

# Влияние матриц на низкотемпературные ИК спектры молекулы муравьиной кислоты, изолированной в кристаллах инертных газов

С.Г. Степаньян

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Науки, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: stepanian@ilt.kharkov.ua*

L. Adamowicz

*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA*

Статья поступила в редакцию 11 октября 2019 г., опубликована онлайн 27 декабря 2019 г.

С помощью метода DFT/M06-2X проведено моделирование структуры и колебательных спектров кластеров инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) с молекулой муравьиной кислоты. Установлено влияние матричного окружения на колебательные спектры муравьиной кислоты. Предсказанные в расчетах величины матричных сдвигов колебательных частот с хорошей точностью согласуются с экспериментальными значениями. Установлено, что наилучшее согласие рассчитанных и экспериментальных сдвигов наблюдается для кластеров с минимальной энергией деформации кристалла инертного газа. Соотношение объема встраиваемой в матрицу молекулы и объема замещаемых при этом атомов матричных газов позволяет определить лишь минимально возможный размер матричного сайта. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных величин матричных сдвигов свидетельствует о соответствии расчетного подхода реальным экспериментальным условиям.

Ключевые слова: низкотемпературная матричная изоляция, ИК спектроскопия, муравьиная кислота, DFT, матричные эффекты.

## 1. Введение

Метод матричной изоляции позволяет эффективно определять структуру молекул, размещенных в кристаллах инертных газов [1,2]. Он применяется для установления детальных особенностей структуры важнейших биологических молекул. Одним из преимуществ изоляции молекул в матрицах инертных газов является слабое взаимодействие исследуемой молекулы с матричным окружением, величина которого для аргоновых матриц составляет приблизительно 4–5 кДж/моль в пересчете на один атом изолируемой молекулы [3,4]. Во многих случаях этим взаимодействием можно пренебречь. Однако для биологических молекул, обладающих значительной конформационной лабильностью, взаимодействие с матрицей может оказывать существенное влияние на их структуру. Это связано с тем, что для изменения внутримолекулярной структуры лабильных молекул требуется относительно небольшая энергия —

до 10 кДж/моль. В результате структура молекулы в матрице может отличаться от невозмущенной структуры этой молекулы в газовой фазе. Такое изменение структуры встраиваемой молекулы должно приводить и к изменению частот колебаний молекулы. Другой причиной, которая может приводить к изменению частот колебаний как лабильных, так и жестких молекул, является взаимодействие изолируемой молекулы с матричным окружением.

Для разделения этих двух эффектов в данной работе проведено исследование влияния матричного окружения на ИК спектры структурно жесткой молекулы муравьиной кислоты. Выбор муравьиной кислоты в качестве тестовой молекулы связан с рядом обстоятельств. Во-первых, для этого соединения получены ИК спектры, зарегистрированные в матрицах всех инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) [5–10]. Практически во всех матричных ИК спектрах муравьиной кислоты зарегистри-

ровано расщепление полос поглощения. Кроме этого, хорошо исследованы ИК и рамановские спектры муравьиной кислоты в газовой фазе [11–18]. Сравнение газофазных и матричных спектров позволяет напрямую определять величины матричных сдвигов. Получение подобной информации является особенно актуальным в связи с существенно возросшей точностью квантово-механических расчетов частот нормальных колебаний [19,20], которые используются при анализе экспериментальных ИК спектров. Разницу рассчитанных для одиночных молекул частот колебаний и экспериментальных частот матрично-изолированных молекул невозможно снизить до значений менее  $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$  даже при использовании наиболее точных расчетных методов, в том числе учитывающих ангармонизм колебаний, и полиномиального масштабирования рассчитанных частот [21–23].

Для учета матричных эффектов при моделировании ИК спектров необходимо использовать модельные системы, которые включают как исследуемую молекулу, так и атомы инертных газов. Расчеты модельных систем, включавших только один атом инертного газа, позволили на качественном уровне объяснить отличия частот колебаний муравьиной кислоты, изолированной в матрицах различных инертных газов [24–27]. Однако такой упрощенный подход не позволяет учитывать спектральные эффекты, связанные со встраиванием молекул в матрицу. Более сложная модель учета матричных эффектов была использована для анализа колебательных спектров небольших (двух и трехатомных) линейных молекул [28–30]. Анализ полученных результатов показал, что во многих случаях оболочка из одного слоя атомов инертных газов становится нестабильной и не соответствует структуре кристаллов инертных газов. Очевидно, что для моделирования влияния матрицы на структуру и ИК спектры многоатомных молекул необходимо использовать значительно более крупные фрагменты кристаллов инертных газов.

В данной работе для моделирования матричных эффектов используются фрагменты ГЦК кристаллов инертных газов включающие более 100 атомов. Целями этого исследования являются определение оптимального размера фрагмента кристалла, определение энергетических и структурных параметров, которые могут использоваться для локализации оптимальных матричных сайтов для встраивания молекул. Показана принципиальная возможность учета влияния матриц инертных газов на структуру и колебательные спектры изолируемых молекул. Результаты, полученные при исследовании структурно жесткой молекулы муравьиной кислоты, позволят в дальнейшем расширить используемые подходы в моделировании конформационно лабильных молекул.

## 2. Расчетные методы

Моделирование кластеров инертных газов со встроенной молекулой муравьиной кислоты проводилось методом DFT с использованием мета-гибридного функционала плотности M06-2X [31]. Для атомов муравьиной кислоты (C, O, H) был использован стандартный базисный набор aug-cc-pVDZ. Для атомов инертных газов использовался базис с эффективным потенциалом остова (ECP, effective core potential) GRENL ECP [32–34]. Вначале с помощью функционала плотности M06-2X была проведена оптимизация геометрии фрагмента ГЦК кристаллов инертных газов, состоящих из 108 атомов, а для неона и аргона использовались также фрагменты кристаллов, состоящие из 171 атома. Полученные структуры затем применялись как модели матриц. Различные полости для встраивания молекулы муравьиной кислоты были получены путем удаления нескольких атомов (от 1 до 5) из центра фрагмента кристалла. Размер и форма полостей определялись на основании расчетов соотношения объемов молекулы муравьиной кислоты и атомов инертных газов. Геометрия всех комплексов была полностью оптимизирована с использованием метода M06-2X/BS1. После этого проводились расчеты гармонических частот колебаний. Энергию взаимодействия между встроенной молекулой муравьиной кислоты и кристаллом инертного газа рассчитывали с учетом эффекта суперпозиции базисных наборов (BSSE, basis set superposition error). При этом использовали стандартный метод противовесов (counterpoise correction procedure) [35]. Все квантово-механические расчеты проводились с помощью пакета программ Gaussian 09 [36].

