

PACS numbers: 36.40.Mr, 61.20.Ja, 61.25.Em, 61.46.Bc, 78.30.Cp, 78.40.Dw, 82.80.Gk

Спектрально-структурные характеристики наноразмерных кластеров трет-бутилового спирта в аргоновой матрице

И. Ю. Дорошенко, Г. А. Пицевич*, В. Е. Погорелов

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
ул. Владимирская, 60,
01601 Київ, Україна*

**Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь*

В работе подробно рассматривается температурная зависимость экспериментально зарегистрированных спектров инфракрасного поглощения трет-бутанола (2-метил-пропан-2-ол), изолированного в аргоновой матрице, в спектральном интервале $500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Для интерпретации полученных экспериментальных данных используются методы квантовохимического моделирования оптимальной пространственной структуры и колебательных спектров различных наноразмерных кластеров трет-бутилового спирта. Показано постепенное изменение структуры кластеров с повышением температуры аргоновой матрицы от 10 до 50 К.

У роботі детально розглядається температурна залежність експериментально зареєстрованих спектрів інфрачервоного вбирання трет-бутанолу (2-метил-пропан-2-ол), ізольованого в аргоновій матриці, в спектральному інтервалі $500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Для інтерпретації одержаних експериментальних даних використовуються методи квантовохімічного моделювання оптимальної просторової структури та коливних спектрів різних нанорозмірних кластерів трет-бутилового спирту. Показано поступову зміну структури кластерів з підвищенням температури аргонової матриці від 10 до 50 К.

Work is concerned with the detailed analysis of the temperature dependence of the experimentally registered IR spectra of tert-butanol (2-methyl-propan-2-ol) trapped within the Ar matrix in a spectral range $500\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. For the interpretation of the obtained experimental data, the methods of quantum chemistry simulation of optimal space structure and vibrational spectra of different nanoscale clusters of tert-butyl alcohol are used. The gradual changes of the cluster structure with an Ar matrix temperature increasing are revealed.

Ключевые слова: трет-бутанол, кластер, матричная изоляция, колебательная спектроскопия, водородная связь.

(Получено 18 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на огромный интерес к изучению спиртов как молекул, формирующих кластерные структуры различных размеров и форм, подавляющая часть спектральных исследований касается простейших представителей этого класса — молекул первичных спиртов, в частности, метанола и этанола. Однако отнесение колебательных полос в спектрах этих спиртов значительно усложняется тем обстоятельством, что уже для этанола наблюдается большое количество разнообразных конформеров. Колебательные спектры трет-бутанола оказываются более простыми ввиду отсутствия конформационной изомерии мономера, кроме того, третичный бутанол является достаточно удобным объектом для исследования процесса формирования кластерной структуры благодаря четкому разделению между спектральными проявлениями валентных колебаний свободных и связанных гидроксильных групп. Сегодня имеются работы, в которых анализируется строение молекулы трет-бутилового спирта (ТС) с помощью микроволновой спектроскопии [1, 2], а также анализируется влияние давления и температуры на соотношение различных кластеров по изменениям в ИК- и КР-спектрах в области проявления валентных колебаний гидроксильной группы [3,4]. В данной работе подробно рассматривается экспериментально зарегистрированный спектр инфракрасного поглощения трет-бутанола (2-метил-пропан-2-ола), изолированного в аргонной матрице при разных температурах от 10 до 50 К. Для интерпретации полученных экспериментальных данных используются методы квантовохимического моделирования оптимальной пространственной структуры и колебательных спектров различных кластеров ТС.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Метод изоляции молекул исследуемого вещества в охлажденных матрицах инертных газов позволяет регистрировать и изучать колебательные спектры отдельных молекул или небольших кластеров без влияния на них окружения. Для приготовления матрицы использовался инертный газ аргон (Elme Messer, степень очистки > 99,995). Жидкий трет-бутиловый спирт (степень очистки > 99,9) был предварительно подвержен дополнительной очистке от молекул воды путем выдержки образца на молекулярных сетях (ЗА) в

течение 48 часов. Непосредственно перед приготовлением смеси газов для напыления матрицы выполнялась дегазация спирта методом многократного повторения цикла поочередного замораживания, откачки и размораживания образца на стандартной вакуумной установке.

