

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

*На правах рукопису*

**ЧЕРНОЛЕВСЬКА ЄЛИЗАВЕТА АНАТОЛІВНА**

УДК 532.74

**КЛАСТЕРНА СТРУКТУРА ОДНОАТОМНИХ СПИРТІВ  
У КОНДЕНСОВАНОМУ СТАНІ**

01.04.14 – теплофізика і молекулярна фізика

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:

**Погорелов Валерій Євгенійович**

доктор фіз.-мат. наук, професор

Київ 2017

## ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ I. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК ЯК ОДИН ІЗ НАЙБІЛЬШ ПОШИРЕНИХ В ПРИРОДІ ТИПІВ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ	10
1.1. Основні положення теорії міжмолекулярних взаємодій	10
1.2. Еволюція уявлень про водневі зв'язки	12
1.3. Спектроскопічні прояви водневих зв'язків	21
1.4. Особливості кластерної структури одноатомних спиртів у конденсованій фазі	25
РОЗДІЛ II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ СИСТЕМ ІЗ ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ В КОНДЕНСОВАНІЙ ФАЗІ	28
2.1. Коливальна Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання	28
2.2. Методика експериментального дослідження	29
2.3. Теорія квантово-хімічних розрахунків	31
2.4. Методика квантово-хімічного моделювання	37
2.4.1. Використання базисних наборів	38
2.4.2. Взаємозамінність моделей 1-нонанолю та 1-деканолу	43
РОЗДІЛ III. СПЕКТРАЛЬНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У СПИРТАХ ІЗ РІЗНОЮ ДОВЖИНОЮ АЛКІЛЬНОГО ЛАНЦЮЖКА	48
3.1. Область валентних О-Н коливань	48
3.2. Область скелетних коливань $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$	57
3.3. Критерій вибору об'єктів дослідження із гомологічного ряду спиртів	64
РОЗДІЛ IV. ОСОБЛИВОСТІ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ 1-ДЕКАНОЛУ	65
4.1. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання	65
4.2. Квантово-хімічне моделювання кластерів 1-деканолу	72

4.3. Порівняння спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу із даними квантово-хімічного моделювання	84
4.4. Результати дослідження 1-деканолу	91
<b>РОЗДІЛ V. ОСОБЛИВОСТІ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ 1-НОНАНОЛУ</b>	
5.1 Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання	93
5.2. Квантово-хімічне моделювання кластерів 1-нонанолу	104
5.3. Порівняння спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу з даними квантово-хімічного моделювання	108
<b>РОЗДІЛ VI. ОСОБЛИВОСТІ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ МЕТАНОЛУ</b>	
6.1. Температурна еволюція спектрів	112
6.2. Аналіз даних експерименту	122
6.3. Порівняння спектрів ІЧ поглинання метанолу із даними квантово-хімічного моделювання в області валентних коливань О-Н груп	123
6.4. Порівняння спектрів ІЧ поглинання метанолу із даними квантово-хімічного моделювання в області валентних С-О коливань	132
<b>ВИСНОВКИ</b>	139
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	141

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Дослідження міжмолекулярних взаємодій є цікавими для фізичних, біологічних та медичних наук, враховуючи стрімкі темпи розвитку напрямів, пов'язаних із вивченням ДНК, РНК, надскладних біологічних комплексів, різноманітних білків, колоїдних розчинів, ліотропних рідких кристалів та фізіологічних рідин, що спричиняють суттєвий вплив на функціонування живих організмів. [1 – 5] Водневий зв'язок – один із найбільш поширених в природі видів міжмолекулярної взаємодії [3 - 7]. Саме Н-зв'язки є тими компонентами, що з'єднують основи в комплементарних ланцюжках подвійної спіралі ДНК, забезпечуючи стабільність молекули, яка несе в собі генетичну інформацію. Розуміння природи, характеру та механізмів утворення водневих зв'язків в біологічних об'єктах відкриває шлях до розуміння різноманіття структур органічних сполук, на кілька кроків наближаючи нас до розв'язку надскладних задач молекулярної та медичної фізики [8 - 15].

Одноатомні спирти належать до класу речовин, молекули яких здатні утворювати міжмолекулярні Н-зв'язки, що призводить до формування кластерів – структурних утворень з різною кількістю молекул [16 – 28]. Про це свідчить той факт, що всі одноатомні спирти характеризуються відсутністю спектральної смуги в області валентних коливань вільної ОН групи ( $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ ) в конденсованій фазі, що однозначно вказує на відсутність поодиноких молекул і утворення кластерних структур в спиртах [1 – 3, 29 – 32]. Однак, питання щодо розмірів і структурних особливостей цих кластерів досі залишається відкритим, ініціюючи подальші вивчення систем із міжмолекулярними водневими зв'язками за допомогою експериментальних та теоретичних методів досліджень [33 – 38]. Коливальна спектроскопія є одним із найбільш інформативних методів дослідження систем із Н-зв'язком, а стрімке зростання

потужностей обчислювальної техніки відкриває нові можливості для застосування квантово-хімічного моделювання та методів молекулярної динаміки для вивчення кластерної структури одноатомних спиртів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась на кафедрі експериментальної фізики Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках бюджетної теми №11БФ051-01 «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій. Розділ 7. Електронно-коливальні процеси в органічних та неорганічних напівпровідникових та метал-діелектричних нанокompatитних матеріалах для нанофотоніки, біофотоніки та сонячної енергетики», № держреєстрації 0111U004954 та міжнародних двосторонніх науково-дослідних проектів із Литвою №09ДП051-03 «Спектроскопія нових багатофункціональних сполук, що продукують наноструктури», та з Білоруссю №11ДФ051-03 «Спектральні прояви нанорозмірних структурних трансформацій в частково-впорядкованих рідинах – рідких кристалах і спиртах», №13ДФ051-08 «Спектроскопічні прояви нанорозмірних структурних формувань в асоційованих молекулярних рідинах з водневими зв'язками», № держреєстрації 0113U002971 та зі Швецією у рамках гранту № 348-2013-6720 Шведської наукової ради.

**Мета і задачі дослідження.** *Мета дослідження* – визначення особливостей кластерної структури одноатомних спиртів із різною довжиною алкільних ланцюжків у конденсованому стані, виявлення відмінностей спектроскопічних проявів фазового переходу тверде тіло – рідина для спиртів із парною та непарною кількістю атомів вуглецю.

Поставлена мета визначає *задачі дослідження*.

1. Експериментально дослідити температурну еволюцію спектрів ІЧ поглинання спиртів із різною довжиною алкільних ланцюжків поблизу точки фазового переходу тверде тіло – рідина.

2. Виявити та дослідити прояви кластерної структури в спектрах ІЧ поглинання метанолу, 1-нонанолу та 1-деканолу в широкому діапазоні температур, в тому числі поблизу точки фазового переходу.

3. Виконати квантово-хімічне моделювання ланцюжкових, циклічних та розгалужених кластерів метанолу, ланцюжкових та циклічних кластерів 1-нонанолу та 1-деканолу, визначити просторову будову та енергетичні параметри модельних структур, розрахувати частоти спектрів ІЧ поглинання.

4. Порівняти експериментально отримані спектри ІЧ поглинання метанолу, 1-нонанолу та 1-деканолу з результатами квантово-хімічного моделювання та зробити висновки щодо особливостей кластерної структури досліджуваних спиртів у конденсованій фазі.

**Об'єкт дослідження** – структура органічних речовин із міжмолекулярним водневим зв'язком.

**Предмет дослідження** – температурна еволюція кластерної структури деяких одноатомних спиртів в конденсованій фазі.

**Методи дослідження.** Застосування коливальної Фур'є-спектроскопії ІЧ поглинання дозволило експериментально дослідити температурну еволюцію певних одноатомних спиртів у широкому температурному діапазоні та поблизу точки фазового переходу. Співставлення результатів квантово-хімічного моделювання із експериментальними даними дозволило зробити висновки щодо просторової будови та структури кластерів досліджуваних одноатомних спиртів.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Вперше досліджено температурну еволюцію спиртів із довгими алкільними ланцюжками, а саме – 1-нонанолу та 1-деканолу в конденсованій фазі в широкому температурному діапазоні, зокрема, поблизу точки фазового переходу.

2. З'ясовано, що для області валентних коливань гідроксильної групи ( $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ ) для метанолу та 1-деканолу спостерігається

характерне зміщення смуги поглинання в область низьких частот при плавленні, що може свідчити про збільшення кількості молекул у кластерах, в той час як для 1-нонанолу – навпаки, зсув спостерігається у високочастотну область, тобто відбувається перехід від більших кластерів до менших.

3. При підвищенні температури рідкої фази для 1-деканолу, на відміну від інших спиртів, характерною є поява смуги коливань вільних О-Н груп, що свідчить про наявність ланцюжкових кластерів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Нова інформація про особливості структури одноатомних спиртів має практичне значення для промисловості, оскільки спирти часто використовуються в ролі розчинників, а також компонентів поверхнево-активних речовин. Метанол, етанол, 1-бутанол використовують як паливо в чистому вигляді або у вигляді сумішей. Метанол використовують у промисловому синтезі формальдегіду, трет-бутилового ефіру, оцтової кислоти та хлорметану. Крім того, спирти знайшли широке застосування у харчовій промисловості, парфумерії, виробництві косметичної продукції та побутової хімії. Оскільки міжмолекулярні водневі зв'язки відіграють визначальну роль у функціонуванні живих організмів, результати цих досліджень можуть бути корисними для біології та медицини.

Результати, отримані в даній роботі можуть бути використані для подальшого вивчення рідин із міжмолекулярними Н-зв'язками та бути корисними в навчальному процесі природничих спеціальностей університетів, зокрема, у спецкурсах із міжмолекулярної взаємодії.

**Особистий внесок здобувача.** Усі наукові результати та висновки, які представлені у дисертації та виносяться на захист, отримані здобувачем особисто. Вибір предмету та методів дослідження, постановка мети, задач дослідження та інтерпретація представлених результатів здійснені здобувачем разом із науковим керівником – Заслуженим працівником

освіти України, доктором фізико-математичних наук, професором Погореловим В.Є.

Здобувачка брала участь в написанні, оформленні та підготовці до друку всіх статей [29, 39 - 45] та тез доповідей, виконаних у співавторстві. У роботах [29, 39 – 43, 45] здобувачкою було виконано чисельну обробку та аналіз експериментальних даних, в роботах [29, 41, 43, 44] дисертанткою було здійснено співставлення експериментальних даних із модельними на основі якого разом зі співавторами були сформовані висновки. У [29, 43, 44] здобувачкою було виконано квантово-хімічне моделювання для частини асоціатів, обробка всіх експериментальних даних та всіх даних квантово-хімічного моделювання із подальшим оформленням публікації [29] була повністю здійснена дисертанткою.

**Апробація результатів дисертації.** Результати, представлені в дисертації, були оприлюднені у вигляді усних та стендових доповідей на 10 наукових конференціях, а саме: 10th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science (Kyiv, Ukraine, 2009), IX Харківська конференція молодих науковців «Радіофізика, електроніка, фотоніка та біофізика» (Харків, Україна, 1-3 грудня 2009), 5th International conference “Physics of liquid matter: modern problems” (Kyiv, Ukraine, 21-24 May 2010), 4th International Symposium “Methods and applications of computational chemistry” (Lviv, Ukraine, 2011), International Symposium “Small molecules in interactions” (Bochum, Germany, 26-27 March 2012), XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (Beregove, Ukraine, 2013), 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (Bologna, Italy, 2014), 15th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science SPO 2014 (Kyiv, Ukraine, 2014), XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine, 2015), 7th International conference “Physics of liquid matter: modern problems” (Kyiv, Ukraine, 27-30 May 2010)

**Публікації.** За матеріалами дисертаційного дослідження опубліковано 21 наукову працю, в тому числі 6 статей [29, 39 – 45] у наукових реферованих фахових виданнях, 2 монографії (у співавторстві) [44, 45] та 13 матеріалів і тез доповідей на наукових конференціях [46 – 58].

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел із 104 найменувань. Дисертація містить 88 рисунків та 15 таблиць. Повний обсяг дисертації складає 152 сторінки, обсяг основного тексту 140 сторінок.

# РОЗДІЛ I

## ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК ЯК ОДИН ІЗ НАЙБІЛЬШ ПОШИРЕНИХ В ПРИРОДІ ТИПІВ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

### *1.1. Основні положення теорії міжмолекулярних взаємодій*

Вивчення сил міжмолекулярної взаємодії та дослідження природи цих сил мають важливе значення для розв'язання цілого спектру задач прикладного та теоретичного характеру в таких сферах сучасної науки як фізика, хімія, біохімія та медична фізика, імунологія, медицина та інші [1]. В значній мірі, саме характер міжмолекулярних взаємодій визначає властивості речовин у різних агрегатних станах (твердому, рідкому, газоподібному). Не зважаючи на те, що аналіз великих масивів експериментальних даних дає змогу оцінити характер міжмолекулярної взаємодії, використання жодної із експериментальних технік не дозволяє безпосередньо вимірювати величину цих сил [1 – 3]. В експерименті вимірюються інші характеристики, функціонально пов'язані з міжмолекулярною взаємодією. Як правило, використовуються різноманітні модельні потенціали напівемпіричного характеру, що визначаються параметрами, які дають найбільшу відповідність між теоретичними та експериментальними значеннями [1]. Як відзначено в роботі [1], потенціали з параметрами, каліброваними по одній властивості, досить часто дають незадовільні результати для опису інших, оскільки різні фізичні властивості можуть бути чутливі до різних ділянок потенціальної кривої [1, 2]. Для отримання більш достовірних потенціалів, калібрування параметрів слід проводити із використанням максимальної кількості інформації про фізичні властивості досліджуваних систем.

В роботі [2] міжмолекулярні сили класифікуються наступним чином:

1. Ван-дер-ваальсові сили

2. Специфічні міжмолекулярні сили (в тому числі і різноманітні типи водневих зв'язків)
3. Напівхімічні міжмолекулярні сили

Ван-дер-ваальсові сили характерні для неасоційованих рідин, реальних газів та молекулярних ґраток. Значення енергій можуть досягати величин порядку кількох ккал/моль, що на один – два порядки менше за енергії хімічних взаємодій [2].

Специфічні міжмолекулярні сили визначають властивості асоційованих парів та рідин [4, 45]. До них відносять також різноманітні типи водневих зв'язків, а саме водневі зв'язки у системах, які містять атоми O, S, N, а також гідроксильний зв'язок (між ОН-групами), зв'язки NH та інші [3]. Енергії водневих (гідроксильних) зв'язків складають 6-10 ккал/моль [4, 16].

Останні з класифікованих сил – напівхімічні міжмолекулярні сили, характерні для сполук із певними стехіометричними співвідношеннями. Їх енергії сягають десятків ккал/моль.

Зазначимо, що наведена класифікація є досить умовною, оскільки сили із пунктів 2 та 3 не завжди вдається однозначно класифікувати [1, 3].

## ***1.2. Еволюція уявлень про водневі зв'язки***

Речовини із атомом водню, який взаємодіє з двома атомами тієї самої молекули або атомами двох різних молекул (вода, спирти, феноли), мають характерні особливості [4, 16]. Наприклад, в конденсованій фазі молекули таких речовин здатні до утворення асоціатів, що в подальшому призводить до зростання температур кипіння та плавлення [16, 45]. Крім цього, мають місце певні аномальні зміни розчинності, тиску насичених парів та інше [1 - 3]. Необхідно відзначити, що подібна поведінка властивостей речовин є характерною саме для речовин із функціональними групами ОН та NH. При заміні в таких групах атома водню на будь-який інший елемент таблиці Менделєєва, аномальні властивості зникають, внаслідок чого зникають і асоціати. Можна зробити висновок, що атом водню, пов'язаний із атомом кисню, утворює зв'язок ще й з атомом сусідньої молекули або ж із іншою функціональною групою цієї самої молекули. Що ж до ідеї про існування міжмолекулярного водневого зв'язку, коли атом водню одночасно взаємодіє з двома іншими атомами, то вперше такі припущення виникли як логічне доповнення гіпотези про подільність валентностей елементів періодичної таблиці [3]. Підґрунтям для таких тверджень стала низка експериментів, в яких визначали молекулярну вагу шляхом вимірювання тиску насичених парів, а також температури тверднення та кипіння [1 - 4]. В результаті цих експериментів було з'ясовано, що молекулярна вага речовин з ОН-групами, розчинених в бензолі, значно більша очікуваних значень для подібних сполук із урахуванням їх хімічних формул [3]. Цей експериментальний факт було пояснено наявністю асоціатів. Відмітимо, що для речовин, в яких ОН групу заміщено на алкільну групу ОСН<sub>3</sub>, подібні особливості не були помічені [2, 3]. Це, в свою чергу, свідчить про відсутність асоціатів. Подібні експерименти було проведено для речовин з NH групами. Вони так само свідчать про те, що ці речовини здатні до утворення асоціатів, проте існуюча на той момент теорія валентностей була не в змозі пояснити експериментальні факти [3].

Кардинальні зміни відбулися на початку ХХ століття із виникненням координаційної теорії Вернера [59], яка пояснювала зв'язок атома водню ОН групи з іншим атомом як прояв двовалентності атома водню. Це дозволило ввести такі поняття як міжмолекулярний та внутрішньомолекулярний водневі зв'язки [4]. Це, в свою чергу, пояснювало будову та властивості деяких органічних сполук, наприклад, ацетооцтового ефіру (рис. 1.1). В 1914 г. Пфейфером було запропоновано циклічну формулу димерів карбонових кислот [60] (рис. 1.2). В подальшому, базуючись на теорії валентності Льюїса [61], Хаггінс, Латимер та Редбуш оприлюднили електронну інтерпретацію водневого зв'язку [62, 63]. Вони припустили, що в сполуках із водневими зв'язками водень може утворювати ковалентні зв'язки з двома електронегативними атомами. Ця концепція широко використовувалась для пояснень властивостей речовин із водневими зв'язками, зокрема Сиджвіком [64], аж до 1928 року [65].

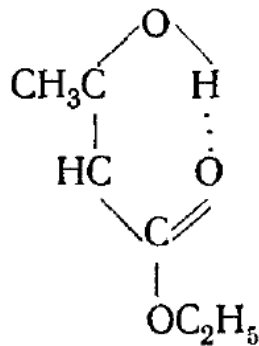


Рис. 1.1. Енольна форма ацетооцтового ефіру [3]

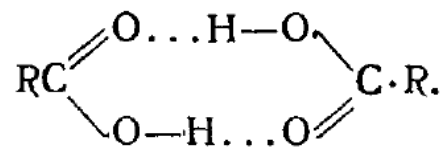


Рис. 1.2. Циклічна форма димера карбонових кислот [3]

Вдосконалення експериментальних технік дозволило детальніше вивчити прояви та властивості водневих зав'язків. Завдяки електронографічному аналізу димерів мурашиної кислоти [2] було з'ясовано, що їх будова відповідає запропонованій Пфейфером будові карбонових кислот. Розвиток спектроскопії підштовхнув дослідження

водневих зв'язків за допомогою аналізу інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіяння світла. Для характерної смуги коливань АН групи в спектрах комплексів із водневим зв'язком А-Н...В спостерігаються суттєві зміни її частоти, ширини та інтенсивності.

Схематично водневий зв'язок представляють наступним чином [1]:



Атоми А і В – це, здебільшого, електронегативні атоми О, N, F, Cl, S. У випадку, коли мова йде про внутрішньомолекулярні водневі зв'язки, атоми Вг та І можуть бути на місці атома В [1].

При наявності водневого зв'язку відстань між атомом А та атомом В значно менша у порівнянні з випадком, коли водневого зв'язку немає. У роботі Соколова [3] зазначено, що відстань між атомами кисню в комплексах RO-H...OR<sub>1</sub> складає приблизно 2,5-2,8 Å, що значно менше ніж відстань О..О (приблизно 3,6 Å) при відсутності Н-зв'язку, коли взаємодія між молекулами ROH та OR<sub>1</sub> зумовлена лише ван-дер-ваальсівськими силами. Це, в свою чергу, показує, що сила водневого зв'язку значно перевищує силу ван-дер-ваальсівської взаємодії.

Виділяють два типи водневих зав'язків: внутрішньомолекулярні та міжмолекулярні, причому історично так склалося, що останні класифікують як водневі зв'язки середньої міцності (між нейтральними молекулами) та сильні йонні водневі зв'язки [1]. Саме завдяки водневим зв'язкам середньої міцності у спиртах в конденсованій фазі утворюються асоціати – циклічні та ланцюгові кластери [1, 16, 45]. Окрім спиртів, цей тип зав'язків є характерним для фенолів, амінів, амідів та карбонових кислот. Останні, в основному, утворюють димери (RCOOH)<sub>2</sub> (рис. 1.3).

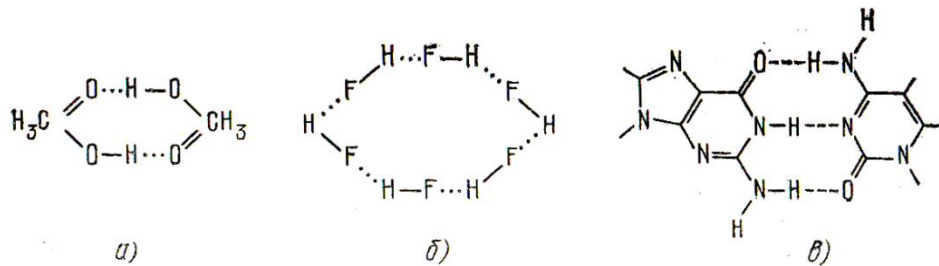


Рис. 1.3. Комплекси із Н-зв'язком: а) димер оцтової кислоти; б) гексамер фтористого водню; в) циклічний димер, що утворюють гуанін та цитозин в ДНК [1]

Не важко помітити (табл. 1.1), що зі зростанням міцності водневого зв'язку зростають значення температур плавлення та кипіння.

Табл. 1.1

Значення температур кипіння та теплоти випаровування для деяких речовин із різними значеннями енергії Н-зв'язку [1]

Речовина	Молекулярна маса	Температура кипіння, К	Теплота випаровування при $T_{\text{кип}}$ , ккал/моль	$\Delta E$ димера, ккал/моль
H <sub>2</sub> O	18	373	9,72	5,0
NH <sub>3</sub>	17	240	5,57	2,7
H <sub>2</sub> S	34	212	4,50	0,7
CH <sub>4</sub>	16	112	2,21	0

Цікаво, що для гомологічно подібного до води сірководню (H<sub>2</sub>O та H<sub>2</sub>S), молекулярна маса якого майже в два рази більша за молекулярну масу H<sub>2</sub>O, температура кипіння на 161 К менше, ніж температура кипіння води. Подібні аномальні властивості можуть бути пояснені утворенням Н-зв'язків, завдяки чому температура кипіння води на 180 К вище очікуваної [1].

Аналогічна ситуація спостерігається при дослідженні діелектричної проникності  $\epsilon$ . Експериментально отримані значення  $\epsilon$  для речовин із водневим зв'язком значно вищі у порівнянні зі значеннями  $\epsilon$ , які були розраховані на основі значень дипольних моментів мономерів [2, 3].

Енергія Н-зв'язків середньої міцності (1 - 15 ккал/моль) значно перевищує енергії зв'язків ван-дер-ваальсових димерів, однак значно менша за енергії хімічних зв'язків.

При утворенні водневого зв'язку відбувається перерозподіл електронної густини – електронна густина на протоні, що приймає участь в утворенні Н-зв'язку, згідно ЯМР, зменшується [3]. Розрахунки із визначення інтегрального розподілу електронної густини для димеру води  $(\text{H}_2\text{O})_2$  із використанням методу самоузгодженого поля показують, що на атомі водню Н, який бере участь в утворенні водневого зв'язку, спостерігається зменшення електронної густини. Для атомів кисню О навпаки – збільшення, що дозволяє дійти висновку щодо взаємної поляризації та зміни електронної густини не лише на фрагменті  $\text{O}\dots\text{H}-\text{O}$ , але й на всій області комплексу [1, 3].

Водневі зв'язки з енергіями 20-30 ккал/моль, близькими до енергій хімічних зв'язків, є найбільш міцними з усіх типів водневих зв'язків і утворюються при взаємодії йона із молекулами, що містять функціональні групи ОН, NH, FH [1, 3]. У табл. 1.2 наведені енергії зв'язку та рівноважні відстані для деяких комплексів з йонним Н-зв'язком.

Важливо відмітити, що в комплексах із сильним водневим зв'язком, рівноважна геометрія мономеру зазнає значних змін, внаслідок чого відсутня можливість розрізняти вихідні мономері. Оскільки величина водневого зв'язку в таких комплексах співрозмірна величині хімічного зв'язку, досить природньо розглядати їх як певні хімічні утворення – асоціати [1 – 3]

Табл. 1.2

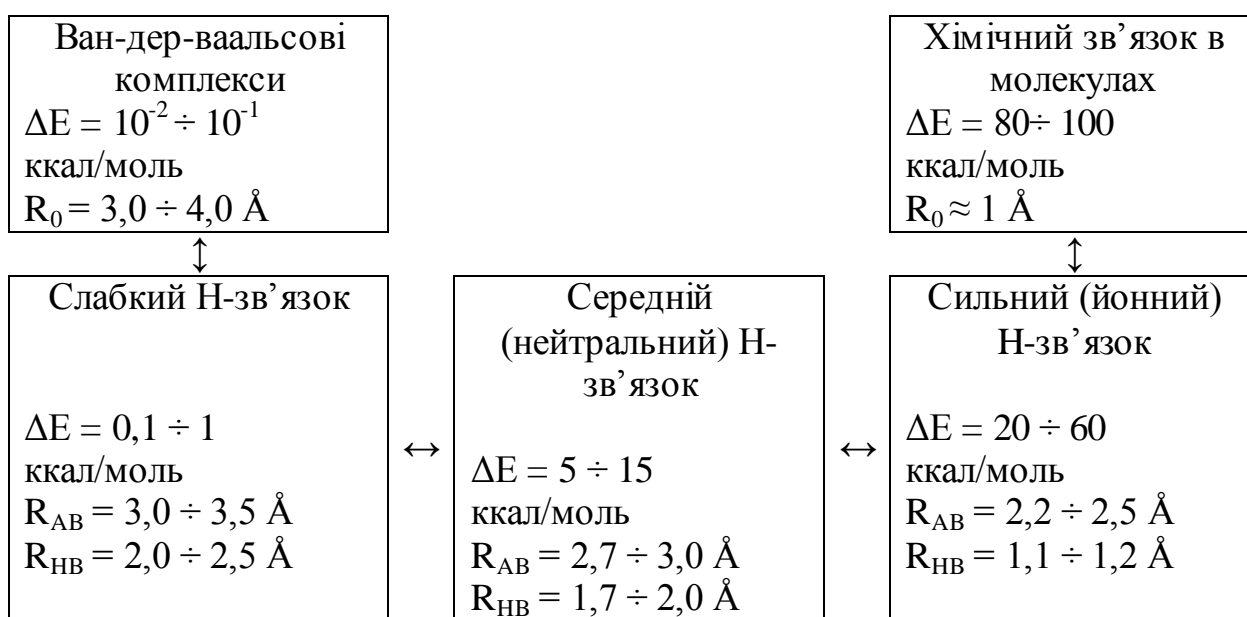
Енергія утворення та рівноважні відстані в комплексах із йонним  
Н-зв'язком [1]

Комплекс	$\Delta E$ , ккал/моль	$R_{AB}$ , Å	$R_{HA}$ , Å
$[F...H...F]^-$	60,2	2,22	1,11
$[H_2O...H...OH_2]^+$	32 – 36	2,36	1,18
$[HF...H...FH]^+$	30,7	2,26	1,13
$F^-...HOH$	23,3	2,41	0,96
$Cl^-...HOH$	13,1	3,31	0,96

Слабкий Н-зв'язок (0,1-1 ккал/моль) є характерним для димерів, утворених полярними молекулами HCl, H<sub>2</sub>O із інертними газами або із неполярними молекулами, такими як H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Суттєвими для подібних комплексів є дисперсійні взаємодії, що, в свою чергу, дозволяє провести аналогії з ван-дер-ваальсовими димерами. Класифікація міжатомних зв'язків продемонстрована в табл. 1.3.

Табл. 1.3

Класифікація міжатомних зв'язків [1]



Усе вищезгадане стосувалося комплексів із міжмолекулярним Н-зв'язком. Розглянемо внутрішньомолекулярний водневий зв'язок, що утворюється між двома групами однієї молекули та відіграє визначальну роль для рівноважних конформацій білків, поліпептидів та інших біоорганічних сполук [3, 4].

Розрізняють два типи внутрішньомолекулярного водневого зв'язку [1, 4]. Перший із них властивий протеїнам та пептидам. За характеристиками він близький до міжмолекулярного водневого зв'язку (хоча енергії Н-зв'язку менші за відповідні енергії міжмолекулярного зв'язку). Цей тип Н-зв'язку утворюється функціональними групами, які розділені хоча б одним  $sp^3$ -гібризованим атомом С, що протидіє  $\pi$ -електронній делокалізації між взаємодіючими групами [1].

Інший тип внутрішньомолекулярних водневих зв'язків є характерним для утворень із плоскими  $\pi$ -електронними структурами, які, в свою чергу, здійснюють «зворотній зв'язок» між взаємодіючими функціональними групами. Такі зв'язки значно міцніші за їх міжмолекулярні аналоги.

І. Г. Каплан [1] наводить порівняльну характеристику проявів внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних зв'язків по відношенню до речовин, які не утворюють Н-зв'язки. Вона приведена в табл. 1.4.

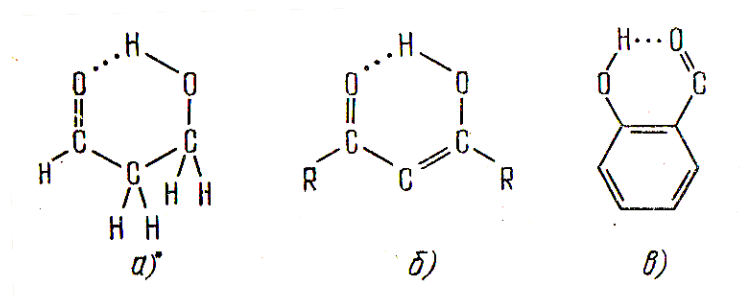


Рис. 1.4. Різні типи внутрішньомолекулярного Н-зв'язку [1, 3]

Табл. 1.4

Порівняння властивостей речовин із внутрішньо та міжмолекулярними Н-зв'язками [1]

Властивості	Речовини із внутрішньомолекулярним Н-зв'язком	Речовини із міжмолекулярним Н-зв'язком
Молекулярна маса	нормальна	підвищена
В'язкість	знижена	підвищена
Температура плавлення	нормальна	підвищена
Температура кипіння	нормальна	підвищена
Діелектрична проникність: а) у твердій фазі	нормальна	підвищена
б) у рідкій фазі	залежить від форми молекули	залежить від форми молекули
Дипольний момент	нижче векторної суми дипольних моментів мономерів	вище векторної суми дипольних моментів мономерів
Коливальний спектр: а) валентні коливання зв'язку А – Н, $\nu_s$	довгохвильовий зсув	довгохвильовий зсув
б) деформаційні коливання зв'язку	короткохвильовий зсув	короткохвильовий зсув
в) інтенсивність смуги $\nu_s$	зростає	значно зростає
Електронний спектр	зсув смуги поглинання	зсув смуги поглинання

Для пояснення спектроскопічних проявів водневого зв'язку деякий час застосовували просту електростатичну модель, запропоновану Полінгом [66]: «Згідно з квантово-механічною теорією валентності, атом водню, що має тільки одну стійку орбіту, не може утворювати більш ніж

один ковалентний зв'язок. Притягання двох атомів, що спостерігається при утворенні водневого зв'язку, має бути обумовлене йонними силами». У якості аргументів наводилося наближене формулювання принципу Паулі, згідно якого у кожній квантовій комірці можуть перебувати не більше двох електронів (із антипаралельними спінами). Розрахунки енергії водневого зв'язку та зміщення частоти коливань груп АН для асоціатів в рамках електростатичної моделі давали значення, які явно не суперечили експериментальним результатам, створюючи видимість правильності даної моделі. Однак, подібні розрахунки були досить грубими і лише приблизно визначали порядок величини енергій водневого зв'язку, припускаючи застосування електростатичної моделі для якісного (а не кількісного) пояснення деяких його проявів. Розрахунки частоти коливань АН у воднево-зв'язаних комплексах в рамках електростатичної моделі призводили до помилкових результатів, оскільки в більшості опублікованих робіт автори, спираючись на просту електростатичну модель, не враховували умову мінімуму енергії [3]. Для розв'язку подібної задачі мали бути враховані квантові властивості електрона і, як стверджує Соколов [3], мала бути розв'язана квантово-механічна задача про взаємодію полярної молекули А-Н (в загальному випадку А-Х) із атомом В, електрона оболонка якого заповнена. На відміну від електростатичної моделі, квантово-механічні розрахунки враховують енергію відштовхування атомів Н та В. Крім того, вони показують, що ця енергія залежить від ступеня полярності зв'язку АН, а саме від залишкового заряду  $Z$  атома Н, під впливом якого змінюється розподіл електронної густини атома В, значно зменшуючи енергію системи, що означає утворення слабого донорно-акцепторного зв'язку [1 – 4].