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Экспериментальные ИК спектры муравьиной кислоты в матрицах инертных газов и в газовой фазе

Прежде чем перейти к моделированию матричных эффектов требуется провести анализ имеющихся экспериментальных данных о колебательных спектрах муравьиной кислоты (НСООН). Результаты измерений, выполненные для газовой фазы методами ИК спектроскопии [11–17] и спектроскопии КР [18], представлены в табл. 1.

Молекула муравьиной кислоты состоит из 5 атомов и имеет 9 ( $3 \cdot 5 - 6$ ) внутримолекулярных степеней свободы и, соответственно, такое же число собственных колебаний. Наиболее точные значения 9 частот колебаний были получены в работах [11–16], в каждой из которых была детально исследована небольшая область высокоразрешенных ИК спектров муравьиной кислоты, содержащая одну или две полосы поглощения. Эти данные, в целом, хорошо согласуются со значениями частот, определенными по спектру КР [18]. Именно частоты колебаний, полученные в работах

Таблица 1. Частоты колебаний муравьиной кислоты ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в газовой фазе

$\nu$	ИК	ИК [17]	КР [18]	Отнесение
$\nu_1$	3570,5 [11]	3567	3568,9	ОН str
$\nu_2$	2942,1 [12]	2941	2942,0	СН str
$\nu_3$	1776,8 [13]	1775	1776,6	С=О str
$\nu_4$	1380,0 [14]	–	1380,6	НС=О bend
$\nu_5$	1223,0 [14]	1218	–	НОС bend
$\nu_6$	1104,9 [15]	1104	1103,8	С–О str
$\nu_7$	626,2 [16]	612	624,9	О–С=О bend
$\nu_8$	1033,5 [15]	–	–	СН tor
$\nu_9$	640,7 [16]	640	642,0	ОН tor

[11–16], будут использованы для определения величин матричных сдвигов, которые могут быть вычислены для каждого колебания как разница частот в газовой фазе и в соответствующей матрице.

Экспериментальные значения частот фундаментальных колебаний муравьиной кислоты, изолированной в матрицах инертных газов, приведены в табл. 2. Также в этой таблице для сравнения приведены частоты колебаний в матрицах параводорода и азота. Как видно из табл. 2, в работах [9,10] (матрицы Аг, Кг и Хе) зарегистрировано расщепление большинства полос фундаментальных колебаний. Молекула муравьиной кислоты имеет два возможных конформера: цис- и транс- (рис. 1). Эти конформеры разделены высоким энергетическим барьером и, кроме того, относительная стабильность транс-конформера существенно ниже, чем у цис-конформера (разница энергий составляет

около 46 кДж/моль [7]). Поэтому при напылении в матрицу из газовой фазы молекула муравьиной кислоты существует только в виде цис-конформера, а расщепление ИК спектральных полос вызвано существованием различных способов встраивания молекулы в матрицу. Наиболее информативными для исследования матричных эффектов являются результаты исследования муравьиной кислоты в матрице аргона [10]. В этой работе для всех фундаментальных колебаний зарегистрированы дублетные полосы. Причиной такого расщепления полос является существование двух способов встраивания муравьиной кислоты в аргоновую матрицу. При этом авторам удалось для каждого колебания провести отнесение компонент каждой дублетной полосы к конкретному матричному сайту [10].

Сравнение частот колебаний муравьиной кислоты в газовой фазе (табл. 1) и в матрицах инертных газов (табл. 2) позволяет определить величины матричных сдвигов, которые соответствуют разнице частот в газовой фазе и в матрице. В большинстве случаев при изоляции в матрице наблюдается низкочастотный сдвиг полос в ИК спектрах, хотя в некоторых случаях происходит сдвиг в высокочастотную область. На рис. 2 показано графическое представление матричных сдвигов для валентных колебаний ОН и С=О связей.

Приведенные данные демонстрируют значительное увеличение матричных сдвигов при переходе от неоновой матрицы к ксеноновой. Матричные сдвиги в параводороде приблизительно соответствуют аргоновой матрице, а матрица азота занимает промежуточное положение между матрицами криптона и ксенона. Как уже отмечалось, в ИК спектрах муравьиной кислоты в матрицах аргона, криптона и ксенона наблюдается

Таблица 2. Частоты колебаний  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) муравьиной кислоты, изолированной в матрицах инертных газов (Ne, Ar, Kr, Xe), молекулярного параводорода ( $\text{pH}_2$ ) и азота ( $\text{N}_2$ )

$\nu$	Ne [5]	$\text{pH}_2$ [6]	$\text{N}_2$ [7]	Ar [8]	Ar [9]	Ar [10]		Kr [9]	Xe [9]
						сайт 1	сайт 2		
$\nu_1$	3569,4	3553,69	3528,2	3546	3547	3548,2	3550,5	3530	3514
					3549				
					3551				
$\nu_2$	2937,8	2942,07	2967,5	2950	–	2956,1	2953,1	–	–
$\nu_3$	1773,9	1768,63	1762,2	1766	1765	1768,9	1767,2	1763	1757
					1767				
$\nu_4$	1379,7	1380,62	1342	1379	–	1384,4	1381,0	–	–
$\nu_5$	1217,6	–	1265	1214	1216	1214,8	1215,8	1211	1207
$\nu_6$	1102,8	1106,69	1119,4	1102	1104	1103,9	1103,2	1101	1098
					1107				
$\nu_7$	625,9	–	1040,5	628	–	628,0	629,3	–	–
$\nu_8$	1035,6	1035,33	672,3	1036	–	1037,4	1038,5	–	–
$\nu_9$	637,6	–	637,0	635	–	635,4	635,4	–	–

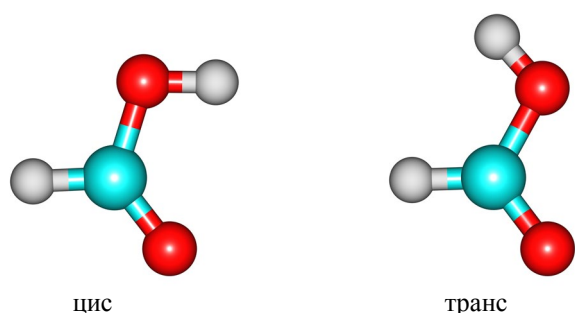


Рис. 1. (Онлайн в цвете) Структура цис- и транс-конформеров муравьиной кислоты.

расщепление большинства спектральных полос, которое может быть объяснено существованием нескольких способов встраивания молекулы этого соединения в матрицу. При этом матричные сдвиги отличаются для разных способов встраивания молекулы в матрицу, что связано с разной структурой мест встраивания (матричных сайтов). Как показано на рис. 2, отличие матричных сдвигов наблюдается в ИК спектрах как матричное расщепление. Спектральные проявления матричного расщепления подобны проявлениям конформационного расщепления. Для повышения общей информативности метода матричной изоляции при определении структуры молекул необходимо различать эти спектральные эффекты. Это требует проведения моделирования систем, максимально соответствующих матрицам инертных газов. Результаты такого моделирования, выполненного для муравьиной кислоты, приведены в следующих подразделах.