Образцы для матричной изоляции приготавливались путем смешивания паров ТС с аргоном под вакуумом. Соотношение между молекулами спирта и аргона определялось с помощью стандартного манометра и составляло 1:1000. Смесь газов напылялась на охлажденную до 10 К подложку (CsI), находящуюся в гелиевом криостате замкнутого цикла (Laybold–Hareus RW2). Поток газа в криостате контролировался с помощью игольчатого клапана. Скорость напыления составляла около 2 молей газовой смеси в час, что обеспечивает образование частично кристаллизованной аргоновой матрицы.

Спектры инфракрасного поглощения регистрировались с помощью вакуумного FTIR-спектрометра IFS 113 производства фирмы Bruker. Спектральные данные были получены в диапазоне от 500 см^{-1} до 4000 см^{-1} с разрешением 0,5 см^{-1} . С целью увеличения отношения сигнал–шум каждый спектр регистрировался как усреднение 128 сканов. Спектры регистрировались при разных температурах от 10 К до 50 К с шагом 5 К.

3. МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Расчеты спектрально-структурных характеристик осуществлялись с помощью прикладной квантовохимической программы Firefly (PC GAMESS) version 7.1.G [5], позволяющей выполнять параллельные вычисления на процессорах с несколькими ядрами.

Для оценки возможностей квантовохимических методов при выполнении расчетов колебательных спектров ТС были рассчитаны равновесные геометрии, а также ИК- и КР-спектры молекул изобутана (ИБ) и пероксида трет-бутила (ПТБ), отнесение полос и линий которых известно [6, 7]. Результаты *ab initio* расчетов молекул ИБ и ПТБ с базисными наборами 6-311 G, cc-pVDZ, cc-pVTZ и cc-pVQZ и DFT методами учета поляризации и корреляции электронов: B3LYP, X3LYP, O3LYP, PBE0 и B3PW91 были сопоставлены с экспериментальными данными. Установлено, что использование DFT методов B3LYP, X3LYP и O3LYP ведет к практически совпадающим результатам, тогда как последние два метода ухудшают согласие между расчетом и экспериментом. Увеличение базисного набора сближает результаты расчетов с экспериментом, однако затраты времени растут нелинейно с ростом базисного набора функций. Следует отметить, что расчеты ИК- и КР-спектров молекул ИБ и ПТБ, выполненные в приближении B3LYP/cc-pVTZ, хорошо согла-

суются с [6, 7]. Расчеты молекулы ИБ с использованием группы симметрии C_{3v} для сохранения вырождения колебаний E типа выполнялись с удвоением числа точек при определении силовых постоянных. При этом достигается полное согласие в порядке следования рассчитанных и экспериментальных колебаний молекулы. Масштабированию подвергались лишь силовые постоянные, связанные с производными от потенциальной энергии по длинам С–Н-связей и углам с участием этих связей. При этом значения масштабирующих множителей оказались весьма близкими к единице: 0,982 и 0,987, соответственно. Использование этих множителей в случае молекулы ПТБ также оказывается вполне приемлемым, однако следует отметить, что здесь имеет место нарушение порядка хода рассчитанных и экспериментальных частот для двух пар колебаний. Использование базиса 6-311 G ведет к количественно большим отклонениям от данных ИК- и КР-спектров. Однако качественные тенденции в расположении частот в целом вполне адекватны, и данное приближение может быть использовано при расчете спектрально-структурных характеристик кластеров средних размеров, для которых использование приближения V3LYP/сс-pVTZ оказывается неприемлемым по временным затратам.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Структура ассоциатов трет-бутилового спирта

Оптимизация геометрии молекулы ТС и ряда ее ассоциатов выполнялась (I) с использованием базиса 6-311G и (II) в приближении V3LYP/сс-pVTZ. Поскольку при оптимизации геометрии мономера без наложения требований симметрии конечная конфигурация оказывалась близкой к C_s группе, была оптимизирована также структура ТС с требованием соответствия C_s группе. Геометрия $OC(CH_3)_3$ фрагмента остается близкой к C_{3v} . Однако следует отметить, что значение угла O–C–C, образованного С–С-связью, находящейся в транс-положении по отношению к O–Н-связи составляет $104,52^\circ$ (I) и $104,87^\circ$ (II), в то время как значения двух других углов близки к тетраэдрическим ($108,91^\circ$ (I) и $109,51^\circ$ (II)). В случае димеров молекулы ТС удалось установить наличие как минимум двух стабильных конфигураций. Менее стабильная геометрия характеризуется наличием плоскости симметрии (DA), более стабильная — несимметрична (DB). Оба конформера получены при использовании базиса 6-311 G и подтверждены расчетами в приближении V3LYP/сс-pVTZ. Конфигурации димеров DA и DB приведены на рис. 1, а, б. Энергия стабилизации димера DA составляет 4,37 ккал/моль, а димера DB — 5,88 ккал/моль.