### *1.3. Спектроскопічні прояви водневого зв'язку*

Спектроскопічні методи вивчення внутрішньо молекулярної та міжмолекулярної будови речовини є найбільш інформативними у порівнянні з будь-якими іншими методами досліджень. Наявність водневого зв'язку проявляється в інфрачервоних спектрах та спектрах комбінаційного розсіяння, а зміни частот, інтенсивностей та ширин спектральних смуг О-Н зв'язку несуть інформацію про асоціати [1, 3, 16]. Далі будуть розглянуті спектроскопічні прояви водневого зв'язку А-Н...В у коливальних спектрах у випадку, коли група А-Н є гідроксильною групою, тобто О-Н.

Як було зазначено в багатьох роботах [2, 16, 29], частота валентних коливань гідроксильної групи складає близько  $3650\text{--}3750\text{ см}^{-1}$ , причому значення частот є близькими для різних речовин в складі яких є О-Н група (спирти, вода, кислоти, феноли та інше). Наприклад, для  $\text{H}_2\text{O}$  –  $3650$  і  $3750\text{ см}^{-1}$ , для  $\text{CH}_3\text{OH}$  –  $3672\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{HCOOH}$  –  $3750\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{DCOOH}$  –  $3633\text{ см}^{-1}$ . В спектрах конденсованої фази ширина смуги О-Н зв'язку сильно зростає, причому напівширина суттєво змінюється в залежності від речовини [2]. У метиловому спирті вона складає близько  $350\text{ см}^{-1}$ , крім того, максимум смуги зміщується по відношенню до відповідної смуги в газовій фазі. Для метанолу пік смуги зміщується на  $270\text{ см}^{-1}$ , а для молекули  $\text{HCOOH}$  – на  $490\text{ см}^{-1}$ . В розчинах із нейтральними розчинниками або в рідинах при високих температурах спостерігаються, як правило, вузькі смуги, що відповідають поглинанню (розсіянню) [2] окремими неасоційованими молекулами, а також і широкі смуги, які відповідають поглинанню (розсіянню) асоційованих комплексів молекул, що утворюються завдяки міжмолекулярному водневому зв'язку. У роботі [2] представлено спектр поглинання  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в  $\text{CCl}_4$  при концентраціях від  $0,02$  моля до  $3,33$  моля (рис. 1.5). Широка смуга із максимумом поблизу  $3400\text{ см}^{-1}$  відповідає

асоційованим молекулам. При невеликих концентраціях дана смуга відсутня.

Зі зростанням концентрації, інтенсивність вищезгаданої широкої смуги починає зростати із одночасним зниженням інтенсивності смуги, що спостерігається для  $C_2H_5OH$  у газоподібному стані. Подібна ситуація спостерігається при дослідженні температурної еволюції спектрів поглинання розчинів  $C_2H_5OH$  в  $CCl_4$  із високою концентрацією  $C_2H_5OH$  [2] (рис. 1.6).

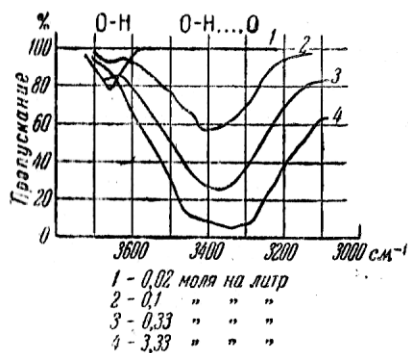


Рис. 1.5. Спектр поглинання розчину  $C_2H_5OH$  в  $CCl_4$ , концентрації від 0,02 моля до 3,33 моля [2]

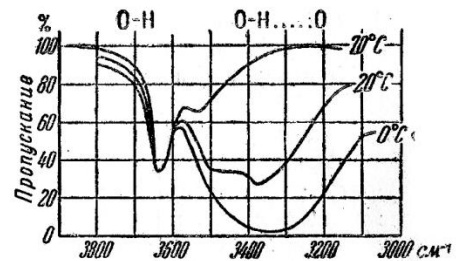


Рис. 1.6. Спектр поглинання розчину  $C_2H_5OH$  в  $CCl_4$  за різних температур [2]

Очевидно, що зі зниженням температури кількість асоційованих молекул зростає, завдяки чому спостерігається різке зростання інтенсивності смуги поглинання валентних коливань O-H. Необхідно зазначити, що, на відміну від експериментів, в яких варіювалися концентрації і максимум смуги поглинання не змінював свого положення, в експериментах зі зміною температури, у спектрах спостерігався значний зсув максимуму смуги поглинання [6, 44, 45]. Частота поглинання асоційованих молекул тим ближча до частоти ізольованих молекул, чим вища температура (табл. 1.5).

Табл. 1.5

## Частоти коливань групи О-Н в метиловому спирті [2]

Температура, К	Частота коливань, $\text{см}^{-1}$	Частотний зсув, $\text{см}^{-1}$
293	3402	-268
323	3427	-243
373	3473	-197
413	3507	-163
463	3535	-135
533	3670	-

Цікавим є той факт, що при зниженні температури смуга валентних О-Н коливань стає вузкою, а величина її зсуву зростає (табл. 1.6).

Табл. 1.6

## Спирти при низьких температурах [2]

Т, К	$\text{CH}_3\text{OH}$			$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		
	$\nu$	$\Delta\nu$	ширина	$\nu$	$\Delta\nu$	ширина
293	3428	242	350	3428	242	350
233	3380	290	332	-	-	-
203	3430	340	298	3320	350	325
161	-	-	-	3310	360	300
83	-	-	-	3282	388	270

Наведені вище особливості поведінки смуг у спектрах поглинання стосуються не лише основних тонів валентних коливань О-Н груп, але й обертонів у спектрах ІЧ поглинання. Зсув  $\Delta\nu$  в останньому випадку значно більший, аніж у розглянутих вище випадках. Наприклад, в роботі [2] наведені наступні значення для другого обертону фенолу  $\Delta\nu=386 \text{ см}^{-1}$ , а для третього обертону метанолу  $\Delta\nu=440 \text{ см}^{-1}$ .

Як вже було зазначено, природу сил водневого зв'язку можна пов'язати із певним характером електростатичної взаємодії атома водню (з

одним електроном) та електронними оболонками атомів N, F, O, B [2]. Ці факти лише частково наближають нас до розуміння та пояснення особливостей, що спостерігаються в спектрах поглинання. Це говорить про існування певних сил, що зв'язують атом водню H однієї O-H групи із атомом O іншої групи, причому енергія дисоціації цього зв'язку становить порядку 10 калорій, а мінімум потенціальної енергії відповідає відстані приблизно 2,7 Å між атомами кисню O-H...O.

Варто зазначити, що певна кількість авторів дотримується думки, що теорія малих коливань не може бути застосована у випадку вивчення коливальних процесів при наявності водневого зв'язку, оскільки енергія дисоціації водневого зв'язку значно менша, ніж енергія дисоціації хімічних зв'язків. Тобто, сили, які протидіють зміні відстані між атомами кисню в конструкції O-H...O, досить невеликі. Відповідно, амплітуда коливань досить велика, а коливання, навіть в грубому наближенні, не можна вважати гармонічними. Таким чином, класична механіка не може бути застосована для опису цих коливань, а більш доречним в даному випадку був би квантово-механічний підхід [1 – 3].

В залежності від того, яку саме рідину досліджують, мова може йти не лише про димери чи тримери, коли між двома і більше молекулами виникає міжмолекулярний водневий зв'язок, але й складні багатомолекулярні комплекси, розміри яких не є сталими, оскільки частина молекул дисоціює, частина навпаки – об'єднується знову. Вплив асоціації багатьох молекул призводить до додаткового зсуву частот та розмиття смуг поглинання [2].

#### *1.4. Особливості кластерної структури одноатомних спиртів у конденсованій фазі*

У класифікації спиртів по кількості гідроксильних груп, до одноатомних (моногідроксильних) спиртів належать спирти із однією О-Н групою. Найпростіші з них – це метанол та етанол, причому значна частина наукових публікацій на даний момент присвячена дослідженню саме цих спиртів. Вони є зручними модельними об'єктами, для яких можливе застосування всього різноманіття як теоретичних, так і експериментальних методів дослідження. Тому в даній роботі поряд із результатами досліджень складніших багатоатомних структур (1-деканол, 1-нонанол), також представлені результати досліджень метилового спирту.

У системах із міжмолекулярним водневим зв'язком існує можливість утворення двох основних типів кластерних структур, які принципово відрізняються одна від одної – циклічна структура та ланцюжкова [44]. Ланцюжкові кластери, у відповідності до назви, являють собою видовжені структури, причому «крайня» молекула такого утворення має одну вільну гідроксильну групу. Кільцеві (циклічні) кластери – це замкнені структури, в яких всі О-Н групи утворюють водневі зв'язки із сусідніми гідроксильними групами [16, 44]. На даний момент існує велике різноманіття експериментальних методів для дослідження структури молекулярних кластерів. Так, наприклад, досить інформативним є метод матричної ізоляції, яка дозволяє отримувати спектри окремих структурних утворень [67 – 70]. Також цікавим є метод ізоляції в гелієвих нанокраплях [71, 72]. Безсумнівною перевагою даної експериментальної техніки є прозорість гелію у всьому спектральному діапазоні, а також можливість селекції гелієвих крапель із різною кількістю поміщених в них молекул спирту. Необхідно згадати і спектроскопію молекулярних пучків [73, 74]. Через таке різноманіття підходів, результати досліджень молекулярних

кластерів одноатомних спиртів досить неоднозначні, а часом – досить неузгоджені між собою .

Певний час більшість авторів в своїх роботах віддавала перевагу одній із перелічених структур (ланцюжкові або циклічні кластери), наполягаючи на тому, що для певної речовини характерні асоціати лише одного типу. Однак, зараз все більше авторів у своїх публікаціях схиляються до думки, що можливе одночасне існування як ланцюжкових так і циклічних структур [44]. Зокрема, результати квантово-хімічного моделювання для різноманітних структурних утворень (циклічні та ланцюжкові кластери із різною кількістю молекул) та співставлення цих результатів із даними спектроскопічних досліджень, дозволяють зробити подібні висновки. В роботах [75, 76] висновки авторів щодо наявності тієї чи іншої кластерної структури базувалися на аналізі результатів експерименту та модельних розрахунків певних термодинамічних параметрів. Відповідна температура випаровування метанолу могла бути змодельована лише для великих кільцевих кластерів (починаючи від тетрамеру і більше), а розрахунки ентальпії метанолу та етанолу показали, що найбільш стабільними є кластери із кількістю молекул рівній чотирьом.

Одночасно, автори робіт, що використовували для розрахунків метод молекулярної динаміки, віддають перевагу ланцюжковим структурам [77 - 80]. Крім того, в літературі зустрічаються роботи, автори яких не заперечують одночасне існування як ланцюжкових так і циклічних структур [81 – 84].

Оскільки в коливальних спектрах метанолу та етанолу в конденсованій фазі, як правило, відсутня смуга валентного коливання вільної О-Н групи [1, 3], автори, роботи яких присвячені спектроскопічним дослідженням, схиляються до думки про існування саме циклічних кластерів. Крім того, дослідження УФ и ІЧ спектрів при розпиленні метанолу та етанолу в струменях, що рухаються із надзвуковою швидкістю, підтверджують існування саме циклічних кластерів. Методи

дослідження дифузійно-усередненої структури, зокрема, дані по розсіянню нейтронів і рентгенівських променів, свідчать про існування ланцюжкових кластерів [85 – 87].

## РОЗДІЛ II

# МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ СИСТЕМ ІЗ ВОДНЕВИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ В КОНДЕНСОВАНІЙ ФАЗІ

### 2.1. Коливальна Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання

Фур'є-спектроскопія інфрачервоного поглинання відрізняється від класичного методу відсутністю диспергуючого елементу. Фур'є-спектрометри – це спектрометри другого покоління із вбудованим інтерферометром Майкельсона (рис. 2.1) [16, 44].

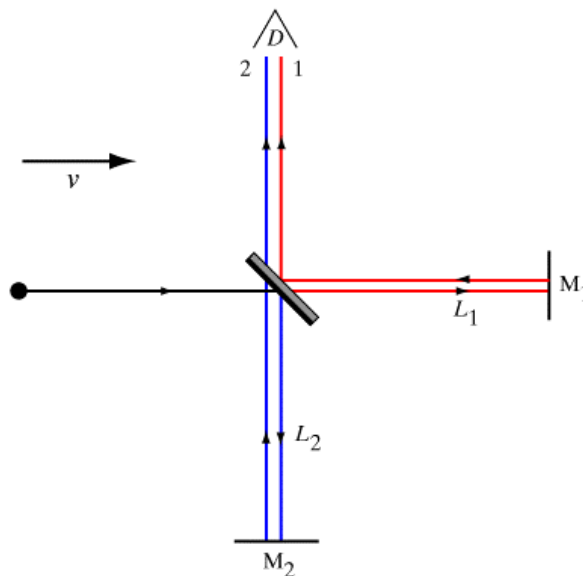


Рис. 2.1. Схема інтерферометра Майкельсона:  $M_1$ ,  $M_2$  – дзеркала;  
 $L_1$ ,  $L_2$  –плечі інтерферометра;  $D$  – детектор [16, 44]

Зміна різниці ходу інтерферуючих пучків 1 та 2 призводить до модуляції інтенсивності монохроматичних компонент випромінювання. Частота модуляції однозначно визначається довжиною хвилі. Сигнал, що виникає в цьому процесі на приймачі, є Фур'є-перетворенням функції розподілу енергії за частотами, тобто спектру досліджуваного випромінювання. Для отримання звичайного спектру, необхідно виконати

обернене Фур'є-перетворення, яке виконується комп'ютером. Це і дало назву такому методу аналізу. Для того, щоб пов'язати зареєстрований звіт із певною величиною різниці ходу в інтерферометрі, одночасно записується випромінювання He-Ne лазера – опорна інтерферограма. Складність отримання спектрів на Фур'є-спектрометрі компенсується його перевагами над іншими спектральними приладами [16, 44].

## ***2.2. Методика експериментального дослідження***

Усі спектри ІЧ поглинання спиртів, що представлені в даній роботі, були отримані в лабораторії Фур'є-спектроскопії ІЧ поглинання фізичного факультету Вільнюського університету (Литва) [16, 44, 45]. Рідкі спирти із чистотою >99.9% від Fluka використовувались без додаткової обробки. Спектри були записані з використанням технології ATR за допомогою ІЧ Фур'є-спектрометра VERTEX 70 від Bruker у спектральному діапазоні від 500 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  [16, 45]. Схема спектрометра представлена на рис. 2.2 (ст. 4 опису серії Vertex компанії Bruker [88]). Однопрохідний ZnSe кристал був використаний для запису ATR спектрів. Кут падіння ІЧ пучка був рівний 70 градусам, що дозволило досягти повного відбиття від поверхні ZnSe/спирт. Спектральна роздільна здатність була рівною 1  $\text{cm}^{-1}$ . Задля збільшення відношення сигнал/шум кожен спектр є результатом усереднення 128 вимірів. Спектрометр був оснащений ртутно – кадмієво – телурідним детектором (MTC), що охолоджувався рідким азотом [16, 45].

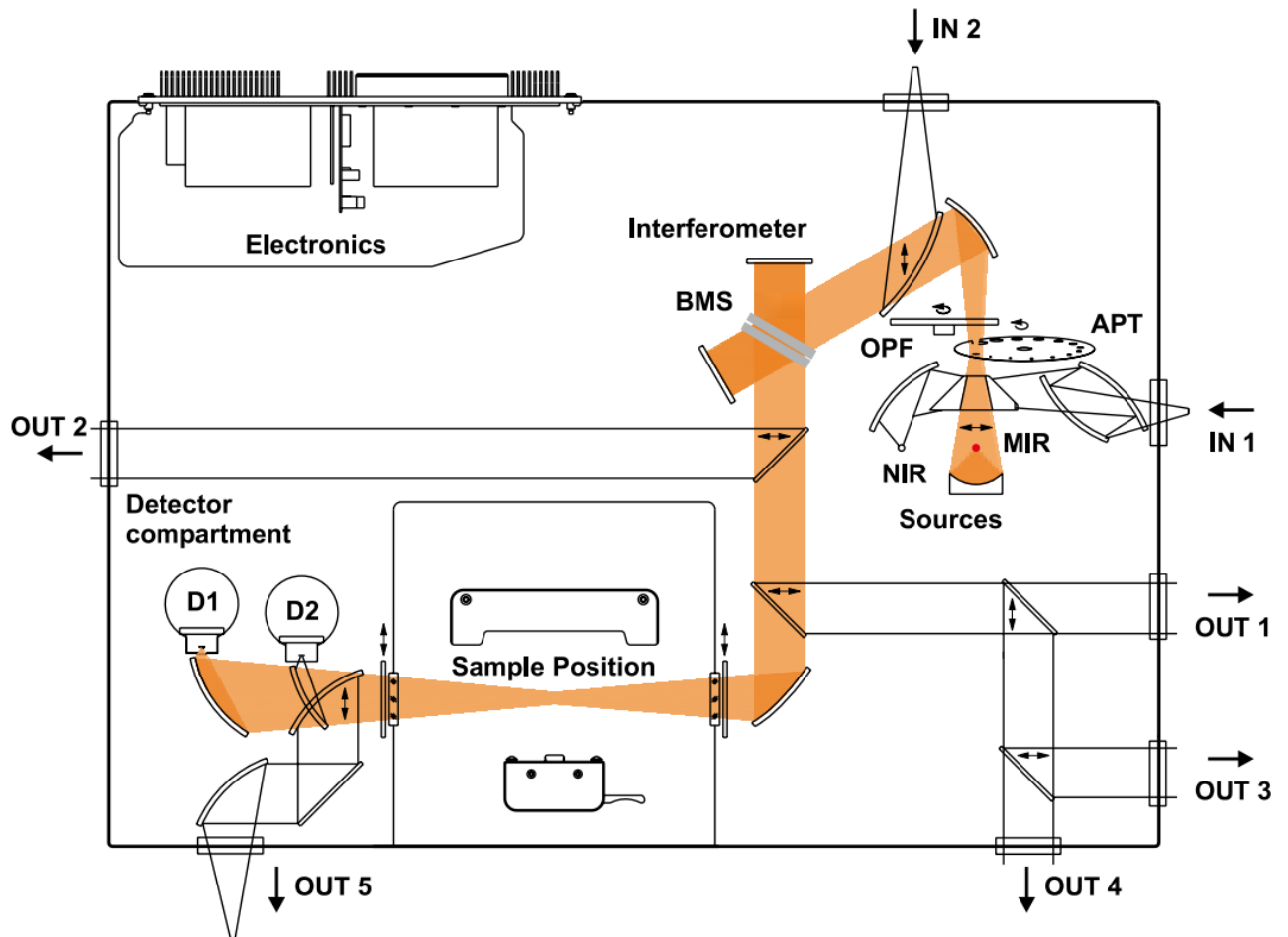


Рис. 2.2. Оптична схема Фур'є-спектрометра Vertex 70 [88]

Програмне забезпечення здійснювалось за допомогою пакету OPUS. Реєстрація спектру в усьому частотному діапазоні займає 4 хвилини.

Температурні виміри були проведені у наступних температурних діапазонах методом покрокового нагрівання:

- від  $-50$  до  $-10$  °C (I експеримент) та від  $-10$  до  $+100$  °C (II експеримент) для 1-деканолу;
- від  $-50$  до  $+25$  °C для 1-нонанолю;
- від  $-130$  до  $-70$  °C для метанолю.

Для термостабілізації був використаний кріостат LINKAM (модель FTIR 600).

Усі експериментальні спектри у даній роботі представлені без додаткової обробки у вихідному вигляді.

### ***2.3. Теорія квантово-хімічних розрахунків***

Стрімке зростання потужностей обчислювальної техніки відкрило нові можливості для застосування квантово-хімічного моделювання та методів молекулярної динаміки для вивчення кластерної структури одноатомних спиртів. Ці методи є надзвичайно інформативними для інтерпретації експериментальних даних, дозволяють розраховувати параметри рівноважних станів найрізноманітніших структур та моделювати процеси, що відбуваються у досліджуваних об'єктах. Співставлення експериментально отриманих та розрахованих спектрів інфрачервоного поглинання дозволяє зробити висновки щодо особливостей кластерної структури досліджуваних зразків.

Не зважаючи на велике різноманіття існуючих програмних пакетів, в їх основу закладені одні й ті самі теоретичні методи та підходи. Зокрема, для більшості методів молекулярної динаміки застосовують принципи класичної механіки, а для квантово-хімічних розрахунків та частини методів молекулярної динаміки – деякі наближення квантової механіки. Фактично, задача зводиться до наближеного розв'язку рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

де  $\hat{H}$  – молекулярний гамільтоніан,  $\psi$  – хвильова функція системи,  $E$  – енергія.

Розглянемо декілька методів, що використовуються у квантово-хімічному моделюванні, а саме:

- Метод Гартрі – Фока (Hartree–Fock, HF)
- Теорія функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT)
- Теорія збурень Мьоллера – Плессета (Møller–Plesset perturbation theory, MP)
- Метод спряжених кластерів (Coupled cluster, CC)

Основні етапи методу Гартрі – Фока [89]:

- задача про рух електрона в певному модельному потенціалі, який повинен якомога краще відображати взаємодію вибраного електрона із ядрами атомів та іншими електронами;
- знайдені хвильові функції використовуються для визначення взаємодії електрона з іншими електронами та ядрами, уточнюючи потенціал;
- задача знаходження хвильових функцій електрона для нового потенціалу (повторюється до досягнення збіжності).

Зазначимо, що Метод Гартрі – Фока відрізняється від методу Гартрі тим, що в ньому хвильова функція багатоелектронної системи вибирається у вигляді детермінанта Слейтера (найпростіший спосіб побудови антисиметричної функції) [89]. Головним недоліком цього методу є те, що він не враховує кореляційної енергії для електронів (енергія нижнього енергетичного стану фермі-газу мінус середня кінетична енергія електронів та енергія обмінної взаємодії).

Особливості DFT методів [90] полягають в наступному:

- використовується функція електронної густини (функція 3 просторових координат проти  $3N$  координат для  $N$  частинок у методі Гартрі – Фока);

- DFT методи зазвичай використовуються в наближенні Кон – Шама (Kohn – Sham) [91]:
  - задача опису взаємодіючих електронів у статичному полі (ядер) зводиться до задачі про незалежні електрони у деякому ефективному потенціалі (зовнішній + кулонівська взаємодія електронів + обмінно-кореляційний потенціал);
  - опис обмінно-кореляційних взаємодій – основна проблема методів Кон-Шама. Найпростіше наближення – локальної густини (точні розрахунки обмінної та кореляційної енергій для просторово однорідного фермі-газу в рамках моделі Томаса-Фермі) [92].

Теорія збурень Мьоллера – Плессета (Møller–Plesset perturbation theory, MP) [93] – це один із методів наступників методу Гартрі – Фока на засадах *ab initio* розрахунків. Він доповнює метод Гартрі – Фока ефектом електронної кореляції теорії збурень Релея – Шредінгера (RS-PT) [94] зазвичай у 2, 3 і 4 порядках (MP2, MP3, MP4 відповідно), що використовуються для розрахунку невеликих систем та зазвичай включені у стандартні розрахункові коди. Можливість використання вищого (5) порядку існує, проте не є дуже корисною через значні розрахункові затрати. Зазначимо, що 3 і 4 порядки можуть давати такі ж неточні результати, як і 2 порядок.

Метод спряжених кластерів [95] – техніка чисельного обчислення багаточастинкових систем. Ця техніка використовується в декількох наступниках Гартрі – Фоківських методів, що базуються на *ab initio* розрахунках. В цій техніці за базис беруться молекулярні орбіталі Гартрі – Фока і будується багатоелектронна хвильова функція із використанням експоненційного оператора для врахування електронної кореляції.

$$|\psi\rangle = e^T |\Phi_0\rangle$$

Методи спряжених кластерів мають спеціальне позначення, яке залежить від виду  $T$ . Після  $CC$  в назві методу можуть бути:

1.  $S$  – одиничне збурення (singles);
2.  $D$  – подвійне збурення (doubles);
3.  $T$  – потрійне збурення (triples);
4.  $Q$  – квадрупольне збурення (quadruples).

Наприклад,  $CCSDT \rightarrow T = T1 + T2 + T3$ .

Позначення у круглих дужках означає побудову в стандартній теорії збурень:

$CCSP(T)$ :  $CC$  для одиничних та подвійних збурень, внесок потрійних розраховується за допомогою неітераційних методів теорії збурень багаточастинкових систем.

Базисні набори – це системи функцій, що використовуються для побудови молекулярних орбіталей: зазвичай, лінійна комбінація цього набору із ваговими коефіцієнтами. Такими функціями можуть бути атомні орбіталі, центровані на атомах. Рідше функції центруються на зв'язках і т.д. Кожен базисний набір має певні обмеження і відповідно критерії застосовності [96].

Базисні набори можна класифікувати наступним чином:

- мінімальні базиси;
- валентно-розщеплені базиси;
  - поплівські базиси;
- послідовно-кореляційні базиси;
- інші;

Розглянемо детальніше найуживаніші із вищезазначених базисних наборів.

Найчастіше використовуються мінімальні базиси виду STO-nG (Slater-type orbital – орбіталь Стейтера [97]), де n – ціле число – кількість простих гаусових функцій в одній базисній функції. В таких базисах однакове число гаусових функцій описує основні та валентні орбіталі. Такий метод є дуже неточним, проте досить швидким. Найпопулярніші базиси:

- STO-3G;
- STO-3G\* (з поляризаційними функціями);
- STO-4G;
- STO-6G.

Наприклад, орбіталі STO-3G мають вигляд:

$$\psi_{STO-3G}(s) = c_1\Phi_1 + c_2\Phi_2 + c_3\Phi_3,$$

де

$$\Phi_i = \left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha_i r^2}$$

Значення  $c_i$  та  $\alpha_i$  мають бути визначені. Ці значення отримуються за допомогою апроксимації методом найменших квадратів трьох орбіталей гаусового типу до однієї орбіталі Слейтера.

В складніших базисних наборах валентні орбіталі описуються декількома базисними функціями, оскільки при формуванні хімічного зв'язку валентний електрон відіграє суттєву роль. Якщо усі валентні орбіталі описуються більш ніж однією базисною функцією, то це розщеплений базис або валентний double, triple, quadruple-zeta базис.

Базиси, створені групою Джона Попла (John Pople) [98] називаються X-YZg, де X – кількість простих гаусових функцій в складі базисної функції атомної орбіталі, Y і Z показують, що валентні орбіталі складаються із двох базисних функцій кожна, перша з яких – лінійна комбінація Y гаусових, а друга – Z простих функцій. Дві цифри після “-” – подвійно розщеплені, 3 – потрійно, 4 – чотири рази.

Базис такого типу може мати додаткове позначення, що говорить про використання допоміжних функцій:

- 6-31G – базисний набір із 6 простих гаусових функцій;
- 6-31G\* (6-31G(d)) – 6-31G + поляризаційна d-функція для атомів, окрім водню;
- 6-31G\*\* (6-31G(d,p)) – 6-31G\* + поляризаційна p-функція для атомів водню;
- 6-31+G – 6-31G + дифузійні s- та p-функції для атомів, окрім водню;
- 6-31++G – 6-31+G + дифузійні s- та p-функції для атомів водню.

Послідовно-кореляційні поляризовані (сс-p) базиси були розроблені групою Тома Дьюнінга (Thom H. Dunning) [98]. Такі базиси враховують значно більше поляризаційних (кореляційних) функцій за інші базиси, проте лише валентні орбіталі (про що свідчить V після сс-p).

Загальне позначення базисних наборів: сс-pVNZ, де N = D, T, Q, 5, 6 і т.д. Відповідно:

- сс-pVTZ – triple-zeta;
- сс-pV5Z – quintuple-zeta;
- aug-сс-pVDZ – double-zeta з дифузійною функцією;

Використання різних базисних наборів і різних наближень призводить до суттєвих відмінностей у отриманих результатах, які є дуже чутливими до конфігурацій (спектр, інколи геометрія структури).

Для порівняння спектральних розрахунків квантової хімії з експериментальними результатами і, відповідно, між собою, використовують нормування за якимось сталими елементами експериментальних спектрів, що не залежать від зовнішніх параметрів.

#### ***2.4. Методика квантово-хімічного моделювання***

Для порівняння із експериментальними даними, було проведено квантово-хімічне моделювання різноманітних кластерних структур із пошуком енергетично оптимальних геометрій та подальшим розрахунком спектрів ІЧ поглинання.

Усі квантово-хімічні розрахунки проводились за допомогою програмного забезпечення Gaussian 03W та Gaussian 09 із частковим використанням комп'ютерних потужностей Об'єднаного комп'ютерного кластеру НТК “Інститут монокристалів” – ІСМА, частина Українського національного гріда.

Для квантово-хімічних розрахунків була використана теорія функціоналу густини (DFT) із функціоналом B3LYP. У розрахунках використовувались базисні набори 6-311g (для метанолу), 6-31g(d,p) (для усіх об'єктів) та cc-pVTZ (для усіх об'єктів).

Початкові геометрії для подальшої оптимізації та знаходження мінімуму потенціальної енергії будувались наступним чином:

Метанол – ручна розстановка молекул за принципом отримання якомога більшої кількості різноманітних структур для кількості

молекул до 10 включно. Розрахунки кожним методом починались із побудованих початкових геометрій;

1-нонанол – розстановка молекул за принципом отримання однієї структури кожного типу та кожного розміру. Для кластерів до 5 молекул включно початкові геометрії були оптимізовані із використанням методу Гартрі – Фока (Hartree – Fock, HF) із базисним набором 6-31g(d,p). Із цих геометрій проводились DFT/B3LYP 6-31g(d,p) розрахунки, а з них – cc-pVTZ розрахунки. Для кластерів від 5 молекул ланцюжкового типу розміру  $\xi$  (Л  $\xi$ ) початкові геометрії будувались додаванням ланки до кластеру розміру  $(\xi-1)$ . Оптимізація проводилась із використанням DFT/B3LYP 6-31g(d,p);

1-деканол – початкові геометрії будувались із оптимізованих геометрій 1-нонанолу додаванням ланок до алкільних ланцюжків молекул. Розрахунки проводились за допомогою DFT/B3LYP 6-31g(d,p), а згодом – DFT/B3LYP cc-pVTZ.

Усі розрахунки були проведені у гармонічному наближенні із подальшим врахуванням внеску ангармонізму при порівняльному аналізі розрахованих спектрів ІЧ поглинання із даними експерименту.

Загальний час розрахунків для всіх структур, що наведені у даній роботі, становив понад 97 000 процесорних годин.

#### ***2.4.1. Використання базисних наборів***

Як відомо, базисні набори, що були створені групою Джона Попла (6-31g, 6-311g та інші валентно-розщеплені базиси), мають недолік [98], який полягає у перебільшенні сили водневих зв'язків, що насамперед

впливає на розраховану величину водневих зв'язків у кластерах молекул спиртів і не дозволяє отримати реалістичні частоти валентних коливань гідроксильних груп для кластерів із кількістю молекул більше трьох при розрахунках у гармонічному наближенні, що було показано автором та співавторами у [98].

Натомість, послідовно-кореляційні базисні набори (Correlation-consistent polarized (cc-p)), розроблені Томом Дьоннінгом та співавторами, не мають тенденції до збільшення сили водневих зв'язків, а тому є кращими для розрахунків структур, існування яких забезпечується наявністю зв'язку саме такого типу [98]. З іншого боку, використання таких наборів і саме набору, який використовувався автором (cc-pVTZ), при квантово-хімічних розрахунках значно збільшує кількість комп'ютерних ресурсів, необхідних для виконання задачі. Тому додатково було проведено аналіз результатів розрахунків із використанням різних базисів для пошуку можливості збільшення складності розрахованих структур при незмінній кількості доступних комп'ютерних ресурсів.

Насамперед, було досліджено отримані у розрахунках спектри ІЧ поглинання побудованих кластерних структур, а саме частоти валентних коливань О-Н груп. Для цього було використано дані 10 пар розрахунків (6 – 1-нонанол, 4 – 1-деканол). Кожна пара містила розрахунки аналогічних структур із використанням DFT/B3LYP 6-31g(d,p) та cc-pVTZ. За отриманими 27 частотами було побудовано залежність частоти валентного коливання О-Н групи із базисним набором cc-pVTZ від частоти цього самого коливання при базисі 6-31g(d,p), що показано на рис. 2.3.