### 3.2. Структура и энергии взаимодействия в кластерах муравьиной кислоты с инертными газами

При встраивании в кристалл (матрицу) инертного газа молекулы исследуемого соединения занимают место (замещают) нескольких атомов кристалла. Образующуюся полость обычно называют матричным сайтом. Размер и форма матричных сайтов зависят, прежде всего, от структуры встраиваемой молекулы. В данном разделе для описания кластеров муравьиной кислоты с инертными газами будет использован ряд энергетических параметров. В первую очередь это энергия взаимодействия  $E_{\text{int}}$  встраиваемой молекулы с матричным окружением (атомами кристалла инертного газа). При встраивании молекулы в матрицу происходит деформация структуры как самой молекулы, так и кристалла инертного газа. Разница между энергиями отдельной молекулы в оптимальной конфигурации и рассчитанной для матричной конфигурации этой молекулы является энергией деформации молекулы ( $E_{\text{def}}$ ). Аналогичным образом определяется и энергия деформации кристалла. Разница между энергией взаимодействия и суммой энергий деформации встраиваемой молекулы и кристалла инертного газа обозначается как энергия образования кластера

$$E_{\text{form}} = E_{\text{int}} - (E_{\text{def}}^{\text{mol}} + E_{\text{def}}^{\text{cryst}}). \quad (1)$$

Перечисленные энергии используются для оценки стабильности кластера и возможности его образования в эксперименте.

При моделировании кластеров муравьиной кислоты с инертными газами, прежде всего, требуется опреде-

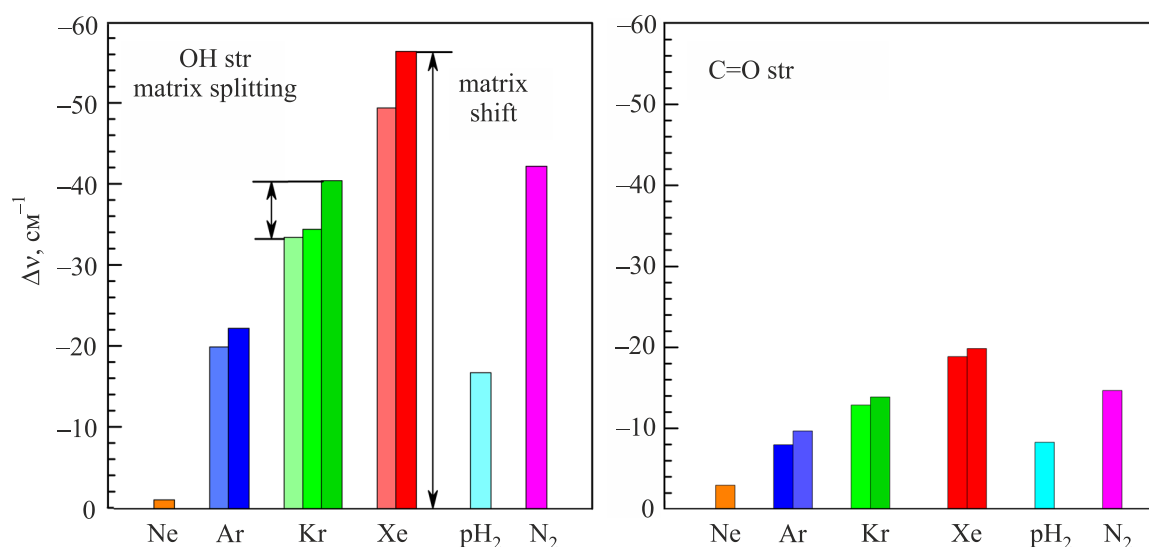


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Отличия экспериментальных значений фундаментальных частот колебаний муравьиной кислоты, зарегистрированных для газовой фазы и для матричных образцов. Отрицательные значения соответствуют низкочастотному сдвигу матричной полосы по отношению к газовой фазе.

Таблица 3. Рассчитанные объемы ( $\text{\AA}^3$ ) молекулы муравьиной кислоты (FA) и атомов инертных газов

Параметры	FA	Ne	Ar	Kr	Xe
Объем	51,8	12,5	36,0	37,6	52,3
N		4–5	2	2	1

лить размер полости необходимой для встраивания этой молекулы в кристалл. Для этого были проведены расчеты объема молекулы муравьиной кислоты, которые сравнивались с объемами атомов инертных газов. Расчеты были проведены с использованием функционала плотности M06-2X. Полученные результаты, которые представлены в табл. 3, соответствуют объему внутри контура со значением электронной плотности в  $0,001$  электронов/ $\text{Bohr}^3$ . В табл. 3 также приведено оценочное количество атомов инертного газа (N), которые замещаются молекулой муравьиной кислоты при ее встраивании в кристалл.

Как видно, молекула муравьиной кислоты по объему приблизительно соответствует одному атому Xe и может встраиваться в ксеноновую матрицу, замещая только один атом. В то же время объем атомов аргона и криптона меньше объема молекулы муравьиной кислоты приблизительно на 25%. Поэтому можно предположить, что при встраивании в матрицы аргона и криптона молекула муравьиной кислоты будет замещать два атома. Объем атома неона существенно меньше и муравьиная кислота будет замещать как минимум 4–5 атомов неона. Приведенные результаты являются оценочными, так как необходимо учитывать не только объем, но и форму встраиваемой в матрицу молекулы. В результате этого размер матричных сайтов может незначительно отличаться от размера, вычисленного на основании объемов молекулы муравьиной кислоты и атомов матричных газов. Моделирование встраивания молекул муравьиной кислоты в матрицы инертных газов будет проводиться с учетом этого обстоятельства.

### 3.2.1. Молекула муравьиной кислоты в матрицах ксенона

Как следует из результатов расчета объемов атомов инертных газов и молекулы муравьиной кислоты, наиболее простая схема встраивания должна наблюдаться для матрицы ксенона, в которой молекула муравьиной кислоты будет замещать только один атом. Структура этого сайта схематически показана на рис. 3. Кроме этого способа встраивания было проведено моделирование встраивания муравьиной кислоты в полости ксеноновой матрицы, образованные удалением двух и трех атомов ксенона. Их структура также показана на рис. 3. Необходимость рассмотрения сайтов большего размера связана с тем, что матрицы, строго говоря, не являются равновесными структурами. При напылении

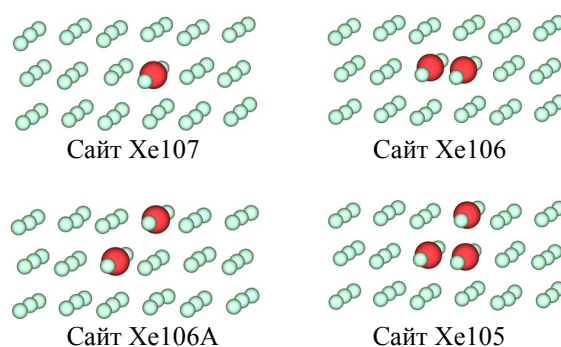


Рис. 3. (Онлайн в цвете) Форма матричных сайтов, образующихся при встраивании молекулы муравьиной кислоты. Показан фрагмент решетки, включающий три  $\{111\}$  слоя кристаллической ГЦК решетки ксенона. Выделены замещаемые атомы.