Оптимизация кластеров, состоящих из трех молекул ТС, также

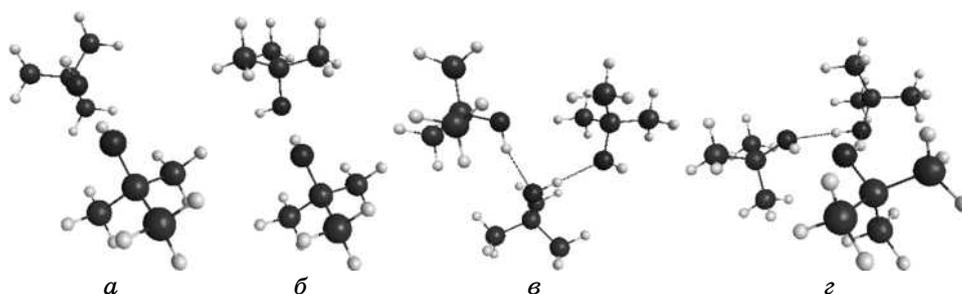


Рис. 1. Рассчитанные конфигурации димеров: *a* — DA и *б* — DB и тримеров; *в* — TrA и *г* — TrB трет-бутилового спирта.

выполнялась в двух приближениях. Расчеты предсказывают наличие стабильных конфигураций как для цепочечных (TrA), так и для циклических структур (TrB). Соответствующие конформации приведены на рис. 1, *в*, *г*. Энергии стабилизации тримеров TrA и TrB, согласно расчету B3LYP/сс-рVTZ, составили 13,24 ккал/моль и 15,9 ккал/моль, соответственно. Согласно этим данным, циклический вариант тримера оказывается более предпочтительным, нежели цепочечный.

Оптимизация геометрического строения ассоциатов ТС содержащих 4, 5, 6 и 7 молекул, принимая во внимание временные затраты, выполнялись лишь с использованием базиса 6-311 G. Во всех случаях результатом расчетов оказались цепочечные структуры. Несомненно, тот факт, что, согласно выполненным расчетам, кластеры вида $(ТС)_n$, где $n = 4, 5, 6$ и 7 имеют цепочечное строение, говорит лишь о том, что такие конфигурации имеют право на существование, но не отрицает существование циклических структур с теми же значениями n . Отметим, что согласно [1], при выполнении расчетов в приближении HF 6-31* G были получены циклические структуры ассоциатов ТС для $n > 3$. Поэтому при интерпретации спектральных данных допускалась возможность существования как циклических, так и цепочечных структур.

4.2. Расчеты ИК-спектров и анализ экспериментальных данных

На рисунке 2 приведен рассчитанный ИК-спектр мономера ТС в приближении B3LYP/сс-рVTZ с двойной точностью с масштабированием силового поля, а для сравнения с экспериментальными данными показан также зарегистрированный спектр ТС, изолированного в аргоновой матрице при 10 К.

39 нормальных колебаний молекулы ТС распадаются на 22 колебания типа A' и 17 колебаний типа A'' . Только полносимметричные

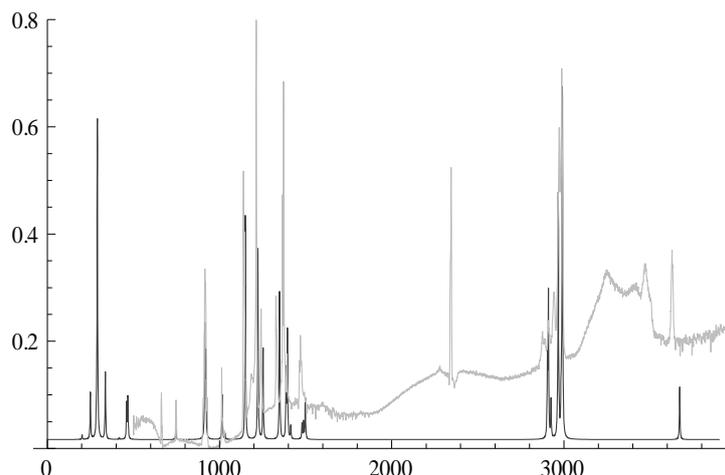


Рис. 2. Рассчитанный ИК-спектр мономера ТС в приближении V3LYP/сс-pVTZ с двойной точностью с масштабированием силового поля (нижняя кривая) и экспериментально зарегистрированный ИК-спектр ТС, изолированного в аргоновой матрице при 10 К (верхняя кривая).