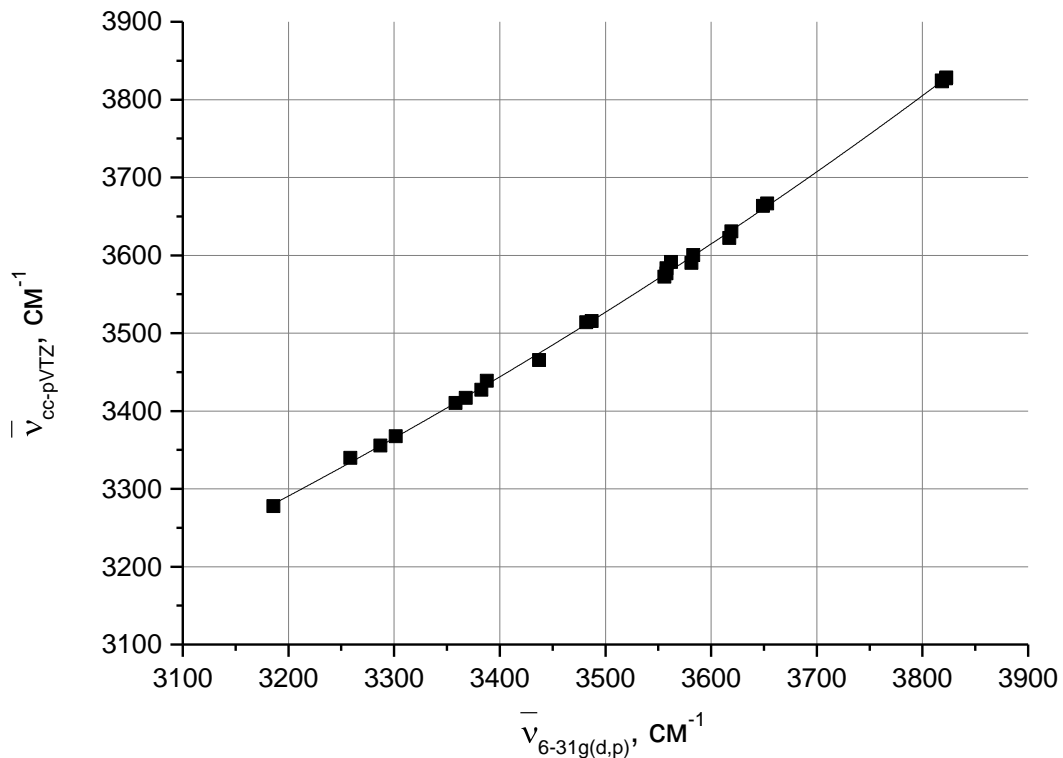


Рис. 2.3. Залежність частоти валентного коливання О-Н груп у кластерах 1-нонанолу та 1-деканолу при базисному наборі cc-pVTZ від частоти при базисному наборі 6-31g(d,p). DFT/B3LYP

Як видно із рис. 2.3, така залежність дійсно існує. При цьому, вона має майже лінійний характер, проте із незначним вигином, тому цю залежність було апроксимовано експоненційною функцією наступного виду:

$$\tilde{\nu}_{\text{O-H, cc-pVTZ}} = \Phi_{\text{O-H}}(\tilde{\nu}'_{6-31g(d,p)}) = Ae^{\tilde{\nu}'/t} + B,$$

де  $A = 231,41$ ;

$t = 1832,02$ ;

$B = 1963,46$ .

Апроксимація відбувалась за допомогою алгоритму Левенберга – Марквардта для розв'язання задачі найменших квадратів. Також, методами математичної статистики були розраховані математичне сподівання, стандартне відхилення та довірчий інтервал для розбіжності

скорельованих частот 6-31g(d,p) та розрахованих *сс-рVTZ*. В результаті, були отримані наступні величини:

$$M_{O-H} = 2,875 \text{ см}^{-1};$$

$$\sigma_{O-H} = 2,970 \text{ см}^{-1};$$

$$\lambda_{O-H} = 1,898 \text{ см}^{-1}$$

для довірчого рівня 99,9%.

Відповідно, розбіжність при такій операції може становити від 0,978 до 4,773  $\text{см}^{-1}$ . Таким чином, верхня межа відхилення скорельованих частот із базису 6-31g(d,p) в базис *сс-рVTZ* не перевищує 4,8  $\text{см}^{-1}$  із ймовірністю у 99,9%.

Аналогічно, було проведено аналіз результатів, отриманих для енергій водневих зв'язків у кластерах. Як вже було зазначено раніше, базиси Попла значно перебільшують сили водневих зв'язків, тому величини, отримані при таких розрахунках, можуть лише якісно (проте не кількісно) описувати динаміку зміни сил зв'язків при збільшенні розмірів кластерних структур.

Для порівняння водневих зв'язків було використано 26 пар розрахунків (18 – метанол, 5 – 1-нонанол, 3 – 1-деканол). Залежність усередненої енергії одного водневого зв'язку при розрахунках DFT/B3LYP *сс-рVTZ* від енергії із базисом 6-31g(d,p) представлена на рис. 2.4. Енергію одного водневого зв'язку було отримано як різницю між потенціальною енергією кластера розміром  $\xi$  молекул та  $\xi$  енергій однієї молекули, поділену на кількість задіяних водневих зв'язків.

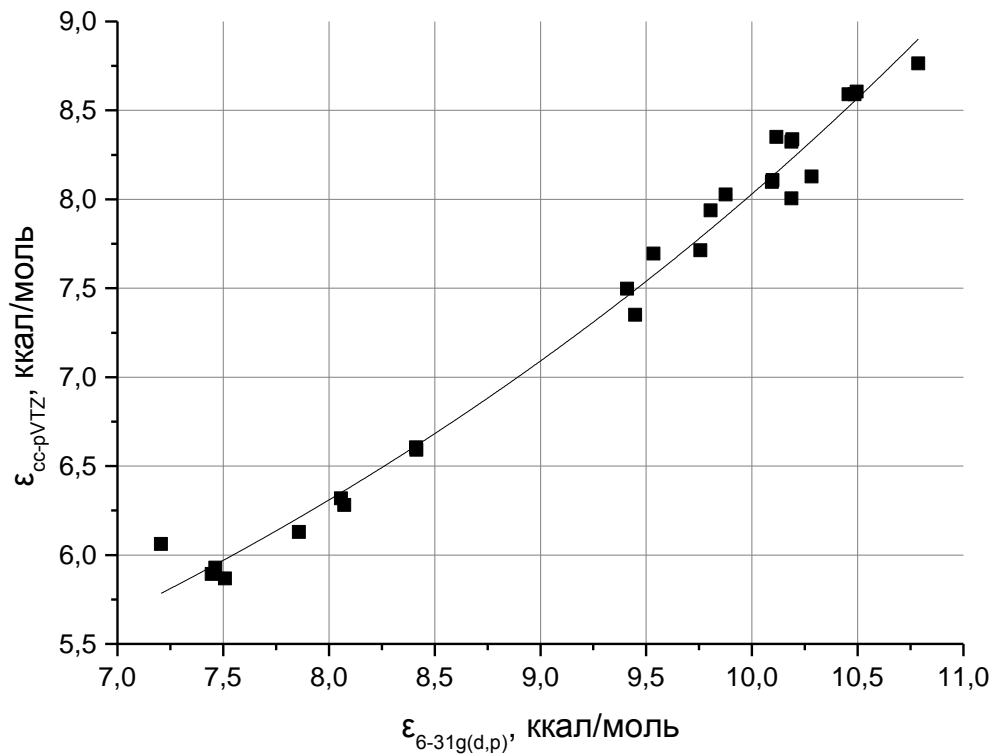


Рис. 2.4. Залежність усередненої енергії одного водневого зв'язку у кластерах метанолу, 1-нонанолу та 1-деканолу при базисному наборі cc-pVTZ від енергії при базисному наборі 6-31g(d,p). DFT/B3LYP

Аналогічно до попередньої залежності для частот, залежність для енергій так само має експоненційний характер:

$$\epsilon_{cc-pVTZ} = \Phi(\epsilon_{6-31g(d,p)}) = Ae^{\epsilon/t} + B$$

де  $A = 0,88$ ;

$t = 5,42$ ;

$B = 2,45$ .

Апроксимація відбувалась із використанням того самого алгоритму, що і для частот. Використання апарату математичної статистики дозволило отримати наступні значення:

$$M_{\epsilon} = 0,094 \text{ ккал/моль,}$$

$$\sigma_{\varepsilon} = 0,069 \text{ ккал/моль,}$$

$$\lambda_{\varepsilon} = 0,045 \text{ ккал/моль}$$

для довірчого рівня 99,9%.

Відповідно, похибка при такій операції може становити від 0,049 до 0,139 ккал/моль, що вже є суттєвішим, аніж для частот. Це видно ще й із значно більшого відхилення точок на рис 2.4 від апроксимуючої функції, аніж відхилення коливальних частот на рис. 2.3. Однак, врахувавши похибку нашого методу переходу до базису із вищим рівнем теорії, можна використати такі результати для подальших досліджень ще й енергетичної особливості великих кластерних структур.

#### ***2.4.2. Взаємозамінність моделей 1-нонанола та 1-деканолу***

Аналогічно до переходу між базисними наборами, можна здійснити перехід ще й між розрахунками для 1-нонанола та 1-деканолу. Це можна показати на прикладі кореляції між частотами валентних коливань O-H груп у цих двох спиртах. Для цього буде використано усі розрахунки для аналогічних кластерних структур об'єктів дослідження. Всього було використано 27 пар частот аналогічних коливань (кожна пара – частоти одного коливання у 1-нонанолі та у 1-деканолі), розрахованих методом DFT/B3LYP 6-31g(d,p). Загалом – 8 пар розрахунків. Результати такого порівняння представлені на рис. 2.5.

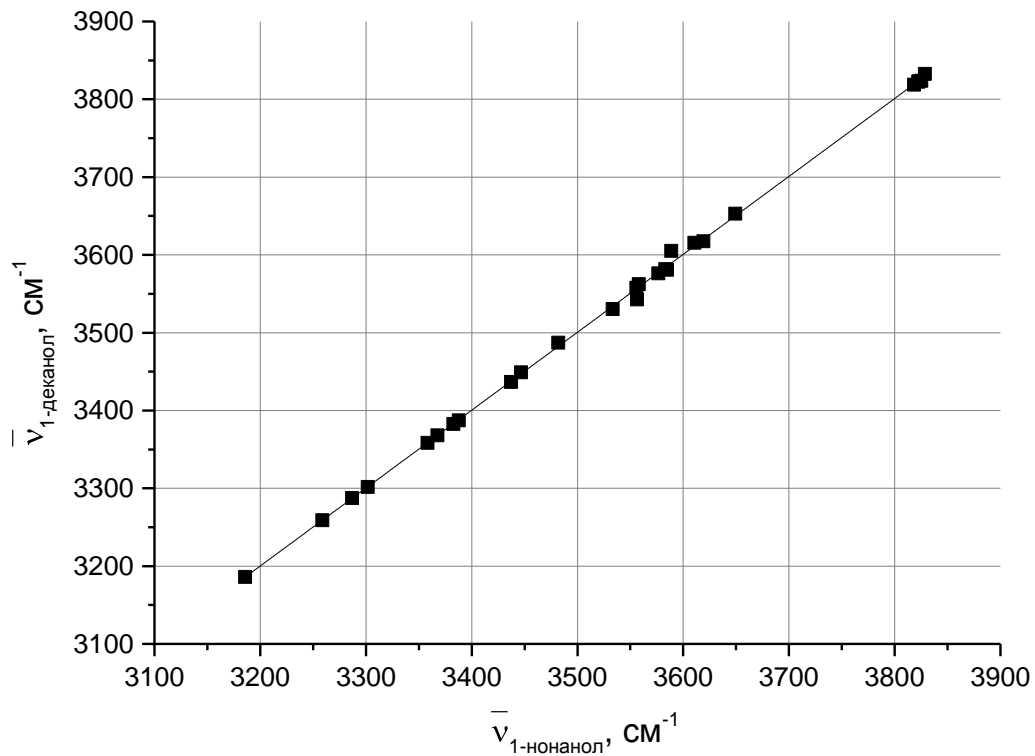


Рис. 2.5. Залежність частоти валентного О-Н коливання в 1-деканолі від частоти аналогічного коливання в 1-нонанолі. DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Як видно із рис. 2.5, така залежність є лінійною, із найбільшим відхиленням в області  $3525 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ . Формула апроксимуючої функції наступна:

$$\tilde{\nu}_{\text{O-H, 1-деканол}} = \Phi_{\text{O-H}}(\tilde{\nu}'_{1-нонанол}) = A + B\tilde{\nu}'$$

де  $A = -4,71$ ;

$B = 1,01$ .

Застосувавши методи математичної статистики, було отримано наступні значення для математичного сподівання, стандартного відхилення та довірчого інтервалу:

$$M_{\text{O-H}} = 2,745 \text{ cm}^{-1};$$

$$\sigma_{\text{O-H}} = 3,777 \text{ cm}^{-1};$$

$$\lambda_{O-H} = 2,413 \text{ см}^{-1}$$

для довірчого рівня 99,9%.

Відповідно, похибка використання такого методу переходу між частотами валентних О-Н коливань 1-нонанолу та 1-деканолу лежить в межах від 0,332 до 5,159  $\text{см}^{-1}$ . Якщо врахувати подальший перехід від базисного набору 6-31g(d,p) до набору cc-pVTZ, який був показаний раніше, то похибка при переході від 1-нонанолу із базисом 6-31g(d,p) до 1-деканолу із базисом cc-pVTZ із імовірністю 99,9% не буде перевищувати 9,94  $\text{см}^{-1}$  для кожної окремої частоти валентного О-Н коливання.

Інший перехід можна виконати між енергіями одного водневого зв'язку в кластерних структурах 1-нонанолу та 1-деканолу. Метод визначення середньої енергії одного водневого зв'язку у кластері вже був описаний раніше, а отримана залежність показана на рис. 2.6, а саме, показано залежність усередненої енергії водневого зв'язку у кластерах 1-деканолу від енергії зв'язку у аналогічній структурі 1-нонанолу, метод розрахунку – DFT/B3LYP 6-31g(d,p). Аналогічно залежності для частот валентних О-Н коливань, залежність між енергіями зв'язку має лінійний характер:

$$\varepsilon_{1\text{-деканол}} = \Phi(\varepsilon_{1\text{-нонанол}}) = A + B\varepsilon$$

де  $A = -0,04$ ;

$B = 1,01$ .

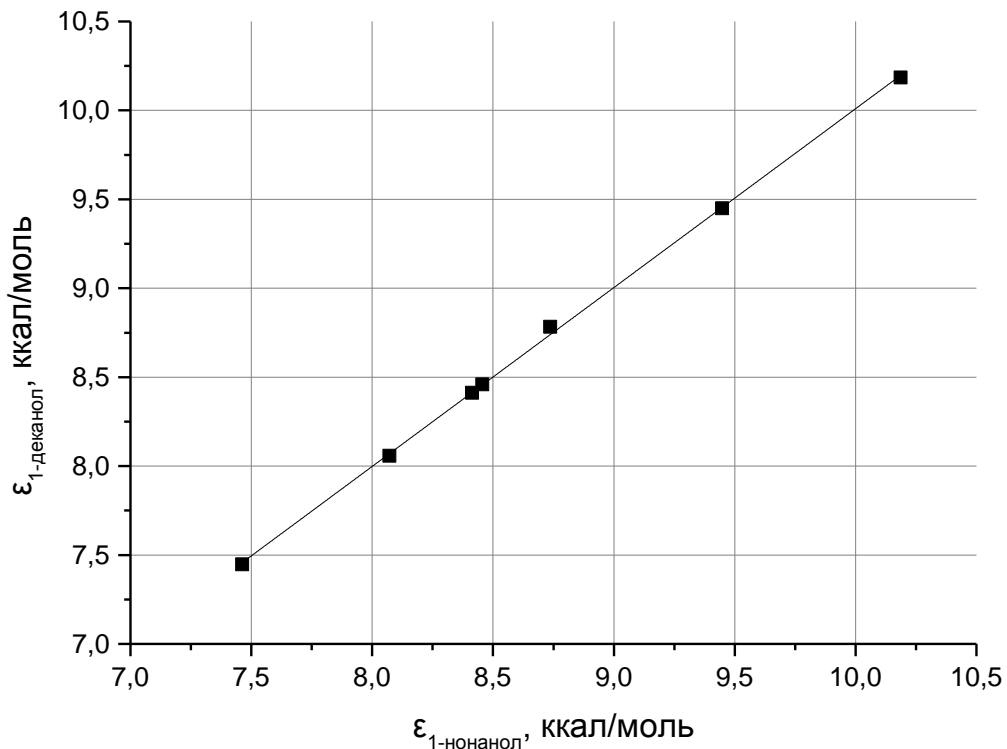


Рис. 2.6. Залежність усередненої енергії водневого зв'язку в кластері 1-деканола від енергії зв'язку в аналогічному кластері 1-нонанола.  
DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

При цьому було отримано наступні значення математичного сподівання, стандартного відхилення та довірчого інтервалу:

$$M_{O-H} = 0,013 \text{ ккал/моль,}$$

$$\sigma_{O-H} = 0,013 \text{ ккал/моль,}$$

$$\lambda_{O-H} = 0,017 \text{ ккал/моль}$$

для довірчого рівня 99,9%.

Таким чином, із імовірністю в 99,9% похибка при такому переході буде в межах від 0,003 до 0,030 ккал/моль. Така похибка для переходу від 1-нонанолу до 1-деканолу є досить незначною в порівнянні з похибкою,

яка може виникнути при переході від базису 6-31g(d,p) до cc-pVTZ, що було показано раніше.

З огляду на ці дані, при використанні методу переходу від 1-нонанолю до 1-деканолу із подальшим переходом від базисного набору 6-31g(d,p) до набору cc-pVTZ похибка не буде перевищувати 0,169 ккал/моль.

## РОЗДІЛ ІІІ

### СПЕКТРАЛЬНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У СПИРТАХ ІЗ РІЗНОЮ ДОВЖИНОЮ АЛКІЛЬНОГО ЛАНЦЮЖКА

Кожен зі спиртів, що були досліджені у конденсованій фазі (метанол –  $\text{CH}_3\text{OH}$ , етанол –  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 1-пентанол –  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , 1-гексанол –  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , 1-гептанол –  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ , 1-октанол –  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ , 1-нонанол –  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$  та 1-деканол –  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ ), має свої спектральні особливості при фазовому переході тверде тіло – рідина. Якщо досліджувати сусідні за кількістю атомів вуглецю спирти, знайти певну залежність між розміром молекули спирту та змінами у коливальних ІЧ спектрах цієї речовини досить важко. Проте, якщо прослідкувати відмінності не лише між сусідніми, але між усіма спиртами, то певна залежність проявляється. Саме цим відмінностям присвячений даний розділ. Для початку, розглянемо область валентних коливань О-Н груп.

#### *3.1. Область валентних О-Н коливань*

Розгляд усіх спиртів, для яких були зареєстровані коливальні спектри ІЧ поглинання, варто проводити від найбільшого до найменшого. Найбільший – 1-деканол – має найсильніші просторові обмеження при формуванні кластерних структур. Тому його спектр має складатись із найменшої кількості смуг, що відповідають різним кластерам. Відповідно, найменший зі спиртів – метанол – має найменші обмеження, а тому може формувати більше різноманіття структур у конденсованій фазі.

На рис. 3.1 наведені спектри ІЧ поглинання 1-деканолу ( $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ ) у конденсованій фазі за різних температур в області валентних коливань О-Н

груп ( $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ ). Процес нагрівання включав в себе точку фазового переходу, яка зазвичай спостерігається при температурах від  $+4$  до  $+8 \text{ }^\circ\text{C}$  [99, 100]. При переході до рідкої фази спостерігається зміщення смуги коливань в область низьких частот. При подальшому нагріванні рідкої фази відбувається високочастотне зміщення із появою смуги коливань О-Н груп, які не задіяні в утворенні водневих зв'язків вже при  $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температурах нижчих від точки плавлення, спектр ІЧ поглинання 1-деканолу є чітко структурованим.

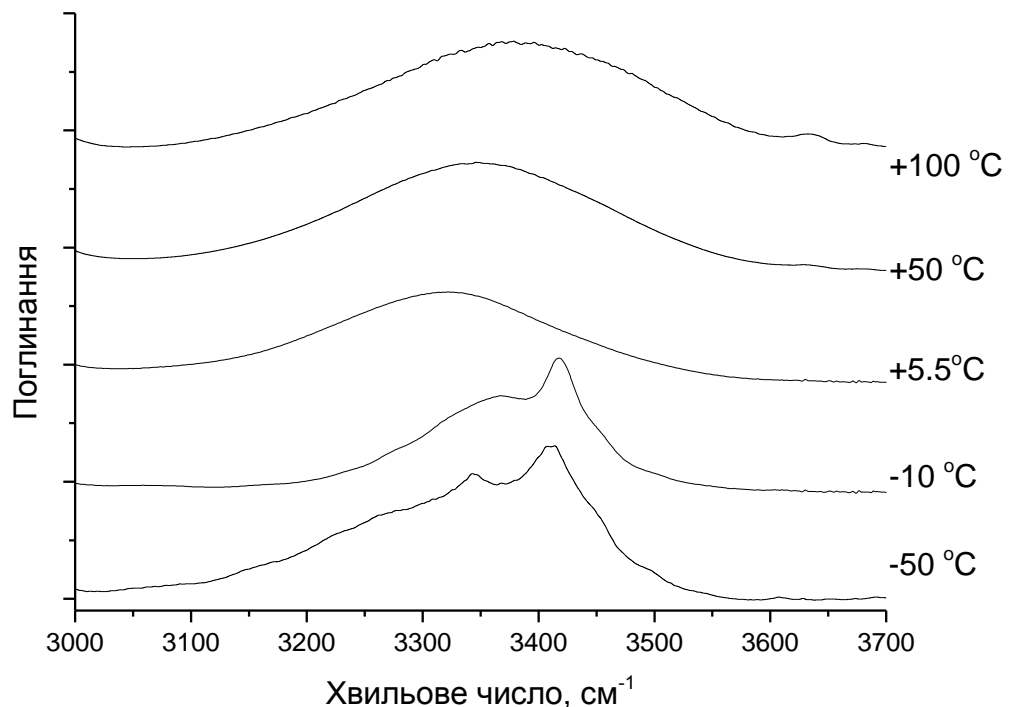


Рис. 3.1. Спектри ІЧ поглинання 1-деканолу при різних температурах у спектральній області  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$

Інша спектральна картина (рис. 3.2) спостерігається для 1-нонанолу ( $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ ). Для цього спирту зміщення коливальних смуг при плавленні відбувається в область високих частот. При подальшому нагріванні, спектри продовжують зміщуватись у високочастотний бік спектру. Згідно літературних даних, температура плавлення 1-нонанолу лежить в межах

від  $-8$  до  $-4$  °C [101, 102]. Із отриманих спектрів видно, що вже при нагріванні спирту до  $-15$  °C значно втрачається структурованість коливального спектру, хоча і при  $-50$  °C спектр 1-нонанолу характеризується смугою із меншою відносною інтенсивністю, на відміну від 1-деканолу, в якому спостерігається як мінімум дві окремих смуги.

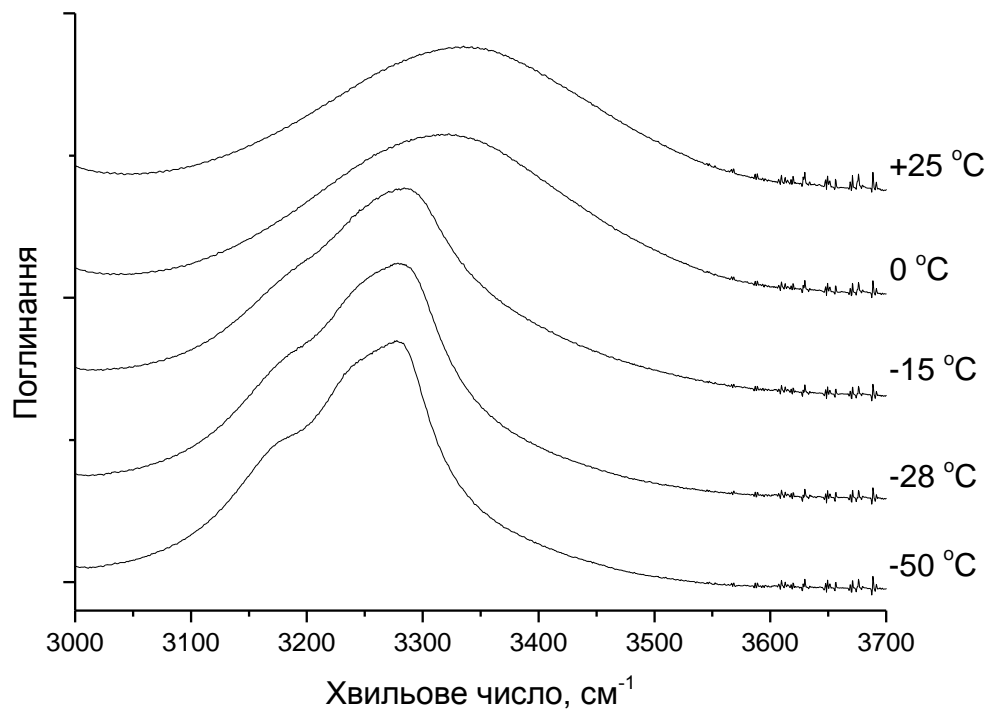


Рис. 3.2. Спектри ІЧ поглинання 1-нонанолу при різних температурах у спектральній області  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$

Для наступного за розміром спирту, 1-октанолу ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ ), як і для 1-деканолу, спостерігається дві окремих коливних смуги із парою допоміжних у крилах основних (рис. 3.3). При плавленні спостерігається зміщення коливальної смуги в області  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  в бік менших частот. Як зазначається у дослідженнях, температура плавлення 1-октанолу становить  $-15 - -16$  °C.

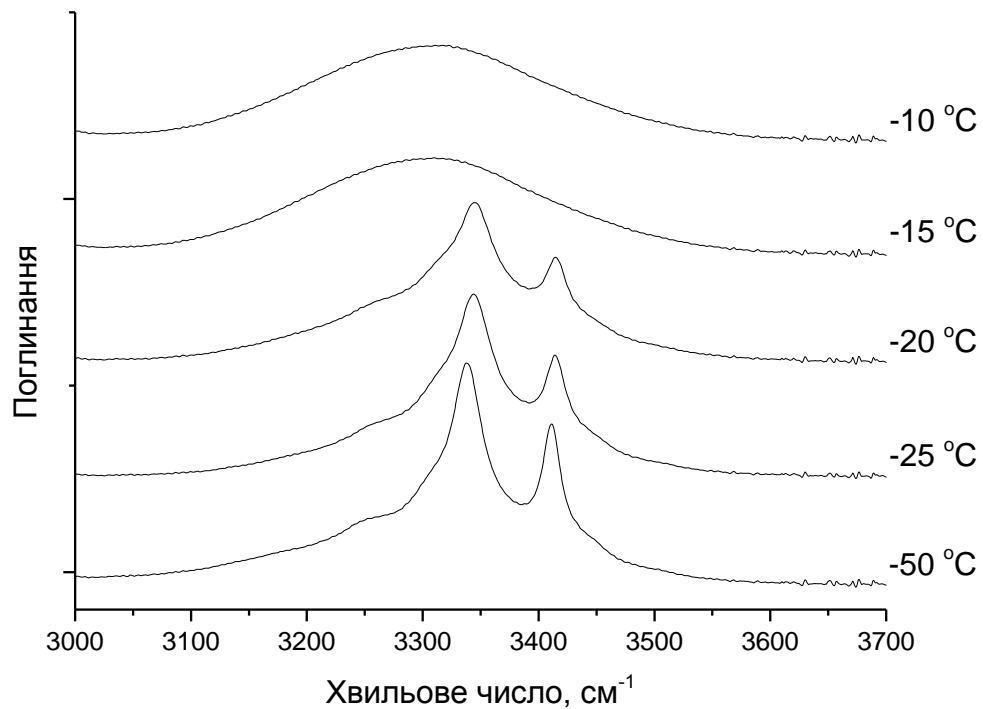


Рис. 3.3. Спектри ІЧ поглинання 1-октанолу при різних температурах у спектральній області 3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$ .

Аналогічна ситуація спостерігається при підвищенні температури в спектрах 1-гептанолу ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ ). У твердій фазі він характеризується широкою несиметричною смугою в області валентних коливань гідроксильних груп (3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$ ), що відображено на рис. 3.4. При плавленні частоти коливань зміщуються в область більших частот, а спектр переходить у той, який можемо спостерігати при  $-35\text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому, температура плавлення цього спирту в експериментах інших дослідників визначена у межах від  $-36$  до  $-33\text{ }^\circ\text{C}$ .

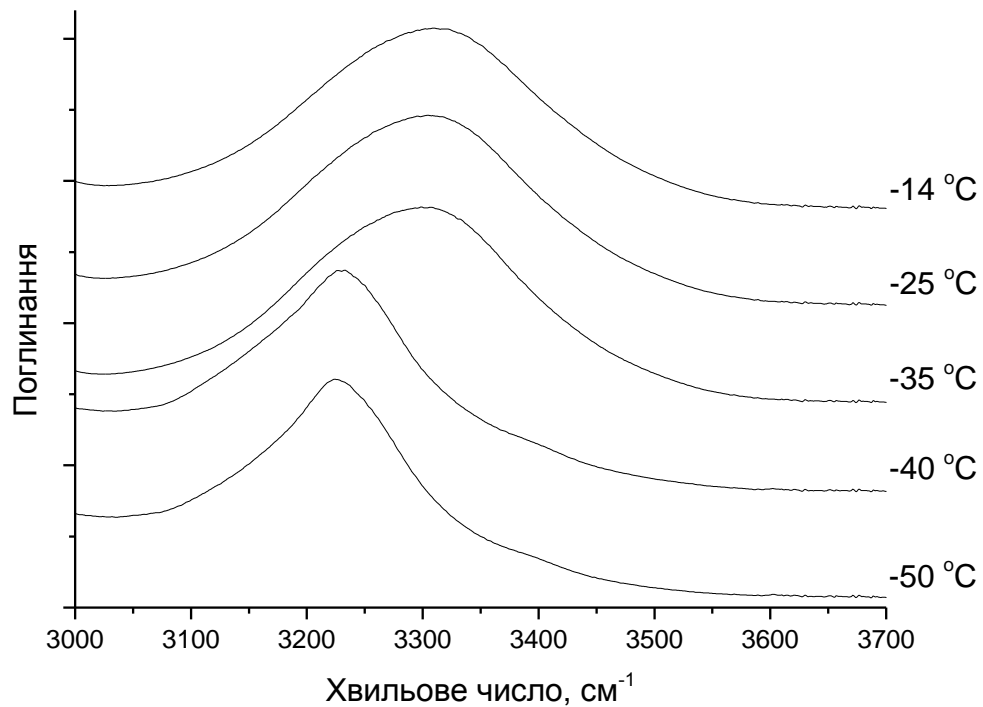


Рис. 3.4. Спектри ІЧ поглинання 1-гептанолу при різних температурах у спектральній області  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$

В спектрах 1-гексанолу ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ) та 1-пентанолу ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ) проявляються такі самі спектральні залежності, що і для більших спиртів із парною та непарною кількістю атомів вуглецю у молекулі. Відповідно, 1-гексанол характеризується розділеними коливальними смугами в області  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$  у спектрах ІЧ поглинання (рис. 3.5) і зміщенням цих смуг в область низьких частот при плавленні. Натомість, 1-пентанол (рис. 3.6) у твердій фазі має коливальний спектр із суцільною смугою, яка зміщується в область високих частот при плавленні. Температури плавлення цих спиртів становлять від  $-52$  до  $-44 \text{ }^\circ\text{C}$  та від  $-79$  до  $-78 \text{ }^\circ\text{C}$  для 1-гексанолу та 1-пентанолу відповідно.

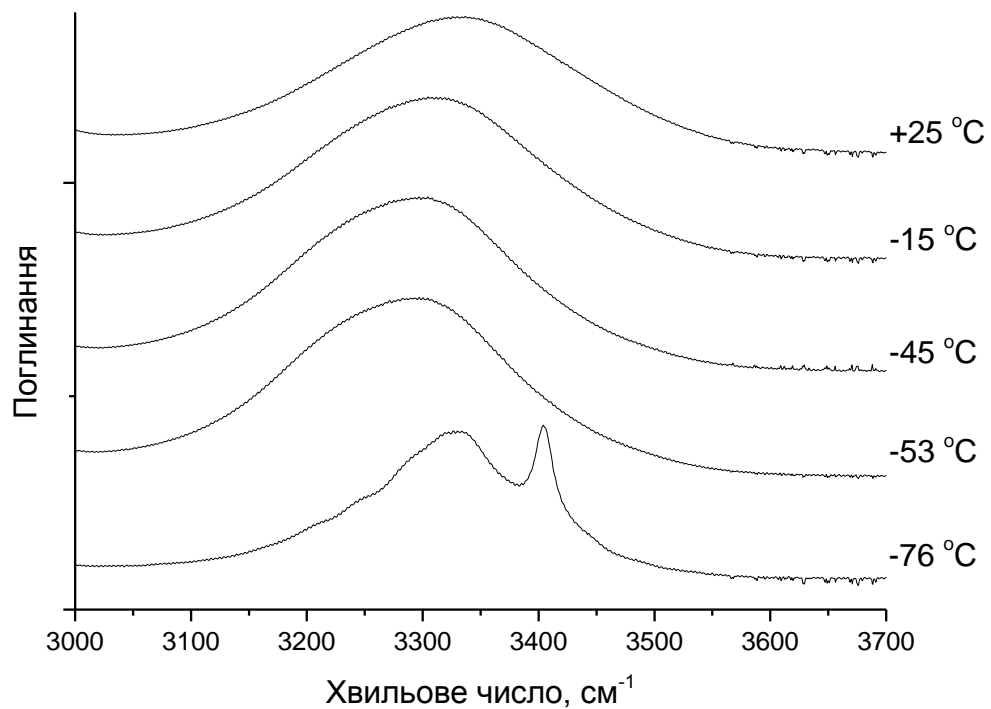


Рис. 3.5. Спектри ІЧ поглинання 1-гексанолу при різних температурах у спектральній області  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$

Для спиртів, що мають парну кількість атомів вуглецю у молекулі (1-деканол, 1-октанол, 1-гексанол, надалі – “парні спирти”), характерний структурований спектр ІЧ поглинання в області валентних коливань О-Н груп ( $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) із зміщенням коливальних смуг в область низьких частот при фазовому переході тверде тіло – рідина. З іншого боку, для спиртів із непарною кількістю атомів вуглецю у молекулах (1-нонанол, 1-гептанол, 1-пентанол, надалі – “непарні спирти”) характерне зміщення в область високих частот при плавленні, а також наявність досить широкої смуги ІЧ поглинання у твердій фазі.

