

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.10.043>

УДК 538.9; 535-15

**А.О. Васильєва, І.Ю. Дорошенко, Л.А. Булавін**

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, Київ

E-mail: [tonyavasileva1@gmail.com](mailto:tonyavasileva1@gmail.com)

## **Квантово-хімічне моделювання низькотемпературної аргонової матриці з вбудованими кластерами води**

*Представлено академіком НАН України Л.А. Булавіним*

*Для спектроскопічних досліджень окремих молекул або кластерів, що не взаємодіють між собою та з оточенням, часто використовується метод матричної ізоляції в низькотемпературних матрицях інертних газів. З метою визначення впливу аргонової матриці на положення коливальних смуг в спектрах ізольованих кластерів води було проведено квантово-хімічні розрахунки структури та спектрів інфрачервоного поглинання фрагментів твердотільної аргонової матриці з вбудованими кластерами води різного розміру. Шляхом порівняння отриманих результатів з розрахованими спектрами аналогічних кластерів води у вакуумі визначено вплив матричного оточення на коливальні спектри кластерів води в матричній ізоляції. Показано, що наявність матричного оточення проявляється у зміщенні спектральних смуг у низькочастотний бік на кілька десятків хвильових чисел відносно відповідних коливань у вакуумі.*

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

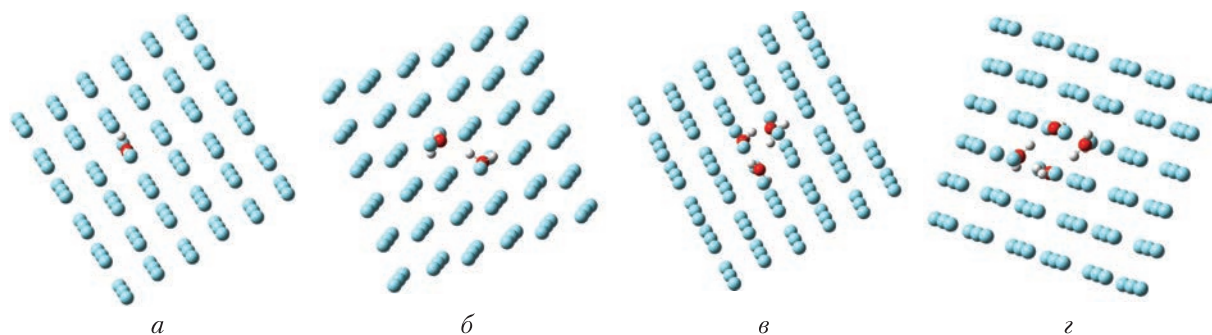
Для отримання коливальних спектрів окремих молекул або невеликих кластерів, що не взаємодіють між собою, часто використовують метод матричної ізоляції досліджуваних об'єктів у низькотемпературних матрицях інертних газів. Вважається, що матриця не взаємодіє з ізольованими в ній об'єктами і не впливає на їхню структуру, що дає змогу порівнювати спектри речовини в матричній ізоляції зі спектрами газової фази цієї речовини. Проте, численні експериментальні дослідження показують, що положення спектральних смуг в матричній ізоляції можуть відрізнятися від відповідних положень в газовій фазі [1–4]. Це вказує на зміну структури ізольованих молекул під впливом матриці [4].

У наших попередніх роботах [5, 6] ми намагались визначити вплив аргонового оточення на коливальні спектри ізольованих кластерів води. Для цього були проведені квантово-хімічні розрахунки структури та коливальних спектрів кластерів води різного розміру у вакуумі та в аргоновому середовищі. Після порівняння обчислених значень положень коливальних смуг кластерів води в аргоновому розчиннику з відповідними значеннями у вакуумі були знайдені величини зміщення спектральних смуг під впливом аргонового оточення.