колебания включают наиболее интересные естественные координаты: изменение длин O–H- и C–O-связей и деформацию C–O–H-угла. Валентные колебания гидроксильной группы в спиртах являются предметом пристального внимания многих исследователей по вполне понятным причинам. Однако в данной работе основное внимание уделено спектральному диапазону $500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, где должны проявляться деформационные колебания гидроксильной группы, присутствовать вклады валентных колебаний C–O-связи и, в случае возникновения ассоциатов, — торсионные (неплоские) колебания O–H-связи. Анализ результатов расчета ИК-спектра молекулы ТС в приближении V3LYP/сс-pVTZ и принадлежности молекулы к группе C_s показывает, что валентные колебания C–O-связи и плоские деформационные колебания гидроксильной группы делокализованы. Наибольшие вклады $\delta_{\text{C-O-H}}$ в распределение потенциальной энергии (РПЭ) приходятся на частоты 1362 и 1159 см^{-1} и составляют 42 и 40% соответственно. Наибольший вклад $\nu_{\text{C-O}}$ присутствует на частоте 919 см^{-1} и достигает 47% (для возможности сравнения значения рассчитанных частот в тексте приведены без масштабирования силового поля).

Кроме того, имеются вклады $\nu_{\text{C-O}}$ в РПЭ еще нескольких колебаний: 1232 и 925 см^{-1} (14 и 21% , соответственно). Вклад $\delta_{\text{C-O-H}}$ в РПЭ колебания с частотой 1028 см^{-1} достигает 10% . Значения частот валентных C–C-колебаний в молекуле ТС несколько смещаются в длинноволновую сторону по отношению к соответствующим колебаниям в молекуле ИБ. Полносимметричное колебание типа A_1 свя-

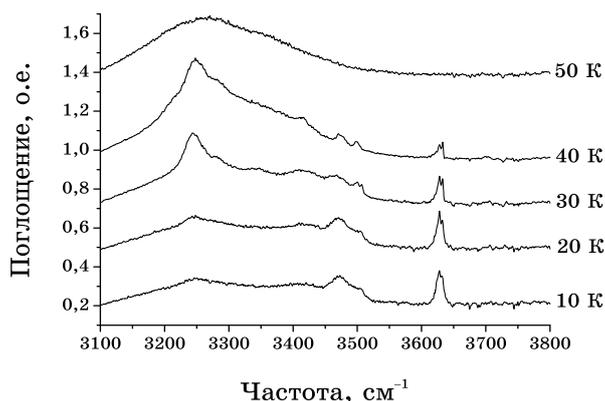


Рис. 3. Температурная зависимость экспериментально зарегистрированных ИК-спектров трет-бутанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы.

зей С–С в молекуле ИБ имеет рассчитанное значение 796 см^{-1} (проявляется в спектре на частоте 799 см^{-1}) и порождает полностью симметричное колебание этих связей в молекуле ТС на рассчитанной частоте 746 см^{-1} , оставаясь весьма локализованным (до 83% вклада в РПЭ). Антисимметричное колебание С–С-связей уже в молекуле ИБ делокализовано, а наибольший вклад достигает 52% в РПЭ дважды вырожденного колебания с частотой 971 см^{-1} (значение соответствующей частоты в спектре — 966 см^{-1}). Это колебание порождает колебания типов A' и A'' в молекуле ТС, причем более локализованным оказывается антисимметричное — 909 см^{-1} (вклад в РПЭ — 47%), а симметричные колебания С–С-связей представлены на частотах 925 и 919 см^{-1} (вклады в РПЭ — 35 и 21%, соответственно). Отметим также, что ряд колебаний типа A'' в молекуле ТС порождается колебаниями типа A_2 в молекуле ИБ, и, как можно было предположить, должен иметь весьма низкую интенсивность в ИК-спектре ТС, что подтверждается результатами расчетов.

