квантовохимического моделирования исследовано влияние аргонового окружения на структуру и колебательные спектры метанола. Методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ рассчитаны оптимальные геометрические параметры и спектры инфракрасного поглощения молекулы метанола в вакууме и в аргоне. Показано, что в присутствии аргона изменяются длины химических связей, а также углы между ними, что приводит к смещению полос в спектре ИК поглощения. Полосы валентных С–Н и О–Н колебаний сдвигаются в низкочастотную сторону, в то время как полосы деформационных колебаний смещаются в сторону более высоких частот.

Ключевые слова: метанол, матричная изоляция, аргон, квантовохимическое моделирование, спектр ИК поглощения.

The influence of an argon environment on the structure and vibrational spectra of methanol was studied by quantum-chemical simulation methods. The DFT method in the B3LYP/cc-pVTZ approximation was used to calculate the optimal geometrical parameters and infrared absorption spectra of the methanol molecule in vacuum and in argon. It is shown that in the presence of argon, the lengths of chemical bonds, as well as the angles between them, change leading to a shift of the bands in the IR absorption spectrum. The bands of the stretching C-H and O-H vibrations are shifted to the low-frequency side, while the bands of bending vibrations are shifted to higher frequencies.

Keywords: methanol, matrix isolation, argon, quantum-chemical simulation, IR absorption spectrum.

I. Введение

Метанол принадлежит к классу одноатомных спиртов, которые в жидком состоянии являются частично упорядоченными системами. Частичная упорядоченность в жидких спиртах обусловлена формированием водородно-связанных молекулярных ассоциатов (кластеров). Спектроскопические методы исследования структуры и свойств жидкостей позволяют получать лишь обобщенную информацию, усредненную по объему, но не дают возможности изучать отдельные молекулы или их небольшие ассоциаты. Выходом из этой ситуации является применение метода матричной изоляции, суть которого заключается в том, что исследуемые молекулы замораживаются в матрице, образованной инертным газом (чаще всего аргоном) при низких температурах (около 10 К) [1-4]. Такие матрицы прозрачны в широком интервале длин волн, что позволяет исследовать их спектроскопическими методами, в частности ИК спектроскопией [3-8]. В низкотемпературной матрице молекулы зафиксированы в пространстве и не вращаются, в отличие, например, от газовой фазы, где к колебательным степеням свободы молекулы добавляются вращательные, что приводит к существенному увеличению количества спектральных полос и усложнению интерпретации полученных спектров. Кроме того, инертный материал изолирующей матрицы предотвращает взаимодействие

молекул друг с другом и минимизирует их взаимодействие с окружением, что также упрощает интерпретацию и анализ спектральных данных. Спектры, полученные методом матричной изоляции, удобно сравнивать с результатами квантовохимического моделирования, поскольку можно экспериментально регистрировать колебательные спектры отдельных молекул или молекулярных ассоциатов, подобные тем, которые дает компьютерное моделирование.

Одним из основных преимуществ метода матричной изоляции является отсутствие взаимодействия матрицы с изолированными в ней объектами, однако в многочисленных экспериментальных исследованиях наблюдается слабое влияние матрицы, которое проявляется в незначительном (до нескольких процентов) смещении спектральных полос по сравнению со спектрами газовой фазы [8-12]. Это смещение, которое называют матричным сдвигом, связано с влиянием матрицы на структуру изолированных в ней молекул, в результате которого изменяются их геометрические параметры. Величина и даже направление матричного сдвига зависит от материала матрицы. Так, в работе [13] было зарегистрировано красное смещение полос валентных O–H колебаний метанола, изолированного в неоновой матрице, и синее смещение в аргоновой матрице.

Влияние аргоновой матрицы на спектры ИК поглощения кластеров воды разного размера было исследовано методами квантовохимического моделирования в работах [11, 12], где путем сравнения частот колебательных полос кластеров воды в вакууме и в аргоне были определены величины матричных сдвигов для различных кластеров. Согласно результатам расчетов, все спектральные полосы воды смещались в низкочастотную сторону на несколько волновых чисел, что хорошо согласовывалось с экспериментальными данными.

Целью данной работы является исследование влияния аргонового окружения на структуру и колебательные спектры молекулы метанола с использованием методов квантовохимического моделирования.

II. Результаты квантовохимического моделирования и их анализ

Квантовохимические расчеты оптимальной геометрической структуры и спектров ИК поглощения молекулы метанола в вакууме и в аргоне-были выполнены с использованием программного пакета Gaussian 09 [9] методом DFT в приближении B3LYP/cc-pVTZ. При проведении модельных расчетов аргоновое окружение задавали в виде соответствующего растворителя. Оптимизированная геометрическая структура молекулы метанола показана на рис. 1.