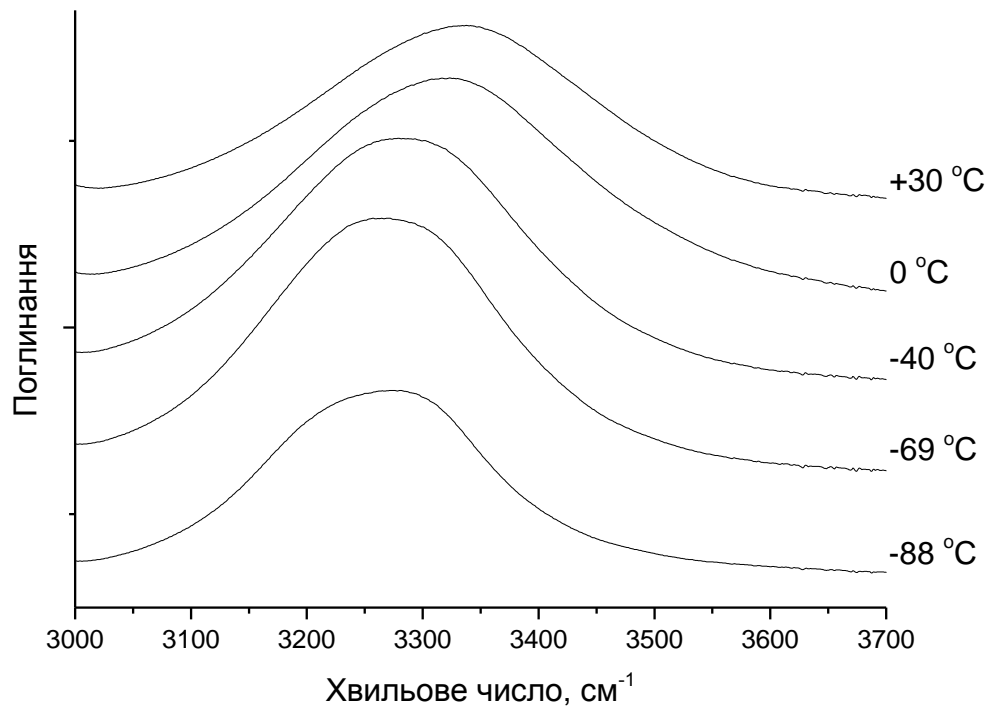


Рис. 3.6. Спектри ІЧ поглинання 1-пентанолу при різних температурах у спектральній області 3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$

Спектри валентних О-Н коливань твердої фази для кожного спирту мають певні відмінності, які не характерні для інших спиртів. Так, 1-нонанол характеризується додатковою смугою у низькочастотному крилі основної, проте для 1-гептанолу характерна додаткова смуга у високочастотному крилі основної. Спектр 1-пентанолу у твердій фазі є майже симетричним, проте незначна перевага високочастотної частини коливальної смуги робить спектр цього спирту подібним до спектру 1-нонанолу. З іншого боку, цей спектр є ширшим за спектри більших спиртів, що говорить про, імовірно, більше різноманіття кластерних структур, які утворюють 1-пентанол у твердій фазі.

Для “парних” спиртів проявляється схожа ситуація. Так, 1-деканол та 1-гексанол у коливальних спектрах мають широку низькочастотну, вузьку високочастотну та, імовірно, декілька допоміжних смуг у крилах обох

смуг. Відносна інтенсивність високочастотної смуги є більшою. Натомість, 1-октанол характеризується двома вузькими смугами, а також допоміжними. При цьому, відносна інтенсивність низькочастотної смуги є більшою, ніж високочастотної.

Таким чином, спирти можна поділити на “парні” та “непарні” за характером змін у спектрах ІЧ поглинання при плавленні, а кожен із цих груп ще на дві – за особливостями коливальних спектрів в області  $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$  у твердій фазі.

Проте, дана класифікація можлива лише для спиртів від 1-пентанолу до 1-деканолу. Для найменших спиртів цього гомологічного ряду – етанолу та метанолу – подібна класифікація не може бути використана.

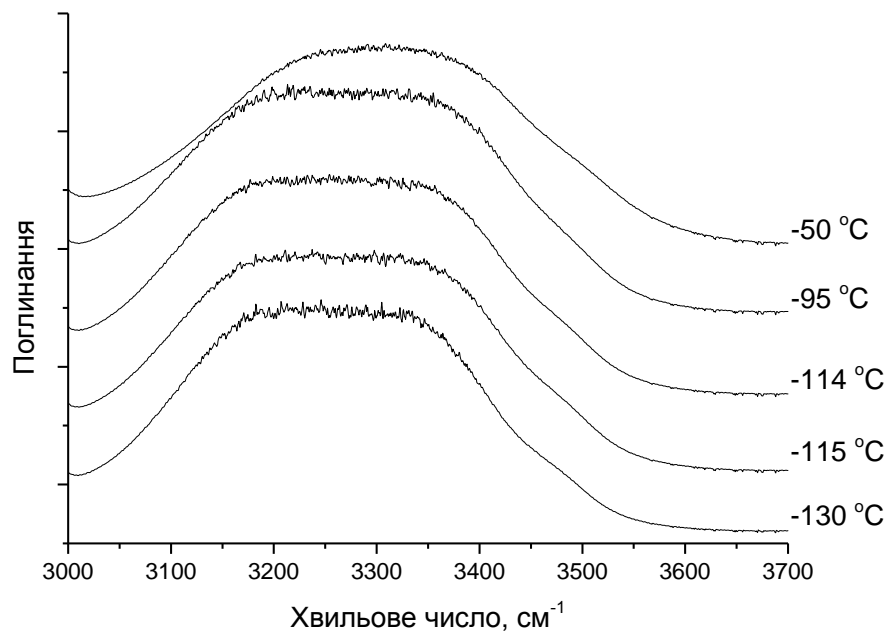


Рис. 3.7. Спектри ІЧ поглинання етанолу при різних температурах у спектральній області  $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$

Наприклад, етанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) характеризується змінами у коливальних спектрах (рис. 3.7), що відбуваються у “непарних” спиртах. Згідно

літературних даних [63, 64], фазових перехід має відбуватись при  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Однак, при збільшенні температури до  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$ , та далі, спостерігається лише незначне високочастотне зміщення смуги валентних коливань О-Н груп.

Для метанолу ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) проявляється дещо інша закономірність. Замість однієї суттєвої зміни коливального спектру, відбувається дві – при  $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$  та при  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 3.8). Температура фазового переходу, згідно літературних даних, становить  $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$  [103, 104].

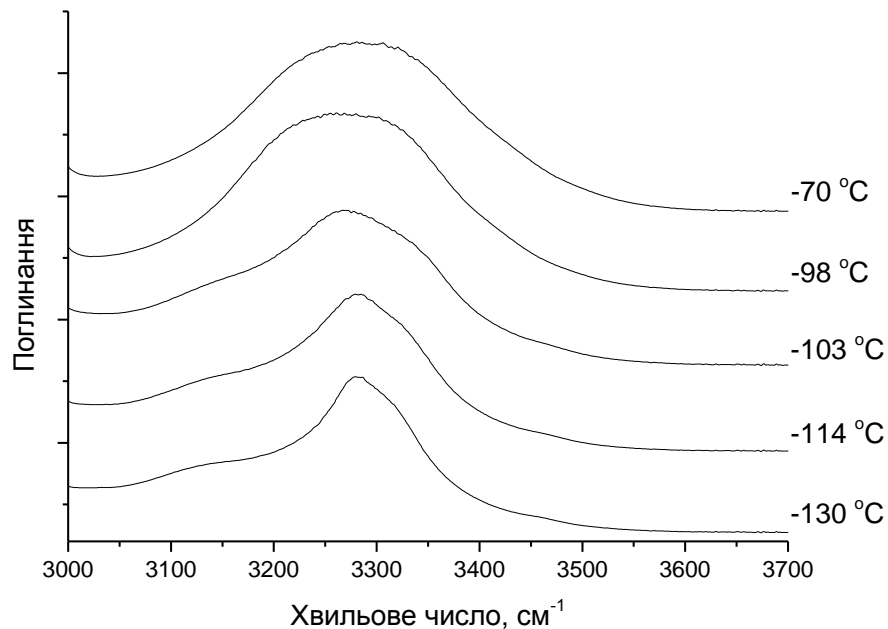


Рис. 3.8. Спектри ІЧ поглинання метанолу при різних температурах у спектральній області  $3000 - 3700\text{ см}^{-1}$

Для цього спирту, найменшого у гомологічному ряду, характерна смуга коливань в область  $3000 - 3700\text{ см}^{-1}$  для найнижчих температур із менш інтенсивною високочастотною смугою. У спектрах проявляється досить інтенсивна додаткова низькочастотна смуга порядку  $3150\text{ см}^{-1}$ . При збільшенні температури до  $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$ , спектр у цій області коливальних частот розширюється. Низькочастотна основна смуга зміщується в область

низьких частот, а менш інтенсивна високочастотна – в область вищих частот. Спектр в даній області зберігається для температур спирту від -113 до -103 °С включно, а при -102 °С переходить у широку симетричну смугу, яка зберігає своє положення до -98 °С. При подальшому нагріванні смуга зазнає незначного зміщення в область високих частот.

Таким чином, означені раніше закономірності для “парних” / “непарних” спиртів не працюють для етанолу та метанолу. Крім того, спектр метанолу двічі змінюється при нагріванні твердої фази, що не характерно жодному зі спиртів у інших проведених експериментах.

### 3.2. Область скелетних коливань 900 – 1200 см<sup>-1</sup>

Цікавими є також зміни в області валентних С-О коливань (900 - 1200 см<sup>-1</sup>). Ця область містить ще й частину валентних С-С коливань та деформаційні коливання, а тому краще характеризується назвою “область скелетних коливань”.

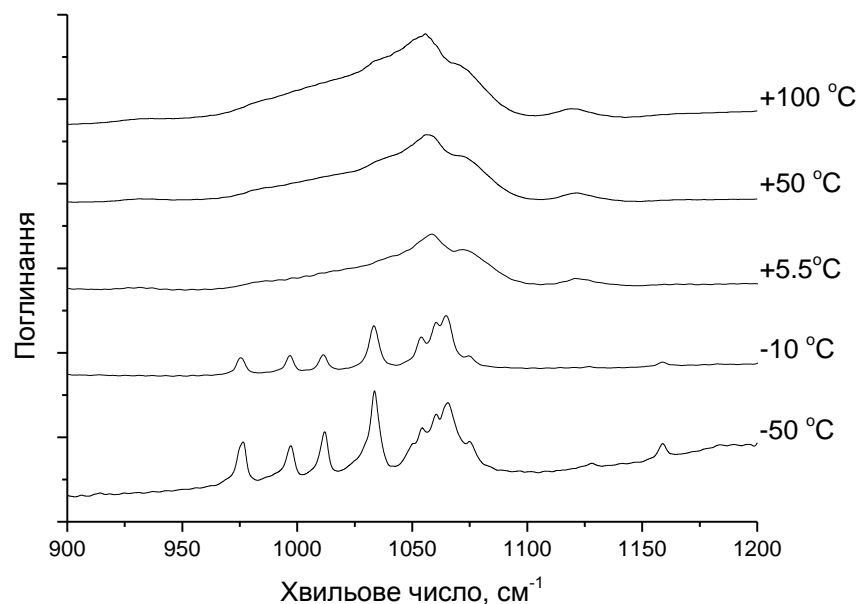


Рис. 3.9. Спектри ІЧ поглинання 1-деканолу при різних температурах у спектральній області 900 – 1200 см<sup>-1</sup>

У цій області можна прослідкувати схожі закономірності для “парних” та “непарних” спиртів. Наприклад, 1-деканол (рис. 3.9) характеризується появою коливальної смуги поблизу  $1120 - 1125 \text{ см}^{-1}$  після плавлення спирту. Одночасно зникають смуги у спектральній області  $975 - 1025 \text{ см}^{-1}$ . При цьому, основні смуги розмиваються та розширюються. При плавленні зникає незначна смуга  $1060 - 1065 \text{ см}^{-1}$ .

Для 1-нонанола (рис. 3.10) інтенсивна смуга коливань в області  $1120 - 1125 \text{ см}^{-1}$  спостерігається у твердій фазі, а при плавленні її відносна інтенсивність значно спадає. Також зникають і смуги в області  $900 - 1025 \text{ см}^{-1}$ . Кількість видимих в ІЧ спектрах коливальних смуг у 1-нонанола суттєво більша у області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$ , ніж у 1-деканолу. Основні смуги (С-О коливання) при переході до рідкої фази також розмиваються.

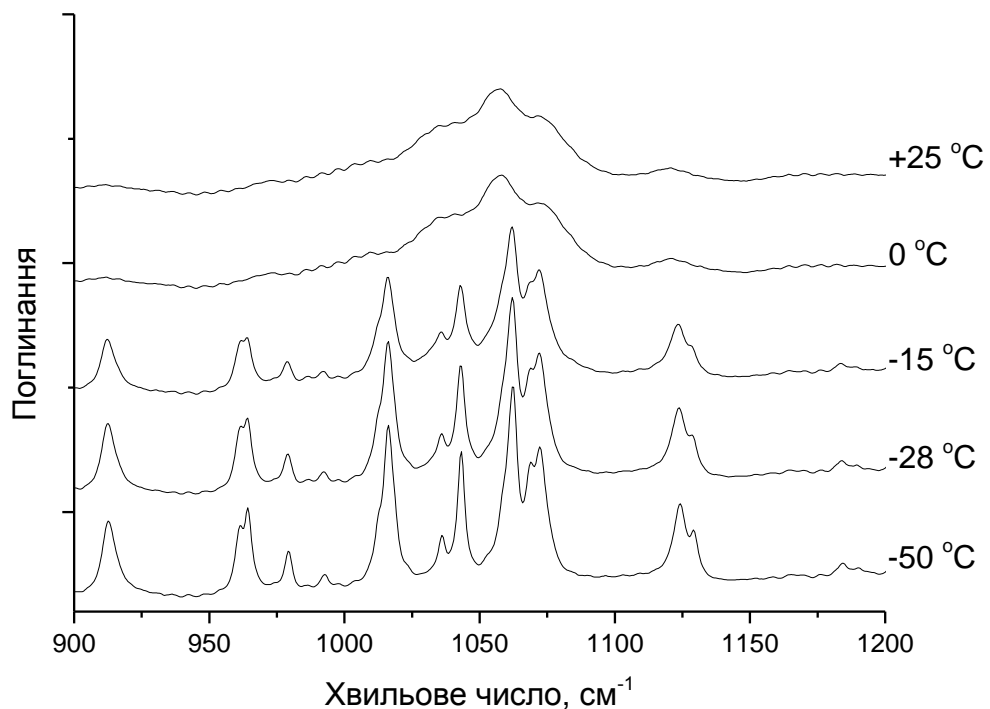


Рис. 3.10. Спектри ІЧ поглинання 1-нонанола при різних температурах у спектральній області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$

Для 1-октанолу (рис. 3.11) спектральні залежності схожі на такі у 1-деканолу. Смуга  $1120 - 1125 \text{ см}^{-1}$  з'являється у рідкій фазі, а незначна кількість смуг в області  $975 - 1025 \text{ см}^{-1}$  та невелика смуга  $1060 - 1065 \text{ см}^{-1}$  зникають.

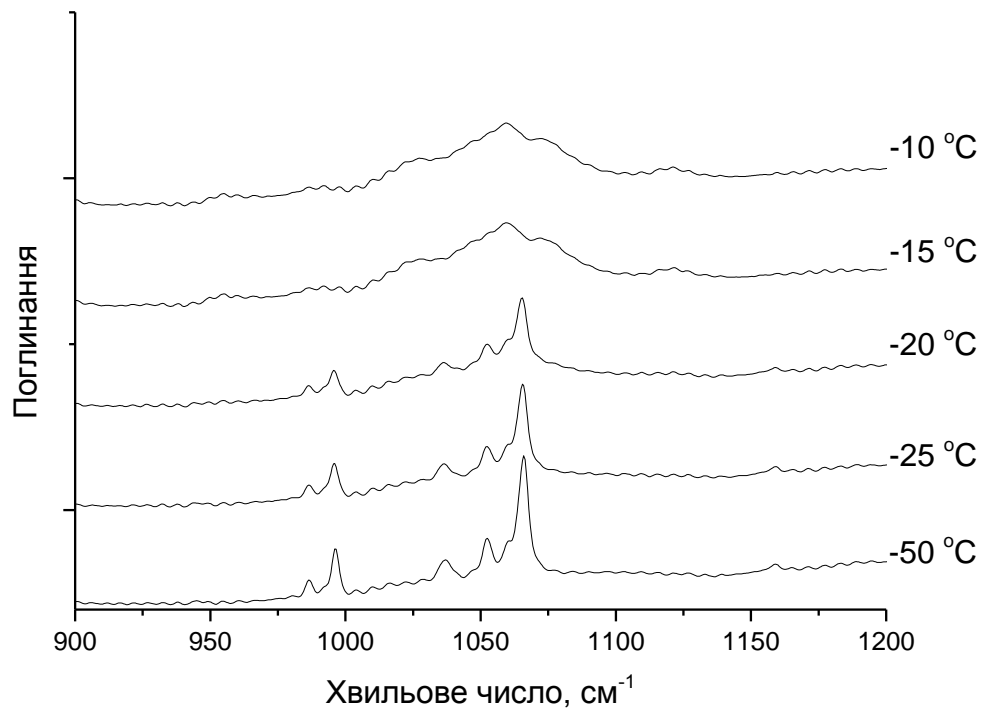


Рис. 3.11. Спектри ІЧ поглинання 1-октанолу при різних температурах у спектральній області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$

Аналогічні до 1-нонанолу зміни відбуваються у 1-гептанолі (рис. 3.12). Тут смуга  $1120 - 1125 \text{ см}^{-1}$  існує вже у твердій фазі. Проте є відмінності, наприклад, існування смуги  $1060 - 1065 \text{ см}^{-1}$ , яка характерна 1-деканолу та 1-октанолу. Як і для інших спиртів, основні смуги в області  $1025 - 1100 \text{ см}^{-1}$  розвиваються та розширюються.

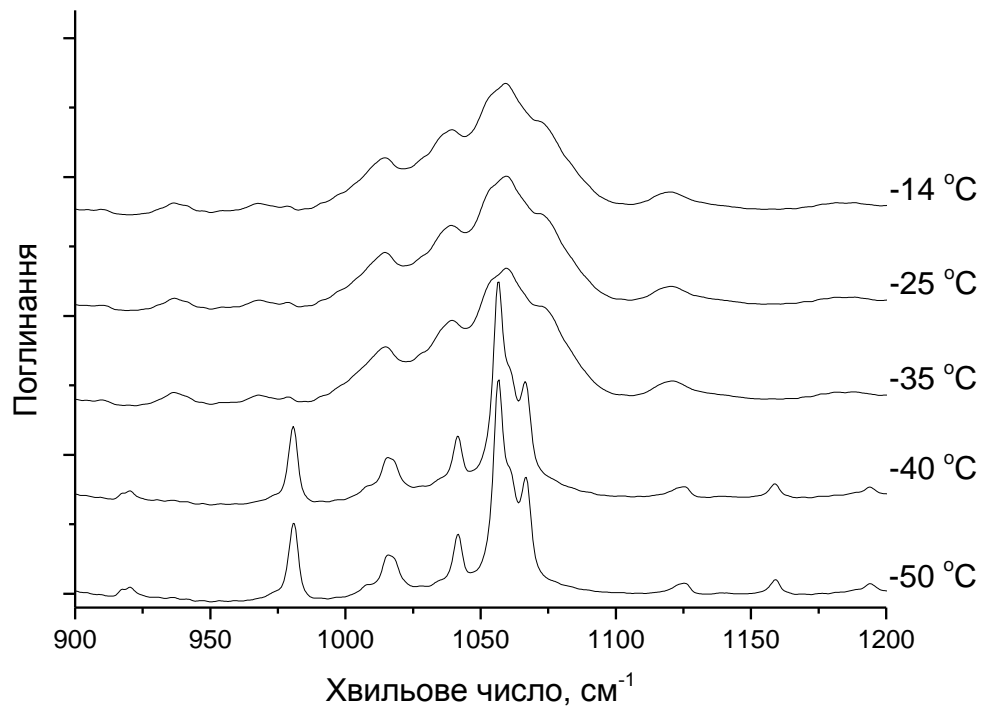


Рис. 3.12. Спектри ІЧ поглинання 1-гептанолу при різних температурах у спектральній області 900 – 1200  $\text{cm}^{-1}$

Для 1-гексанолу (рис. 3.13) та 1-пентанолу (рис. 3.14) проявляються аналогічні зміни у коливальних спектрах. Перший характеризується відсутністю смуги 1120 – 1125  $\text{cm}^{-1}$  у твердій фазі, а другий її наявністю. Для 1-гексанолу відбувається перерозподіл відносних інтенсивностей коливальних смуг, а для 1-пентанолу при плавленні відносні інтенсивності у ІЧ спектрах майже не змінюються.

Для “парних” спиртів у твердій фазі характерна невелика кількість відокремлених смуг, а для “непарних” кількість смуг більша і смуги сильніше перекриваються.

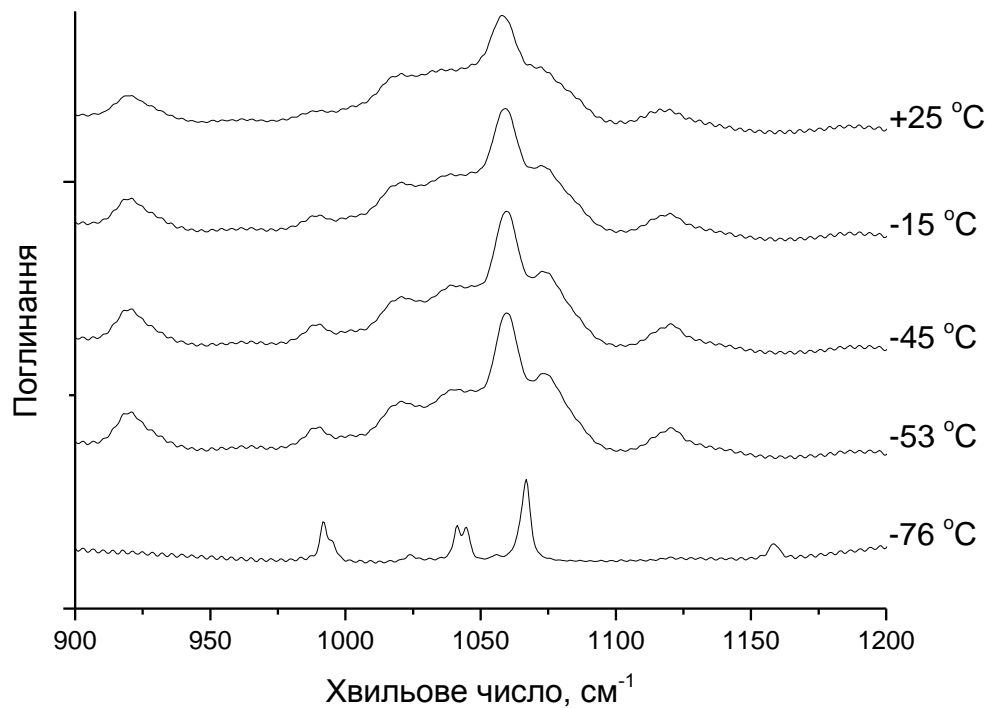


Рис. 3.13. Спектри ІЧ поглинання 1-гексанолу при різних температурах у спектральній області  $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$

Основна смуга  $1025 - 1100 \text{ cm}^{-1}$  при переході до рідкої фази суттєво розширюється та розмивається для усіх спиртів від 1-гексанолу до 1-деканолу включно, проте для 1-пентанолу спектри ІЧ поглинання у твердій та рідкій фазах майже не відрізняються між собою.

Стає очевидним, що у даній області “парність” та “непарність” спиртів, про яку йшла мова у розділі 3.1 проявляється у смузі  $1120 - 1125 \text{ cm}^{-1}$ . Для 1-деканолу, 1-октанолу та 1-гексанолу ця смуга у твердій фазі відсутня, а от для 1-нонанолу, 1-гептанолу та 1-пентанолу – присутня у коливальних ІЧ спектрах.

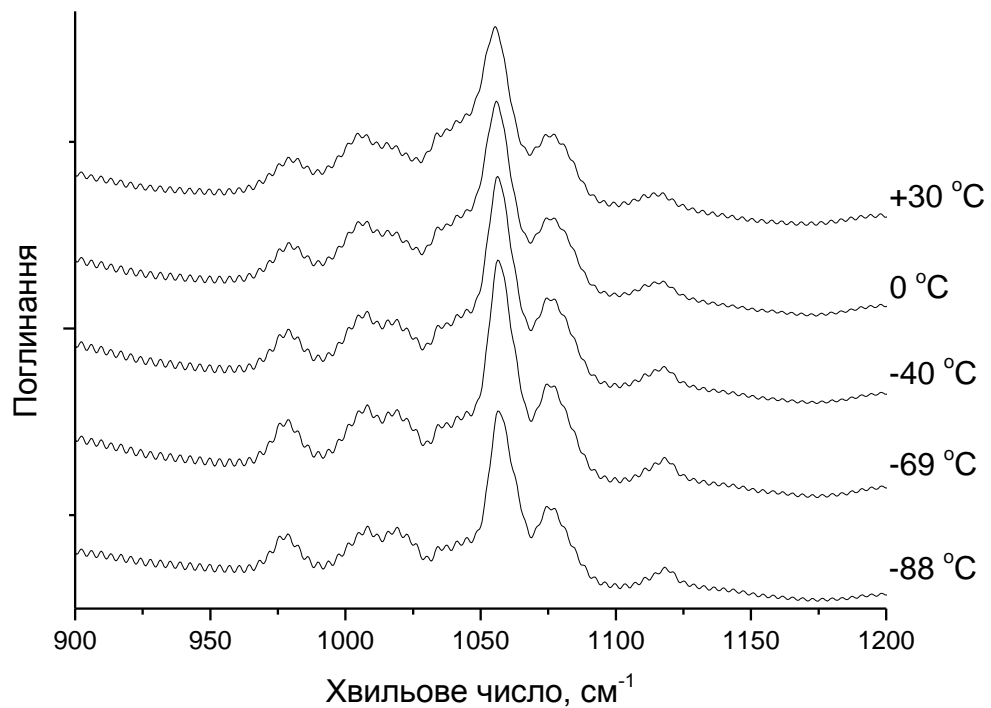


Рис. 3.14. Спектри ІЧ поглинання 1-пентанолу при різних температурах у спектральній області 900 – 1200  $\text{cm}^{-1}$

Як і для області валентних О-Н коливань, в області С-О коливань такі “парні” залежності не проявляються для етанолу та метанолу. Так спектри етанолу майже не відрізняються в цій коливальній області спектру при всіх температурах у досліді (рис. 3.15). Така поведінка схожа на поведінку 1-пентанолу, для якого зміни у спектрах також не спостерігаються. Проте для етанолу характерні дві інтенсивні смуги, а для 1-пентанолу – багато смуг різної відносної інтенсивності та структурованості.

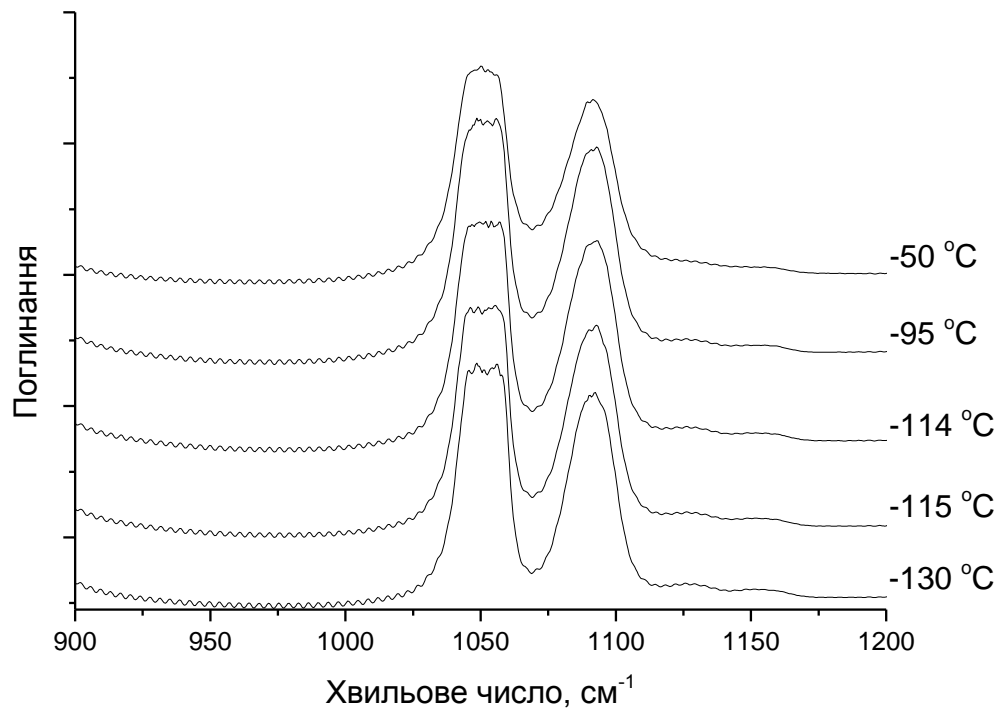


Рис. 3.15. Спектри ІЧ поглинання етанолу при різних температурах у спектральній області 900 – 1200  $\text{cm}^{-1}$

З іншого боку, для метанолу (рис. 3.16) характерні властивості “парних” спиртів, а саме – поява коливальної смуги 1120 – 1125  $\text{cm}^{-1}$  у рідкій фазі та її відсутність у твердій. Проте, в цій області характерною відмінністю метанолу від усіх інших спиртів є подвійна зміна спектральної структури і, відповідно, три різних спектральних картини для температур до -114 °C включно, від -113 до -103 °C включно та від -102 °C.

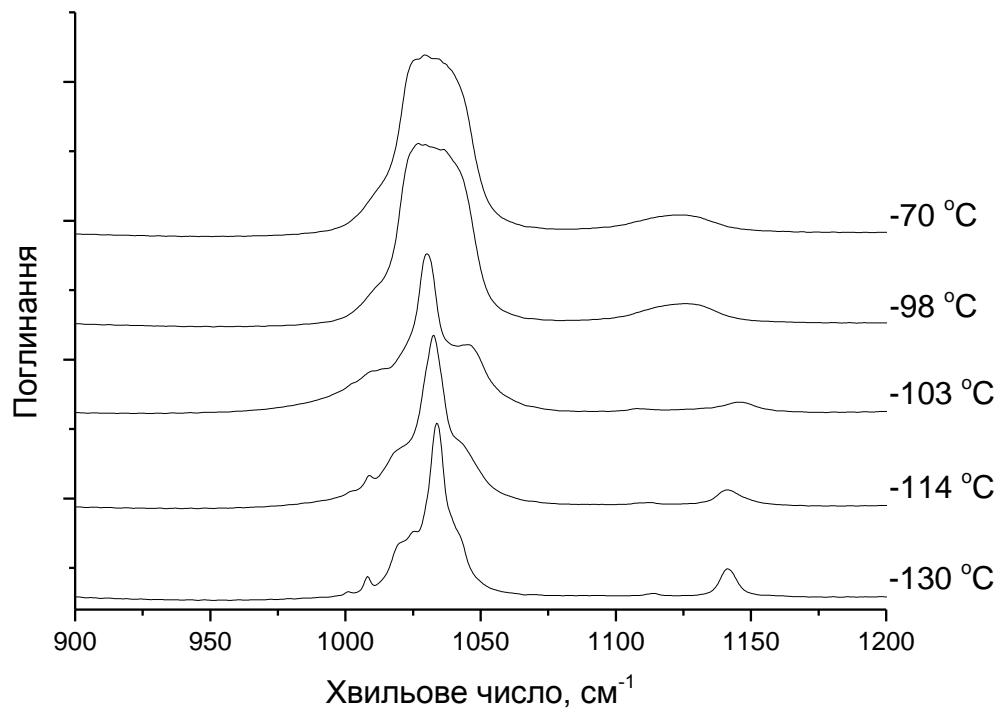


Рис. 3.16. Спектри ІЧ поглинання метанолу при різних температурах у спектральній області  $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$

### *3.3. Критерій вибору об'єктів дослідження із гомологічного ряду спиртів*

Проаналізувавши спектральні зміни в обох областях ( $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$  та  $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) при плавленні спиртів, виявлено, що найбільший інтерес представляє собою саме метанол як спирт із двома спектральними змінами в процесі нагрівання, а також по одному із “парних” / “непарних” спиртів. Саме тому для подальших досліджень були вибрані 1-деканол, 1-нонанол та метанол.