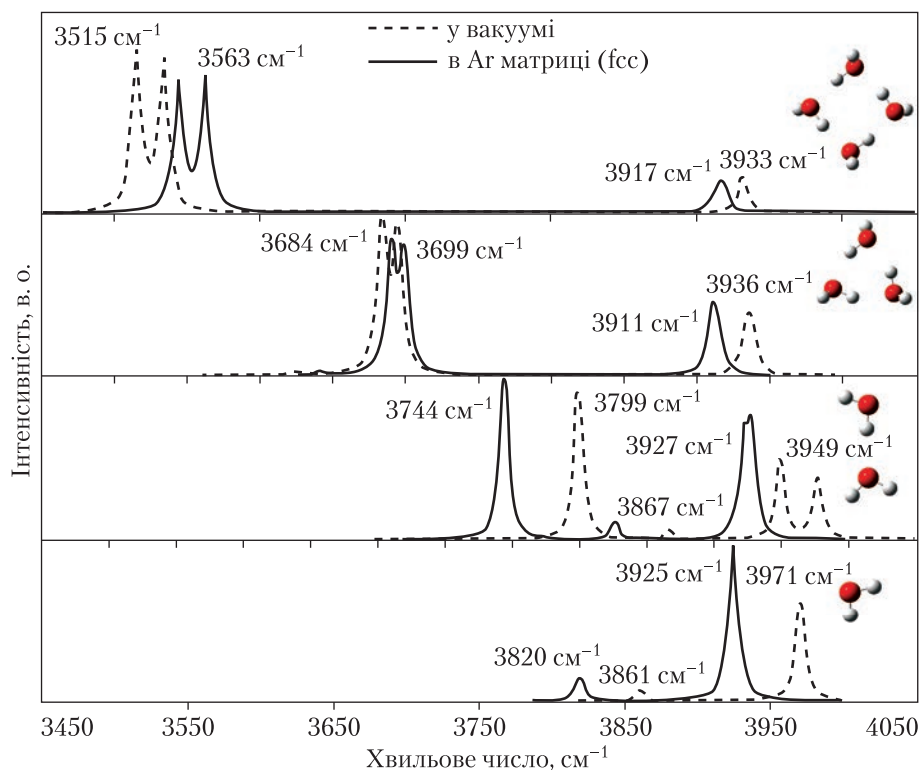
© А.О. Васильєва, І.Ю. Дорошенко, Л.А. Булавін, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 10: 43–48

43



**Рис. 1.** Оптимізована структура кластерів води, вбудованих в кристал аргону (fcc): *a* – мономер; *б* – димер; *в* – тример та *г* – тетрамер



**Рис. 2.** Розраховані спектри ІЧ поглинання кластерів води різного розміру у вакуумі (штрихова лінія) та в аргонній матриці (суцільна лінія), спектральна область валентних коливань гідроксильної групи

Внаслідок порівняння розрахованих величин зміщень з експериментальними спектрами кластерів води, ізольованих в аргонній матриці, було виявлено, що розрахунки дають правильний напрям зміщення спектральних смуг, проте величина цього зміщення як для смуг валентних коливань ОН, так і для деформаційних коливань дещо менша від експериментальних значень. Для підвищення точності розрахунків було вирішено використати інший підхід. Раніше низькотемпературну аргонovu матрицю просто розглядали як неперервне аргонове середовище [5, 6], тепер було побудовано модель, що являє собою фрагмент крис-

тала аргону fcc типу, деякі атоми якого заміщені молекулами води, і саме для такої моделі розраховували коливальні спектри. Результати проведених розрахунків наведено в даній роботі.

На рис. 1 представлено оптимізовані фрагменти кубічного гранецентрованого кристала аргону з вбудованими в нього кластерами води різного розміру. Для вбудовування мономера води один атом аргону був заміщений молекулою води (рис. 1, а), для димера – два атоми аргону заміщені двома молекулами води (рис. 1, б), для тримера і тетрамера – три і чотири атоми аргону, відповідно, заміщені трьома і чотирма молекулами води (рис. 1, в, г). Квантово-хімічні розрахунки оптимальної геометрії всіх наведених структур було виконано за допомогою програмного пакету Gaussian 03 [7] методом M06-2X з базисними наборами функцій CRENL ECP для аргону та aug-cc-pVDZ для молекул води. Після оптимізації геометрії на тому ж рівні теорії були розраховані коливальні спектри описаних структур.

На рис. 2 наведено розраховані спектри ІЧ поглинання кластерів води в вакуумі та в фрагменті твердотільної аргонової матриці без врахування масштабуючого множника, в спектральній області валентних ОН коливань. Значення частот та інтенсивності відповід-

**Розраховані частоти та інтенсивності коливальних смуг кластерів води різного розміру в області валентних коливань групи ОН**