матриц при температурах существенно ниже температуры плавления соответствующего инертного газа возможно образование мест встраивания, которые не соответствуют глобальному минимуму энергии. При отжиге (повышении температуры) матрицы обычно происходит перестройка сайта, которая сопровождается переходом в энергетически более стабильное состояние. Структура выбранных кластеров была полностью оптимизирована с помощью метода M06-2X. Результаты расчета суммированы в табл. 4, а рассчитанные структуры кластеров показаны на рис. 4.

Полученные данные показывают, что среди всех рассчитанных структур энергетически наиболее выгодным является комплекс FA@Xe107, в котором молекула муравьиной кислоты замещает только один атом ксенона. Как видно из данных табл. 4, для этого комплекса расчеты дают наибольшие (по абсолютной величине) значения энергии образования кластера и взаимодействия молекулы муравьиной кислоты с матрицей. Вторым по стабильности является комплекс FA@Xe106A. Следует отметить, что для всех комплексов

Таблица 4. Энергии образования ( $E_{\text{form}}$ ) кластеров FA@Xe, энергии деформации ( $E_{\text{def}}$ ) матрицы и муравьиной кислоты и энергии взаимодействия ( $E_{\text{int}}$ ) между молекулой муравьиной кислоты и матрицей. Все энергии приведены в кДж/моль и рассчитаны с учетом BSSE поправки. N — число атомов ксенона, удаленных для образования матричной полости

Кластер	N	$E_{\text{form}}$	$E_{\text{def}}$		$E_{\text{int}}$
			Xe	FA	
FA@Xe107	1	-35,1	1,7	0,1	-36,9
FA@Xe106	2	-26,0	2,3	0,1	-28,4
FA@Xe106A	2	-31,4	3,1	0,1	-34,6
FA@Xe105	3	-27,3	2,2	0,1	-29,6

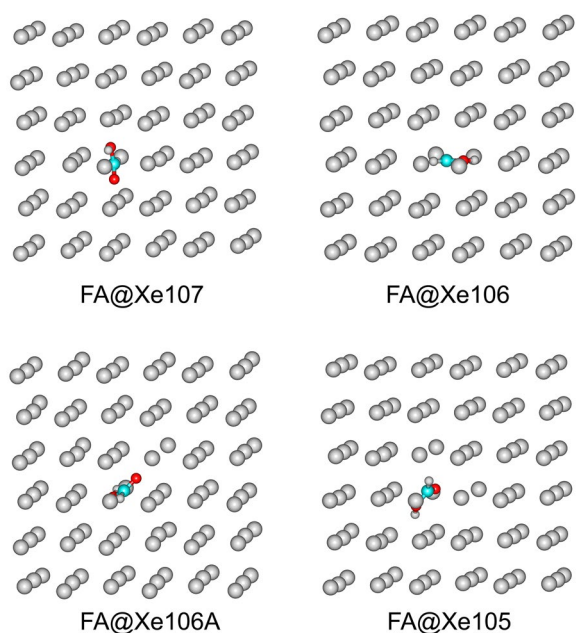


Рис. 4. (Онлайн в цвете) Структура кластеров FA@Xe, рассчитанная методом M06-2X.

сов расчеты предсказывают незначительную энергию деформации молекулы муравьиной кислоты, которая не превышает 0,1 кДж/моль. Наименьшая энергия деформации матрицы ксенона получена для комплекса FA@Xe107. Это хорошо согласуется с результатами расчетов объемов молекулы муравьиной кислоты и атома ксенона (табл. 3).

Далее для всех кластеров было проведено квантово-механическое моделирование влияния матричного окружения на колебания молекулы муравьиной кислоты. Вначале был проведен расчет ИК спектра одиночной молекулы муравьиной кислоты с помощью метода M06-2X/aug-cc-pVDZ. Целью этого расчета было определение масштабирующих коэффициентов (SF) для каждого из 9 нормальных колебаний. Коэффициенты вычислялись как отношение экспериментальной (газовая фаза) и рассчитанной частот. Полученные результаты представлены в табл. 5. Как видно, среднее значение SF составляет около 0,95. Это означает, что метод M06-2X завышает частоты в среднем на 5%.

После этого были проведены расчеты колебательных спектров кластеров FA@Xe. Полученные значения частот колебаний молекулы муравьиной кислоты масштабировались с использованием найденных ранее коэффициентов. Результаты расчетов для двух наиболее стабильных кластеров (рассчитанные и экспериментальные значения частот колебаний и матричных сдвигов) приведены в табл. 6.

В экспериментальном ИК спектре муравьиной кислоты, изолированной в матрице ксенона, были зарегистрированы четыре полосы, для трех из которых наблюдается матричное расщепление. Остальные полосы

Таблица 5. Масштабирующие коэффициенты (SF) молекулы муравьиной кислоты

M06-2X/aug-cc-pVDZ			Отнесение
unscaled	SF	scaled	
3777	0,945	3571	OH str
3126	0,941	2942	CH str
1861	0,955	1777	C=O str
1394	0,990	1380	HC=O bend
1323	0,924	1223	HOC bend
1167	0,947	1105	C–O str
644	0,972	626	O–C=O bend
1067	0,969	1034	HCOH tor
694	0,924	641	HOCO tor

не удалось обнаружить из-за их низкой интенсивности. Для полосы OH валентного колебания наблюдается самый сильный матричный сдвиг (более  $50 \text{ см}^{-1}$ ). Величина матричного расщепления при этом составляет  $7 \text{ см}^{-1}$ . Как видно, результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментом, хотя рассчитанная величина матричного сдвига меньше экспериментальной на  $11 \text{ см}^{-1}$ . При этом величина расщепления в расчете и эксперименте совпадает. Для остальных полос также наблюдается хорошее соответствие как матричных сдвигов, так и величин расщепления. Для некоторых слабых полос, которые не были обнаружены экспериментально, расчеты предсказывают значительное матричное расщепление. Наиболее сильное расщепление наблюдается для внеплоскостных колебаний молекулы муравьиной кислоты. Так для HCOH торсионного колебания величина матричного расщепления составляет  $18 \text{ см}^{-1}$ , а для HOCO торсионного колебания  $19 \text{ см}^{-1}$ . При этом для кластера FA@Xe107 наблюдается матричный сдвиг частот внеплоскостных колебаний в высокочастотную область. Для экспериментального обнаружения этого расщепления необходимо проведение дополнительных исследований муравьиной кислоты, изолированной в ксеноновой матрице.