Как известно, процесс формирования кластерной структуры в спиртах отчетливо отображается в спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы (см. рис. 3). В работах [8, 9], посвященных исследованиям температурной зависимости ИК-спектров первичных спиртов, изолированных в аргоновой матрице, в области валентных ОН-колебаний, было показано, что с ростом температуры интенсивность полос, соответствующих колебаниям свободной гидроксильной группы, уменьшается. А интенсивность полос, которые обычно относят к колебаниям гидроксильных групп водородно-связанных молекул спиртов, наоборот, увеличивается. Это означает, что в матрице уменьшается количество мономеров, а вместо этого увеличивается количество водородно-связанных кла-

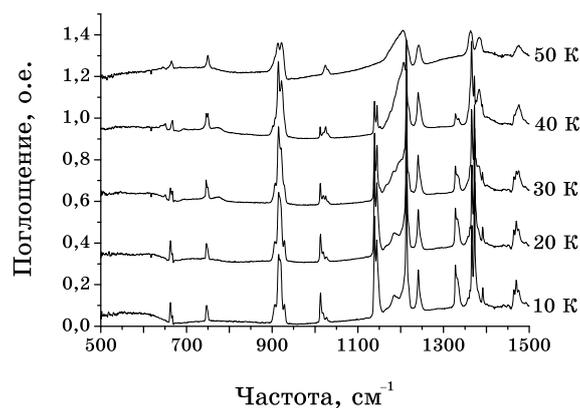


Рис. 4. Температурная зависимость экспериментально зарегистрированных ИК-спектров трет-бутанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне $500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

стеров большего размера, то есть происходит процесс образования наноразмерных кластеров из отдельных молекул спиртов. Естественно предположить, что формирование водородной связи должно отражаться на колебаниях молекулы донора с вкладом в РПЭ $\delta_{\text{C-O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ не в меньшей мере, чем на валентных колебаниях гидроксильной группы. Это означает, что интенсивность соответствующих полос поглощения в ИК-спектрах молекулы ТС в матрице должна уменьшаться по мере исчезновения мономеров из исходного распределения при увеличении температуры, а также увеличение доли циклических конфигураций по отношению к цепочечным. Действительно, детальный анализ экспериментальных ИК-спектров, полученных при температурах $10\text{--}50\text{ К}$ (рис. 4) показывает, что большинство полос в интервале $500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ можно разделить на достаточно индифферентные к повышению температуры и те, интенсивность которых достаточно синхронно с интенсивностью полос, обусловленных $\nu_{\text{O-H}}$ свободных гидроксильных групп, понижается по мере роста температуры образца. Как видно из рис. 4, существенные изменения с ростом температуры демонстрируют следующие дублеты полос поглощения: 1013 и 1017 см^{-1} , 1139 и 1144 см^{-1} , $1327,5$ и $1332,5\text{ см}^{-1}$, 1366 и $1372,5\text{ см}^{-1}$, а также одиночные полосы 1213 и 1392 см^{-1} . Можно предположить, что дублетная структура большинства полос в ИК-спектре ТС обусловлена незначительным различием частот колебаний с участием $\delta_{\text{C-O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ у молекул мономеров и молекул-акцепторов димеров и других цепочных ассоциатов.

Дублет полос 1139 и 1144 см^{-1} , согласно данным расчета молекулы мономера, обусловлен колебанием с рассчитанным значением частоты 1159 см^{-1} , где, помимо отмеченного выше 40% вклада в