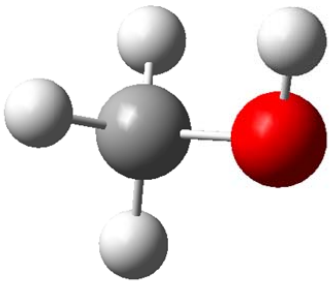


Рисунок 1. Оптимизированная структура молекулы метанола. Темно-серым цветом обозначен атом C, красным – атом O, светло-серым – атомы H.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения геометрических параметров (длины химических связей и углы между ними), а также дипольных моментов для молекулы метанола в вакууме и в аргоне. Видно, что аргоновое окружение не влияет на длину связи C–O. Это может быть связано с тем, что данная связь находится «внутри» молекулы метанола. Длины «периферийных» связей O–H и C–H больше подвержены вдиянию окружения, в аргоновой среде они увеличиваются на несколько тысячных ангстрема по сравнению с соответствующими значениями для вакуума.

Таблица 1. Рассчитанные геометрические параметры и дипольные моменты молекулы метанола в вакууме и в аргоне.

Параметр	Вакуум	Аргон
C–O, Å	1.425	1.425
O–H, Å	0.962	0.965
C–H, Å	1.092	1.096
C–O–H, °	108.1	109.1
O–C–H, °	110.4	110.3
H–C–H, °	108.5	108.6
Дипольный момент, Д	1.94	1.69

Значения углов между связями также изменяются: C–O–H на 1°, углы O–C–H и H–C–H на 0.1°. Дипольный момент молекулы в вакууме равен 1.94 Д, в аргоновой среде уменьшается до 1.69 Д.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

Как известно, длины связей непосредственно связаны со значениями соответствующих колебательных частот. Таким образом, изменение длины связи приводит к смещению соответствующей полосы в спектре ИК поглощения. На том же уровне теории, на котором проводилась оптимизация геометрии, были рассчитаны спектры ИК поглощения молекулы метанола в вакууме и в аргоне. Спектр метанола содержит полосу валентных колебаний ОН группы около 3800 $см^{-1}$, группу полос симметричных и антисимметричных валентных С-Н колебаний около 3000 $см^{-1}$, полосу валентных С–О колебаний около 1030 $см^{-1}$, а также ряд полос, соответствующих разным типам деформационных. колебаний.

В табл. 2 представлены рассчитанные значения частот колебаний молекулы метанола в вакууме и в аргоне, а также интенсивности соответствующих полос. В последнем столбце показаны величины смещения каждой спектральной полосы для спектров в аргоне относительно спектра в вакууме.

Таблица 2. Рассчитанные частоты и интенсивности колебательных полос в спектрах ИК поглощения молекулы метанола в вакууме и в аргоне.

Номер моды	Вакуум		Аргон		$\nu_{ар}-\nu_{вак}$, $см^{-1}$
	ν, $см^{-1}$	*I*, о. е.	ν, $см^{-1}$	*I*, о. е.	
1	310.2	154.4	378.1	122.1	67.9
2	1029.2	159.4	1035.8	115.6	6.6
3	1081.2	5.6	1089.3	14.5	8.1
4	1172.0	1.2	1178.7	0.7	6.7
5	1375.2	38.7	1380.3	31.1	5.1
6	1477.8	3.2	1482.9	3.6	5.1
	1484.6	3.8	1495.2	2.2	10.6
8	1505.0	6.8	1511.4	4.5	6.4
9	2995.9	72.8	2953.8	66.2	–42.1
10	3042.5	81.7	2997.8	71.7	–44.7
11	3099.6	46.4	3070.8	33.6	–28.8
12	3810.8	49.9	3774.2	30.6	–36.6

Как видно из табл. 2, наибольшее смещение (около 68 $см^{-1}$) наблюдается для самой низкочастотной полосы (мода 1), которая относится к крутильным колебаниям молекулы метанола и связана с изменением угла С–О–Н. Большинство полос смещается в сторону высоких частот (синий сдвиг), но полосы валентных С–Н и О–Н колебаний (моды с 9 по 12) смещаются в сторону низких частот (красный сдвиг), что в таблице обозначено знаком «–» перед соответствующими числами. Это связано с тем, что длины связей С–Н и О–Н в аргоновой среде увеличиваются по сравнению с соответствующими значениями для молекулы в вакууме, поэтому частота валентных колебаний этих связей уменьшается.

Величины синих сдвигов валентных С–Н и О–Н колебаний (моды 9-12) составляют 30–40 $см^{-1}$, в то время как красные сдвиги для колебательных полос, соответствующих деформационным колебаниям (моды 2–7), не превышают 10 $см^{-1}$. Это связано с тем фактом, что в присутствии аргона длины химических связей молекулы метанола испытывают большую деформацию, чем углы между связями.

