

І.Ю. ДОРОШЕНКО,^{1,2} А.А. НЕКБОЄВ,³ Б.Т. КУЙЛІЄВ³

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: dori11@ukr.net)

² Самаркандський державний університет імені Шарофа Рашидова

(Університетський бульвар, 15, Самарканд 703004, Узбекистан)

³ Каршинський державний університет

(Кучабаг 17, Карши 180119, Узбекистан)

ВПЛИВ ОТОЧЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА КОЛИВАЛЬНІ СПЕКТРИ КЛАСТЕРІВ МЕТАНОЛУ

УДК 539

У роботі досліджено вплив оточення на геометричні параметри та спектри ІЧ поглинання малих кластерів метанолу (мономер, димер, тример) за допомогою квантово-хімічних розрахунків методом DFT (B3LYP/cc-pVTZ). Показано, що оточення атомами аргону сильніше впливає на структуру молекули метанолу, ніж оточення молекулами самого метанолу. Вплив оточення на структуру молекул метанолу головним чином полягає у збільшенні довжин зв'язків C–H та O–H, що проявляється у спектрах ІЧ поглинання у вигляді червоного зсуву відповідних спектральних смуг. Порівняння результатів моделювання для кластерів метанолу різних розмірів показало, що величина спектрального зсуву зменшується зі збільшенням числа молекул у кластері. Порівняння результатів моделювання з експериментальними даними дозволило зробити висновок про доцільність використання даного підходу для інтерпретації спектрів одноатомних спиртів у матричній ізоляції.

Ключові слова: метанол, водневий зв'язок, ІЧ спектри, кластер, аргон.

1. Вступ

Метанол є найпростішим представником гомологічного ряду одноатомних спиртів, молекули яких містять одну гідроксильну групу. Завдяки цьому у конденсованому стані між молекулами спиртів утворюються водневі зв'язки, що зумовлює формування кластерної структури. Процеси кластероутворення в спиртах ефективно досліджуються методами коливальної спектроскопії [1–5]. Водночас традиційні спектроскопічні методи надають лише усереднену інформацію про структуру речовини, не дозволяючи отримати детальні дані щодо поведінки окремих молекул або малих кластерів. З метою подолання цього обмеження застосовується метод матричної ізоляції, суть якого полягає у швидкому охолодженні досліджуваних молекул та

їх фіксації в середовищі інертного газу (переважно аргону) за температури близько 10 К. Утворені матриці є прозорими для інфрачервоного випромінювання, що дає можливість реєструвати спектри ІЧ поглинання ізольованих молекул. Такі спектри можна безпосередньо порівнювати з результатами квантово-хімічних розрахунків, оскільки вони відображають коливальні спектри окремих молекул або невеликих їх комплексів, аналогічні до прогнозованих у комп'ютерних моделях.

Однією з основних переваг методу матричної ізоляції є його висока точність, зумовлена мінімальним впливом зовнішнього середовища на досліджувані молекули. Проте в низці експериментів було зафіксовано слабкий вплив матриці, що проявляється у незначному (до кількох відсотків) зміщенні спектральних смуг відносно положень у спектрах газової фази. Це явище, відоме як матричний зсув, виникає внаслідок зміни структури ізольованих молекул під дією оточуючої матриці. Так, у роботі [6] показано, що при ізоляції метанолу в неоновій матриці смуги валентних коливань O–H зміщуються у довгохвильову область, тоді як в аргонівій матриці спостерігається їх зсув у ко-

Цитування: Дорошенко І.Ю., Некбоев А.А., Куйлієв Б.Т. Вплив оточення на структуру та коливальні спектри кластерів метанолу. *Укр. фіз. журн.* **71**, №1, 40 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

роткохвильову область відносно відповідних смуг у газовій фазі.

Невеликі кластери метанолу є об'єктом активних досліджень, зокрема із застосуванням методу матричної ізоляції [7–9]. У всіх випадках у матрицях спостерігається матричний зсув, тобто зміщення спектральних смуг відносно положень, зафіксованих у спектрах газоподібного метанолу. Для оцінки впливу аргонної матриці на структуру ізольованих у ній молекул та кластерів у низці робіт застосовувалися методи квантово-хімічного моделювання. Зокрема, у роботі [10] було проаналізовано матричні зсуви для кластерів води різного розміру, ізольованих в аргонній матриці. Показано, що всі смуги у розрахованих спектрах ІЧ поглинання кластерів води в аргонному середовищі зміщуються у довгохвильову область порівняно зі спектрами у вакуумі, що добре узгоджується з експериментальними результатами. У більш пізніх роботах методами ІЧ спектроскопії та квантово-хімічного моделювання було досліджено вплив аргонної матриці на інші одноатомні спирти – пропанол [11] та етанол [12]. Подібні дослідження впливу матричного оточення на молекули органічних кислот наведено у роботах [13, 14].