РПЭ деформационного колебания гидроксильной группы, имеется 45% вклад деформационных колебаний С–Н-связей и 10% вклад валентных колебаний С–С-связей. С дублетом 1013 и 1017 см⁻¹ следует связать колебание 1028 см⁻¹, где, кроме 10% вклада в РПЭ колебаний $\delta_{\text{C-O-H}}$, присутствует 58% вклад деформационных колебаний С–Н-связей, а также 8 и 5% вклады $\nu_{\text{C-C}}$ и $\delta_{\text{C-C-O}}$. Дублет полос 1327,5 и 1332,5 см⁻¹ следует связать с колебанием 1363 см⁻¹, где, помимо отмеченных выше колебаний гидроксильной группы, присутствуют вклады маятниковых и деформационных колебаний С–Н-связей (до 30%) и валентных колебаний С–С-связей (9%). Дублет 1366 и 1372 см⁻¹ обусловлен колебанием с частотой 1402 см⁻¹, где помимо небольшого (до 5%) вклада $\delta_{\text{C-O-H}}$ присутствуют вклады маятниковых и деформационных колебаний С–Н-связей (80%). Полосу 1213 см⁻¹ следует связать с колебанием 1232 см⁻¹, где основной вклад в РПЭ (до 50%) вносят деформационные колебания С–Н-связей, а полосу 1392 см⁻¹ — с колебанием 1425 см⁻¹, где имеется двухпроцентный вклад деформационного колебания гидроксильной группы. Почему две последние полосы не демонстрируют дублетную природу, как это характерно для остальных полос? Более детальный анализ показывает, что эти полосы также имеют «спутников» на частотах 1217 и 1394 см⁻¹, но их интенсивность существенно меньше, чем интенсивность основных полос, и, как видно, величина расщепления меньше, чем для большинства остальных чувствительных к изменению температуры полос поглощения. Отметим еще раз, что именно для этих двух полос вклад $\delta_{\text{C-O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ в РПЭ минимален.

Индифферентные по отношению к изменению температуры полосы следует связать с колебаниями типа А'', для которых, как отмечалось выше, по ограничениям симметрии исключается вклад в РПЭ $\delta_{\text{C-O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$. Вполне разумно предположить, что формирование водородной связи не должно сказаться на частотах этих колебаний сколько-нибудь существенным образом.

Поведение полосы в области 920 см⁻¹ (рис. 5) не позволяет отнести ее к одной из двух обозначенных выше групп. Она имеет весьма сложный контур уже при температуре 10 К. Рост температуры, несомненно, трансформирует спектральный контур. Но ясно, что тенденции уменьшения интенсивности ряда исходных полос, формирующих контур, которые вполне можно связать с колебаниями 919 и 925 см⁻¹, имеющими вклады $\nu_{\text{C-O}}$, компенсируются ростом интенсивности других, уже присутствующих, полос и появлением новых.

Рассмотрим теперь, какую оценку влияния увеличения длины цепочечных ассоциатов на чувствительные к температуре полностью симметричные (по отношению к собственной плоскости симметрии каждой отдельной молекулы) колебания дают неэмпирические рас-

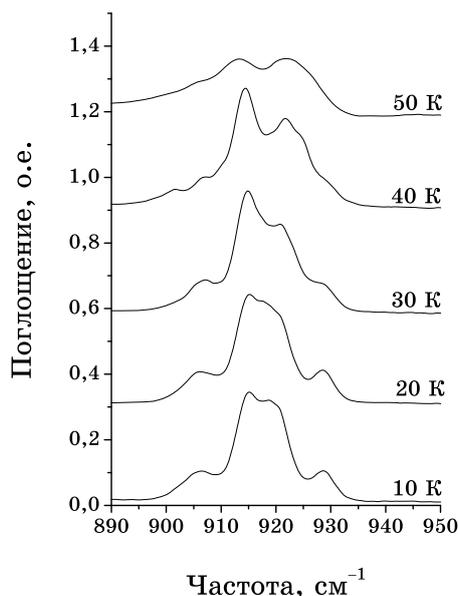


Рис. 5. Температурная зависимость экспериментально зарегистрированных полос ИК-поглощения трет-бутанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне $890\text{--}950\text{ см}^{-1}$.

четы.

Валентное колебание гидроксильной группы мономера, согласно данным, полученным с использованием базиса 6-311 G, проявляется на частоте $4047,2\text{ см}^{-1}$. В димере частота этого колебания в акцепторе незначительно увеличивается до $4053,3\text{ см}^{-1}$. В тримере частота этого колебания практически совпадает с частотой димера ($4053,06\text{ см}^{-1}$). Для $n = 4, 5, 6$ и 7 рассчитанные значения частот этого колебания акцептора составили соответственно $4050,2, 4050,9, 4050,3$ и 4051 см^{-1} . Как видно, возникновение водородной связи незначительно сказывается на значении частоты валентного колебания свободной O–H-связи, и по мере роста длины цепочки влияние каждой новой молекулы ощущается на ней все в меньшей мере. Существенно большее влияние появления водородной связи на $\nu_{\text{O-H}}$ свободной группы предсказывают расчеты, выполненные в приближении V3LYP/сс-pVTZ. Значение частоты $\nu_{\text{O-H}}$ в мономере составило 3827 см^{-1} , а в димере оно понижается почти на 50 см^{-1} ($3776,6\text{ см}^{-1}$). В цепочечном тримере частота этого колебания уменьшается еще на 5 см^{-1} (3771 см^{-1}). В сравнении с расчетами, выполненными с использованием базиса 6-311 G, приближение V3LYP/сс-pVTZ существенно ближе в значениях частот к экспериментально наблюдаемым частотам и верно предсказывает понижение частоты валентного колебания O–H-связи в акцепторе при воз-