Согласно табл. 2, в присутствии аргона наблюдается также изменение интенсивности полос ИК поглощения, однако определенная закономерность в этих изменениях не прослеживается. Можно лишь отметить, что в аргоновой среде интенсивность поглощения метанола в основном ниже, чем в вакууме. Этот факт может быть связан с уменьшением дипольного момента молекулы метанола в аргоновой среде.

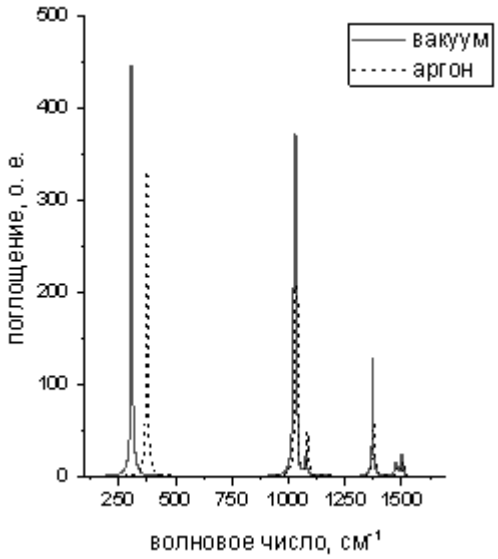


Рисунок 2а. Рассчитанные спектры ИК поглощения метанола в вакууме и в аргоне в спектральных диапазоне 100–1700 $см^{-1}$.

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

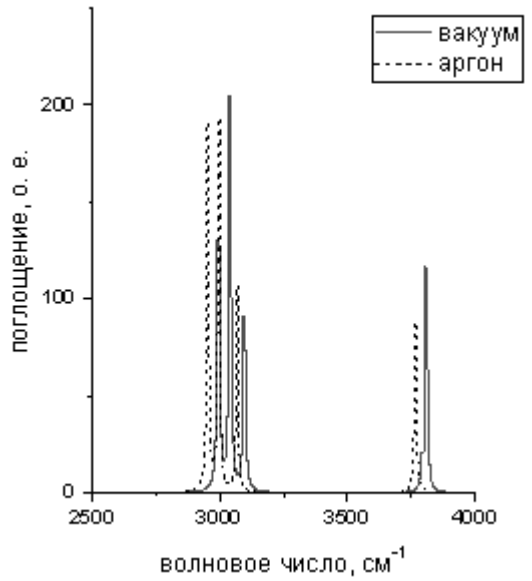


Рисунок 2б. Рассчитанные спектры ИК поглощения метанола в вакууме и в аргоне в спектральных диапазоне 2500–4000 $см^{-1}$.

На рис. 2 показаны рассчитанные спектры ИК поглощения метанола в вакууме и в аргоне в спектральных диапазонах 100–1700 $см^{-1}$ и 2500–4000 $см^{-1}$. Можно наглядно увидеть смещения для всех спектральных полос. Черным цветом показан спектр ИК поглощения метанола в вакууме, а красным – в аргоне.

III. Заключение

Квантовохимическим моделированием структуры и колебательных спектров метанола в вакууме и в аргоновой среде показано, что влияние аргонового окружения проявляется в изменении геометрических параметров молекулы метанола, а именно, в увеличении длин связей С–Н и О–Н и незначительном изменении углов между химическими связями. Такие изменения в структуре проявляются в спектрах ИК поглощения в виде красного смещения полос валентных С–Н и О–Н колебаний на величину 30–40 $см^{-1}$, и синего смещения полос деформационных колебаний на 5–10 $см^{-1}$. Полоса крутильных колебаний с частотой около 310 $см^{-1}$ смещается в сторону более высоких частот на 68 $см^{-1}$. Кроме того, наличие аргонового растворителя приводит к уменьшению дипольного момента молекулы метанола.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для интерпретации и анализа данных экспериментальных исследований метанола в матричной изоляции. Следует заметить, что в конденсированном состоянии молекулы метанола образуют водород-связанные кластеры, и присутствие таких кластеров, наряду с отдельными молекулами (мономерами) метанола, проявляется в спектрах ИК поглощения метанола, изолированного в аргоновой матрице [15, 16]. В связи с этим необходимо исследовать проявление влияния аргонового окружения на кластеры метанола, состоящие из разного числа молекул. Результаты таких исследований будут представлены в последующих работах.