Метою даної роботи є визначення впливу аргонного та метанольного оточення на структуру та коливальні спектри мономера, димера та тримера метанолу методами квантово-хімічного моделювання, а також порівняння результатів розрахунків з експериментально зареєстрованими спектрами ІЧ поглинання метанолу в газовій фазі, в рідкому стані та в матричній ізоляції для визначення адекватності вибраного підходу.

2. Методика

Квантово-хімічні розрахунки оптимальної геометричної структури та спектрів ІЧ поглинання метанолу виконано із застосуванням програмного пакета Gaussian 09 [15] методом функціонала густини (DFT) з базисним набором B3LYP/cc-pVTZ. Розрахунки проводилися як для окремих молекул (мономерів), так і для димерів та тримерів молекул метанолу. Квантово-хімічне моделювання здійснювалося для трьох середовищ: вакууму, метанолу та аргону. У програмі Gaussian розрахунки у вакуумі виконуються за замовчуванням, тоді як вплив середовища враховувався шляхом зада-

ння відповідного розчинника в межах моделі поляризованого континууму (PCM) з використанням стандартної опції Solvent для ключового параметра SCRF.

Сpektри ІЧ поглинання рідкого та газоподібного метанолу було отримано за допомогою спектрометра VERTEX 70 (Bruker) у спектральному діапазоні $650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 1 см^{-1} при кімнатній температурі. ІЧ спектр метанолу в аргонній матриці було зареєстровано з використанням спектрометра IFS 113 (Bruker) за температури 20 К у діапазоні $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з тією ж роздільною здатністю. Співвідношення між кількістю молекул метанолу та аргону становило 1 : 1000.

3. Результати та їх обговорення

У табл. 1 наведено розраховані значення геометричних параметрів (довжини хімічних зв'язків та кути між ними), а також дипольних моментів молекули метанолу у вакуумі, у метанолі та в аргоні. Як видно, оточення не впливає на довжину зв'язку С–О. Це може бути пов'язано з тим, що даний зв'язок розташований “всередині” молекули метанолу. Довжини “периферійних” зв'язків О–Н та С–Н є більш чутливими до впливу середовища: як в аргонному, так і в метанольному оточенні вони збільшуються на кілька тисячних ангстрема порівняно з відповідними значеннями для вакууму. Значення валентних кутів також дещо змінюються: кут С–О–Н зростає на 1° , а кути О–С–Н та Н–С–Н – на $0,1^\circ$. Дипольний момент молекули у вакуумі становить 1,94 Д, у метанольному середовищі – 1,91 Д, а в аргонному зменшується до 1,69 Д.

Як відомо, довжини зв'язків безпосередньо пов'язані зі значеннями відповідних коливальних ча-

Таблиця 1. Розраховані геометричні параметри та дипольні моменти молекули метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні

Параметр	Вакуум	Метанол	Аргон
С–О, Å	1,425	1,425	1,425
О–Н, Å	0,962	0,965	0,965
С–Н, Å	1,092	1,096	1,096
С–О–Н, °	108,1	109,1	109,1
О–С–Н, °	110,4	110,3	110,3
Н–С–Н, °	108,5	108,6	108,6
Дипольний момент, Д	1,94	1,91	1,69

Таблиця 2. Розраховані частоти та інтенсивності коливальних смуг у спектрах ІЧ поглинання молекули метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні

Номер моди	Вакуум		Метанол		Аргон		$\nu_{\text{мет}} - \nu_{\text{вак}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{Ар}} - \nu_{\text{вак}}, \text{см}^{-1}$
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$		
1	310,2	154,4	362,5	155,3	378,1	122,1	52,3	67,9
2	1029,2	159,4	1033,1	148,1	1035,8	115,6	3,9	6,6
3	1081,2	5,6	1089,2	17,3	1089,3	14,5	8,0	8,1
4	1172,0	1,2	1182,4	1,3	1178,7	0,7	10,4	6,7
5	1375,2	38,7	1378,1	38,8	1380,3	31,1	3,0	5,1
6	1477,8	3,2	1482,7	3,4	1482,9	3,6	4,9	5,1
7	1484,6	3,8	1488,1	3,2	1495,2	2,2	3,5	10,6
8	1505,0	6,8	1508,2	6,7	1511,4	4,5	3,2	6,4
9	2995,9	72,8	2954,0	74,7	2953,8	66,2	-41,9	-42,1
10	3042,5	81,7	2999,1	83,1	2997,8	71,7	-43,4	-44,7
11	3099,6	46,4	3068,3	45,9	3070,8	33,6	-31,3	-28,8
12	3810,8	49,9	3775,5	49,3	3774,2	30,6	-35,3	-36,6

стот. Таким чином, зміна довжини зв'язку зумовлює зміщення відповідної смуги в спектрі ІЧ поглинання. На тому самому рівні теорії, на якому проводилася оптимізація геометрії, були розраховані спектри ІЧ поглинання молекули метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні. У табл. 2 наведено розраховані значення коливальних частот молекули метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні, а також інтенсивності відповідних смуг. У двох останніх стовпцях показано величини зміщення кожної спектральної смуги для спектрів в аргоні та метанолі, відповідно, відносно спектра мономеру у вакуумі.