## РОЗДІЛ IV

### ОСОБЛИВОСТІ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ 1-ДЕКАНОЛУ

Найбільший інтерес для аналізу представляють частоти коливань гідроксильних груп, тобто спектральна область  $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ . Саме на цій області ІЧ та інших спектрів найяскравіше відображається утворення кластерних структур у спиртах, а також зміна розмірів та типів цих кластерних структур. Як вже було показано у Розділі III, для спиртів із різною довжиною алкільного ланцюжка відмінності у коливальних спектрах реєструються також у області скелетних коливань  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$ . Такі відмінності проявляються не у смугах валентних С-О коливань ( $1000 - 1100 \text{ см}^{-1}$ ), а у смузі поблизу  $1120 - 1125 \text{ см}^{-1}$ . Саме у цих областях найкраще досліджувати кожен спирт.

Варто нагадати, що дослідження 1-деканолу відбувалось у двох експериментах: від  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  включно (I експеримент) та від  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$  включно (II експеримент), а тому будуть розглянуті відмінності між спектрами, отриманими для твердої фази цього спирту, у двох експериментах.

#### *4.1. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання*

На рис. 4.1 показана температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні зразка від  $-50$  до  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  та від  $-10$  до  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$  в області спектру  $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ . Як видно, при плавленні (між  $+5$  та  $+6 \text{ }^\circ\text{C}$ ) смуги коливань О-Н груп зміщуються в область низьких частот, втрачаючи свою структурованість. Варто відмітити відмінності між спектрами твердої фази у двох різних експериментах. У I експерименті в коливальному спектрі проявляється більша кількість смуг, особливо в області  $3100 - 3300 \text{ см}^{-1}$ . Ці смуги відсутні у II експерименті, що може свідчити про різні умови утворення твердої фази 1-деканолу для подальшого

дослідження. Смути 3300 – 3450  $\text{cm}^{-1}$  спостерігаються в обох експериментах і мають найбільшу відносну інтенсивність, а тому можна припустити, що основний внесок у структуру спирту в обох випадках роблять однакові кластерні структури.

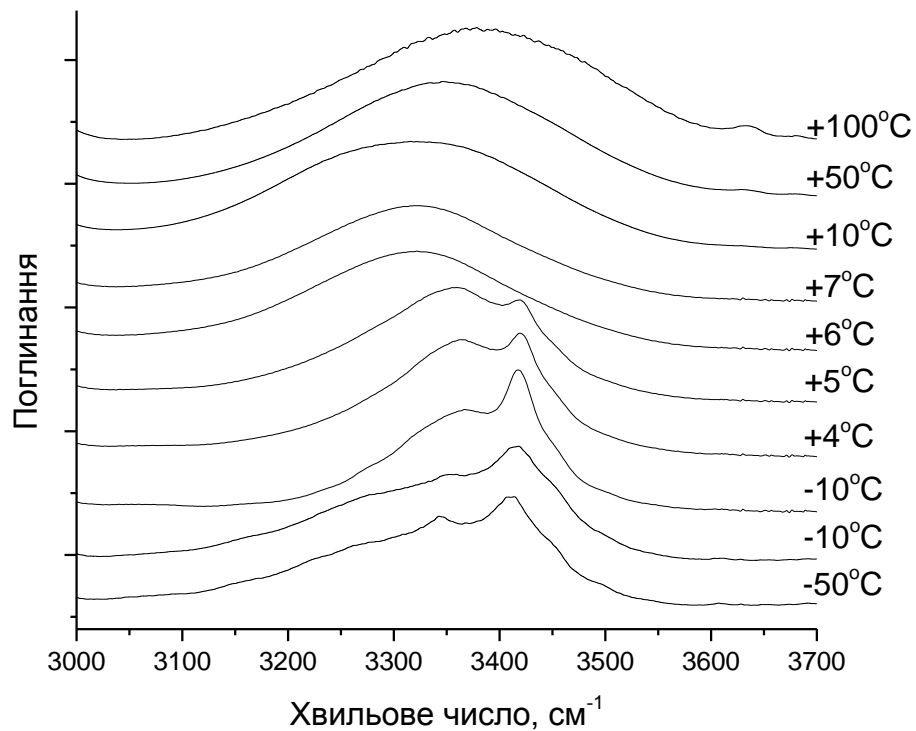


Рис. 4.1. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від  $-50$  до  $-10$   $^{\circ}\text{C}$  та від  $-10$  до  $+100$   $^{\circ}\text{C}$  в області валентних О-Н коливань

При нагріванні від  $-10$  до  $+5$   $^{\circ}\text{C}$ , відносна інтенсивність високочастотної вузької смуги О-Н коливань у спектрі ІЧ поглинання спадає, а низькочастотної – зростає. Це може свідчити про незначний перерозподіл кількостей кластерних структур різного розміру. Незмінне положення цих смуг може бути результатом сталості видів кластерів, що утворюють твердий 1-деканол.

Як вже було зазначено, при плавленні відбувається зміщення смуг коливального спектру в область низьких частот. Одночасно втрачається структурованість і спектр починає характеризуватись суцільною симетричною смугою із максимумом поблизу  $3320\text{ см}^{-1}$  при  $+6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Якщо розглянути цю область температур детальніше (рис. 4.2), то видно, що фазовий перехід відбувається в інтервалі від  $+5$  до  $+5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

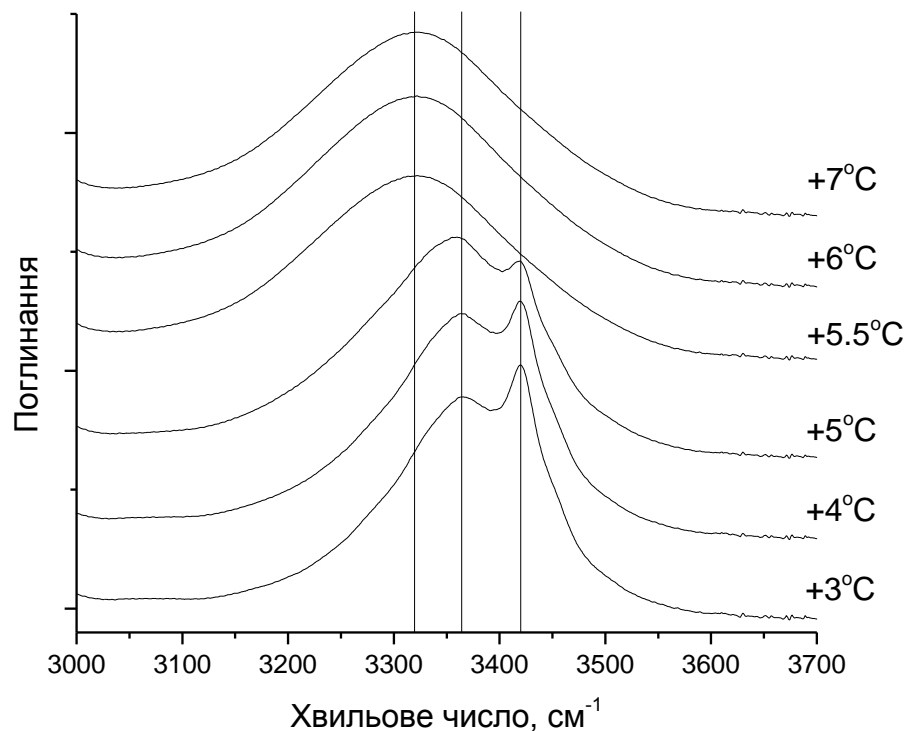


Рис. 4.2. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від  $+3$  до  $+7\text{ }^{\circ}\text{C}$  в області валентних О-Н коливань

Зазначений раніше перерозподіл між відносними інтенсивностями низькочастотної ( $3365\text{ см}^{-1}$ ) та високочастотної ( $3420\text{ см}^{-1}$ ) смуг валентних О-Н коливань у твердому спирті є досить суттєвим при зміні температур від  $+3$  до  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Схожі інтервали спектральних змін спостерігаються і в області скелетних коливань ( $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$ ). Як видно з рис. 4.3, відмінності між

спектрами при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  та при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  у I експерименті не спостерігається, хоча ці спектри і в область скелетних коливань відрізняються від спектрів, отриманих у II експерименті.

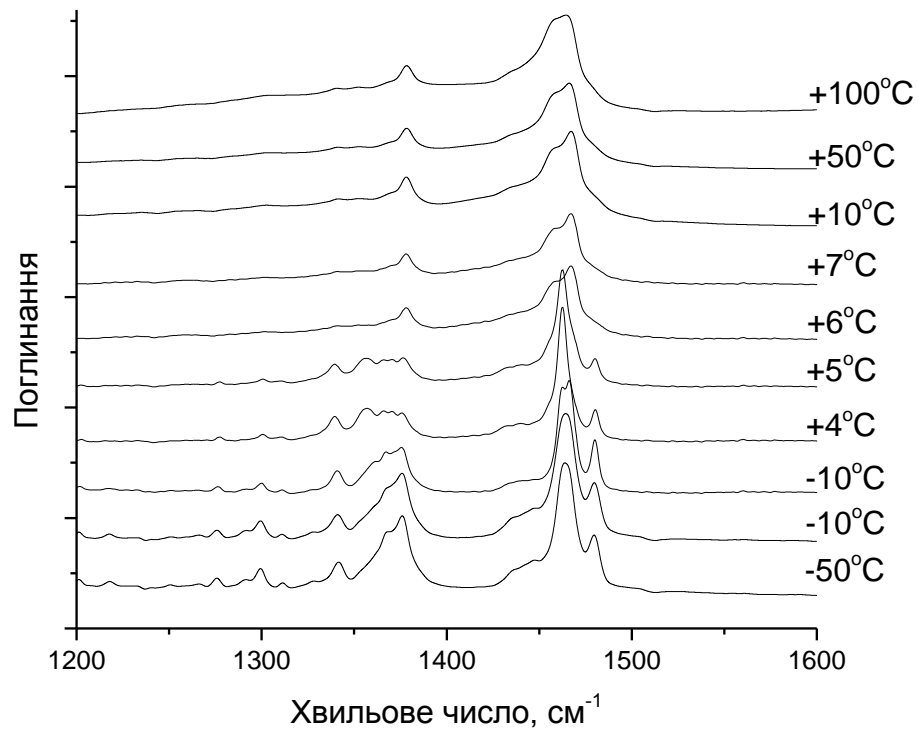


Рис. 4.3. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від  $-50$  до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  та від  $-10$  до  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$

Також, спостерігаються суттєві відмінності між спектрами при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  у II експерименті. При нагріванні відбувся перерозподіл відносних інтенсивностей смуг в області  $1350 - 1400\text{ см}^{-1}$ , а також подвійна смуга поблизу  $1465\text{ см}^{-1}$  стала вужчою смугою з єдиним піком у  $1462\text{ см}^{-1}$ .

При плавленні зник внесок у спектр смуг в області  $1200 - 1370\text{ см}^{-1}$  і залишилась смуга поблизу  $1375\text{ см}^{-1}$ . Найінтенсивніша смуга  $1462\text{ см}^{-1}$  значно втратила інтенсивність та роздвоїлась із перевагою високочастотної

складової. При подальшому нагріванні інтенсивності двох компонент поступово зрівнюються.

На рис. 4.4 представлена область скелетних коливань  $1300 - 1500 \text{ см}^{-1}$  при температурах поблизу точки плавлення. Зі змін у спектрах у даній області можна стверджувати, що фазовий перехід відбувається при температурі між  $+5$  та  $+5,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Крім того, жодних суттєвих змін не відбувається при наближенні до та віддаленні від температури плавлення.

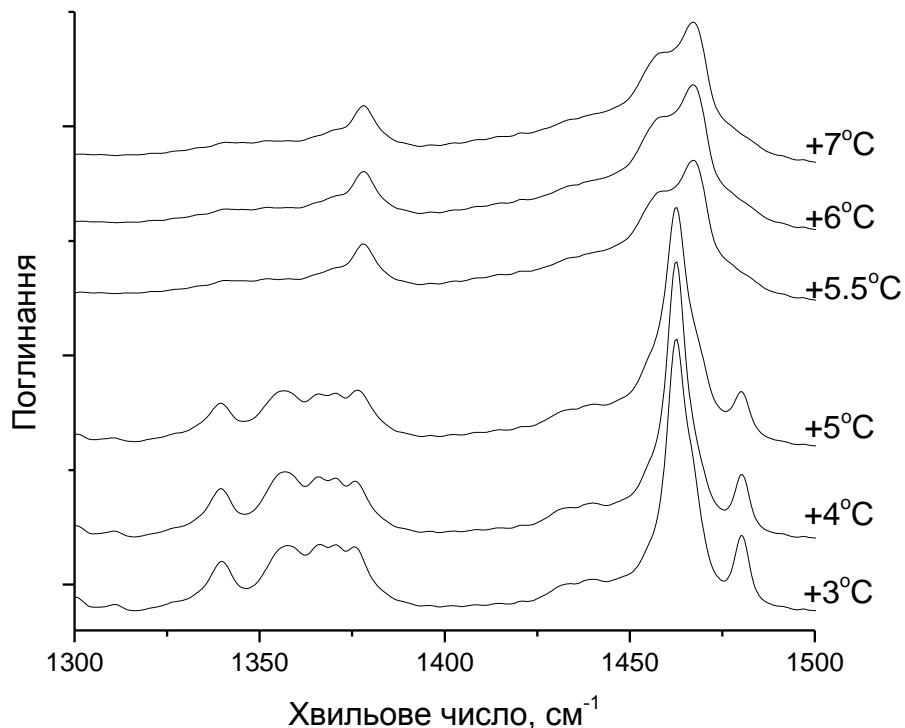


Рис. 4.4. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від  $+3$  до  $+7 \text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $1300 - 1500 \text{ см}^{-1}$

Ще одна спектральна область коливань, що може містити інформацію про кластерні зміни у структурі спирту – область С-О та інших скелетних коливань від  $900$  до  $1200 \text{ см}^{-1}$ , яка представлена на рис. 4.5. Як видно, у цій області відмінності між смугами ІЧ поглинання у I та у II експериментах майже непомітні. Можна стверджувати про незначний перерозподіл

відносних інтенсивностей смуг  $1050 - 1075 \text{ см}^{-1}$  у обох експериментах, натомість всі інші частини цієї спектральної області відтворились однаково. При нагріванні від  $-10$  до  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$  спостерігається перерозподіл частот у області  $1050 - 1075 \text{ см}^{-1}$ , а при плавленні зникають структуровані смуги  $975 - 1050 \text{ см}^{-1}$ , які переходять у суцільне затягнуте крило основної смуги С-О коливань із піком  $1058$  у рідкій фазі.

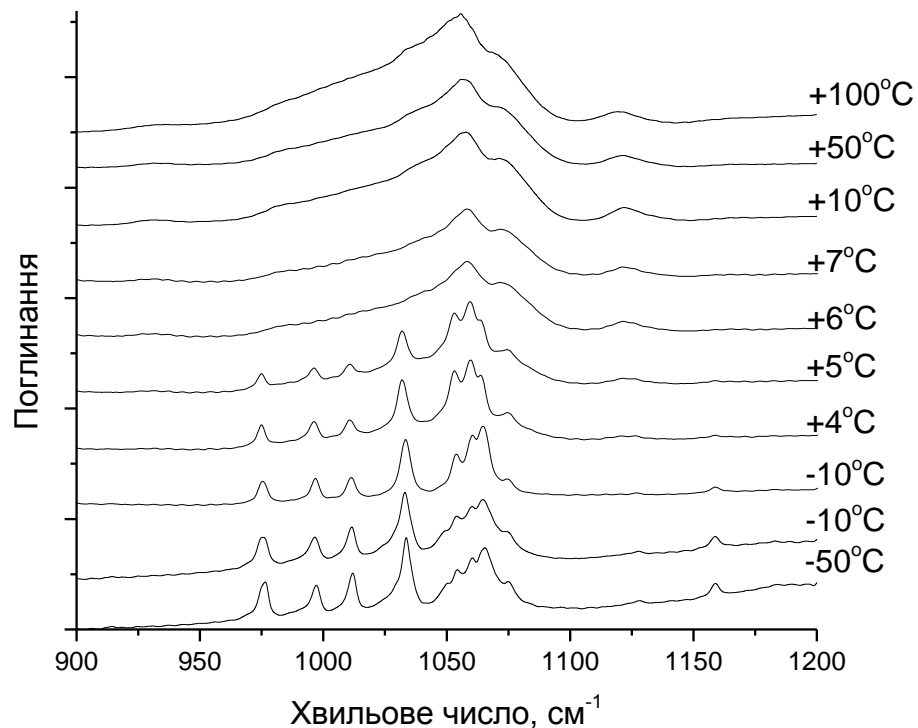


Рис. 4.5. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від  $-50$  до  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  та від  $-10$  до  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$

При детальнішому розгляді температур в околі точки плавлення (рис. 4.6,) стає помітним, що незначний перерозподіл відносних інтенсивностей смуг ІЧ поглинання в області  $1050 - 1075 \text{ см}^{-1}$  відбувається навіть у вузькому інтервалі між  $+3$  та  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Крім того, при підвищенні температури твердої фази у спектрах збільшується інтенсивність смуги  $1125 \text{ см}^{-1}$ , яка в подальшому спостерігається і у рідкій фазі. Варто

зазначити, що досить структурована смуга  $1050 - 1065 \text{ cm}^{-1}$  із декількома піками при плавленні перетворюється на широку суцільну смугу, натомість інтенсивність смуги  $1075 \text{ cm}^{-1}$  суттєво збільшується відносно інтенсивності основної смуги  $1058 \text{ cm}^{-1}$ .

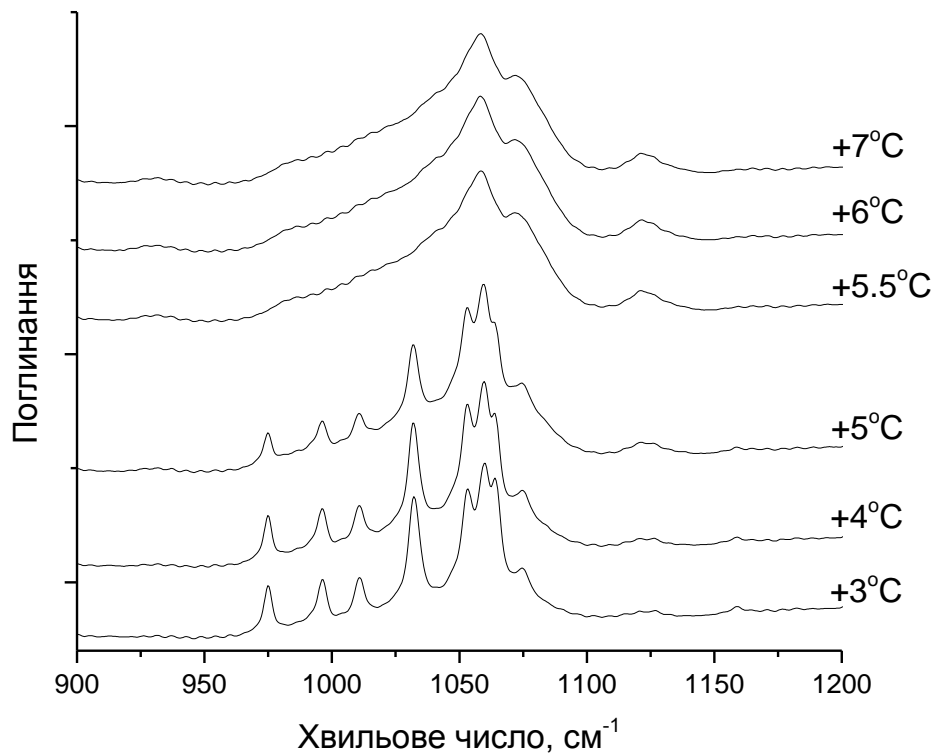


Рис. 4.6. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від  $+3$  до  $+7 \text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200 \text{ cm}^{-1}$

Важливим фактом є поява у спектрах рідкого 1-деканолу смуги коливань, що відповідає валентним коливанням О-Н груп, які не задіяні в утворенні водневих зв'язків. Як видно на рис. 4.7, про появу цієї смуги можна стверджувати для температур від  $+50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Крім того, при нагріванні спирту у рідкій фазі, смуга валентних коливань О-Н груп зміщується в область високих частот. Так при  $+6 \text{ }^\circ\text{C}$  пік смуги знаходиться на частоті  $3320 \text{ cm}^{-1}$ , при  $+50 \text{ }^\circ\text{C}$  – на частоті  $3347 \text{ cm}^{-1}$ , а при  $+100 \text{ }^\circ\text{C}$  – на частоті  $3385$

$\text{cm}^{-1}$ . Також при нагріванні відбувається розширення смуги коливального спектру.

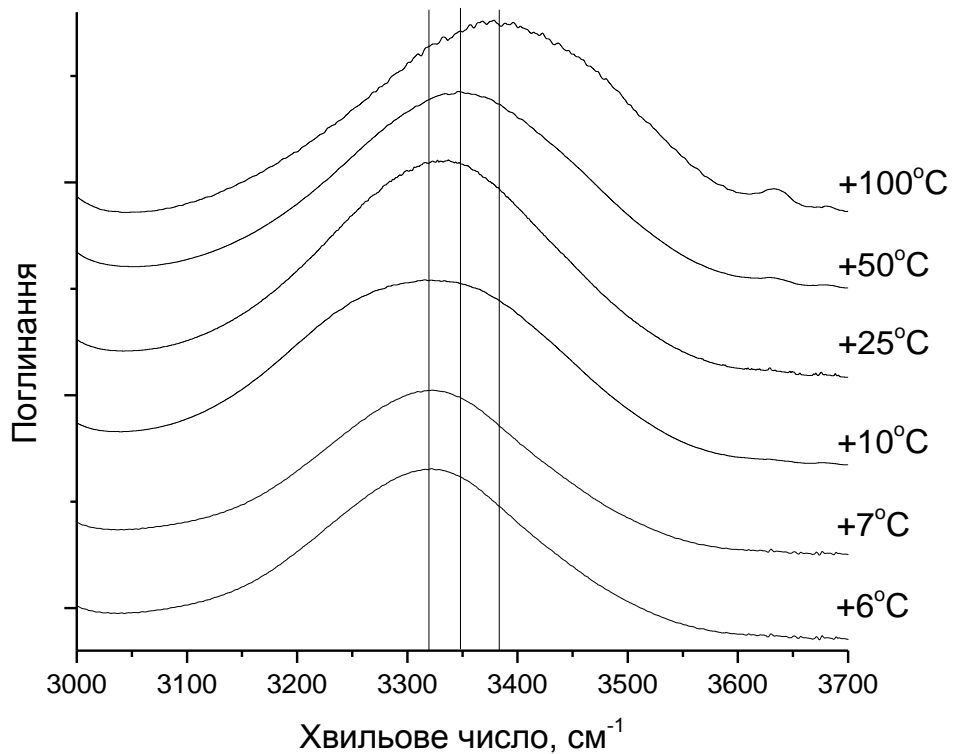


Рис. 4.7. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу при нагріванні від +6 до +100 °С в області валентних О-Н коливань

#### **4.2. Квантово-хімічне моделювання кластерів 1-деканолу**

Для 1-деканолу (рис. 4.8) були побудовані кластерні структури двох типів: циклічні (Ц) та ланцюжкові (Л) розміром від 1 до 6 молекул. Введемо позначення виду  $Л\xi$  та  $Ц\theta$ , де  $\xi$  та  $\theta$  – кількість молекул у ланцюжковому та циклічному кластерах відповідно.

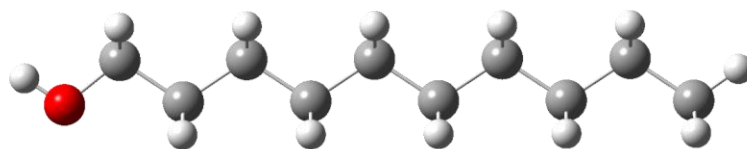


Рис. 4.8. Модель молекули 1-деканолу і одночасно кластеру 1-деканолу типу Л1

На рис. 4.9 представлені деякі із розрахованих кластерних структур 1-деканолу.

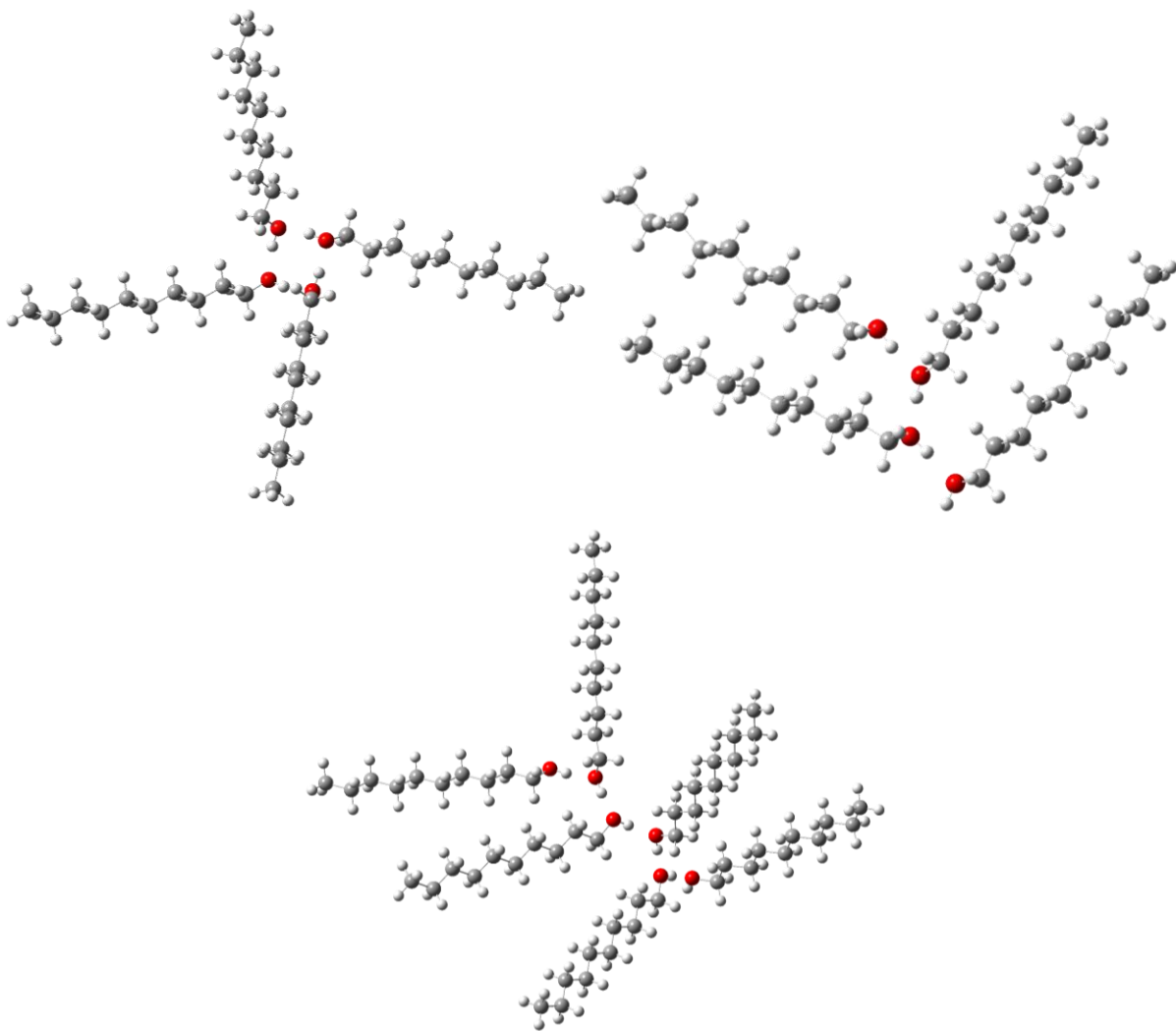


Рис. 4.9. Кластери 1-деканолу: циклічний тетрамер (Ц4), ланцюжковий тетрамер (Л4) та ланцюжковий гексамер (Л6)

За допомогою методів, описаних у Розділі 2.2, частина розрахунків для 1-деканолу була отримана із розрахунків 1-нонанолу, а саме для кластерів Л7 та Л8 були отримані частоти валентних О-Н коливань, а також усереднені енергії одного водневого зв'язку у кластері. Відповідні наближені значення будуть подані разом із похибкою. Також був використаний метод переходу від значень частот валентних О-Н коливань кластерів та енергій водневих зв'язків при розрахунках із базисним набором 6-31g(d,p) до розрахунків із базисним набором cc-pVTZ із використанням DFT/B3LYP методу, як це описано у Розділі 2.2.

У таблиці 4.1 подані значення усереднених енергій одного водневого зв'язку у кожному типі кластерів 1-деканола, що був розрахований.

Табл. 4.1

Усереднені значення енергії одного водневого зв'язку у кластерах 1-деканолу різного типу, розрахованих різними методами. DFT/B3LYP

	6-31g(d,p)	6-31g(d,p) <sub>1-нонанол</sub>	cc-pVTZ	cc-pVTZ <sub>6-31g(d,p)</sub>
Кластер	Усереднена енергія одного водневого зв'язку			
Л2	8,057		6,318	
Ц3	7,447		5,892	
Л3	8,413		6,606	
Ц4	9,449			7,491 ± 0,139
Л4	8,459			6,651 ± 0,139
Ц5	10,184			8,223 ± 0,139
Л5	8,783			6,909 ± 0,139
Л6	9,012			7,101 ± 0,139
Л7		8,838 ± 0,030		6,954 ± 0,168
Л8		8,877 ± 0,030		6,987 ± 0,168

Для наочності змін у енергіях водневих зв'язків при збільшенні розмірів кластерів, дані останніх двох колонок для результатів методу DFT/B3LYP cc-pVTZ показані на рис. 4.10.

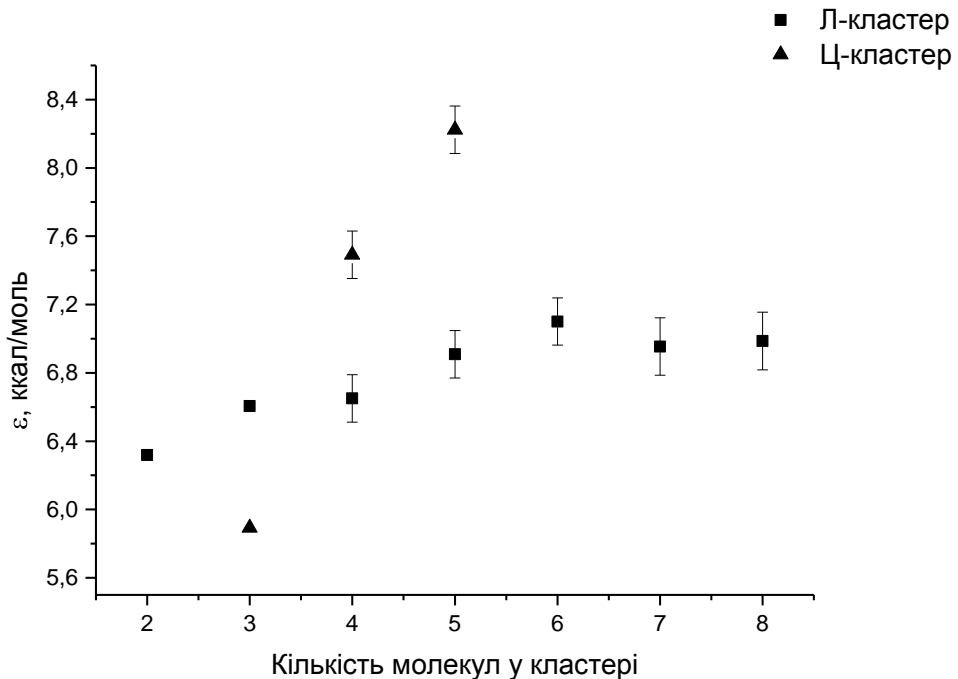


Рис. 4.10. Усереднені значення енергії одного водневого зв'язку у кластерах 1-деканолу різного типу. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Як видно із рис. 4.10 та із табл. 4.1, усереднена енергія одного водневого зв'язку у кластерах 1-деканолу ланцюжкового типу майже не змінюється при збільшенні розміру кластеру. Натомість у кластерах циклічного типу енергія зв'язку суттєво зростає вже для кластерів із 4 молекул і стає ще більшою для пентамеру (5 молекул).