$\nu_{\text{вак}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{вак}}, \text{в. о.}$	$\nu_{\text{Ар}}, \text{см}^{-1}$	$I_{\text{Ар}}, \text{в. о.}$	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$\Delta I, \text{в. о.}$
Мономер					
3860,77	8,36	3819,46	16,96	-41,31	8,61
3970,66	75,53	3924,54	119,64	-46,12	44,11
Димер					
3799,09	233,42	3743,97	256,58	-55,12	23,16
3865,84	16,43	3826,31	27,04	-39,53	10,61
3949,02	126,39	3922,23	128,74	-26,79	2,35
3976,92	99,42	3927,7	148,34	-49,22	48,92
Тример					
3622,87	14,66	3641,34	13,30	18,47	-1,36
3683,32	566,90	3689,86	457,94	6,54	-108,95
3694,01	526,97	3698,64	431,47	4,63	-95,50
3933,02	120,23	3909,72	130,22	-23,3	9,99
3936,02	104,78	3911,23	119,79	-24,79	15,01
3938,45	85,80	3915,05	104,07	-23,4	18,27
Тетрамер					
3427,52	0,00	3472,29	1,13	44,77	1,13
3515,21	1551,86	3544,13	1229,49	28,92	-322,37
3534,01	1442,16	3562,35	1279,73	28,34	-162,43
3561,48	0,00	3588,76	5,69	27,28	5,69
3930,36	0,00	3911,52	93,89	-18,84	93,89
3931,33	136,9	3916,28	138,64	-15,05	2,46
3932,00	203,79	3917,43	104,06	-14,57	-99,74
3933,16	0,00	3920,57	77,01	-12,59	77,01

них спектральних смуг зібрані у таблиці, також там показане відхилення отриманих значень для аргонної матриці відносно значень для вакууму ( $\Delta\nu = \nu_{\text{Аг}} - \nu_{\text{вак}}$ ;  $\Delta I = I_{\text{Аг}} - I_{\text{вак}}$ ).

Як видно з рис. 2, згідно з результатами розрахунків, смуги валентних коливань (як симетричних, так і антисиметричних) ОН групи молекул води в аргонній матриці зміщені відносно відповідних смуг у вакуумі. Зокрема, для смуги антисиметричних валентних коливань мономера це зміщення становить  $46 \text{ см}^{-1}$ , а смуга симетричних коливань мономера зсунута в низькочастотний бік на  $41 \text{ см}^{-1}$ . Згідно з експериментальними даними [3], розбіжність між смугами ІЧ поглинання мономера води в аргонній матриці та смугою ІЧ поглинання в газовій фазі становить близько  $20 \text{ см}^{-1}$ , тобто вона вдвічі менша за отриману нами величину. У попередніх розрахунках, у яких присутність аргону враховувалась у вигляді розчинника [5, 6], навпаки, було отримано значно меншу величину зміщення ( $4\text{--}6 \text{ см}^{-1}$ ).

У випадку димера спостерігається 4 смуги, які зміщені на 49; 27; 39 та  $55 \text{ см}^{-1}$  у бік нижчих частот відносно аналогічних смуг у вакуумі (див. таблицю). Таким чином, напрямок зсуву смуг збігається з результатами, отриманими в роботах [5, 6], проте його величина значно більша.

Для тримера і тетрамера спостерігається інша ситуація. Смуги антисиметричних коливань зміщуються в низькочастотний бік (на 23; 25 та  $23 \text{ см}^{-1}$  для тримера і на 19; 15; 15 та  $13 \text{ см}^{-1}$  для тетрамера). Але смуги симетричних коливань, на відміну від результатів моделювання спектрів у аргонному розчиннику, зміщуються в бік вищих частот (для тримера — на 18; 7 та  $5 \text{ см}^{-1}$ , для тетрамера — на 45; 29; 28 та  $27 \text{ см}^{-1}$ ).

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Немухин А.В. Молекулы в матрицах и кластерах. *Соросов. образоват. журн.* 2000. **6**. С. 27–31.
2. Seponkus J., Uvdal P., Nelander B. Water tetramer, pentamer, and hexamer in inert matrices. *J. Phys. Chem. A*. 2012. **116**. P. 4842–4850.
3. Seponkus J., Uvdal P., Nelander B. The coupling between translation and rotation for monomeric water in noble gas matrices. *J. Chem. Phys.* 2013. **138**. p. 244305.
4. Степаньян С.Г., Иванов А.Ю., Адамович Л. Влияние низкотемпературной аргонной матрицы на ИК спектры и структуру конформационно лабильных молекул N-ацетилглицина. *Физика низких температур*. 2016. **42**, № 12. С. 1492–1502.
5. Васильєва А. О., Дорошенко І. Ю., Погорелов В. Є., Булавін Л.А. Вплив аргонної матриці на коливальні спектри ізолюваних в ній кластерів води. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2018. № 12. С. 46–50.
6. Vasylieva A., Doroshenko I., Doroshenko O., Pogorelov V. Effect of argon environment on small water clusters in matrix isolation. *Low Temp. Phys.* 2019. **45**, № 6. P. 736–743.
7. 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.