Як видно з табл. 2, найбільше зміщення (52 см^{-1} у метанолі та 68 см^{-1} в аргоні) спостерігається для найнижкочастотнішої смуги (мода 1), яка відповідає крутильним коливанням молекули метанолу і пов'язана зі зміною кута С–О–Н. Більшість смуг зміщуються у бік вищих частот (синій зсув), проте смуги валентних коливань зв'язків С–Н та О–Н (моди з 9 по 12) зміщуються у бік нижчих частот (червоний зсув), що в таблиці позначено знаком “-” перед відповідними значеннями. Це пояснюється тим, що довжини зв'язків С–Н та О–Н у метанольному й аргоновому середовищах зростають порівняно з відповідними значеннями для молекули у вакуумі, внаслідок чого зменшується частота валентних коливань цих зв'язків.

Величини синіх зсувів для валентних коливань С–Н та О–Н (моди 9–12) становлять $30\text{--}40 \text{ см}^{-1}$,

тоді як величини червоних зсувів для смуг, що відповідають деформаційним коливанням (моди 2–7), не перевищують 10 см^{-1} . Це зумовлено тим, що в присутності оточення довжини хімічних зв'язків молекули метанолу зазнають більшої деформації, ніж кути між ними. Результати розрахунків також свідчать про те, що зміщення спектральних смуг в аргоновому середовищі на кілька см^{-1} більше, ніж у випадку метанолу в метанолі. Це вказує на те, що оточення атомами аргону сильніше впливає на структуру молекули метанолу, ніж оточення молекулами самого метанолу.

На тому самому рівні теорії були проведені квантово-хімічні розрахунки оптимальної геометричної структури та спектрів ІЧ поглинання димера метанолу у вакуумі, у метанолі та в аргоновому середовищі. У табл. 3 наведено розраховані значення геометричних параметрів (довжини хімічних зв'язків і кути між ними) для димера метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні.

Як показують результати порівняння розрахованих геометричних параметрів димерів у різних середовищах, аргонне оточення призводить до певного збільшення довжин зв'язків С–О та О–Н в обох молекулах димера порівняно з відповідними довжинами зв'язків у вакуумі. При цьому довжина водневого зв'язку О–Н зменшується. У табл. 4 наведені розраховані значення частот коливань, а також інтенсивності відповідних смуг. У двох останніх стовпцях показані величини зміщення ко-

жної спектральної смуги для спектрів у метанолі та в аргоні відносно спектра у вакуумі.

Як показано в табл. 4, спектральні смуги димера в метанолі та аргоні зміщуються на дуже незначні величини відносно відповідних смуг у вакуумі, що цілком очікувано, оскільки геометричні параметри кластерів практично не змінилися під впливом середовища (див. табл. 3). Однак, якщо в метанольному оточенні положення спектральних смуг змінюється лише на десятки частки оберненого сантиметра, то в аргоні ці зміщення сягають одиниць і навіть десятків обернених сантиметрів. Отже, як і у випадку з мономером, аргонове оточення більше впливає на структуру димера, ніж метанольне.

У табл. 5 наведені розраховані геометричні параметри тримерів метанола в різних середовищах, а в табл. 6 – розраховані коливальні спектри та відповідні спектральні зсуви.

Як видно з даних, наведених у табл. 5 і 6, незважаючи на те, що розраховані геометричні параметри тримера не змінюються зі зміною оточення, спектральні зсуви коливальних смуг усе ж присутні. Цей факт можна пояснити тим, що зміни геометричних параметрів дуже малі – менше, ніж 0,001 Å. Відповідно, ці зміни не відображаються в табл. 5, проте вони проявляються у коливальних спектрах у вигляді зсувів смуг поглинання. Так, у спектрі тримера метанолу в метанольному середовищі коливальні смуги практично не змінюють свого положення порівняно зі спектром тримера у вакуумі (різниця не перевищує 0,1–0,2 cm^{-1}), тоді як у спектрі тримера в аргонівому середовищі ці зсуви є дещо більшими – до 10 cm^{-1} . Тому можна зробити висновок про те, що аргонове оточення сильніше впливає на структуру тримера, ніж метанольне. При цьому напрямок зсуву спектральних смуг завжди збігається.