У табл. 4.2 показані оптимізовані геометрії різних кластерів 1-деканолу, зокрема відстані між атомами О та Н в молекулі та у водневому зв'язку, кути О-Н---О у водневих зв'язках та кути С-О-Н всередині молекули. Всі значення у таблиці – усереднені значення всіх молекул у кожному кластері. Метод оптимізації DFT/B3LYP 6-31g(d,p). Як видно, при збільшенні розміру кластера, середнє значення відстані між

атомами, які утворюють водневий зв'язок, зменшуються, а кут між молекулами у кластері збільшується. Всередині молекули відбуваються інші зміни. Відстань між атомами О та Н в кожній молекулі при збільшенні розміру кластера починають збільшуватись. Кут С-О-Н також починає збільшуватись. Для кластерів типу Л1 та Л2 такі залежності не виконуються.

Табл. 4.2

Усереднені значення відстаней та кутів у кластерах 1-деканолу різного типу, розрахованих методом DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Кластер	Л1	Л2	Ц3	Л3	Ц4	Л4	Ц5	Л5	Л6
С-О-Н, градусів	107,99	108,30	109,45	108,05	109,06	108,53	108,62	108,56	108,81
О-Н, Å	0,97	0,97	0,98	0,97	0,90	0,98	0,99	0,98	0,98
О-Н---О, градусів		168,33	151,58	172,06	167,31	171,02	176,73	171,41	173,74
О---Н, Å		1,89	1,86	1,85	1,73	1,83	1,69	1,79	1,78

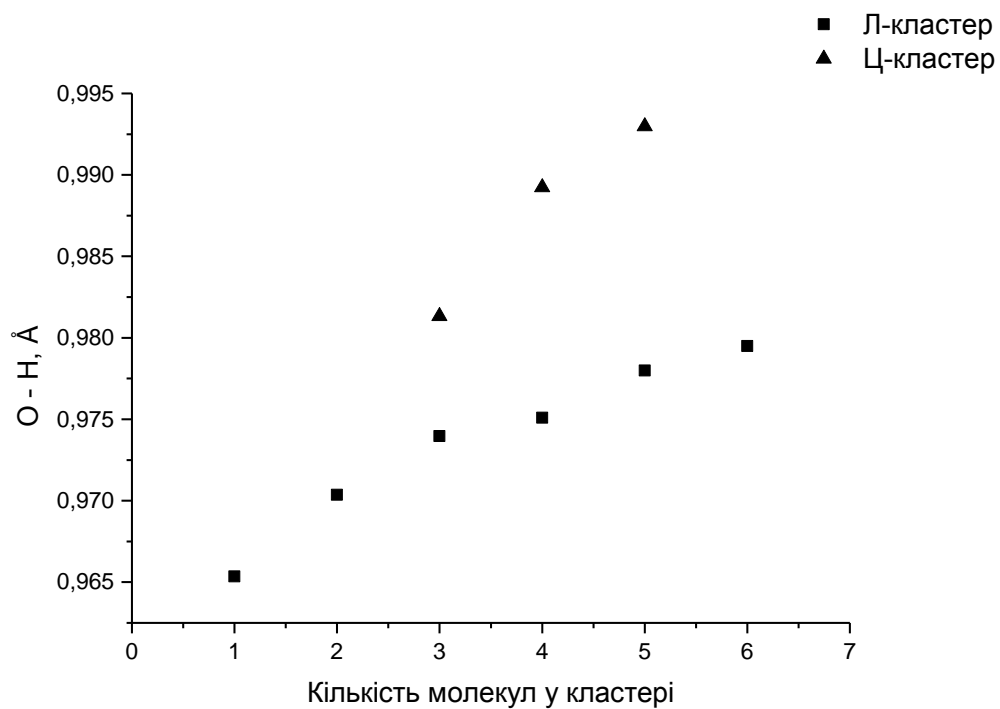


Рис. 4.11. Усреднені значення O-H відстані у кластерах 1-деканолу різного типу. DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

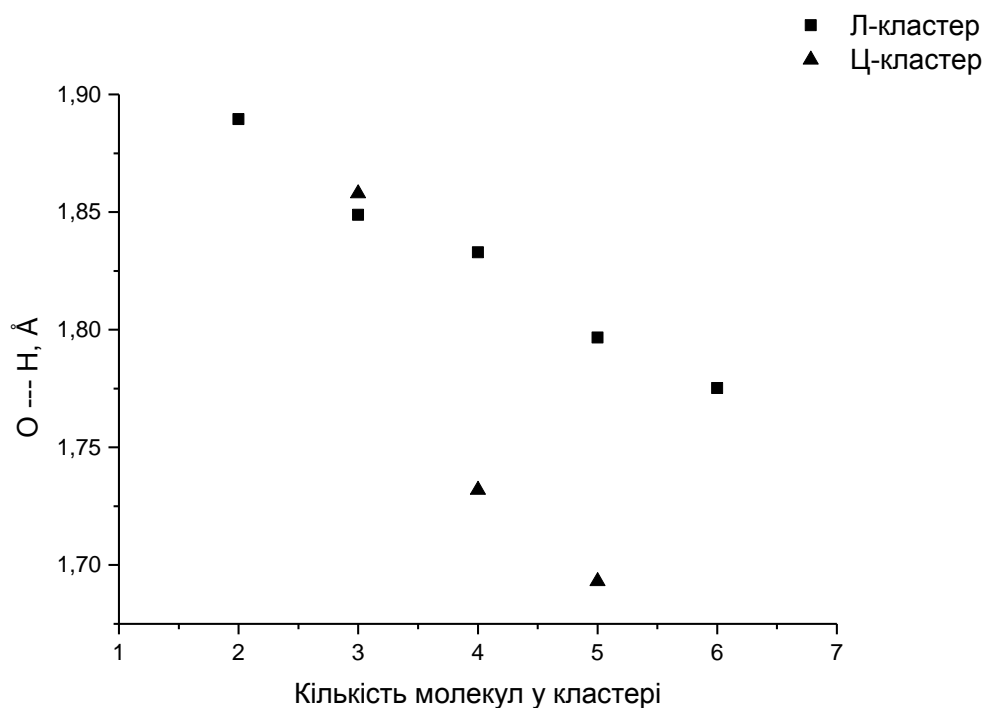


Рис. 4.12. Усреднені значення O---H відстані у кластерах 1-деканолу різного типу. DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

На рис. 4.11 та 4.12 показані залежності відстані O-H та O---H від розміру кластеру відповідного типу. Як вже було зазначено, кластерам циклічного типу характерна стрімкіша зміна просторових параметрів, аніж кластерам ланцюжкового типу.

З іншого боку, усереднені значення кутів між молекулами, з'єднаними водневими зв'язками, для Л-кластерів не мають чітко вираженої залежності зростання чи спадання на відміну від відстаней (рис. 4.13), проте зростання величини кутів відбувається для Ц-кластерів.

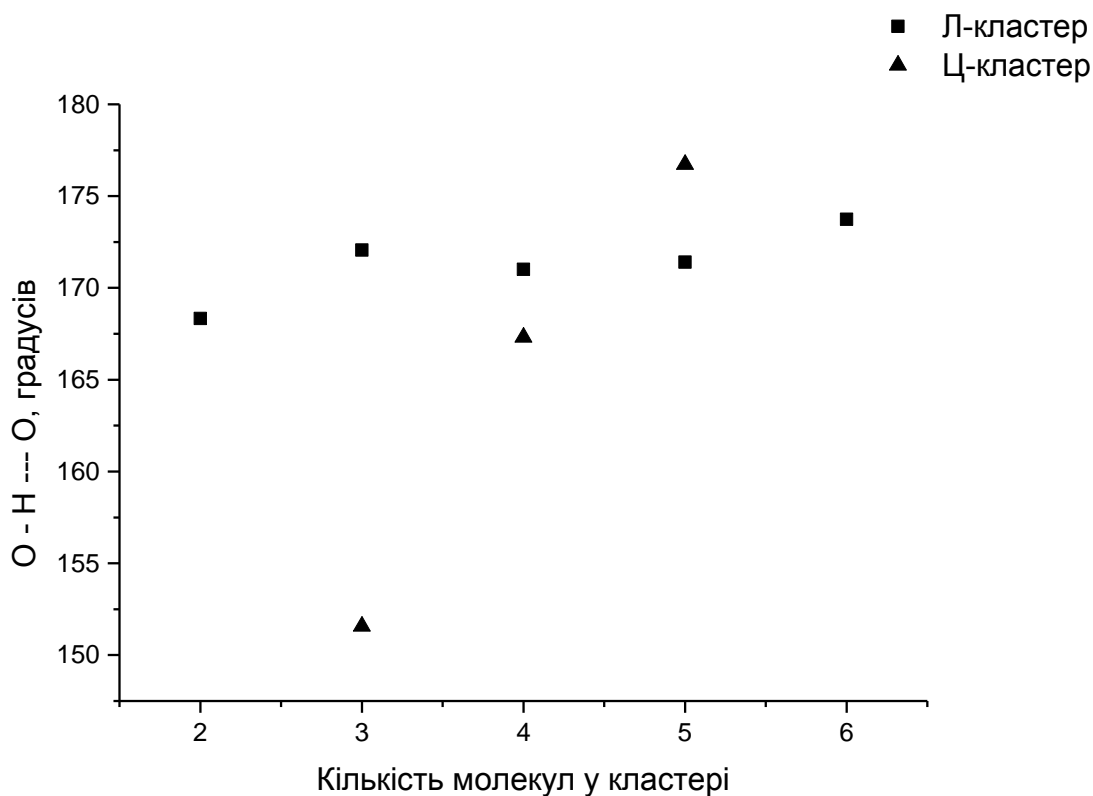


Рис. 4.13. Усереднені значення кутів O-H---O у кластерах 1-деканолу різного типу. DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Просторові та енергетичні параметри кластерів різного розміру можуть бути критерієм розгляду кластерів певного розміру при дослідженні структури спиртів. Наприклад, стрімке збільшення енергії водневого зв'язку та кута та одночасне зменшення відстані між молекулами при збільшенні розміру кластера накладає суттєве обмеження на максимальний розмір циклічних структур, що можуть існувати. Під сумнів можна поставити можливість утворення кластерів більших за пентамер для деканолу.

Для Л-кластерів обмеження не є такими жорсткими, адже просторові параметри таких структур змінюються значно повільніше. З іншого боку, факт виведення залежності енергії зв'язку від розміру Л-кластерів на насичення, що спостерігається на рис. 4.10, говорить про те, що кластери більшого розміру перестають бути стійкими, а отже імовірність їх утворення суттєво зменшується.

Також були розраховані спектри ІЧ поглинання 1-деканолу для порівняння із експериментальними. Спектри ІЧ поглинання деяких кластерів 1-деканолу в області валентних О-Н коливань при розрахунках методом DFT/B3LYP 6-31g(d,p) представлені на рис. 4.14. Всі спектри отримані із розрахованих частот використанням півширини смуг у  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Для наочності, інтенсивності спектрів були масштабовані множенням на значення, що наведені у табл. 4.3 (для прирівнювання інтенсивності найвищих смуг між собою).

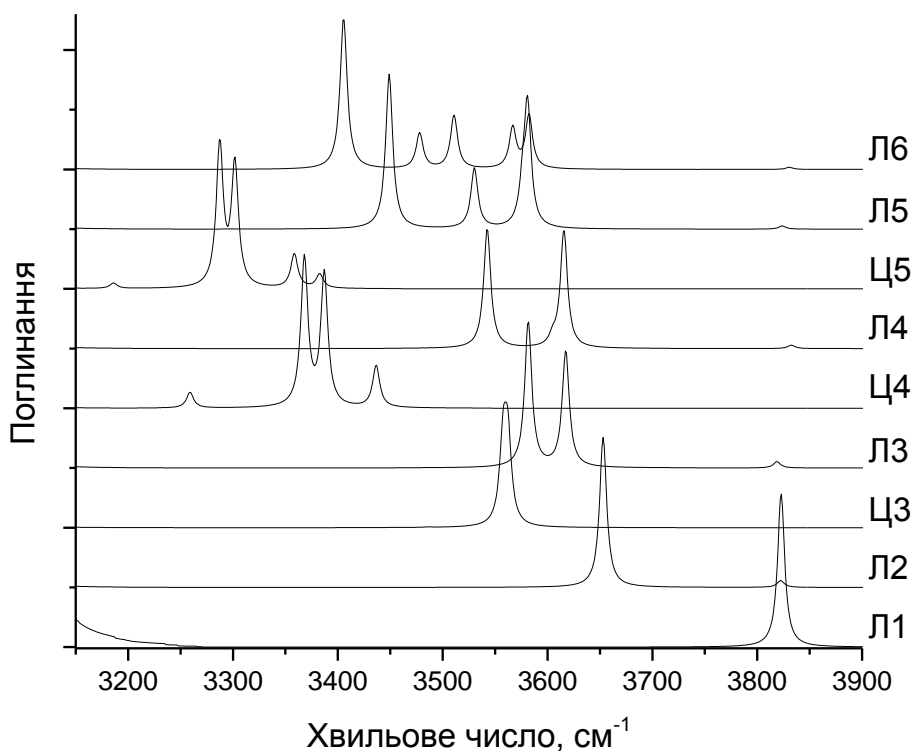


Рис. 4.14. Розраховані спектри ІЧ поглинання кластерів 1-деканолу різного типу в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Табл. 4.3

Коефіцієнти для масштабування інтенсивностей розрахованих спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу

Кластер	Л1	Л2	Ц3	Л3	Ц4	Л4	Ц5	Л5	Л6
Коефіцієнт	313	6,73	1,75	4.91	1,56	2,73	1	2,45	1,56

На рис. 4.15 представлені спектри ІЧ поглинання кластерів 1-деканолу при розрахунках методом DFT/B3LYP cc-pVTZ. Спектри, що були отримані непрямими розрахунками із використанням методів, описаних у

Розділі 2.4, позначені штриховими кривими. Для спектрів використані ті ж самі масштабуючі коефіцієнти, що і раніше (табл. 4.3).

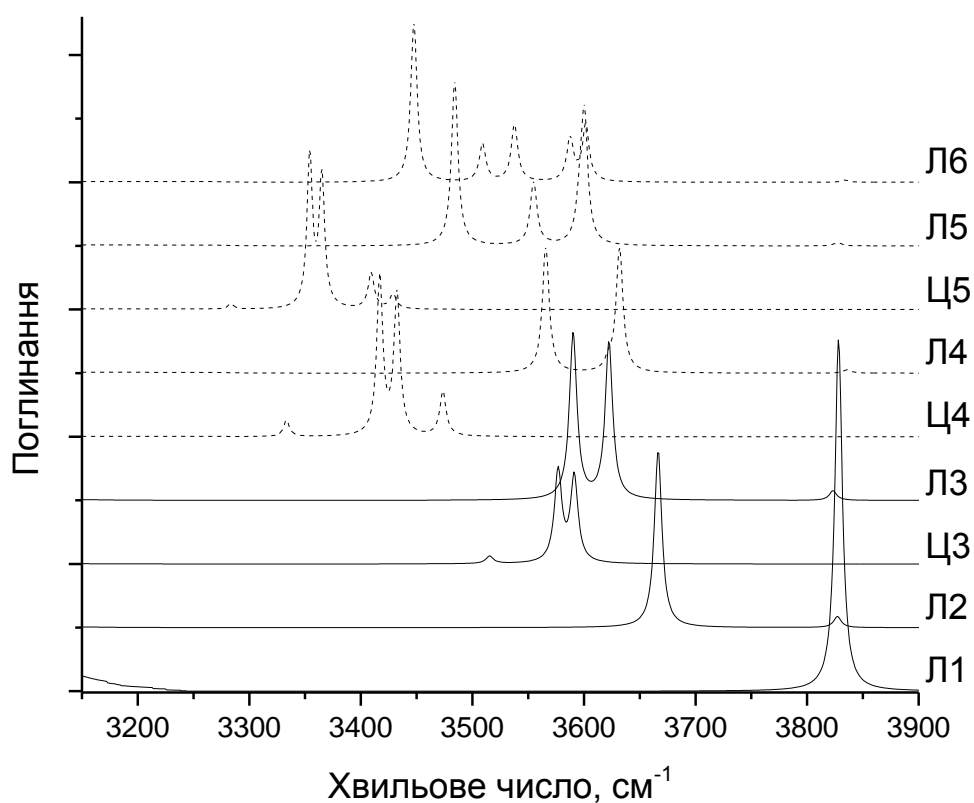


Рис. 4.15. Розраховані спектри ІЧ поглинання кластерів 1-деканолу різного типу в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

У табл. 4.4 наведені частоти всіх валентних коливань О-Н груп при розрахунках методом DFT/B3LYP cc-pVTZ. Надалі будуть використовуватись лише спектри, що були отримані із базисом cc-pVTZ прямими розрахунками чи за допомогою методів, описаних у Розділі 2.4.

Частоти валентних коливань О-Н груп при розрахунках спектрів ІЧ поглинання різних типів кластерів 1-деканолу. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Кластер	Л1	Л2	Ц3	Л3	Ц4
Частоти, см <sup>-1</sup>	3828,13	3663,11	3516,01	3598,14	3334,22
		3827,67	3576,98	3630,32	3418,31
			3580,87	3824,04	3433,46
					3473,72

Кластер	Л4	Ц5	Л5	Л6
Частоти, см <sup>-1</sup>		3280,65	3483,97	3448,31
	3563,57	3355,59	3552,92	3508,25
	3619,13	3366,58	3593,35	3536,17
	3628,76	3410,69	3597,53	3585,00
	3838,15	3429,94	3829,22	3598,76
				3836,20

Як видно, усі розраховані спектри мають завищені частоти валентних О-Н коливань, а отже, для порівняння із експериментальними, вимагають масштабування за частотами. Для масштабування зручно використати частину експериментального спектру, яка є незмінною для будь-яких температур у експерименті. Крім того, ця частина спектру має бути однозначно охарактеризована певним(и) коливанням(и).

Саме тому для масштабування розрахованих спектрів буде використане положення смуги валентних коливань О-Н груп, що не задіяні в утворенні водневих зв'язків між молекулами. Як було показано раніше (рис. 4.1), ця смуга починає проявлятися в ІЧ спектрах 1-деканолу при

+50 °С, а при +100 °С її положення може бути визначене з достатньою точністю ( $\sim 3630 - 3640 \text{ см}^{-1}$ ).

Для нормування буде використане положення смуги валентного коливання незадіяної О-Н групи із найнижчою частотою. Як видно із табл. 4.4, найменшу частоту має коливання у кластері типу Л3 –  $3824.043 \text{ см}^{-1}$ . Відповідно, був обраний наступний масштабуючий множник:

$$\zeta = 0.951$$

Після масштабування за частотами були отримані ІЧ спектри, що представлені на рис. 4.16. Як видно, більшість коливальних смуг, що відповідають валентним коливанням О-Н груп, у розрахованих спектрах ІЧ поглинання знаходяться у тій же області, що і в експерименті (рис. 4.1).

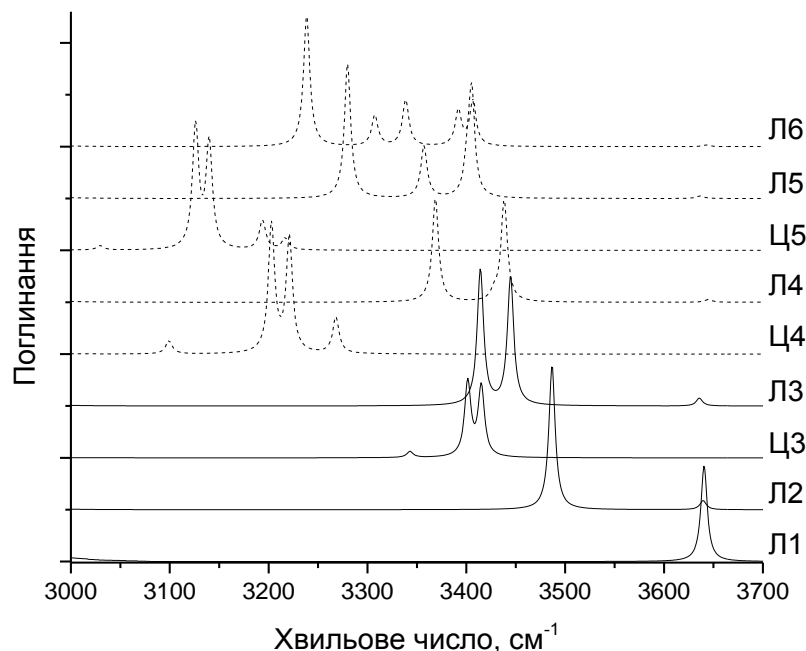


Рис. 4.16. Розраховані спектри ІЧ поглинання кластерів 1-деканолу різного типу в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ, масштабовані за частотами множником  $\zeta$

Саме ці масштабовані спектри можна порівнювати зі спектрами ІЧ поглинання 1-деканолу, що були отримані експериментально і, відповідно, побудувати гіпотезу щодо кластерної структури 1-деканолу в різних фазах за різних температур.

#### ***4.3. Порівняння спектрів ІЧ поглинання 1-деканолу із даними квантово-хімічного моделювання***

Для порівняння із експериментальними спектрами ІЧ поглинання 1-деканолу будуть використані розраховані квантово-хімічними методами та масштабовані спектри різних типів кластерів цього спирту, що були показані у Розділі 4.2. Для спектрів кластеру Л1 для зручності порівняння був змінений масштабуючий за інтенсивністю множник (із 313 до 104,33).

Як було показано у Розділі 4.1, найбільші відмінності між спектрами ІЧ поглинання 1-деканолу в експерименті спостерігаються для температур  $-50$ ,  $+5$ ,  $+6$  та  $+100$  °С, а тому саме для цих температур буде виконане порівняння. Інші температури характеризувались такими самими, або дещо відмінними спектрами, а тому не несуть нової інформації щодо кластерної структури спирту.

На рис. 4.17 показане порівняння спектру ІЧ поглинання 1-деканолу при  $-50$  °С зі спектрами різних кластерів цього спирту. У спектрах присутні інтенсивні смуги кластерів Л3 та Л5 ( $3410 - 3415$   $\text{cm}^{-1}$ ). Інші смуги цих же кластерів спостерігаються на частотах  $3450$   $\text{cm}^{-1}$  (у високочастотному крилі основної смуги) та від  $3200$  до  $3350$   $\text{cm}^{-1}$ .

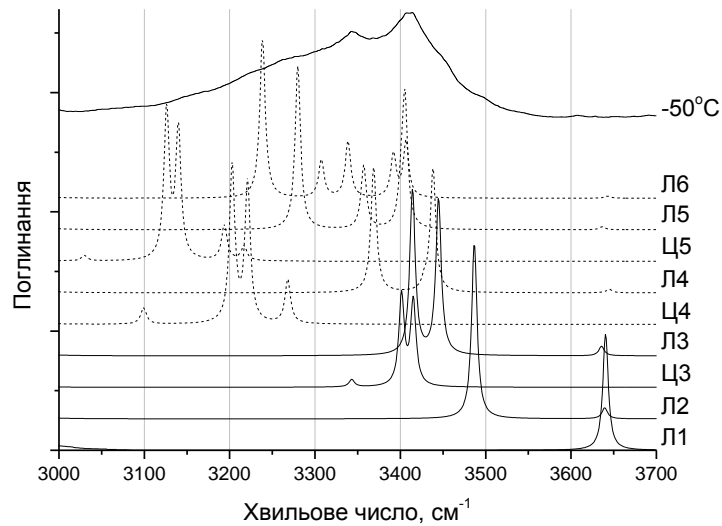


Рис. 4.17. Порівняння спектру ІЧ поглинання 1-деканолу при  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

У експерименті присутня смуга валентного коливання О-Н груп із частотою  $3342\text{ см}^{-1}$ , а найближча коливальна смуга кластера Л5 має частоту  $3357\text{ см}^{-1}$ . Навіть при врахуванні довірчого інтервалу у  $4,8\text{ см}^{-1}$  (див. Розділ 2.4) для спектрів DFT/B3LYP cc-pVTZ, ця смуга знаходиться занадто далеко від експериментальної. Натомість, у спектрі ІЧ поглинання кластеру Л6 присутня смуга  $3339\text{ см}^{-1}$ , яка може відповідати експериментальній. Таким чином можна стверджувати наявність у структурі 1-деканолу також кластерів типу Л6, про що свідчить широке низькочастотне крило в експерименті. Кількість таких кластерів має бути, очевидно, меншою за кількість кластерів меншого розміру.

У цьому спектрі також можна спостерігати смугу коливань із невеликою відносною інтенсивністю у високочастотному крилі поблизу  $3490\text{ см}^{-1}$ , що може відповідати наявності у структурі твердого спирту кластерів типу Л2. Не можна заперечувати існування кластерів Л4 у невеликій кількості.

В результаті можна стверджувати наявність кластерів Л3 та Л5 у найбільшій кількості (за найінтенсивнішими смугами в експерименті), меншої кількості кластерів Л6 та невеликої кількості Л2 та Л4. Циклічні кластери Ц4, Ц5 та більші у структурі 1-деканолу відсутні. Наявність чи відсутність кластерів Ц3 не може бути встановлена.

Наступною температурою для порівняння експериментальних та розрахованих спектрів буде  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Це порівняння представлено на рис. 4.18. Як видно, у II експерименті, на відміну від I експерименту та температури  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , у спектрі проявляється значно менше смуг. Як і для попереднього порівняння, для  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  можна стверджувати відсутність циклічних кластерів Ц4, Ц5 та більших. Також, можна говорити про відсутність кластерів Л6 через відсутність коливальних смуг поблизу  $3238\text{ см}^{-1}$ , де цей кластер має інтенсивне коливання.

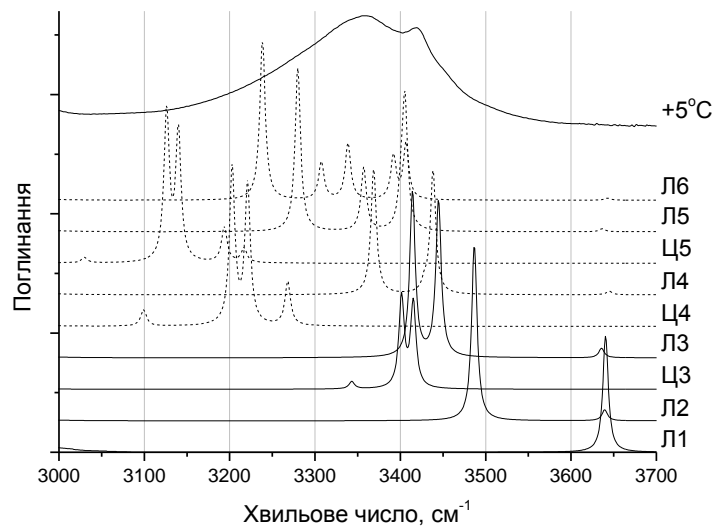


Рис. 4.18. Порівняння спектру ІЧ поглинання 1-деканолу при  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Відокремлена смуга  $3418\text{ см}^{-1}$  свідчить про існування кластерів Л3 ( $3413\text{ см}^{-1}$ ). Широка основна смуга із піком  $3358\text{ см}^{-1}$  може свідчити про

наявність кластерів Л5 ( $3357 \text{ см}^{-1}$ ). Можливий також внесок кластерів Л4 у структуру спирту, який забезпечує широку основну смугу у коливальних спектрах в області валентних О-Н коливань

На відміну від попереднього порівняння при  $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ , у спектрах при  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$  відсутня смуга коливань кластерів Л2. Внесок кластерів Ц3 не може бути визначений.

Можна стверджувати, що при  $+5 \text{ }^\circ\text{C}$  у другому експерименті 1-деканол був утворений кластерами Л3, Л4 та Л5. Кластери Л2, Л6, Ц4, Ц5 та більші циклічні кластери відсутні. Наявність чи відсутність кластерів Ц3 не може бути встановлена.

У двох різних експериментах у 1-деканолі у твердій фазі структура характеризується різними можливими наборами кластерів. При цьому, у I експерименті ( $-50 - -10 \text{ }^\circ\text{C}$ ) спектр ІЧ поглинання є багатшим на коливальні смуги, але містить ті ж самі смуги коливань, що і спектри твердої фази 1-деканолу у II експерименті. Можна припустити, що це є результатом різного часу охолодження зразків спирту у двох експериментах. При швидшому охолодженні та, відповідно, замерзанні у I експерименті молекули 1-деканолу не встигли перестроїтись для утворення правильної твердої фази, яка утворилась у II експерименті. Така залежність структури твердого спирту може свідчити про утворення у 1-деканолі кристалічної фази, а не аморфної, адже утворення саме правильного кристалічного тіла сильно залежить від швидкості охолодження зразка.

Цікавим є також факт відсутності смуги валентного коливання О-Н групи, що не задіяна в утворенні водневих зв'язків, в обох експериментах у твердій фазі. Цей факт може сприйматись за доказ утворення виключно циклічних структур, що протирічить проведеному вище аналізу. Помилкою при розгляді коливання в області  $3600 - 3700 \text{ см}^{-1}$  як доказів є той факт, що для різних кластерних структур частоти коливань незадіяних

О-Н груп лежать в інтервалі у  $10 - 15 \text{ см}^{-1}$  (табл. 4.4). Крім того, інтенсивність такого коливання на порядок – два менша за інтенсивності коливань в області спектру  $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$ , що видно на всіх розрахованих спектрах. В результаті, при накладанні спектрів лінійних кластерів різних розмірів сумарна інтенсивність в області  $3200 - 3500 \text{ см}^{-1}$  буде на декілька порядків більша за інтенсивність в області  $3600 - 3700 \text{ см}^{-1}$ .

Після фазового переходу (при  $+6 \text{ }^\circ\text{C}$ , рис. 4.19) спектр ІЧ поглинання 1-деканолу характеризується широкою симетричною коливальною смугою із піком поблизу  $3322 \text{ см}^{-1}$ .

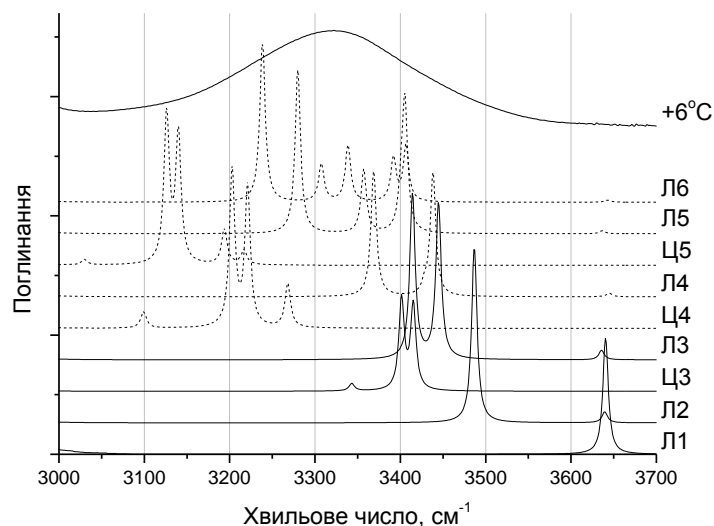


Рис. 4.19. Порівняння спектру ІЧ поглинання 1-деканолу при  $+6 \text{ }^\circ\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Як видно із рис. 4.19, кластери Ц4, Ц5 та більші циклічні кластери відсутні. Так само відсутні кластери типу Л2, Л3, Л4 та, імовірно, Ц3.

З іншого боку, можлива наявність кластерів Л5, Л6 та більших ланцюжкових кластерів. Про це свідчить положення експериментальної

смуги ІЧ поглинання 1-деканолу. Відсутність у розрахунках коливальних смуг, які б співпадали із положенням піку в експерименті може свідчити про переважання кластерів ланцюжкового типу більших, ніж були розраховані.

Таким чином, при переході до рідкої фази у 1-деканолі структура перерозподілилась від менших кластерів Л-типу (Л3-Л6) до більших (Л7+), що не протирічить фізичним властивостям речовин у твердому та рідкому станах.

Інтерес для дослідження представляє також 1-деканол при +100 °С, коли у його коливальних спектрах стає очевидною смуга в області коливань О-Н груп, що не задіяні в утворенні водневих зв'язків (рис. 4.20).