Полученные для ксеноновой матрицы результаты позволяют сделать вывод о том, что используемые при моделировании критерии определения предпочтительных мест встраивания молекулы муравьиной кислоты (энергия образования кластера и энергия взаимодействия молекулы с матричным окружением) позволили правильно идентифицировать именно те способы встраивания, которые реализуются в эксперименте. Это подтверждается совпадением рассчитанных и экспериментальных значений матричных сдвигов и матричного окружения. Необходимо отметить, что для двух остальных кластеров (FA@Xe106 и FA@Xe105) расчеты дают величины матричных сдвигов существенно отличающиеся от экспериментальных.

Таблица 6. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) и матричные сдвиги ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы муравьиной кислоты (FA), изолированной в матрице ксенона

Эксперимент				Расчет (M06-2X)	
Газовая фаза		Xe матрица [9]		FA@Xe107	FA@Xe106A
Частота	Отнесение	Частота (сдвиг)		Частота (сдвиг)	
3571	OH str	3514 (-57)	3521 (-50)	3525 (-46)	3532 (-39)
2942	CH str	–	–	2934 (-8)	2832 (-10)
1777	C=O str	1757 (-20)	1758 (-19)	1758 (-19)	1761 (-16)
1380	HC=O bend	–	–	1385 (5)	1379 (-1)
1218	HO-C bend	1207 (-11)		1211 (-7)	1210 (-8)
1105	C-O str	1101 (-4)	1098 (-7)	1102 (-3)	1099 (-6)
626	O-C=O bend	–	–	630 (4)	636 (10)
1034	HCOH tor	–	–	1048(14)	1030 (-4)
641	HOCO tor	–	–	657 (16)	638 (-3)

### 3.2.2. Встраивание молекулы муравьиной кислоты в матрицы криптона, аргона и неона

При определении размера и формы сайтов, образующихся при встраивании молекулы муравьиной кислоты в матрицы аргона и криптона, учитывался размер атомов этих матричных газов. На первом этапе с помощью метода молекулярной динамики были протестированы все возможные способы встраивания в полости матрицы, образующиеся при замещении молекулой муравьиной кислоты от 1 до 4 атомов криптона и от 1 до 5 атомов аргона. Было установлено, что при замещении только одного атома аргона образуемая полость является недостаточной для встраивания молекулы муравьиной кислоты. При моделировании этой системы наблюдалась значительная деформация кристаллической структуры аргона. Кроме того, для полости, образованной замещением четырех атомов криптона (наиболее крупная полость, рассматриваемая для криптона), также наблюдается значительная деформация (схлопывание) структуры кристалла, которая сопровождается уменьшением размера полости. Формы возможных сайтов в матрицах криптона и аргона, образующихся при встраивании муравьиной кислоты показаны на рис. 5 и 6.

Далее, для идентифицированных матричных сайтов были проведены квантово-механические расчеты с помощью метода M06-2X, в результате которых были определены структура и энергетические характеристики образуемых кластеров. Расчеты проводились для фрагментов кристаллов криптона и аргона, которые исходно (до замещения атомов инертных газов на молекулу муравьиной кислоты) состояли из 108 атомов. Кроме того, для аргона были проведены расчеты для более крупных кластеров, состоящих исходно из 171 атома. Целью этих расчетов было определение влияния общего размера кластера на структуру и энер-

гии взаимодействия при моделировании. В табл. 7 суммированы энергетические характеристики рассчитанных кластеров FA@Kr.

В кластерах FA@Kr107 и FA@Kr106 молекула муравьиной кислоты расположена в плоскости {111} кристаллической решетки аргона, а в кластерах FA@Kr106A и FA@Kr105 в плоскости {100}. Наиболее энергетически выгодным является кластер FA@Kr106A с энергией образования  $-25,4$  кДж/моль. В ИК спектрах муравьиной кислоты изолированной в криптоновой матрице для большинства наблюдаемых полос наблюдается дублетное расщепление. Это свидетельствует о том, что при изоляции в матрице реализуются два способа встраивания молекулы муравьиной кислоты. Можно предположить, что один из них соответствует энергетически наиболее предпочтительному кластеру FA@Kr106A. Для остальных кластеров расчеты дают близкие значения энергии образования, что не позволяет однозначно идентифицировать структуру второго кластера только на основании рассчитанных энергетических характеристик.

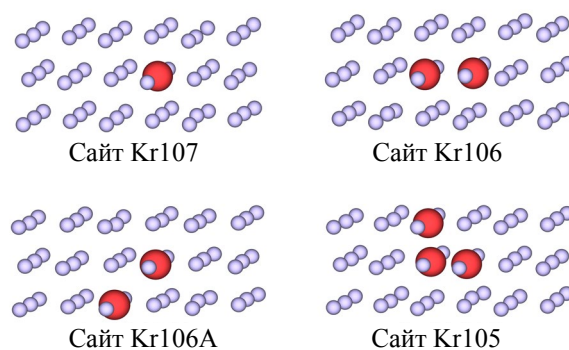


Рис. 5. (Онлайн в цвете) Форма сайтов, образующихся при встраивании молекулы муравьиной кислоты в матрицу криптона. Показан фрагмент решетки, включающий три {111} слоя кристаллической ГЦК решетки криптона. Выделены замещаемые атомы криптона.

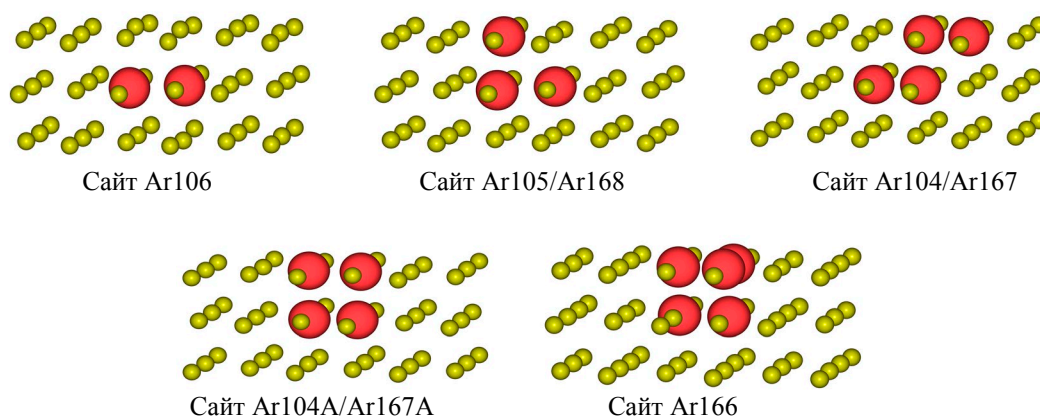


Рис. 6. (Онлайн в цвете) Форма сайтов, образующихся при встраивании молекулы муравьиной кислоты в матрицу аргона. Показан фрагмент решетки, включающий три {111} слоя кристаллической ГЦК решетки аргона. Выделены замещаемые атомы аргона.