Проведені квантово-хімічні розрахунки оптимальної геометрії та спектрів ІЧ поглинання метанолу в трьох різних середовищах показали, що вплив оточення на структуру молекул метанолу головним чином полягає у збільшенні довжин зв'язків С–Н та О–Н, що проявляється у спектрах ІЧ поглинання у вигляді червоного зсуву відповідних спектральних смуг. Порівняння результатів моделювання для кластерів метанолу різних розмірів (мономер, димер, тример) показало, що величина спектрального зсуву зменшується зі збільшенням числа молекул у кластері, що може бути

пов'язано з більш високою симетрією циклічного тримера порівняно з мономером.

Отримані дані слід зіставляти з результатами експерименту з ізоляції метанолу в низькотемпературних аргонівих матрицях. Тому далі наведено результати порівняння даних, отриманих методом квантово-хімічного моделювання структури та спектрів ІЧ поглинання невеликих кластерів метанолу, що містять одну, дві та три молекули, у трьох різних середовищах – вакуумі, метанолі та аргоні – з доступними експериментальними даними. Розрахунки у вакуумі моделюють спектри відповідних кластерів у газоподібному стані, тому доцільно порівнювати результати моделювання спектрів мономера метанолу у вакуумі з експериментально отриманими спектрами газоподібного ме-

Таблиця 3. Розраховані геометричні параметри та дипольні моменти димера метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні

Параметр	Вакуум	Метанол	Аргон
C ₁ –O ₅ , Å	1,4143	1,4143	1,4151
C ₇ –O ₁₁ , Å	1,4289	1,4289	1,4296
O ₅ –H ₆ , Å	0,9685	0,9685	0,9698
O ₁₁ –H ₁₂ , Å	0,9607	0,9607	0,9613
C ₁ –H ₂ , Å	1,0966	1,0966	1,0964
C ₁ –H ₃ , Å	1,0963	1,0963	1,0962
C ₁ –H ₄ , Å	1,0900	1,0900	1,0900
C ₇ –H ₈ , Å	1,0928	1,0928	1,0924
C ₇ –H ₉ , Å	1,0925	1,0925	1,0923
C ₇ –H ₁₀ , Å	1,0872	1,0872	1,0872
O ₁₁ ...H ₆ , Å	1,8985	1,8985	1,8930
C ₁ –O ₅ –H ₆ , °	108,4761	108,4761	108,351
C ₇ –O ₁₁ –H ₁₂ , °	109,2733	109,2733	109,0631
O ₅ –C ₁ –H ₂ , °	112,5205	112,5205	112,5104
O ₅ –C ₁ –H ₃ , °	112,5515	112,5515	112,5189
O ₅ –C ₁ –H ₄ , °	107,5812	107,5812	107,6484
O ₁₁ –C ₇ –H ₈ , °	111,4226	111,4226	111,3437
O ₁₁ –C ₇ –H ₉ , °	111,8613	111,8613	111,8238
O ₁₁ –C ₇ –H ₁₀ , °	106,5433	106,5433	106,7075
H ₂ –C ₁ –H ₃ , °	108,1072	108,1072	108,0881
H ₂ –C ₁ –H ₄ , °	107,9035	107,9035	107,9292
H ₃ –C ₁ –H ₄ , °	107,9871	107,9871	107,9579
H ₈ –C ₇ –H ₉ , °	109,3895	109,3895	109,3977
H ₈ –C ₇ –H ₁₀ , °	109,0374	109,0374	108,8629
H ₉ –C ₇ –H ₁₀ , °	108,474	108,474	108,5959
H ₆ –O ₁₁ –C ₇ , °	108,5071	108,5071	111,5977
H ₆ –O ₁₁ –H ₁₂ , °	123,5494	123,5494	116,7594

Таблиця 4. Розраховані частоти та інтенсивності коливальних смуг у спектрах ІЧ поглинання димера метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні