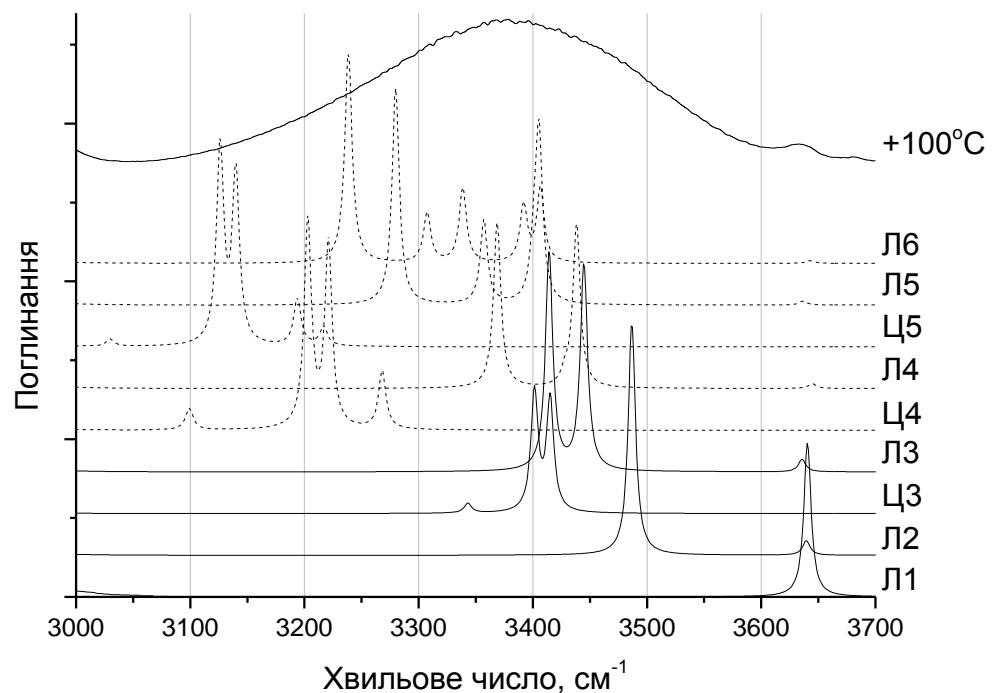


Рис. 4.20. Порівняння спектру ІЧ поглинання 1-деканолу при +100 °С із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Як видно із рис. 4.20, при температурі у  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  1-деканол характеризується широкою несиметричною смугою із піком поблизу  $3380\text{ см}^{-1}$ . Як і раніше, можна стверджувати повну відсутність кластерів Ц4, Ц5 та більших Ц-кластерів. Крім того, полого низькочастотне крило коливальної смуги може також свідчити про відсутність кластерів Л6 та більших. Так само під сумнів можна поставити і існування кластерів Л5 у структурі рідкого спирту при  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

З іншого боку, очевидний внесок у структуру 1-деканола роблять кластери Л4 із коливальною смугою ( $3369\text{ см}^{-1}$ ), а також кластери Л3. Інтенсивне та вигнуте високочастотне крило коливальної смуги говорить про наявність кластерів Л2. При цьому, прояв смуги в області  $3600 - 3700\text{ см}^{-1}$  свідчить про переважання кластерних структур певного розміру, або ж комбінації кластерів із близькими частотами в цій області. Згідно табл. 4.4, це можуть бути кластери Л3 та Л2, для яких частоти відрізняються на  $2,5\text{ см}^{-1}$ . Різниця із кластером Л4 складає  $10\text{ см}^{-1}$ , проте врахувавши довірчий інтервал у  $4,8\text{ см}^{-1}$  (див. Розділ 2.4) для цього спектру, стає можливим утворення експериментальної смуги з усіх зазначених вище кластерних структур у певному співвідношенні.

Зважаючи на конденсований стан досліджуваного спирту, можна стверджувати відсутність кластерів Л1, чи їх присутність у незначній кількості. Як і для попереднього аналізу для температур  $-50$  та  $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$  неможливо стверджувати наявність чи відсутність кластерів Ц3, проте за досить високої температури у  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  велика рухливість молекул у рідкому спирті збільшує імовірність утворення циклічних кластерів із ланцюжкових.

Можна стверджувати, що 1-деканол при нагріванні від  $+6$  до  $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$  змінив свою кластерну структуру перерозподілом від великих ланцюжкових кластерів Л6+ до маленьких Л2, Л3 та Л4, що відповідає

властивостям речовин при нагріванні – збільшення температури призводить до збільшення рухливості молекул і, як наслідок, збільшенню імовірності розриву водневих зв'язків у великих кластерах та утворенню невеликих структур.

#### ***4.4. Результати дослідження 1-деканолу***

В результаті експериментального дослідження із використанням методів спектроскопії ІЧ поглинання та квантово-хімічного моделювання були встановлені наступні властивості 1-деканолу у конденсованому стані:

1. Точка плавлення 1-деканолу знаходиться між +5 та +5,5 °С. Вузкий температурний інтервал фазового переходу може свідчити про плавлення кристалічного спирту і, відповідно, утворення в 1-деканолі саме кристалічної твердої фази.
2. Відмінність у спектрах твердої фази 1-деканолу у I та II експериментах, а також більша різноманітність кластерних структур у I експерименті може свідчити про занадто швидке охолодження 1-деканолу в цьому випадку і опосередковано підтверджує утворення в даному спирті саме кристалічної фази, для правильного формування якої потрібен більший час, аніж для формування аморфної фази.
3. У твердій фазі 1-деканол формується в основному ланцюжковими кластерами розміром у 3, 4 та 5 молекул. Циклічні кластери із 4 та більше молекулами відсутні. Імовірність існування ланцюжкових кластерів більшого чи меншого розміру невелика.
4. При плавленні 1-деканолу відбувається перерозподіл кластерних структур від менших, що існували у твердій фазі, до більших

(розміром більше 5 молекул). Циклічні кластери у рідкій фазі відсутні.

5. При нагріванні рідкого 1-деканолу відбувається перехід від великих кластерів до менших в результаті розриву частини водневих зв'язків, що є результатом збільшення рухливості молекул спирту. Утворюються ланцюжкові кластери із 2 - 4 молекул. Можливе також утворення циклічних кластерів із 3 молекул.

# РОЗДІЛ V

## ОСОБЛИВОСТІ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ 1-НОНАНОЛУ

### *5.1. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання*

На рис. 5.1 представлена температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу при нагріванні від  $-50$  до  $+25$  °С. Як видно, смуги валентних О-Н коливань поступово зміщуються в область високих частот. Це зміщення відбувається в усьому діапазоні температур від  $-50$  до  $+25$  °С, а тому для початку буде розглянута загальна залежність змін у спектрах і лиш після цього буде розглянутий сам процес фазового переходу. Згідно із літературними даними [101, 102] та різноманітними дослідженнями, фазовий перехід повинен відбуватись при температурі від  $-4$  до  $-8$  °С, однак у нашому експерименті суттєві спектральні зміни спостерігаються при температурах нижчих за  $-10$  °С.

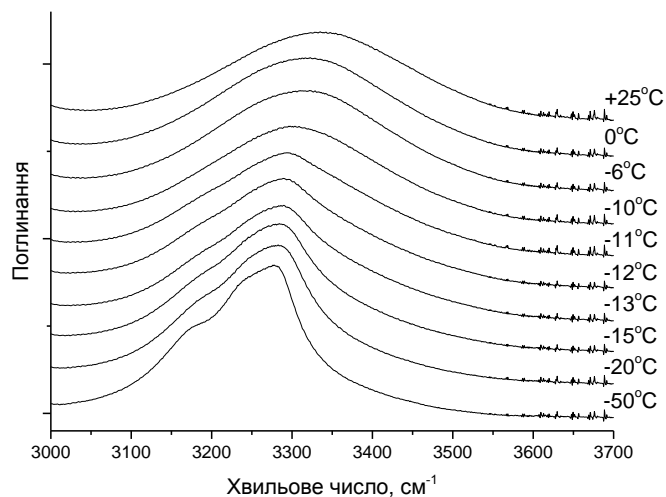


Рис. 5.1. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу при нагріванні від початкової температури  $-50$  °С у спектральному діапазоні  $3000 - 3700$   $\text{cm}^{-1}$

При нагріванні 1-нонанолу від  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  пік смуги валентних коливань О-Н групи зміщується від  $3278$  до  $3332\text{ см}^{-1}$ . При  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  пік знаходиться на частоті  $3293\text{ см}^{-1}$ , а при  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  – на частоті  $3314\text{ см}^{-1}$ . Стає очевидним, що суттєве зміщення коливальної смуги до короткохвильової області відбувається саме в процесі фазового переходу, однак воно також помітне і для температур, відмінних від точки фазового переходу.

На рис. 5.2 представлені спектри ІЧ поглинання 1-нонанолу у спектральній області  $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$  при різних температурах у процесі нагрівання від  $-50$  до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ця область не може бути використана для інтерпретації структурних змін у спиртах, що містять більше ніж 2 атома вуглецю, у зв'язку із великою кількістю коливальних смуг, що можуть перекривати одна одну. Однак, загальна залежність зміщень спектральних смуг при зміні температур може підтвердити чи заперечити припущення щодо кластерних змін, основані на аналізі інших спектральних областей.

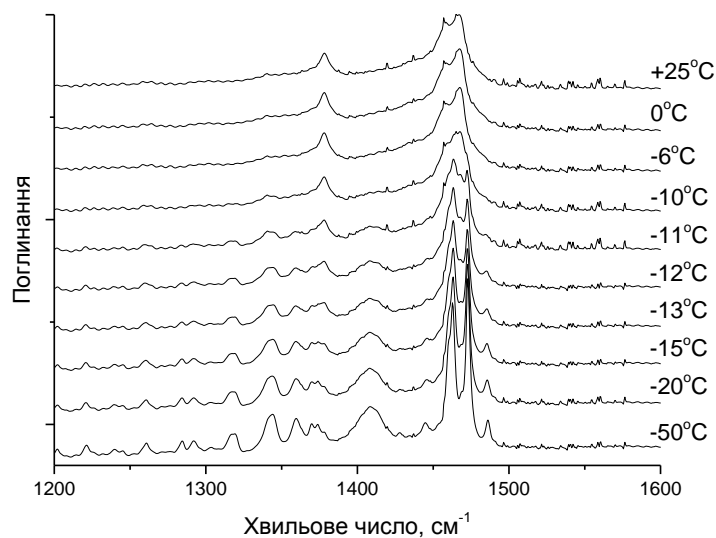


Рис. 5.2. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу при нагріванні від початкової температури  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральному діапазоні  $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$

У спектрі 1-нонанолу спостерігаються зміщення у низькочастотну область: від 1465 до 1457  $\text{см}^{-1}$  та від 1480 до 1470  $\text{см}^{-1}$ . Перерозподіл інтенсивностей та зміщення частот у спектральному діапазоні 1340 - 1420  $\text{см}^{-1}$  може відображати суттєві зміни у кластерній структурі 1-нонанолу. Аналогічні зміни спостерігаються в області 1450 – 1480  $\text{см}^{-1}$ . Згідно із літературними даними, смуга 1450  $\text{см}^{-1}$  приписується до симетричних валентних коливань С-Н.

Причиною зміщення до низькочастотної області є перерозподіл мас осциляторів для кожної коливальної смуги. Цей ефект – результат кластерних утворень у спиртах. Такі зміщення є результатом перерозподілу кластерів від більших до менших.

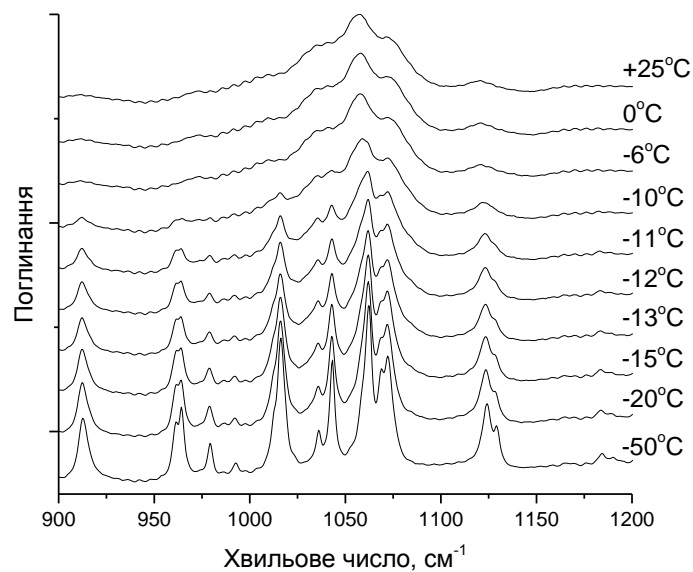


Рис. 5.3. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу при нагріванні від початкової температури  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральному діапазоні  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$

В області  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 5.3) також можна спостерігати зміщення смуг у бік менших частот (від 1060 до 1055  $\text{см}^{-1}$ ). Крім того, деякі коливальні смуги 1-нонанолу (915, 965, 1015 та 1020  $\text{см}^{-1}$ ) зникають при

переході до рідкої фази. Спостерігається перерозподіл інтенсивностей між смугами  $1045\text{ см}^{-1}$  та  $1035\text{ см}^{-1}$ , а вся область  $1025 - 1100\text{ см}^{-1}$  помітно втрачає свою структурованість.

Подібні зміщення до низькочастотної області для коливальних смуг внутрішніх зв'язків у молекулах призводять до оберненого ефекту для зовнішніх зв'язків, що і спостерігається у спектрах для смуги валентних О-Н коливань – тих, що у першу чергу відповідають за формування кластерів.

Для більш детального вивчення змін у структурі спектрів при фазовому переході розглянемо діапазон температур від  $-12$  до  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , у якому міститься точка плавлення 1-нонанола.

На рис. 5.4 представлена область валентних О-Н коливань ( $3100 - 3500\text{ см}^{-1}$ ). Як вже було показано раніше (рис. 5.1), в області  $3500 - 3700\text{ см}^{-1}$  відсутні коливання вільних гідроксильних груп, а тому більш детальний її розгляд не потрібен.

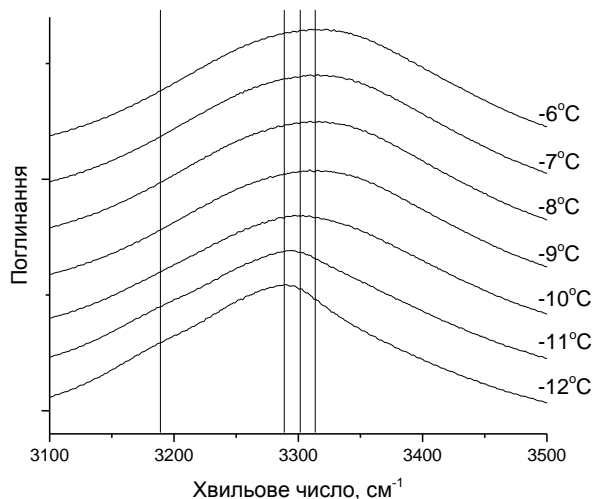


Рис. 5.4. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанола в діапазоні температур від  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $3100 - 3500\text{ см}^{-1}$

Як видно із рис. 5.4, положення максимуму смуги валентних О-Н коливань зміщується при переході від  $-12$  до  $-9$  °C (3288, 3302 та 3314  $\text{cm}^{-1}$  для температур  $-12$ ,  $-10$  та  $-9$  °C відповідно) та залишається незмінним при подальшому нагріванні до  $-6$  °C. Форма смуги при температурах  $-11$  та  $-12$  °C свідчить про наявність як мінімум двох компонент, що її складають – окремих смуг.

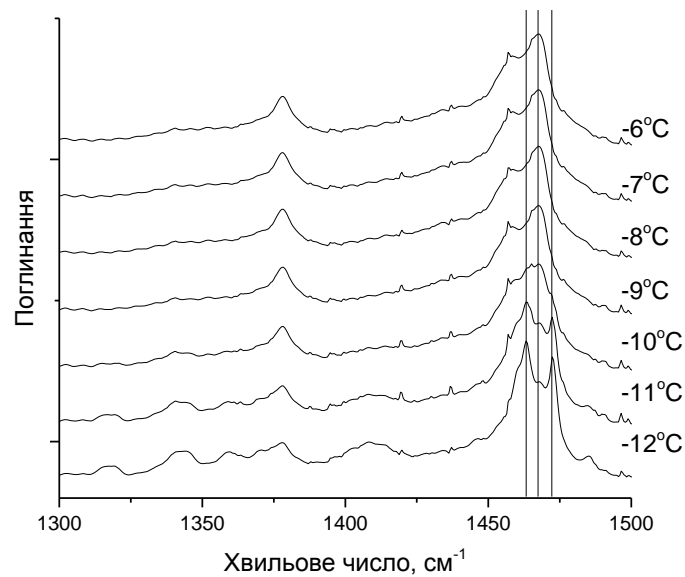


Рис. 5.5. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-12$  °C до  $-6$  °C у спектральній області  $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$

Інші суттєві відмінності при фазовому переході можна помітити в області  $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5.5). Раніше вже було зазначене зникнення смуг в областях  $1300 - 1365 \text{ cm}^{-1}$  та  $1390 - 1425 \text{ cm}^{-1}$  при переході до рідкої фази, однак більший інтерес представляє зміна структурованої смуги  $1450 - 1490 \text{ cm}^{-1}$ . Видно, що при підвищенні температури від  $-12$  °C структура спектру, відповідно, і сама структура досліджуваного зразка, змінюється. Так при  $-11$  °C все ще зберігається положення смуг  $1463$  та  $1472 \text{ cm}^{-1}$ , однак їх інтенсивність спадає, а при  $-10$  °C стає порівняною із інтенсивністю смуги  $1467 \text{ cm}^{-1}$ . При подальшому нагріванні, ці дві смуги

повністю зникають, а пік на  $1467\text{ см}^{-1}$  сягає максимального значення для всієї складної смуги  $1450 - 1490\text{ см}^{-1}$ . Крім того, при нагріванні зростає інтенсивність смуги  $1457\text{ см}^{-1}$ .

Подібні зміни відбуваються і в області  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 5.6). Смуги  $1043$ ,  $1062$  та  $1072\text{ см}^{-1}$  втрачають свою інтенсивність. Крім того, в процесі фазового переходу відбувається зміщення в довгохвильову область піка  $1062\text{ см}^{-1}$  – до  $1058\text{ см}^{-1}$  у рідкій фазі.

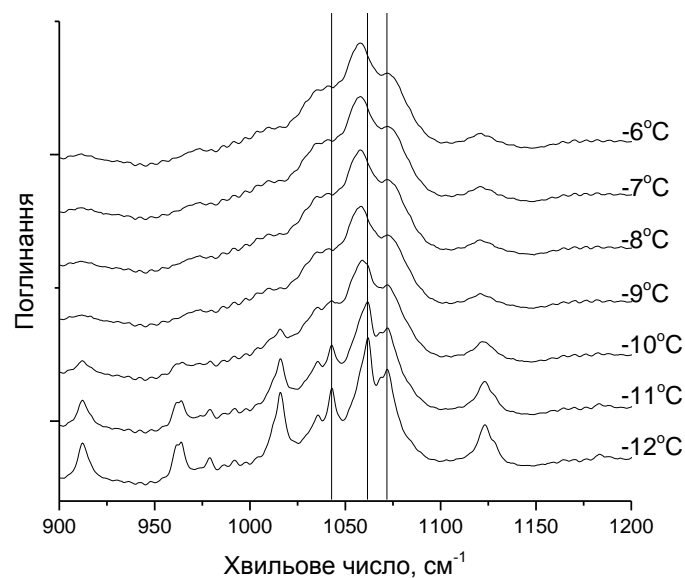


Рис. 5.6. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$

Згідно структурних змін у спектрах ІЧ поглинання, фазовий перехід тверде тіло – рідина відбувся при температурі між  $-11$  та  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Аналогічний спектральний аналіз може бути проведений і для температур до фазового переходу чи після нього. Наприклад, порівняння спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу при температурах нижчих фазового переходу в зоні валентних О-Н коливань (рис. 5.7), показало, що незначне

зміщення піка широкої смуги має місце при нагріванні від початкової температури, однак помітним стає при температурах вищих  $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Максимум для  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  знаходиться на частоті порядку  $3277\text{ см}^{-1}$ , а для  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  – на частоті  $3287\text{ см}^{-1}$ . При цьому, для  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  характерних пік поблизу  $3295\text{ см}^{-1}$ .

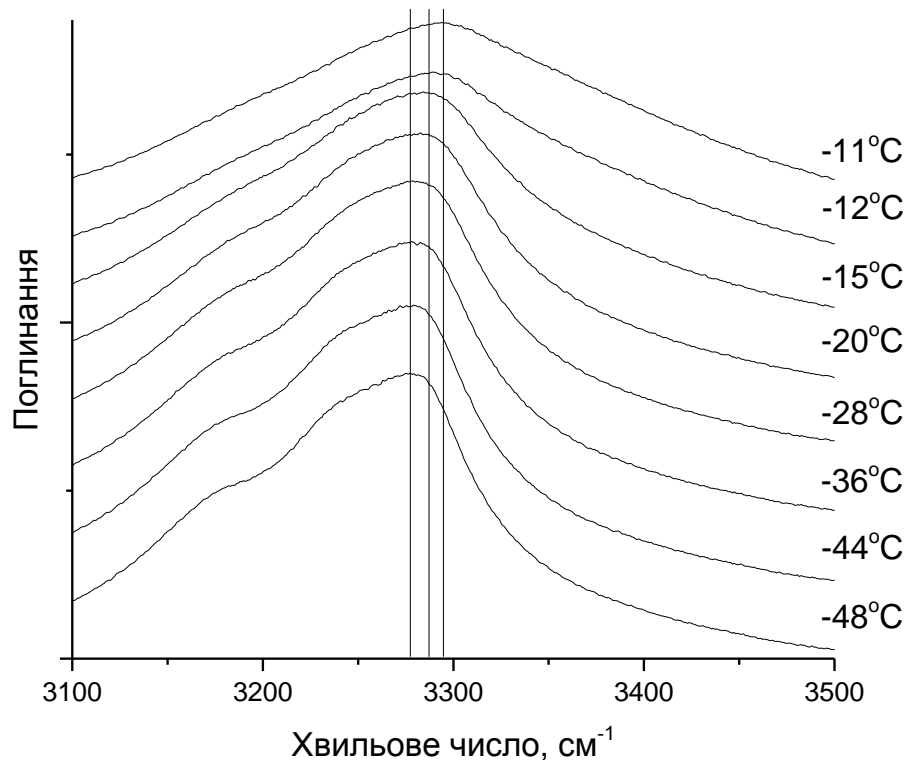


Рис. 5.7. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $3100 - 3500\text{ см}^{-1}$

Варто відмітити залежність згладженості низькочастотного краю коливальної смуги від температури: якщо при  $-48 - -36\text{ }^{\circ}\text{C}$  можна легко спостерігати пік поблизу  $3180\text{ см}^{-1}$ , то при  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  він вже практично повністю зосереджений всередині крила інтенсивної сумарної смуги.

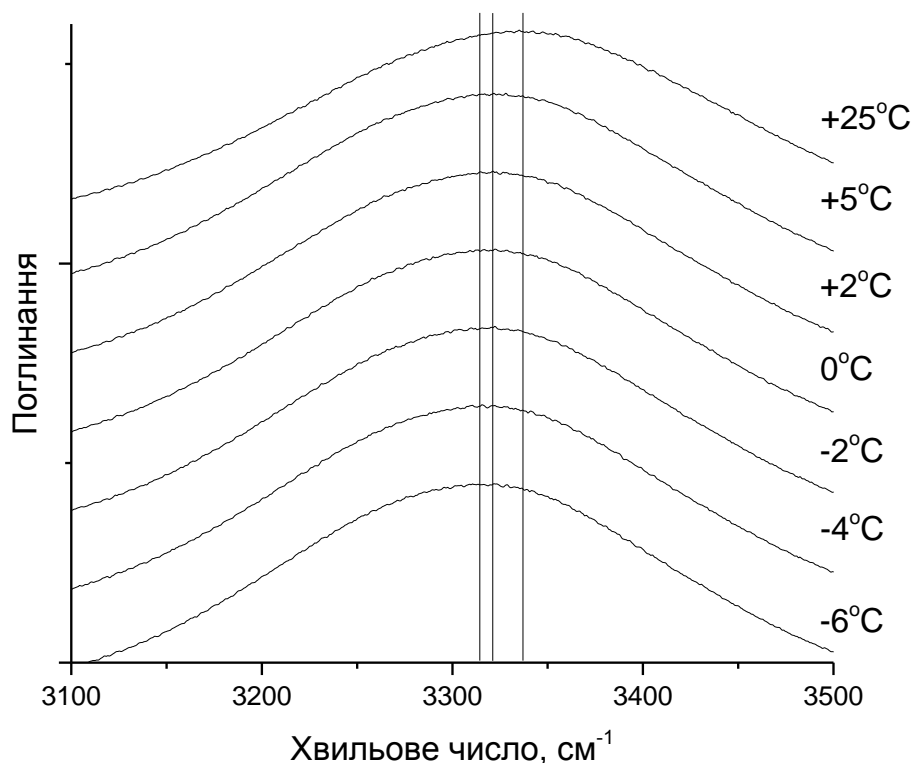


Рис. 5.8. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $3100 - 3500\text{ см}^{-1}$

На рис. 5.8 представлена аналогічна область О-Н коливань для температур вищих за точку фазового переходу. Детальний аналіз таких спектрів не є можливим, однак можна легко відстежити положення максимуму широкої смуги валентних коливань гідроксильної групи.

Для температур  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  пік коливальної смуги знаходиться поблизу  $3314\text{ см}^{-1}$ , а вже при  $+2\text{ }^{\circ}\text{C}$  він зміщений до  $3321\text{ см}^{-1}$ . Подальше зміщення можна спостерігати і для температури  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $3337\text{ см}^{-1}$ ). Таким чином стає очевидним, що подібна пропорційна залежність положення піка смуги від температури не повинна змінюватись і при подальшому нагріванні.

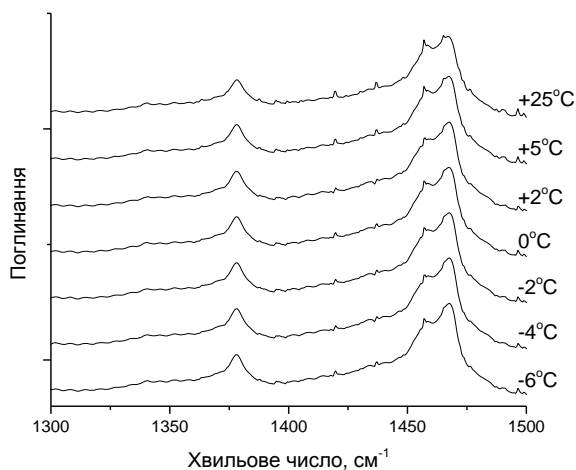


Рис. 5.9. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $1300 - 1500\text{ см}^{-1}$

Очевидно, що при нагріванні рідкої фази, без переходів між різними фазовими станами, смуги деформаційних та валентних коливань, пов'язані зі скелетом молекул 1-нонанолу, не будуть змінюватись у зв'язку із відсутністю будь-яких змін у кластерній структурі.

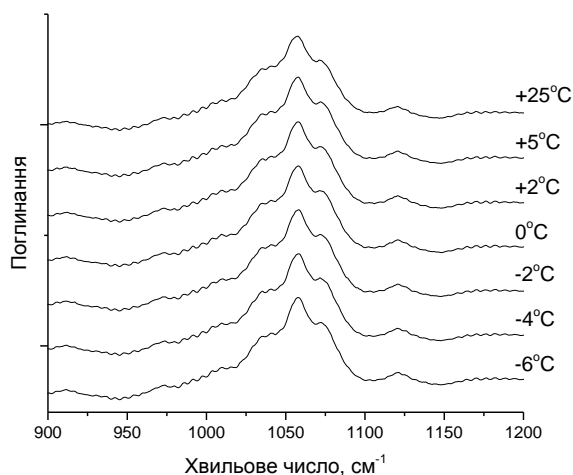


Рис. 5.10. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$

Більше інформації несуть у собі спектри ІЧ поглинання при температурах нижчих за точку фазового переходу в областях  $1300 - 1500 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.11) та  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.12). Для смуг  $1369$  та  $1378 \text{ см}^{-1}$  можна спостерігати суттєву зміну у відношеннях інтенсивностей. Якщо при температурах до  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  включно смуга  $1369 \text{ см}^{-1}$  має найбільшу інтенсивність, то при  $-12$ , а особливо при  $-11 \text{ }^\circ\text{C}$  вона значно поступається смузі  $1378 \text{ см}^{-1}$ . Аналогічна картина спостерігається для смуг  $1460$ ,  $1463$ ,  $1469$  та  $1472 \text{ см}^{-1}$ .

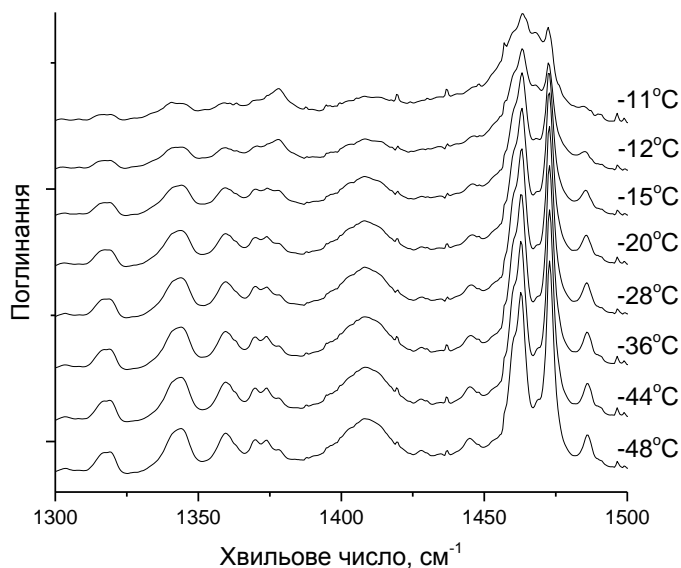


Рис. 5.11. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-48 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-11 \text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $1300 - 1500 \text{ см}^{-1}$

Схожі зміни відбуваються в області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$  (рис. 5.12). Для цієї області характерне суттєве зменшення відносної інтенсивності смуг  $1043$  та  $1061 \text{ см}^{-1}$ . При цьому, відносна інтенсивність смуг  $1035$  та  $1069 \text{ см}^{-1}$  зростає при нагріванні зразка.

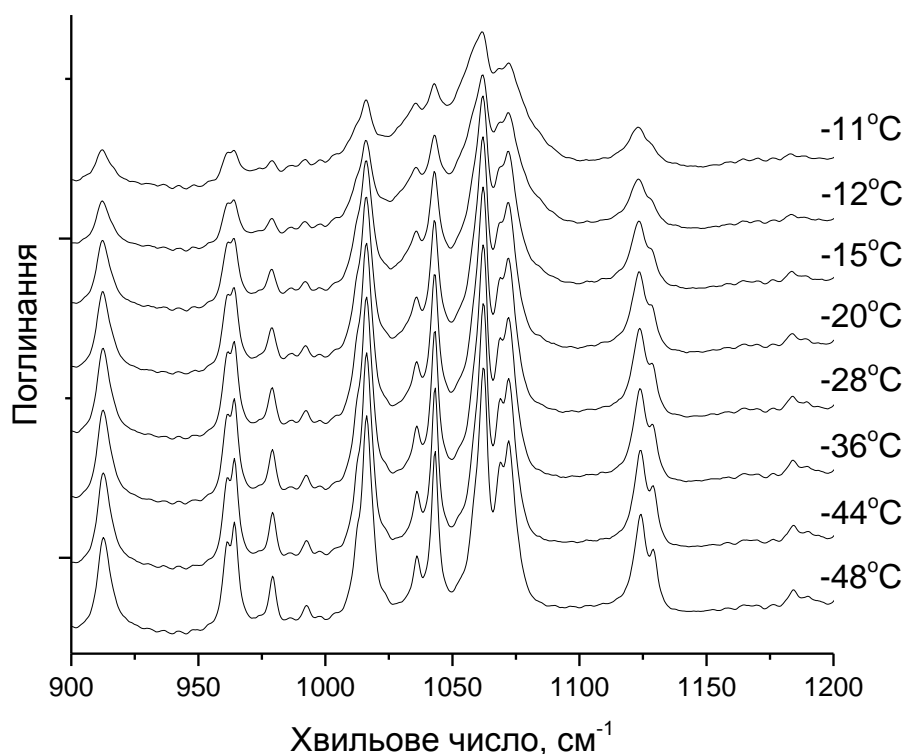


Рис. 5.12. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу в діапазоні температур від  $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$

Якщо для рідкої фази після точки плавлення характерна незмінна структура спектру в областях  $900 - 1200$  та  $1300 - 1500\text{ см}^{-1}$  і при цьому несуттєве зміщення широкої смуги валентних О-Н коливань, то для твердої фази спостерігається перерозподіл інтенсивностей коливальних смуг як в областях  $900 - 1200$  та  $1300 - 1500\text{ см}^{-1}$ , так і для  $3100 - 3500\text{ см}^{-1}$ .

Проаналізувавши отримані спектри ІЧ поглинання для 1-нонанолу у діапазоні температур від  $-50$  до  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , було зроблено висновки:

- Точка плавлення у нашому експерименті спостерігалась між  $-11$  та  $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що явно слідує із характеру змін коливального спектру в областях  $900 - 1200$ ,  $1200 - 1600$  та  $3000 - 3700\text{ см}^{-1}$ .