В такой ситуации вывод о структуре мест встраивания молекулы муравьиной кислоты в матрицу криптона был сделан на основании сравнения экспериментальных и рассчитанных для всех найденных кластеров частот колебаний. Результаты этого сравнения, представленные в табл. 8, показали, что наблюдаемые в эксперименте матричные сдвиги и матричное расщепление полностью согласуются с ИК спектрами, рассчитанными для кластеров FA@Kr106A и FA@Kr105. Максимальный матричный сдвиг зарегистрирован для ОН валентного колебания ( $-36$  и  $-31$   $\text{см}^{-1}$  для двух сайтов), хотя его величина меньше, чем в ксеноновой матрице ( $-46$  и  $-39$   $\text{см}^{-1}$ ). Следует отметить, что для большинства валентных колебаний наблюдается низкочастотный сдвиг, а для деформационных и внеплоскостных колебаний — высокочастотный. В то же время, как видно из табл. 8, для некоторых колебаний эта закономерность не выполняется. Так, например, для СН валентного колебания муравьиной кислоты в кластере FA@Kr105 наблюдается высокочастотный сдвиг. Анализ геометрии

Таблица 7. Энергии образования ( $E_{\text{form}}$ ) кластеров FA@Kr, энергии деформации ( $E_{\text{def}}$ ) матрицы и муравьиной кислоты и энергии взаимодействия ( $E_{\text{int}}$ ) между молекулой муравьиной кислоты и матрицей (все энергии в кДж/моль).  $N$  — число атомов криптона, удаленных для образования матричной полости

Кластер	N	$E_{\text{form}}$	$E_{\text{def}}$		$E_{\text{int}}$
			Kr	FA	
FA@Kr107	1	-21,7	2,6	0,1	-24,4
FA@Kr106	2	-19,6	2,6	0,0	-22,2
FA@Kr106A	2	-25,4	4,1	0,1	-29,6
FA@Kr105	3	-19,9	4,3	0,1	-24,3

кластера показал, что расстояние СН–Kr (атом криптона расположен приблизительно на продолжении связи О–Н) составляет  $3,2 \text{ \AA}$ , что меньше равновесного ( $3,4 \text{ \AA}$ ). Равновесным в данном случае является расстояние между атомом инертного газа и атомом молекулы, с которым атом инертного газа взаимодействует, полученное при оптимизации геометрии комплекса, состоящего из исследуемой молекулы и одного атома инертного газа. При изоляции молекулы в матрицах атомы инертного газа, непосредственно взаимодействующие с молекулой, не обязательно находятся на равновесном расстоянии. В зависимости от структуры конкретного матричного сайта такие расстояния могут быть больше или меньше равновесных. Это и определяет направление матричного сдвига.

Как и в случае с ксеноновой матрицей, результаты, полученные для матриц криптона, показывают хорошее совпадение экспериментальных и рассчитанных величин матричного расщепления и матричных сдвигов. Это свидетельствует о том, что используемая методика позволяет с высокой точностью определять структуру и ИК спектры кластеров инертных газов с примесными молекулами.

Энергетические параметры кластеров муравьиной кислоты с аргоном приведены в табл. 9. Идентификация возможных матричных сайтов для аргона проводилась аналогично криптону и ксенону. Отличием при моделировании аргоновых матриц является проведение расчетов с использованием кластеров разного размера. В этих расчетах для атомов инертных газов использовался базисный набор с эффективным потенциалом остова (CRENBL ECP). Количество базисных функций в этом наборе составляет 16 для атомов неона и аргона и 32 для атомов криптона и ксенона. Это делает возможным проведение расчетов более крупных кластеров аргона и неона, состоящих из 171 атома (до встраивания молекулы муравьиной кислоты).



Таблица 8. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) и матричные сдвиги ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы муравьиной кислоты (FA), изолированной в матрице криптона

Эксперимент				Расчет (M06-2X)	
Газовая фаза		Kг матрица [9]		FA@Kr106A	FA@Kr105
Частота	Отнесение	Частота (сдвиг)		Частота (сдвиг)	
3571	OH str	3530 (-41)	3537 (-34)	3535 (-36)	3540 (-31)
2942	CH str	–	–	2934 (-8)	2945 (3)
1777	C=O str	1764 (-13)	1763 (-14)	1765 (-11)	1764 (-13)
1380	HC=O bend	–	–	1377 (-3)	1393 (14)
1218	HO-C bend	1211 (-7)		1214 (-4)	1218 (0)
1105	C-O str	1101 (-4)	1105 (0)	1105 (0)	1107 (2)
626	O-C=O bend	–	–	633 (7)	627 (1)
1034	HCOH tor	–	–	1031 (-3)	1048 (15)
641	HOCO tor	–	–	655 (15)	633 (-7)

Прежде всего следует отметить, что размер сайта, образованного удалением двух атомов аргона, является недостаточным для размещения молекулы муравьиной кислоты. Об этом свидетельствует значительная энергия деформации кристалла аргона, полученная для кластера FA@Ar106. Рассчитанные энергии деформации матричного окружения, приведенные в табл. 9, показывают, что для одних и тех же матричных сайтов энергия деформации существенно увеличивается при увеличении размера аргонового кластера. Так для кластеров, состоящих до встраивания молекулы муравьиной кислоты из 108 атомов аргона, энергии деформации не превышают 3 кДж/моль. В то же время энергии деформации для кластеров, состоящих из 171 атома аргона, составляют от 4,6 до 8,2 кДж/моль. Кластер FA@Ar106 исключен из этого анализа из-за практически нулевой

Таблица 9. Энергии образования ( $E_{\text{form}}$ ) кластеров FA@Ar, энергии деформации ( $E_{\text{def}}$ ) матрицы и муравьиной кислоты и энергии взаимодействия ( $E_{\text{int}}$ ) между молекулой муравьиной кислоты и матрицей (все энергии в кДж/моль).  $N$  — число атомов аргона, удаленных для образования матричной полости

Кластер	N	$E_{\text{form}}$	$E_{\text{def}}$		$E_{\text{int}}$
			Ar	FA	
FA@Ar106	2	-0,5	16,9	0,1	-17,5
FA@Ar105	3	-19,1	1,5	0,1	-20,7
FA@Ar168	3	-15,1	8,2	0,1	-23,4
FA@Ar104	4	-17,2	2,1	0,0	-19,3
FA@Ar167	4	-19,4	4,6	0,1	-24,1
FA@Ar104A	4	-29,6	2,8	0,0	-28,4
FA@Ar167A	4	-22,7	6,4	0,1	-29,2
FA@Ar166	5	-22,6	0,0	0,0	-22,6