никновении ассоциатов, однако величина смещения, несомненно, завышена. Расчеты ИК-спектров мономера и димера, выполненные с двойной точностью, демонстрируют значительно более разумный результат: значение $\nu_{\text{O-H}}$ в мономере — $3808,5 \text{ см}^{-1}$, а в акцепторе димера — $3805,3 \text{ см}^{-1}$. В экспериментальном спектре при $T = 10 \text{ К}$ в области валентных колебаний свободной гидроксильной группы наблюдается два максимума с частотами $3632,5$ и 3627 см^{-1} ; кроме того, имеются еще две неразрешенные полосы с примерными значениями частот максимумов 3623 и 3620 см^{-1} .

Как видно, величины расщеплений составляют $\cong 5 \text{ см}^{-1}$. Сопоставление форм колебаний мономера, димера и цепочечного тримера, рассчитанных в приближении B3LYP/cc-pVTZ, показывает, что колебания с частотами $1426, 1402, 1363, 1232, 1159$ и 1028 см^{-1} сохраняют свою индивидуальность в молекуле-акцепторе. При этом их частота отличается от частоты соответствующего колебания мономера на $2\text{--}5 \text{ см}^{-1}$. Аналогичные колебания можно найти и в донорных молекулах. Однако их форма меняется в большей степени по сравнению с молекулами-акцепторами, а значения частот отличаются от соответствующих значений мономера на $6\text{--}30 \text{ см}^{-1}$. В целом аналогичную картину можно проследить, сравнивая формы этих шести колебаний у цепочек $(\text{ТС})_n$ с $n = 1\text{--}7$, рассчитанных с использованием базиса 6-311 G. Поскольку экспериментальное значение величины расщепления температурно-чувствительных полос поглощения составляет 5 см^{-1} , можно предположить, что дублетная структура полос с участием $\delta_{\text{C-O-H}}$ и $\nu_{\text{C-O}}$ обусловлена колебаниями мономера и акцептора в цепочных ассоциатах. Согласно данным эксперимента после нагревания образцов до $45\text{--}50 \text{ К}$ все мономерные молекулы ТС и их цепочные ассоциаты исчезают, что синхронно отражается как в области валентных колебаний гидроксильной группы, так и в спектральном диапазоне $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Стоит подчеркнуть, что ряд полос в этом интервале проявляется со значительно большей относительной интенсивностью, нежели валентные колебания свободной гидроксильной группы и, следовательно, может считаться не менее важным для аналитических целей.

Формирование циклических структур ведет к появлению групповых колебаний циклов. Образование водородной связи повышает частоты как плоских, так и неплоских деформационных колебаний O-H-группы, причем последние формируются из торсионных колебаний гидроксильной группы в молекуле мономера. Согласно данным расчетов, в интервале $650\text{--}740 \text{ см}^{-1}$ отсутствуют колебания у мономера и димера ТС. Вместе с тем у тримеров как цепочечной, так и циклической структуры появляются неплоские колебания O-H-группы с частотами 682 и 688 см^{-1} , соответственно. В ИК-спектре ТС уже при температуре 10 К имеется дублет полос слабой интенсивности $662,5$ и 667 см^{-1} (рис. 6). Это указывает на то, что уже при этой

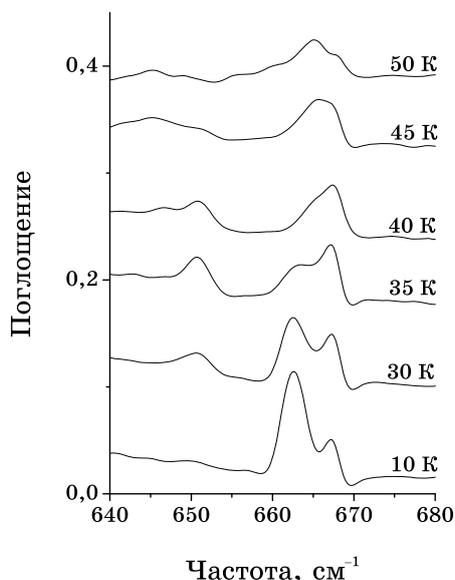


Рис. 6. Температурная зависимость экспериментально зарегистрированных полос ИК-поглощения трет-бутанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне 640–680 см^{-1} .