Номер моди	Вакуум		Метанол		Аргон		$\nu_{\text{мет}} - \nu_{\text{вак}}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{\text{Ar}} - \nu_{\text{вак}}, \text{см}^{-1}$
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$		
1	152,7	3,0	152,8	3,2	153,7	2,1	0,1	1
2	184,3	5,1	184,5	5,2	189,5	4,2	0,2	5,2
3	213,4	4,4	213,5	4,7	215,5	3,3	0,1	2,1
4	253,4	0,7	253,4	0,7	253,2	0,5	0,0	-0,2
5	278,9	11,5	279	11,6	282,7	7,4	0,1	3,8
6	290,8	27,1	291	27,2	295,1	24,7	0,2	4,3
7	690,2	165,6	690,8	164	708,6	124,3	0,6	18,4
8	742,8	204	743,1	203	752,5	170,8	0,3	9,7
9	888,4	81,9	888,5	80,8	892,1	51,1	0,1	3,7
10	907,1	107	907,3	106	912,4	83,2	0,2	5,3
11	1108,5	30,7	1108,5	29,6	1108,5	21,3	0,0	0,0
12	1126,3	44,1	1126,3	44,6	1129,3	34,4	0,0	3,0
13	1154,6	3,5	1154,5	2,6	1153	2,5	-0,1	-1,6
14	1170,5	0,5	1170,5	0,5	1170,7	0,4	0,0	0,2
15	1416,6	54,6	1416,7	54,2	1419,2	42,1	0,1	2,6
16	1426,6	40,1	1426,7	40,7	1430,2	29,3	0,1	3,6
17	1465,4	1,1	1465,5	0,9	1468,5	0,7	0,1	3,1
18	1481,8	8,4	1481,9	8,8	1485,5	8,4	0,1	3,7
19	1492,7	3,3	1492,9	3,3	1500,1	2,2	0,2	7,4
20	1510	1,5	1510,2	1,5	1518	0,8	0,2	8,0
21	1515,6	5,2	1515,8	5,3	1522	5,9	0,2	6,4
22	1516,6	6,3	1516,8	6,5	1525,3	2,1	0,2	8,7
23	2947,3	112	2947,3	112	2947,6	97,0	0,0	0,3
24	2966,5	66,1	2966,5	66,0	2967	58,2	0,0	0,5
25	2996	76,1	2996	76,0	2996,1	58,6	0,0	0,1
26	3047,9	29,3	3047,9	29,2	3049	21,0	0,0	1,1
27	3086,9	19,3	3087	19,7	3087,5	12,1	0,1	0,6
28	3088,3	10,4	3088,3	10,8	3088,5	14,2	0,0	0,2
29	3385,5	40,5	3385,5	40,9	3383,5	23,3	0,0	-2,0

Таблиця 5. Розраховані геометричні параметри та дипольні моменти тримера метанолу у вакуумі, метанолі та аргоні

Параметр	Вакуум	Метанол	Аргон
C-O, Å	1,4243	1,4243	1,4243
O-H, Å	0,979; 0,98; 0,98	0,979; 0,98; 0,98	0,979; 0,98; 0,98
C-H, Å	1,096; 1,096; 1,096	1,096; 1,096; 1,096	1,096; 1,096; 1,096
O...H, Å	1,876; 1,899; 1,872	1,876; 1,899; 1,872	1,876; 1,899; 1,872
C-O-H, °	110,3; 110,2; 109,9	110,3; 110,2; 109,9	110,3; 110,2; 109,9
O-C-H, °	110,2; 110,2; 110,1	110,2; 110,2; 110,1	110,2; 110,2; 110,1
H-C-H, °	108,7; 108,8; 108,7	108,7; 108,8; 108,7	108,7; 108,8; 108,7

танолу. Результати розрахунків коливальних частот кластерів метанолу в метанольному оточенні слід зіставляти зі спектрами ІЧ поглинання рідко-

го метанолу, у якому кожен кластер перебуває в оточенні інших молекул метанолу. Спектри метанолу, ізолюваного в аргонівій матриці, порівню-

Таблиця 6. Розраховані частоти та інтенсивності коливальних смуг в спектрах ІЧ поглинання димера метанолу у вакуумі, метанолі та в аргоні