энергии образования. Анализ структуры кластеров показал, что локальная деформация кристалла аргона максимальна в непосредственной близости от встраиваемой молекулы и достаточно медленно затухает при удалении от центра кластера, где расположена изолируемая молекула. Понятно, что при увеличении кристалла энергия деформации увеличивается. Важным является то, что расчеты энергий демонстрируют наибольшую стабильность для одного и того же матричного сайта (FA@Ar104A/FA@Ar167A) независимо от размера кластера аргона. Энергии образования остальных кластеров близки. Поэтому выводы о том, какие именно кластеры образуются в матричном эксперименте, делаются на основании сравнения рассчитанных для всех кластеров и экспериментальных частот колебаний и матричных сдвигов. Эти результаты приведены в табл. 10.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот колебаний показало, что наблюдаемые матричные сдвиги очень хорошо совпадают с рассчитанными сдвигами только для двух кластеров — FA@Ar104 и FA@Ar104A. Следует отметить, что для муравьиной кислоты, изолированной в матрице аргона, расщепление полос зарегистрировано для всех девяти нормальных колебаний [10]. Для криптоновой и ксеноновой матриц расщепление было зарегистрировано только для трех наиболее интенсивных колебаний [10].

Для всех колебаний, кроме валентного колебания СН связи наблюдается совпадение направления матричного сдвига (низкочастотный или высокочастотный). Для СН валентного колебания в эксперименте зарегистрирован высокочастотный сдвиг на 14 и 11  $\text{см}^{-1}$  для двух матричных сайтов, в то время как расчеты дают для этого колебания небольшой низкочастотный сдвиг. Причиной такого расхождения, вероятно, является крайне низкая интенсивность этого колебания [10], а также присутствие в области 2900–3000  $\text{см}^{-1}$  ИК спектра муравьиной кислоты в матрице аргона дополни-

Таблица 10. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) и матричные сдвиги ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы муравьиной кислоты (FA), изолированной в матрице аргона

Эксперимент				Расчет (M06-2X)	
Газовая фаза		Аг матрица [9]		FA@Ar104	FA@Ar 104A
Частота	Отнесение	Частота (сдвиг)		Частота (сдвиг)	
3571	OH str	3548 (-23)	3551 (-20)	3554 (-17)	3558 (-13)
2942	CH str	2956 (14)	2953 (11)	2939 (-3)	2940 (-2)
1777	C=O str	1769 (-8)	1767 (-10)	1771 (-6)	1768 (-9)
1380	HC=O bend	1384 (4)	1381 (1)	1394 (14)	1391 (11)
1218	HO-C bend	1215 (-3)	1216 (-2)	1211 (-7)	1215 (-3)
1105	C-O str	1104 (-1)	1103 (-2)	1102 (-3)	1103 (-2)
626	O-C=O bend	628 (2)	629 (3)	626 (0)	630 (4)
1034	HCOH tor	1037 (3)	1039 (5)	1036 (2)	1039 (5)
641	HOCO tor	635 (-6)	635 (-6)	634 (-7)	635 (-6)

тельных полос из-за резонанса Ферми. Для большинства колебаний в области ниже  $2000 \text{ см}^{-1}$  различия экспериментальных и рассчитанных матричных сдвигов не превышают  $2 \text{ см}^{-1}$ . Это свидетельствует о высокой точности расчетов проводимых с помощью функционала плотности M06-2X. Для самого высокочастотного колебания (OH валентное) различия матричных сдвигов составляют 6 и  $7 \text{ см}^{-1}$  для двух разных мест встраивания.

Для неоновой матрицы эксперимент показывает наименьшие среди всех инертных газов величины матричных сдвигов, которые не превышают  $4 \text{ см}^{-1}$  [5]. Неоновая матрица является единственной, для которой матричное расщепление полос колебаний муравьиной кислоты не зарегистрировано в ИК спектрах. Это объясняется тем, что, как было показано для других инертных газов, величина расщепления (фактически разница сдвигов частот для разных мест встраивания в матрицу) намного меньше величин самих сдвигов. Поэтому анализ был ограничен только сравнением экспериментальных и рассчитанных для наиболее стабильного кластера величин матричных сдвигов, в котором молекула муравьиной кислоты замещает пять атомов неона. Для наиболее стабильного кластера (FA@Ne103A) расчет дает энергию образования в  $-8,0 \text{ кДж/моль}$ , что существенно ниже, чем для матриц остальных инертных газов. Это свидетельствует о слабом взаимодействии молекулы с матричным окружением и объясняет низкие величины матричных сдвигов, которые не превышают  $3 \text{ см}^{-1}$ . При этом максимальная разница между сдвигами, рассчитанными для различных кластеров, не превышает  $1 \text{ см}^{-1}$ , а для большинства полос не превышает  $0,2 \text{ см}^{-1}$ , что и объясняет отсутствие матричного расщепления в экспериментальных спектрах муравьиной кислоты, изолированной в неоновой матрице.

#### 4. Выводы

Проведено квантово-механическое моделирование структуры и колебательных спектров кластеров инертных газов с молекулой муравьиной кислоты. Продемонстрирована высокая точность мета-гибридного функционала плотности M06-2X для расчетов комплексов с атомами инертных газов, для которых важен точный учет дисперсионных взаимодействий. Установлено влияние матричного окружения на колебательные спектры муравьиной кислоты. Предсказанные в расчетах величины матричных сдвигов колебательных частот с хорошей точностью согласуются с экспериментальными значениями. Определены размер и форма матричных сайтов, необходимых для встраивания молекулы муравьиной кислоты в кристаллы различных инертных газов. Установлено, что определение оптимального размера матричного сайта может быть выполнено на основании анализа рассчитанных для разных кластеров энергий деформации матричного окружения. При этом соотношение объема встраиваемой в матрицу молекулы и объема атомов матричных газов позволяет определить лишь минимально возможный размер матричного сайта. В большинстве случаев оптимальный размер сайта, необходимого для размещения молекулы, превосходит минимальный размер, определенный просто из соотношения объемов и зависит от формы встраиваемой молекулы. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных величин матричных сдвигов свидетельствует о соответствии расчетного подхода реальным экспериментальным условиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной Академии Наук Украины (гранты № 0117U002287, 07-01-18/19 и 15/19H). An allocation of computer time from the Computational Center at Institute

for Low Temperature Physics and Engineering and from UA Research High Performance Computing (HPC) and High Throughput Computing (HTC) at the University of Arizona is gratefully acknowledged.