температуре в образце помимо мономера и димера присутствуют трехчленные ассоциаты. По мере роста температуры матрицы соотношение интенсивностей дублета меняется. Вначале более интенсивна полоса с частотой 662,5 см^{-1} . Затем, уже после достижения температуры 35 К, соотношение интенсивностей меняется на противоположное, и появляется дополнительная полоса поглощения с частотой 651 см^{-1} (рис. 6). Наконец, после достижения температуры 45 К полоса 662,5 см^{-1} исчезает полностью, как и полоса 651 см^{-1} , появившаяся при нагревании до «средних» температур. При этом становится заметным формирование полосы с частотой 645 см^{-1} .

Таким образом, эксперимент подтверждает предсказанное расчетом меньшее значение частоты неплоского колебания $\delta_{\text{C-O-H}}$ в цепочечном тримере по сравнению с циклическим. Кроме того, можно утверждать, что циклические тримеры все еще выживают в образце после достижения температуры 50 К. Видно также, что в интервале температур 35–45 К вначале возникают, а затем исчезают некоторые промежуточные структуры, которым в частности соответствует полоса поглощения 651 см^{-1} .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены квантовохимические расчеты геометрии и ИК-спект-

ров ряда ассоциатов молекулы ТС с использованием базиса 6-311 G и в приближении V3LYP/сс-рVTZ. Выявлено наличие как цепочечных, так и циклических структур, причем установлено, что некоторые из них характеризуются несколькими стабильными конформерами. Регистрация экспериментальных спектров ИК-поглощения в интервале от 10 до 50 К позволила выявить чувствительные к изменениям температуры полосы, а также полосы, интенсивность которых несущественно зависит от температуры. Это позволило выполнить надежную интерпретацию ИК-спектра молекулы. Выполненные расчеты в сочетании с данными эксперимента показали, что ряд интенсивных полос в спектральном интервале 500–1500 см⁻¹, имеющих, как правило, дублетную структуру, обусловлен колебаниями мономера и цепочечных ассоциатов. Анализ интервала 650–740 см⁻¹, согласно данным квантовохимических расчетов, представляет дополнительный интерес, поскольку здесь не проявляются колебания мономера и димера ТС, в то время как для циклического и цепочечного тримера здесь с большой относительной интенсивностью должны проявляться неплоские колебания связанной гидроксильной группы. На основании данных эксперимента установлено, что при температурах ниже 35 К в образце присутствуют оба типа тримера, однако при достижении температуры 45 К цепочечный тример исчезает, в то время как циклический присутствует и при температуре 50 К.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. S. Fanourgakis, Y. J. Shi, S. Consta, and R. H. Lipson, *J. Chem. Phys.*, **119**, No. 13: 6597 (2003).
2. E. A. Cohen, B. J. Drouin, and E. A. Valenzuela, *J. Mol. Spectr.*, **260**: 77 (2010).
3. C. R. Yonker, S. I. Wallen, B. J. Palmer, and B. C. Garrett, *J. Phys. Chem. A*, **101**: 9564 (1997).
4. J. M. Andanson, J. S. Soetens, T. Tassaing, and M. Besnard, *J. Chem. Phys.*, **122**: 174512 (2005).
5. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
6. Л. М. Сverdlov, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, *Колебательные спектры многоатомных молекул* (Москва: Наука: 1970).
7. И. П. Зятыков, Ю. А. Ольдекоп, А. П. Ювченко, Н. М. Ксенофонтова, Г. А. Пицевич, Д. И. Сагайдак, В. И. Гоголинский, В. Л. Антоновский, *Журн. прикл. спектр.*, **585**: 48 (1988).
8. V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, and V. Sablinskas, *Mol. Phys.*, **108**, No. 17: 2165 (2010).
9. I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *J. Mol. Liq.*, **157**: 142 (2010); doi: 10.1016/j.molliq.2010.09.003.