Номер моди	Вакуум		Метанол		Аргон		$\nu_{\text{мет}} - \nu_{\text{вак}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{Ар}} - \nu_{\text{вак}},$ см^{-1}
	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	$I, \text{в.о.}$		
1	61,6	4,1	61,9	4,0	71,7	3,7	0,3	10,1
2	75,3	2,2	75,5	2,2	82,2	2,8	0,2	6,9
3	86,5	10,3	86,7	10,1	95,0	5,3	0,3	8,6
4	90,2	19,6	90,5	19,4	100,7	15,4	0,3	10,5
5	96,8	16,5	97,1	16,2	106,4	14,5	0,3	9,5
6	166,1	3,6	166,3	3,3	171,5	3,9	0,2	5,4
7	184,6	6,0	184,8	6,7	190,2	4,1	0,2	5,6
8	207,0	4,3	207,1	4,2	209,6	1,5	0,1	2,6
9	211,0	6,5	211,1	6,5	214,1	4,8	0,1	3,0
10	223,6	0,6	223,4	0,6	218,5	1,5	-0,2	-5,1
11	229,5	0,3	229,3	0,3	223,9	0,6	-0,2	-5,6
12	233,4	0,3	233,2	0,3	228,0	0,5	-0,2	-5,4
13	647,3	239	648,1	236	674,1	174	0,8	26,8
14	706,4	357	707,6	354	744,8	257	1,2	38,4
15	828,8	37,9	829,3	37,0	845,8	26,2	0,5	17,0
16	1037,6	293	1037,7	291	1040,8	224	0,1	3,2
17	1040,2	172	1040,3	171	1042,2	148	0,1	1,9
18	1054,1	23,2	1054,3	23,4	1057,9	17,1	0,1	3,7
19	1126,6	46,1	1126,7	46,3	1128,6	38,9	0,0	2,0
20	1130,6	64,0	1130,7	64,0	1135,7	48,4	0,2	5,1
21	1162,9	1,4	1163,0	1,4	1165,1	0,9	0,1	2,2
22	1186,5	0,5	1186,5	0,5	1184,0	0,6	-0,1	-2,5
23	1186,8	2,5	1186,7	2,6	1184,6	0,1	-0,1	-2,2
24	1187,5	2,5	1187,4	2,4	1184,7	2,7	-0,1	-2,8
25	1411,9	135	1412,1	133	1419,9	100	0,3	8,1
26	1415,2	135	1415,5	136	1427,3	122	0,3	12,1
27	1460,6	14,8	1460,9	134	1468,5	11,8	0,2	7,9
28	1482,7	2,6	1482,7	2,9	1482,9	3,0	0,0	0,2
29	1483,6	0,7	1483,6	0,8	1483,5	1,4	0,0	0,0
30	1487,3	1,5	1487,3	1,5	1488,1	1,4	0,0	0,8
31	1490,8	4,1	1491,0	4,7	1496,7	3,5	0,2	5,9
32	1492,1	4,1	1492,3	4,2	1498,2	3,8	0,2	6,1
33	1492,7	4,0	1492,9	4,3	1498,9	2,3	0,2	6,1
34	1508,0	4,4	1508,2	4,8	1513,6	5,9	0,2	5,5
35	1509,2	6,9	1509,3	6,5	1514,6	4,1	0,1	5,5
36	1509,5	8,7	1509,7	8,3	1515,1	1,2	0,1	5,5
37	2957,9	89,6	2957,9	88,3	2957,9	73	0,0	0,1
38	2959,3	171	2959,3	170	2959,9	143	0,0	0,5
39	2962,5	24,5	2962,5	25,4	2963,2	29,0	0,0	0,7
40	3005,4	77,4	3005,4	76,5	3005,4	58,2	0,0	0,0
41	3007,6	78,6	3007,5	77,4	3007,2	62,5	-0,1	-0,3
42	3010,2	74,3	3010,3	74,5	3010,7	61,4	0,1	0,5
43	3062,7	57,2	3062,7	57,7	3063,2	41,2	0,0	0,5
44	3064,9	62,8	3065,0	61,6	3065,5	41,7	0,1	0,6
45	3065,3	41,9	3065,3	42,7	3066,0	3,5	0,0	0,7
46	3463,4	56,1	3463,5	55,0	3465,9	36,3	0,1	2,5
47	3509,7	1074	3510,0	1070	3520,8	914	0,3	11,1
48	3522,6	987	3522,9	983	3533,3	845	0,3	10,6

ються з розрахованими спектрами кластерів метанолу в аргоновому середовищі.

У табл. 7 наведено розраховані вище величини зсувів коливальних смуг у спектрах ІЧ поглинання молекул і кластерів метанолу у вакуумі та аргоновому середовищі під впливом оточення, а також експериментально зареєстровані смуги ІЧ поглинання метанолу в газовій фазі [16] та в аргонівій матриці [17].

Як видно, спостерігається досить добра кореляція між розрахованими та експериментально зареєстрованими матричними зсувами спектральних смуг. Напрямок зсуву збігається для всіх смуг, оскільки і розрахунок, і експеримент показують збільшення частоти на кілька одиниць хвилових чисел. Величини зсувів також мають один і той самий порядок, лише у випадку валентних коливань С–Н розраховані зсуви на порядок менші, ніж експериментальні. Це може бути пов'язано з ан-

Таблиця 7. Порівняння розрахованих та експериментально зареєстрованих частотних зсувів спектральних смуг метанолу в присутності аргону

Тип коливання	Моделювання			Експеримент		
	$\nu_{\text{вакуум}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{аргон}}$, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\nu_{\text{газ}}$ [16], см^{-1}	$\nu_{\text{матриця}}$ [17], см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}
Вал. С–О	1029,2	1035,8	6,6	1031,5	1033	1,5
Вал. С–О тример	1037,6	1040,8	3,2	1045	1052	7
	1040,2	1042,1	1,9	1065	1076	11
Деф. СОН	1411,9	1419,9	8,1	1321	1330	9
	1415,2	1427,3	12,1	1331	1337	6
	1460,6	1468,5	7,9	1346	1340	6
				1358	1366	8
Деф. НСН				1371	1379	8
	1487,3	1488,1	0,8	1454	1466	12
	1490,8	1496,7	5,9	1471	1474	3
	1492,1	1498,2	6,1			
Вал. С–Н	2947,3	2947,6	0,3	2826	2832	6
	2966,5	2967,0	0,5	2844	2846	2
	2996,0	2996,1	0,1	2865		
	3047,9	3049,0	1,1	2922	2929	7
	3086,9	3087,5	0,6	2940	2955	15
	3088,3	3088,5	0,2	2972	2961	
					3005	
Вал. О–Н мономер	3810,8	3774,2	–36,6	3681	3665	–16

гармонічністю цих коливань, яка не враховувалася під час виконання розрахунків. З тієї ж причини розходяться розраховані та зареєстровані значення частот деформаційних коливань С–ОН та Н–СН.