1. L. Khriachtchev, *Physics and Chemistry at Low Temperatures*, Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore (2011).
2. V.E. Bondybey, A.M. Smith, and J. Agreiter, *Chem. Rev.* **96**, 2113 (1996).
3. S.G. Stepanian, A.Yu. Ivanov, and L. Adamowicz, *J. Mol. Spectrosc.* **320**, 13 (2016).
4. С.Г. Степаньян, А.Ю. Иванов, L. Adamowicz, *ФНТ* **42**, 1492 (2016) [*Low Temp. Phys.* **42**, 1167 (2016)].
5. R.L. Redington, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 171 (1977).
6. L.O. Paulson and D.T. Anderson, *J. Phys. Chem. A* **113**, 1770 (2009).
7. S. Lopes, A.V. Domanskaya, R. Fausto, M. Räsänen, and L. Khriachtchev, *J. Chem. Phys.* **133**, 144507 (2010).
8. I.D. Reva, A.M. Plokhotnichenko, E.D. Radchenko, G.G. Sheina, and Yu.P. Blagoi, *Spectrochim. Acta A* **50**, 1107 (1994).
9. F. Ito, *J. Chem. Phys.* **128**, 114310 (2008).
10. E.M.S. Maçôas, J. Lundell, M. Pettersson, L. Khriachtchev, R. Fausto, and M. Räsänen, *J. Mol. Spectrosc.* **219**, 70 (2003).
11. D. Hurtmans, F. Herregodts, M. Herman, J. Liévin, A. Campargue, A. Garnache, and A.A. Kachanov, *J. Chem. Phys.* **113**, 1535 (2000).
12. M. Takami and K. Shimoda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **13** 1699 (1974).
13. W.H. Weber, P.D. Maker, J.W.C. Johns, and E. Weinberger, *J. Mol. Spectrosc.* **121**, 243 (1987).
14. M. Freytes, D. Hurtmans, S. Kassi, J. Liévin, J. Vander Auwera, A. Campargue, and M. Herman, *Chem. Phys.* **283**, 47 (2002).
15. R.E. Bumgarner, J.I. Choe, S.G. Kukolich, and R.J. Butcher, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 261 (1988).
16. A. Perrin, J.-M. Flaud, J. Vander Auwera, M. Herman, B. Bakri, and J. Demaison, *J. Mol. Spectrosc.* **216**, 203 (2002).
17. Y. Maréchal, *J. Chem. Phys.* **87**, 6344 (1987).
18. J.E. Bertie and K.H. Michaelian, *J. Chem. Phys.* **76**, 886 (1982).
19. A.J. Cohen, P. Mori-Sánchez, and W. Yang, *Chem. Rev.* **112**, 289 (2012).
20. C. Puzzarini, J. Bloino, N. Tassinato, and V. Barone, *Chem. Rev.* **119**, 8131 (2019).
21. S.G. Stepanian, A.Yu. Ivanov, and L. Adamowicz, *J. Mol. Spectrosc.* **320**, 13 (2016).
22. A.Yu. Ivanov, Yu.V. Rubin, S.A. Egurov, L.F. Belous, and V.A. Karachevtsev, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 704 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 546 (2013)].
23. А.Ю. Иванов, *ФНТ* **39**, 1405 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 1096 (2013)].
24. Q. Cao, M. Melavuori, J. Lundell, M. Räsänen, and L. Khriachtchev, *J. Mol. Struct.* **1025**, 132 (2012).
25. J. Lundell, *Chem. Phys. Lett.* **266**, 1 (1997).
26. P.K. Wawrzyniak, J. Panek, Z. Latajka, and J. Lundell, *J. Mol. Struct.* **691**, 115 (2004).
27. P.K. Wawrzyniak, J. Panek, J. Lundell, and Z. Latajka, *J. Mol. Model.* **11**, 351 (2005).
28. J. Kalinowski, R.B. Gerber, M. Räsänen, A. Lignell, and L. Khriachtchev, *J. Chem. Phys.* **140**, 094303 (2014).
29. A. Cohen, M. Tsuge, L. Khriachtchev, M. Räsänen, and R.B. Gerber, *Chem. Phys. Lett.* **594**, 18 (2014).
30. Z. Bihary, G.M. Chaban, and R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **116**, 5521 (2002).
31. Y. Zhao and D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
32. L.F. Pacios and P.A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **82**, 2664 (1985).
33. M.M. Hurley, L.F. Pacios, P.A. Christiansen, R.B. Ross, and W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **84**, 6840 (1986).
34. L.A. LaJohn, P.A. Christiansen, R.B. Ross, T. Atashroo, and W.C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **87**, 2812 (1987).
35. S.F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
36. Gaussian 09, Revision **D.01**, 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, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

### Вплив матриць на низькотемпературні ІЧ спектри молекули мурашиної кислоти, яка ізольована в кристалах інертних газів

С.Г. Степаньян, L. Adamowicz

За допомогою методу DFT/M06-2X проведено моделювання структури та коливальних спектрів кластерів інертних газів (Ne, Ar, Kr, Xe) з молекулою мурашиної кислоти. Встановлено вплив матричного оточення на коливальні спектри мурашиної кислоти. Передбачені в розрахунках величини матричних зсувів коливальних частот з хорошою точністю узгоджуються з експериментальними значеннями. Встановлено, що найкращій збіг розрахованих та експериментальних зсувів спостерігається для кластерів з мінімальною енергією деформації кристала інертного газу. При цьому співвідношення об'єму вбудованої в матрицю молекули та об'єму

атомів матричних газів, які при цьому заміщуються, дозволяє визначити лише мінімально можливий розмір матричного сайту. Добрий збіг розрахованих та експериментальних величин матричних зсувів свідчить про відповідність розрахункового підходу реальним експериментальним умовам.

Ключові слова: низькотемпературна матрична ізоляція, ІЧ спектроскопія, мурашина кислота, DFT, матричні ефекти.

### The effect of matrices on the low-temperature IR spectra of formic acid molecule isolated in inert gas crystals

S.G. Stepanian and L. Adamowicz

The structure and vibrational spectra of inert gas clusters (Ne, Ar, Kr, Xe) with an isolated formic acid molecule were simulated

using the DFT/M06-2X method. The influence of the matrix environment on the vibrational spectra of formic acid was studied. The values of the matrix shifts of the vibrational frequencies predicted in the calculations are in good agreement with the experimental values. It was found that the best agreement between the calculated and experimental shifts is observed for clusters with the minimal deformation energy of an inert gas crystal. In this case, the ratio of the volume of the molecule embedded in the matrix and the volume of substituted matrix gas atoms allows one to determine only the minimal possible size of the matrix site. A good agreement between the calculated and experimental values of the matrix shifts indicates the correspondence of the calculated approach to real experimental conditions.

Keywords: low-temperature matrix isolation, IR spectroscopy, formic acid, DFT, matrix effects.