Метаданные

Quantum-chemical simulation of the effect of argon environment on the vibrational spectra of methanol

A.A. Nekboev[1], B.T. Kuyliev[1], M.M. Onuk[2], I.Yu. Doroshenko[2], D.B. Gulmuratova[1]

[1]Karshi State University, Kuchabog str. 17, 180119, Karshi, Uzbekistan
[2]Taras Shevchenko National University of Kiev, Vladimirskaya str. 60, 01601, Kiev, Ukraine

The influence of an argon environment on the structure and vibrational spectra of methanol was studied by quantum-chemical simulation methods. The DFT method in the B3LYP/cc-pVTZ approximation was used to calculate the optimal geometrical parameters and infrared absorption spectra of the methanol molecule in vacuum and in argon. It is shown that in the presence of argon, the lengths of chemical bonds, as well as the angles between them, change leading to a shift of the bands in the IR absorption spectrum. The bands of the stretching C-H and O-H vibrations are shifted to the low-frequency side, while the bands of bending vibrations are shifted to higher frequencies.

Keywords: methanol, matrix isolation, argon, quantum-chemical simulation, IR absorption spectrum

Литература (References)

[1] А.В. Немухин. Соросовский образовательный журнал **6**, 27 (2000).
[2] E. Whittle, D.A. Dows, G.C. Pimentel. J. Chem. Phys. **22**, 1943 (1954).
[3] I. Doroshenko, V. Pogorelov, G. Pitcevich, V. Sablinskas. Clasternaya struktura jidkikh spirtov (LAMBERT, Academic Publishing, Saarbrucken, 2012).
[4] I. Doroshenko. Clustering processes in monohydric alcohols (LAP LAMBERT, Academic Publishing, Saarbrucken, 2015).
[5] I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius. J. Mol. Liq. **157**, 142-145 (2010).
[6] I.Yu. Doroshenko. Low Temp. Phys. **57**, 604-608 (2011).

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.

[7] S.G. Stepanian, A.Y. Ivanov, L. Adamowicz. J. Mol. Spectr. **320**, 13-24 (2016).
[8] I. Doroshenko, M. Onuk, L. Meyliev, B. Kuyliev. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **747**(1), 81-90 (2022).
[9] J. Ceponkus, P. Uvdal, B. Nelander. J. Chem. Phys. **138**, 244305 (2013).
[10] S.G. Stepanian, A.Y. Ivanov, L. Adamowicz. Low Temp. Phys. **42**, 1492-1502 (2016).
[11] A. Vasylieva, I. Doroshenko, O. Doroshenko, V. Pogorelov. Low Temp. Phys. **45**, 736-743 (2019).
[12] V. Pogorelov, I. Doroshenko, A. Vasylieva. Cluster structure of water: FTIR and ab initio study (LAP LAMBERT, Academic Publishing, Chisinau, 2022).
[13] Z. Mielke, S. Coussan, K. Mierzwicki, P. Roubin, M. Sałdyka. J. Phys. Chem. A **110**, 4712-4718 (2006).
[14] 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. Gaussian 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).
[15] V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, V. Sablinskas. Mol. Phys. **108**, 2165-2170 (2010).
[16] G.A. Pitsevich, I.Yu. Doroshenko, V.Ye. Pogorelov, D.S. Umrejko. J. Spectrosc. Dynam. **1**, 9 (2011).

Аргон муҳитини метанолнинг тебранма спектрларига таъсирини квант-кимёвий моделлаштириш

А.А. Некбоев[1], Б.Т. Қўйлиев[1], М.М. Онук[2], И.Ю. Дорошенко[2], Д.Б. Гулмуратова[1]

[1]Қарши давлат университети, Кучабоғ 17, 180119, Қарши, Ўзбекистон.
[2]Тарас Шевченко номидаги Киев Миллий университети, Владимирска 60, 01601, Киев, Украина.

Аргон билан ўралган муҳитни метанолнинг тузилиши ва тебранма спектрларига таъсири квант-кимёвий моделлаштириш усули орқали ўрганилди. Аргонда ва вакуумда метанол молекуласининг инфрақизил ютулиш спектри ва оптимал геометрик параметрлари B3LYP/cc-pVTZ яқинлашув асосида ДФТ усул орқали ҳисобланди. Аргон иштирокида кимёвий боғланишлар узунлиги, шунингдек улар орасидаги бурчаклар ўзгариши кўрсатилди, бу эса ИҚ ютилиш спектридаги полосалар силжишига олиб келди. С-Н ва О-Н валент тебранишларининг полосалари паст частота томонга, деформацион тебранишлар полосалари эса юқори частота томон силжийди.

Калит сўзлар: метанол, матрица изоляцияси, аргон, квант-кимёвий моделлаштириш, ИҚ ютилиш спектри

©Академия наук Республики Узбекистан, 2023 г.