У табл. 8 наведено розраховані величини зсувів смуг метанолу в метанолі відносно відповідних смуг метанолу у вакуумі, які порівнюються з експериментально зареєстрованими в роботі [16] зсувами смуг у спектрі ІЧ поглинання рідкого метанолу відносно тих самих смуг у газоподібному метанолі.

Порівнюючи розраховані та експериментально зареєстровані зсуви для молекул метанолу в метанольному середовищі, видно, що кореляція між ними відсутня. Так, для валентних С–О коливань розрахунок дає зсув у височастотну область на $3,9 \text{ см}^{-1}$, тоді як смуга валентних С–О коливань у рідкому метанолі спостерігається на частоті 1022 см^{-1} , що на $9,5 \text{ см}^{-1}$ менше, ніж у спектрі газової фази. Таким чином, не збігається не лише величина, а й напрям зсуву. Смуга деформаційних коливань зі зміною кута СОН у рідині й газі не змінює свого положення, тоді як розрахунок

Таблиця 8. Порівняння розрахованих та експериментально зареєстрованих частотних зсувів спектральних смуг метанолу в метанольному середовищі

Тип коливання	Моделювання			Експеримент		
	$\nu_{\text{вакуум}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{мет}}$, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\nu_{\text{газ}}$ [16], см^{-1}	$\nu_{\text{рідина}}$ [16], см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}
Вал. С – О	1029,2	1033,1	3,9	1031,5	1022	– 9,5
Деф. СОН	1172,0	1182,4	10,4	1114	1114	0
Деф. НСН	1477,8	1482,7	4,9	1454	1410	–34
	1484,6	1488,1	3,5	1471	1452	–19
Вал. С–Н	2947,3	2947,6	0,3	2826	2831	5
	2966,5	2967,0	0,5	2844		
	2996,0	2996,1	0,1	2865		
	3047,9	3049,0	1,1	2922	2933	11
	3086,9	3087,5	0,6	2940	2943	3
	3088,3	3088,5	0,2	2972	2981	
Вал. О–Н мономер	3810,8	3775,5	–35,3	3681	–	
Вал. О–Н тример	3509,7	3510,0	0,3	3370	3315	–55

показує зсув на $10,4 \text{ см}^{-1}$. Зсуви смуг деформаційних коливань НСН також не збігаються ні за напрямом, ні за величиною. Спостерігається збіг напрямку зсуву смуг лише для валентних С–Н коливань, хоча величина зсувів відрізняється на порядок. Ситуація з валентними О–Н коливаннями ускладнюється тим, що частота цієї смуги кардинально залежить від наявності водневого зв'язку між молекулами. У газоподібному метанолі спостерігається смуга вільної гідроксильної групи на частоті 3370 см^{-1} , а в рідині вона відсутня через те, що всі молекули залучені до формування воднево-зв'язаних кластерів, тому частота валентних коливань гідроксильних груп зменшується до 3315 см^{-1} . Оскільки в рідкому метанолі утворюються кластери різного розміру, для кожного з яких характерна своя частота валентних О–Н коливань [3, 8, 9, 16], то не зовсім коректно порівнювати значення з результатами моделювання лише для тримера.

4. Висновки

Порівняння результатів квантово-хімічних розрахунків спектральних зсувів у спектрах ІЧ поглинання кластерів метанолу під впливом оточення з експериментальними даними дозволяє зробити такі висновки. Розраховані методом DFT у наближенні B3LYP/cc-pVTZ величини зсувів спектральних смуг метанолу у вакуумі та в аргоні добре узгоджуються з величинами зсувів відповідних смуг у спектрах метанолу, ізольованого в аргонній матриці, відносно смуг у спектрах газоподібного метанолу. Така відповідність свідчить про те, що цей метод моделювання можна ефективно застосовувати для інтерпретації матричних зсувів у спектрах одноатомних спиртів у матричній ізоляції, оскільки він дає змогу адекватно оцінити величину та напрям зсуву спектральних смуг під впливом аргонного оточення.

Розраховані тим самим методом зсуви для метанолу в метанольному середовищі не узгоджуються з експериментально зареєстрованими зсувами смуг рідкого метанолу відносно газоподібного. Це показує, що такий підхід не дозволяє правильно врахувати вплив на молекулу метанолу інших молекул метанолу, які її оточують. Справді, у рідкому стані між молекулами метанолу, як і інших спиртів, формуються водневі зв'язки, у результаті

чого виникають кластери, що складаються з різної кількості молекул. Утворення водневих зв'язків істотно впливає на фізичні та хімічні властивості речовини, зокрема й на їх спектральні прояви. Тому для аналізу відмінностей коливальних спектрів метанолу в різних агрегатних станах необхідно враховувати наявність водневих зв'язків, а не лише присутність метанольного оточення навколо молекули.