Надійшло до редакції 19.07.2019

## REFERENCES

1. Nemukhin, A. V. (2000). Molecules in matrices and clusters. *Soros Educational J.*, 6, pp. 27-31 (in Russian).
2. Ceponkus J., Uvdal P., & Nelander B. (2012). Water Tetramer, Pentamer, and Hexamer in Inert Matrices. *J. Phys. Chem. A*, 116, pp. 4842-4850.
3. Ceponkus J., Uvdal P., & Nelander B. (2013). The coupling between translation and rotation for monomeric water in noble gas matrices. *J. Chem. Phys.*, 138, p. 244305.
4. Stepanian, S. G., Ivanov, A. Yu., & Adamowicz, L. (2016). Effect of low-temperature argon matrices on IR spectra and structure of flexible N-acetylglycine molecules. *Low. Temp. Phys.*, 42, No. 12. pp. 1167-1176.
5. Vasylieva, A. O., Doroshenko, I. Yu., Pogorelov, V. Ye., & Bulavin L. A. (2018). Influence of an argon matrix on vibrational spectra of trapped water clusters. *Dopov. Nac. acad. nauk Ukr.*, No. 12, pp. 46-50 (in Ukrainian).
6. Vasylieva, A., Doroshenko, I., Doroshenko, O., & Pogorelov, V. (2019). Effect of argon environment on small water clusters in matrix isolation. *Low Temp. Phys.* 45, No. 6, pp.736-743.
7. 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.*

Received 19.07.2019

*A.A. Васильєва, И.Ю. Дорошенко, Л.А. Булавин*

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

E-mail: tonyavasileva1@gmail.com

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АРГОНОВОЙ МАТРИЦЫ С ВСТРОЕННЫМИ КЛАСТЕРАМИ ВОДЫ

Для спектроскопических исследований отдельных молекул или кластеров, не взаимодействующих между собой и с окружением, часто используется метод матричной изоляции в низкотемпературных матрицах инертных газов. С целью определения влияния аргоновой матрицы на положения колебательных полос в спектрах изолированных кластеров воды были проведены квантово-химические расчеты структуры и спектров инфракрасного поглощения фрагментов твердотельной аргоновой матрицы с встроенными кластерами воды разного размера. Путем сравнения полученных результатов с рассчитанными спектрами аналогичных кластеров воды в вакууме определено влияние матричного окружения на колебательные спектры кластеров воды в матричной изоляции. Показано, что присутствие матричного окружения проявляется в смещении спектральных полос в низкочастотную сторону на несколько десятков волновых чисел относительно соответствующих колебаний в вакууме.

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

*A.O. Vasylieva, I. Yu. Doroshenko, L.A. Bulavin*

Taras Shevchenko National University of Kyiv

E-mail: tonyavasileva1@gmail.com

## QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF LOW-TEMPERATURE ARGON MATRIX WITH EMBEDDED WATER CLUSTERS

For the spectroscopic study of individual molecules or clusters, which do not interact with each other and with the environment, a method of matrix isolation in low-temperature matrices of inert gases is often used. However,

numerous experimental investigations show that the positions of spectral bands in a matrix isolation can differ from the corresponding positions in the gas phase. This means that the structure of isolated molecules changes under a matrix influence. In order to determine the influence of an argon matrix on the positions of vibrational bands in the spectra of isolated water clusters, quantum-chemical calculations of the structure and infrared absorption spectra of solid argon matrix fragments with embedded water clusters of different sizes are carried out. Instead of considering the matrix environment as a continuous argon solution (as was done in our previous works), the following model is used: a fragment of the fcc argon crystal, several atoms of which are substituted by water molecules. For a monomer, one argon atom is substituted by one water molecule, for a dimer – two argon atoms are substituted by two water molecules, and so on. The geometry optimization of the obtained structures was made using the program set Gaussian 03 by M06-2X method with basis sets CRENL ECP for argon and aug-cc-pVDZ for water molecules. Vibrational spectra of the corresponding structures are calculated at the same level of theory.

By comparison of the obtained results with the calculated spectra of similar water clusters in vacuum, the influence of the argon environment on the vibrational spectra of water clusters in the matrix isolation is determined. It is shown that the presence of the matrix environment is manifested by shifting the spectral bands towards lower frequencies by several tens of wavenumbers relative to the corresponding vibrations in vacuum.

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