1. V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, O. Veretennikov. The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth. *J. Mol. Struct.* **708** (1–3), 61 (2004).
2. P. Golub, I. Doroshenko, V. Pogorelov. Quantum-chemical modeling of energy parameters and vibrational spectra of chain and cyclic clusters of monohydric alcohols. *Phys. Lett. A* **378**, 1937 (2014).
3. V. Pogorelov, Ye. Chernolevska, Ye. Vaskivskiy, L.G.M. Pettersson, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius, Ju. Ceponkus, K. Kovaleva, A. Malevich, G. Pitsevich. Structural transformations in bulk and matrix-isolated methanol from measured and computed infrared spectroscopy. *J. Mol. Liq.* **216**, 53 (2016).
4. O. Mishchuk, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius. Temperature evolution of cluster structure in n-hexanol, isolated in Ar and N₂ matrices and in condensed states. *Struct. Chem.* **27**, 243 (2016).
5. V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko, L. Berezovchuk, Yu. Zhovtobryuch. Nanoscale molecular clusters and vibrational relaxation in simple alcohols. *Superlattices and microstructures* **44** (4–5), 571 (2006).
6. Z. Mielke, S. Coussan, K. Mierzwicki, P. Roubin, M. Saldyka. The complexes between CH₃OH and CF₄. Infrared matrix isolation and theoretical studies. *J. Phys. Chem. A* **110**, 4712 (2006).
7. M. Van Thiel, E.D. Becker, G.C. Pimentel. Infrared studies of hydrogen bonding of methanol by the matrix isolation technique. *J. Chem. Phys.* **27**, 95 (1957).
8. I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius. Matrix-isolation study of cluster formation in methanol: O–H stretching region. *J. Mol. Liq.* **157**, 142 (2010).
9. I.Yu. Doroshenko. Matrix isolation study of the formation of methanol cluster structures in the spectral region of C–O and O–H stretch vibrations. *Low.Temp.Phys.* **57** (7), 604 (2011).
10. A. Vasylieva, I. Doroshenko, O. Doroshenko, V. Pogorelov. Effect of argon environment on small water clusters in matrix isolation. *Low.Temp.Phys.* **45**(6), 736 (2019).
11. I. Doroshenko, M. Onuk, L. Meyliev, B. Kuyliev. Conformational composition of propanol in gaseous state and in matrix isolation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **747**(1), 81 (2022).

12. I. Doroshenko, M. Onuk, A. Nekboev, B. Kuyliev. Influence of an argon matrix on trapped ethanol clusters. *Low Temp. Phys.* **51**, 480 (2025).
13. S.G. Stepanian, L. Adamowicz. Influence of matrices on the low-temperature IR spectra of the formic acid molecule isolated in inert gas crystals. *Low Temp. Phys.* **46**, 192 (2020).
14. S.G. Stepanian, A.Yu. Ivanov, L. Adamowicz. Effect of low-temperature argon matrices on the IR spectra and structure of flexible N-acetylglycine molecules. *Low Temp. Phys.* **42**, 1167 (2016).
15. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel *et al.* *Gaussian 09* Rev. D.1. (Gaussian Inc, Wallingford 2009).
16. I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas. Infrared absorption spectra of monohydric alcohols. *Dataset Papers in Chemistry*. **2013**, 329406 (2013).
17. V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, V. Sablinskas. Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix. *Mol. Phys.* **108**, 2165 (2010).

Одержано 21.09.25

I. Doroshenko, A. Nekboev, B. Kuyliev

INFLUENCE OF THE ENVIRONMENT ON STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF METHANOL CLUSTERS

The study investigates the influence of the environment on the geometric parameters and IR absorption spectra of small methanol clusters (monomer, dimer, and trimer) using quantum chemical calculations with the DFT method (B3LYP/cc-pVTZ). It is shown that argon atoms affect the structure of the methanol molecule more strongly than methanol molecules do. The main effect of the environment on the structure of methanol molecules consists in the elongation of the C–H and O–H bonds, which manifests itself in the IR spectra as a red shift of the corresponding absorption bands. A comparison of the modeling results for methanol clusters of different sizes demonstrated that the magnitude of the spectral shift decreases with an increasing number of molecules in the cluster. The comparison of the modeling results with experimental data led to the conclusion that this approach is suitable for interpreting the spectra of monohydric alcohols in matrix isolation.

Keywords: methanol, hydrogen bonding, IR spectra, cluster, argon.