- При подальшому нагріванні після фазового переходу, суттєвих змін у коливальних спектрах, а, відповідно, і в кластерній структурі 1-нонанолу не відбувається. Невелике зміщення в області валентних O-H коливань при незмінній формі сумарної смуги є свідченням перерозподілу відносного числа кластерів різного розміру.
- При нагріванні від мінімальної температури у нашому експерименті до точки плавлення, було виявлено, що структурних змін спектру не відбувається, однак перерозподіл відносних інтенсивностей коливальних смуг в усіх областях спектра може свідчити про плавний перехід до інших кластерних структур. Даний факт може говорити про наявність у 1-нонанолі не кристалічної структури при температурах нижчих точки плавлення, а аморфної фази, що також підтверджується “розмитою” температурою плавлення.

## ***5.2. Квантово-хімічне моделювання кластерів 1-нонанолу***

Для спирту із таким довгим алкільним ланцюжком можливо припустити існування лише двох видів структур – ланцюжкових та циклічних (рис. 5.13). Крім того, циклічні кластери мали бути менш імовірні через суттєві просторові обмеження. Можливість існування розгалужених кластерів, аналогічних тим, що спостерігаються у невеликих спиртах [16, 29] була оцінена як така, якою можливо знехтувати на тій самій основі.

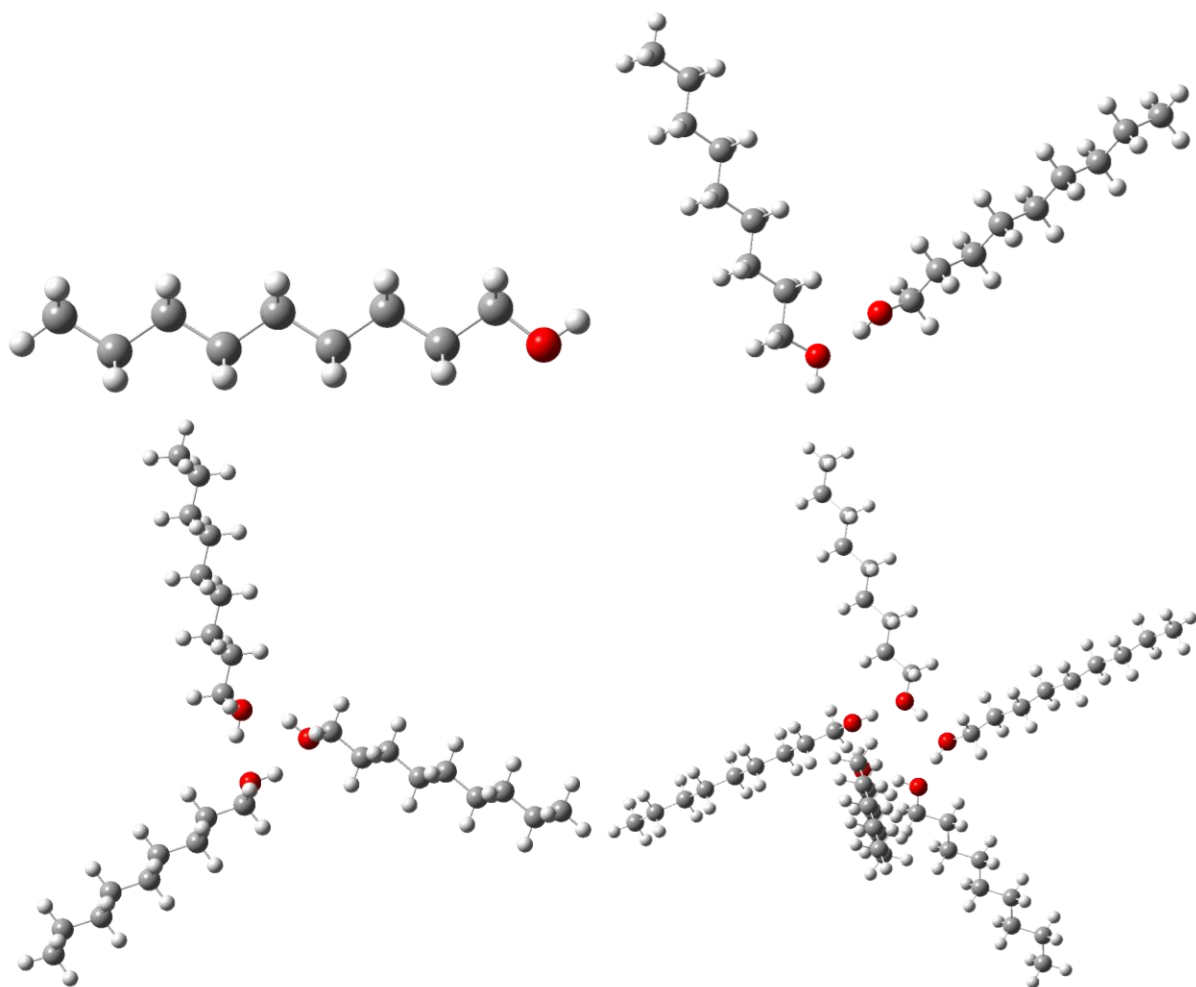


Рис. 5.13. Розраховані структури 1-нонанолу: Л1, Л2, Ц3 та Ц5.  
DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Енергетичні, а також геометричні параметри побудованих моделей 1-нонанолу, в тому числі відстані у водневих зв'язках, кути водневих зв'язків та інші, наведені у табл. 5.1. Як видно із табл. 5.1, енергія зв'язку на кожен зв'язок у кластерах Л-типу не суттєво змінюється, а для кластерів Ц-типу збільшується із збільшенням кількості молекул у кластері.

Табл. 5.1

Геометричні параметри побудованих кластерів нонанолу.

DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Кластер	Л1	Л2	Ц3	Л3	Ц4	Л4	Ц5
Енергія водневого зв'язку, ккал/моль		-8,07	-7,43	-8,41	-9,23	-8,46	-10,19
Кут С-О-Н, градусів	108,00	108,27	109,55	108,29	109,13	108,52	108,64
Відстань О-Н, Å	0,97	0,97	0,98	0,97	0,99	0,98	0,99
Кут О-Н---О, градусів		168,45	151,64	173,88	167,37	170,88	176,66
Відстань О---Н, Å		1,89	1,86	1,85	1,73	1,82	1,69

На рис. 5.14 наведені розраховані квантово-хімічними методами DFT B3LYP/6-31g(d,p) спектри ІЧ поглинання кластерів 1-нонанолю в області 3150 – 3900  $\text{cm}^{-1}$ . Задля зручності порівняння, спектри були нормовані по інтенсивності за найвищою смугою поглинання 1-нонанолю в даній області.

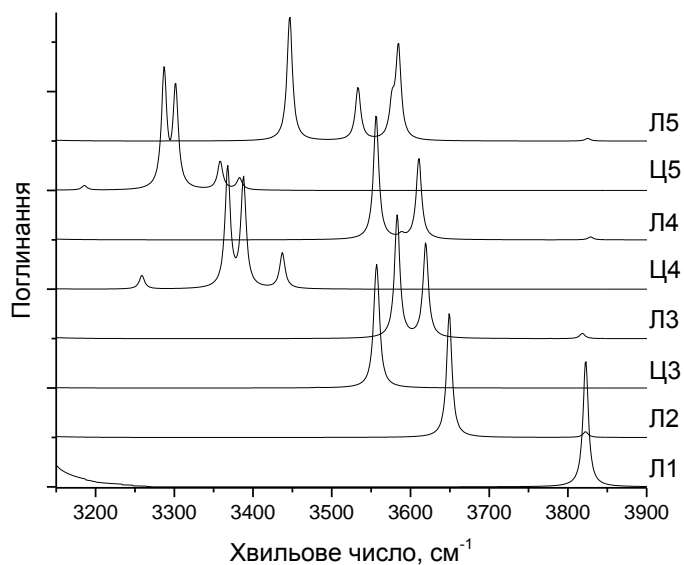


Рис. 5.14. Розраховані спектри ІЧ поглинання нонанолу. Спектральна область 3150 – 3900  $\text{cm}^{-1}$ . DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Табл. 5.2

Частоти у  $\text{cm}^{-1}$  валентних О-Н коливань різних кластерів 1-нонанолу.  
DFT/B3LYP 6-31g(d,p)

Кластер	Л1	Л2	Ц3	Л3	Ц4	Л4	Ц5
Нонанол	3822,58	3649,28 3822,38	3481,88	3583,11	3258,82	3556,39	3185,77
			3555,93	3619,31	3367,79	3588,69	3287,06
			3557,99	3818,31	3387,87	3610,67	3301,64
					3437,26	3828,79	3358,29
							3382,82

Переоптимізація геометрій та новий розрахунок спектрів із використанням DFT/B3LYP cc-pVTZ дозволив підвищити точність отримання коливальних смуг. Цим методом не вдалось (за браком доступних комп'ютерних ресурсів) розрахувати кластери Л4 для нонанолу.

Частоти валентних О-Н коливань у розрахованих спектрах представлені у табл. 5.2, табл. 5.3.

Табл. 5.3

Частоти у  $\text{см}^{-1}$  валентних О-Н коливань різних кластерів 1-нонанолу.  
DFT/B3LYP cc-pVTZ

Кластер	Л1	Л2	Ц3	Л3	Ц4	Ц5
Нонанол	3828,44	3663,32 3827,12	3513,78	3600,19	3339,58	3277,48
			3572,58	3630,59	3416,95	3355,38
			3583,31	3824,45	3438,60	3367,33
					3410,31	
					3427,27	

### 5.3. Порівняння спектрів ІЧ поглинання 1-нонанолу з даними квантово-хімічного моделювання

Для визначення змін у кластерній структурі 1-нонанолу при фазовому переході тверде тіло – рідина, необхідно порівняти спектри ІЧ поглинання, що були отримані експериментально, зі спектрами, що були розраховані для різних кластерів. Таким чином стане можливим запропонувати імовірну динаміку зміни кластерної структури та визначити, які саме перерозподіли у структурі відбуваються.

Для порівняння розрахованих методами квантової хімії спектрів із експериментальними, перші необхідно масштабувати [29]. Зазвичай для цього беруть наперед відомі масштабуючі множники (scaling factor), які були визначені порівнянням результатів розрахунків певним методом із експериментальними даними для кожного типу речовин. Проте використання таких “відомих” множників поступається точністю

масштабуванню за власне експериментом, бо не включає в себе жодної інформації щодо конкретної досліджуваної речовини. У випадку спиртів важливим є можливість утворення кластерних структур завдяки водневим зв'язкам, що впливають на частоти валентних коливань О-Н групи, які розглядаються.

Для точного масштабування необхідно обрати одну чи більше постійну смугу в усіх спектрах, які були зареєстровані, для якої точно відомий тип коливань. В даному випадку, в ролі постійного буде обране коливання О-Н групи, що не бере участь в утворенні водневих зв'язків, в області  $3600 - 3700 \text{ см}^{-1}$  для 1-деканолу при  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  оскільки жоден інший вид коливань гідроксильних груп не може мати частот такого порядку (Розділ 4).

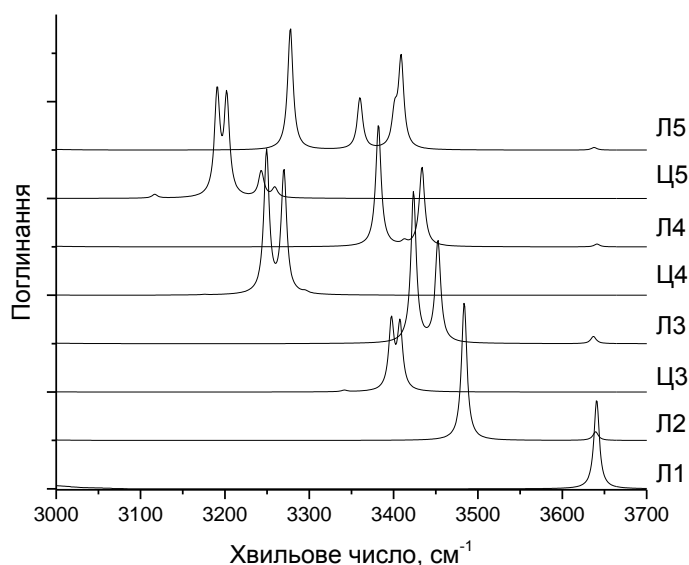


Рис. 5.15. Масштабовані розраховані спектри ІЧ поглинання 1-нонанолу. Спектральна область  $3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$ . DFT/B3LYP cc-pVTZ

Для 1-нонанолу (рис. 5.15) було проведене масштабування із фактором  $S_c = 0.951$ , оскільки метод розрахунку та тип коливань, що нас цікавлять є однаковими для 1-нонанолу та 1-деканолу (Розділ 2.4), а вплив

зайвої ланки у алкільному ланцюжку вносить несуттєву відмінність у розраховані спектри для обох спиртів.

На рис. 5.16 відображене порівняння експериментальних та розрахованих спектрів 1-нонанола. Як видно, усі три смуги, що спостерігаються у твердій фазі цього спирту, формуються кластерами Ц4 (3249 та 3270  $\text{cm}^{-1}$ ) та Ц5 (3190 та 3201  $\text{cm}^{-1}$ ). З іншого боку, внесок кластерів Ц3, Л1 – Л4 не спостерігається, що стає очевидним із крутого високочастотного крила смуги 3280  $\text{cm}^{-1}$ . Так само нехтовною є ймовірність утворення більших Л-кластерів. Натомість, затягнуте низькочастотне крило говорить про невелику кількість Ц-кластерів більшого розміру.

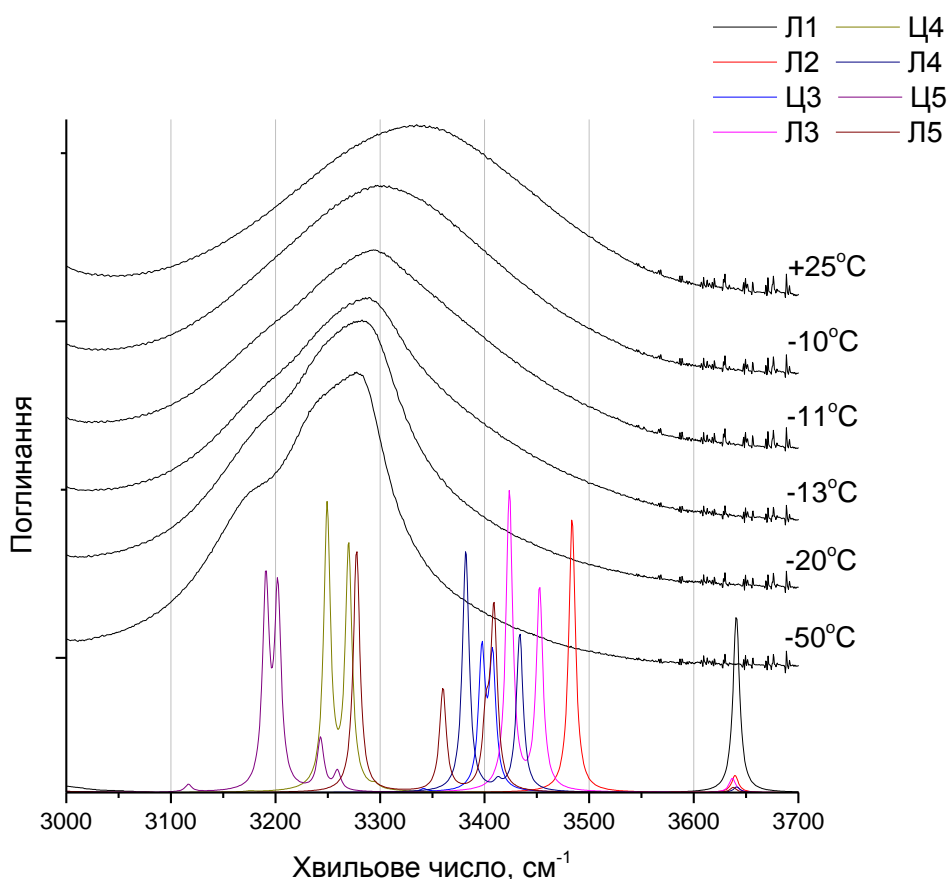


Рис. 5.16. Порівняння експериментальних та розрахованих спектрів 1-нонанола. Спектральна область 3000 – 3700  $\text{cm}^{-1}$ . DFT/B3LYP cc-pVTZ

При підвищенні температури до  $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ , високочастотне крило стає похилішим, що свідчить про утворення ЦЗ та, імовірно, частковий перехід від Ц4 та Ц5 до Л4 та Л5. Також можливе утворення і більших Л-кластерів. Кількість Л3 та менших нехтовно мала або ж вони повністю відсутні. Подальше підвищення температури до  $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$  збільшує частку менших Ц-кластерів та Л-кластерів.

Перегин високочастотного крила, що спостерігається при  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  свідчить про суттєве збільшення частки ЦЗ у структурі нанолу і подальше її збільшення при підвищенні температури. Затягнуте крило також свідчить про збільшення кількості кластерів Л2 та Л3, проте їх кількість залишається несуттєвою відносно кількості ЦЗ. Можна говорити про повну відсутність чи наявність у нехтовній кількості кластерів Л1.

Пологе низькочастотне крило свідчить про зберігання певної частки Ц4 та Ц5 при  $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Крім того, пік смуги поблизу  $3337\text{ cm}^{-1}$  говорить про значну кількість кластерів Л4 ( $3368\text{ cm}^{-1}$ ), та, ймовірно, Л5, які утворились при розриві водневого зв'язку у С4 та С5, що існували у твердій фазі.

## РОЗДІЛ VI

# ОСОБЛИВОСТІ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ МЕТАНОЛУ

### *6.1. Температурна еволюція спектрів*

Метанол являє собою один із найцікавіших для дослідження спиртів. Завдяки малому розміру молекул метанолу, для цього спирту немає таких сильних обмежень на розмір кластерних структур, як у спиртів із довгими алкільними ланцюжками, а тому метанол із легкістю може формувати кластери практично довільних розмірів та форм.

Згідно із літературними даними [103, 104], температура плавлення метанолу рівна  $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На рис. 6.1 представлена спектральна область валентних О-Н коливань для даної температури, а також декількох інших температур у діапазоні від  $-130$  до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

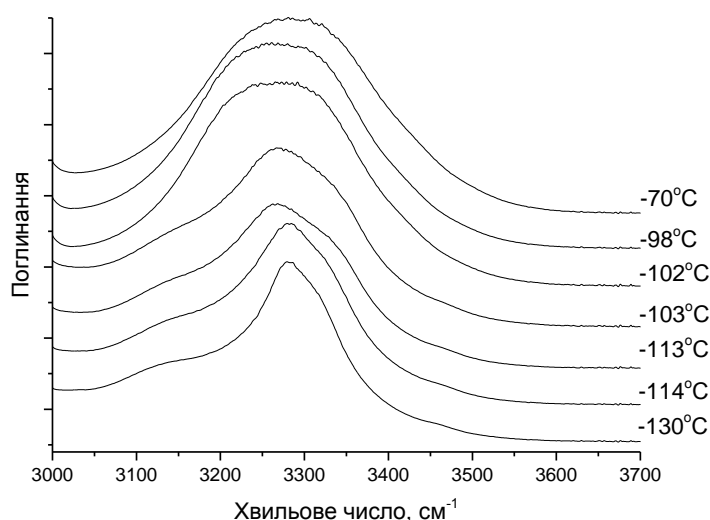


Рис. 6.1. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $3000 - 3700\text{ см}^{-1}$

Як видно із рис. 6.1, у спектрах спостерігаються суттєві зміни між відмітками у  $-114$  та  $-113$  оС, а також між  $-103$  та  $-102$  оС. В той же час, спектри для температур від  $-102$  до  $-70$  оС не змінюються, а спостерігається лише незначне зміщення смуг в сторону більших частот.

Аналогічні зміни спектрів відбуваються в області  $1200 - 1600$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 6.2). У цьому діапазоні можна спостерігати появу нової смуги  $1443$   $\text{см}^{-1}$  при нагріванні до  $-113$   $^{\circ}\text{C}$ , а також зміщення та розмиття смуги  $1325$   $\text{см}^{-1}$ . Крім того, відносна інтенсивність смуги  $1509$   $\text{см}^{-1}$  суттєво зменшується. Зміни при  $-102$   $^{\circ}\text{C}$  є ще суттєвішими. Окрім повного зникнення смуги між  $1250$  та  $1350$   $\text{см}^{-1}$ , спостерігається зміна структури спектру на частотах  $1380 - 1500$   $\text{см}^{-1}$ . При цьому, смуги коливань у рідкій фазі зміщуються в область низьких частот.

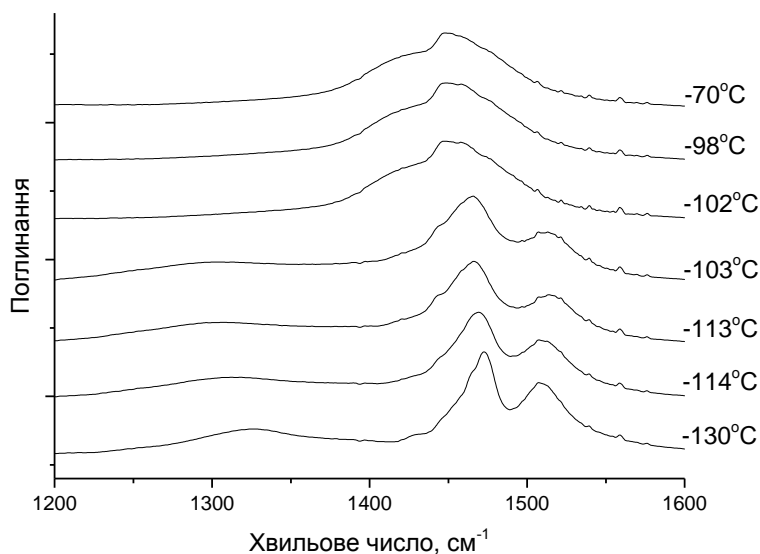


Рис. 6.2. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-130$   $^{\circ}\text{C}$  до  $-70$   $^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $1200 - 1600$   $\text{см}^{-1}$

Така поведінка спектрів метанолу є невластивою іншим спиртам. Як видно із наведених спектральних даних, спектри метанолу кардинально

змінюються при двох температурах. Жодна із них не співпадає із літературними значеннями температур фазових переходів. Саме тому детальний аналіз кожної області необхідний для розуміння процесів, що відбуваються при плавленні метанолу.

На рис. 6.3 представлена спектральна область  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$ . Як видно, у цьому діапазоні також спостерігаються дві точки, у яких вигляд спектрів кардинально змінюється. При підвищенні температури від  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-114 \text{ }^\circ\text{C}$  спектр мало змінюється. Подальше нагрівання призводить до появи смуги із хвильовим числом  $1047 \text{ см}^{-1}$ . При температурі  $-102 \text{ }^\circ\text{C}$  смуга  $1047 \text{ см}^{-1}$  зникає, а структурований при нижчих температурах контур всієї С-О-смуги розмивається. Крім того, відбувається зміщення смуги із максимумом поблизу  $1150 \text{ см}^{-1}$ .

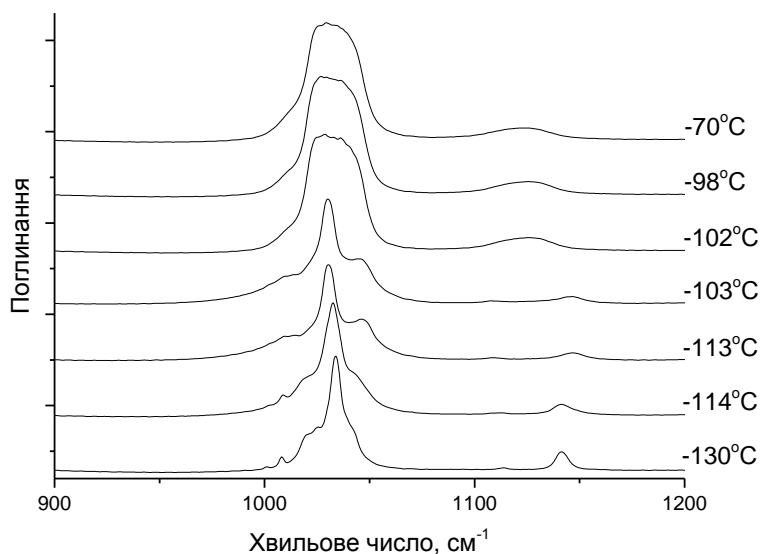


Рис. 6.3. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-130 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-70 \text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$

Такі зміни у всіх частинах коливального спектру дають підстави для припущення про існування не одного, а двох фазових переходів при

температурах  $-113$  та  $-102$  °С відповідно. Для більш детального вивчення цих переходів та визначення змін у кластерних структурах розглянемо обидві області, а також температури між точками трансформації, детальніше.

На рис. 6.4 представлена область валентних О-Н коливань від  $3000$  до  $3500$   $\text{см}^{-1}$  для температури першого переходу та нижчих за точку другого переходу. Як вже було показано раніше на рис. 6.1, в метанолі при температурах переходів, що зазначені вище, відсутні смуги із частотами вищими за  $3500$   $\text{см}^{-1}$ , а тому можна виключити із розгляду цей діапазон частот.

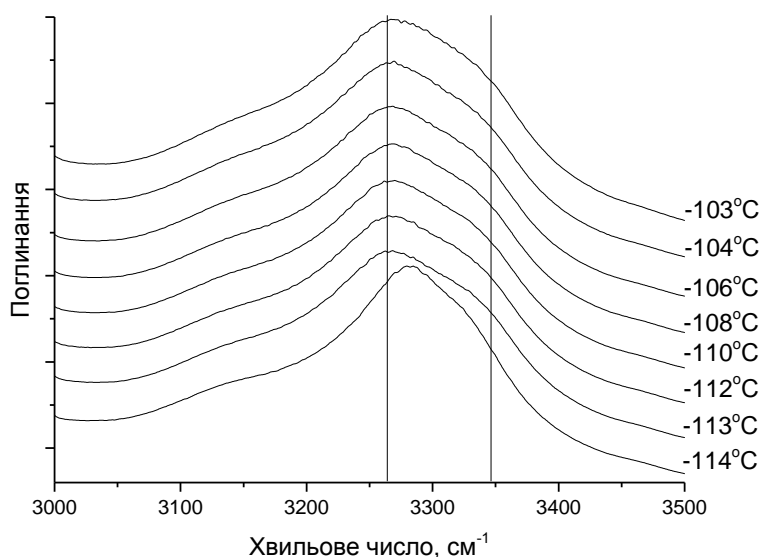


Рис. 6.4. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-114$  °С до  $-103$  °С у спектральній області  $3000 - 3500$   $\text{см}^{-1}$

Із рис. 6.4 видно, що смуги  $3137$ ,  $3317$  та  $3346$   $\text{см}^{-1}$  не змінюють свого положення та відносної інтенсивності при нагріванні зразка. При  $-114$  °С у спектрі спостерігається інтенсивна смуга на  $3281$   $\text{см}^{-1}$ , а вже при  $-113$  °С вона зміщується до  $3264$   $\text{см}^{-1}$ . В той же час, в області  $1200 - 1600$   $\text{см}^{-1}$

суттєвих змін не відбувається. Як видно із рис. 6.5, спектр залишається незмінним при температурах від  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  включно.

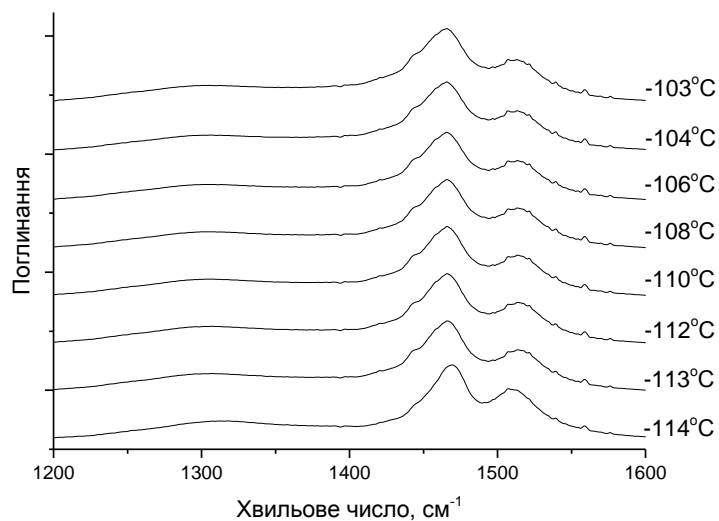


Рис. 6.5. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $1200 - 1600\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

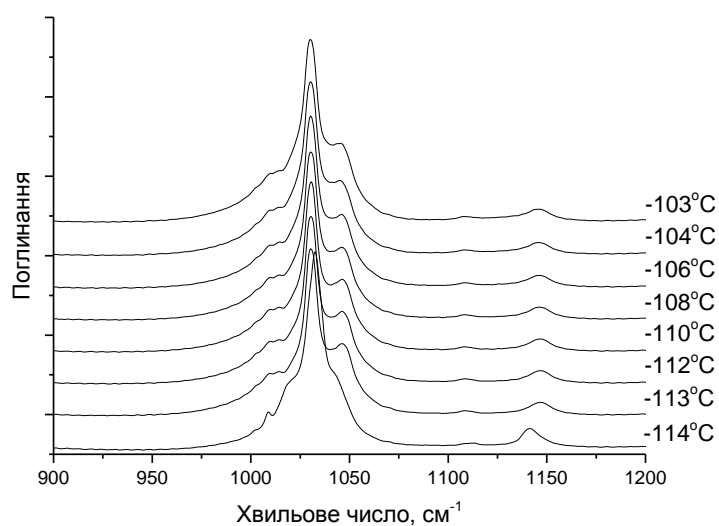


Рис. 6.6. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$

В області  $900 - 1200 \text{ см}^{-1}$  спостерігається зміна при переході від  $-114 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-113 \text{ }^\circ\text{C}$ , однак при подальшому нагріванні до  $-103 \text{ }^\circ\text{C}$  спектральна картина залишається незмінною (рис. 6.6). При переході втрачається відокремленість смуги  $1009 \text{ см}^{-1}$ , а смуга  $1141 \text{ см}^{-1}$  переходить у  $1147 \text{ см}^{-1}$ . Також утворюється новий пік на високочастотному крилі смуги  $1046 \text{ см}^{-1}$ , а основний пік  $1033 \text{ см}^{-1}$  зміщується до  $1029 \text{ см}^{-1}$ .

При  $-102 \text{ }^\circ\text{C}$  спектри перетворюються у спектри, які фіксуються у рідкому метанолі, однак ця температура на 4 градуса нижча температури плавлення, що зазначена у літературі. На рис. 6.7 представлені спектри для температур  $-103 - -97 \text{ }^\circ\text{C}$ . Як видно, трансформація у рідку фазу відбувається із утворенням суцільної симетричної широкої смуги із центром на частоті  $3264 \text{ см}^{-1}$  – частоті одного із піків у спектрах до  $-103 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однак, широкий низькочастотний край перетворюється у дзеркальне відображення високочастотного. Це може говорити про перерозподіл розмірів кластерів, що утворюють структуру метанолу. При цьому, внесок смуги  $3137 \text{ см}^{-1}$  перестає бути суттєвим.

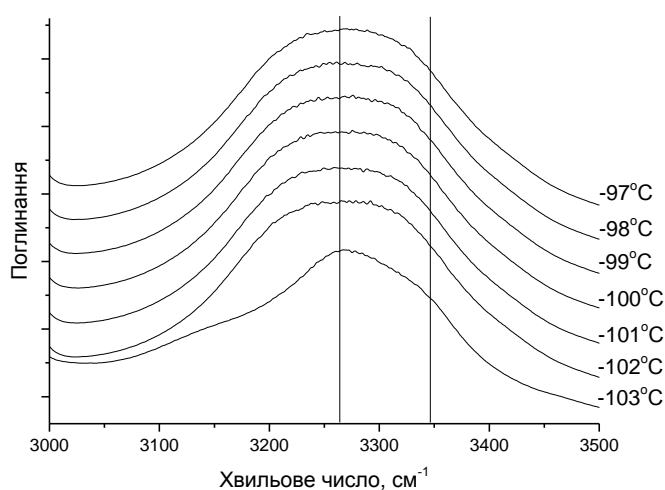


Рис. 6.7. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-103 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-97 \text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $3000 - 3500 \text{ см}^{-1}$

Структура коливальної смуги у рідкій фазі свідчить про присутність як мінімум двох утворюючих її смуг, симетрично розташованих відносно центру. Варто врахувати також імовірність внеску смуги на частоті  $3264\text{ см}^{-1}$ , хоча і не такої інтенсивної, як до фазового переходу.

Спектри в області від  $1200$  до  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.8) також залишаються незмінними при нагріванні зразка від  $-102$  до  $-97\text{ }^\circ\text{C}$ , однак перехід від  $-103$  до  $-102\text{ }^\circ\text{C}$  характеризується суттєвим перерозподілом відносних інтенсивностей смуг  $1446$  и  $1466\text{ см}^{-1}$ : перша зростає, а друга втрачає інтенсивність при переході до рідкої фази. Аналогічне падіння інтенсивності характерне і для смуг  $1305$  та  $1512\text{ см}^{-1}$ , а ось у низькочастотне крило сумарної смуги, очевидно, робить внесок нова смуга із частотою близько  $1415\text{ см}^{-1}$ .

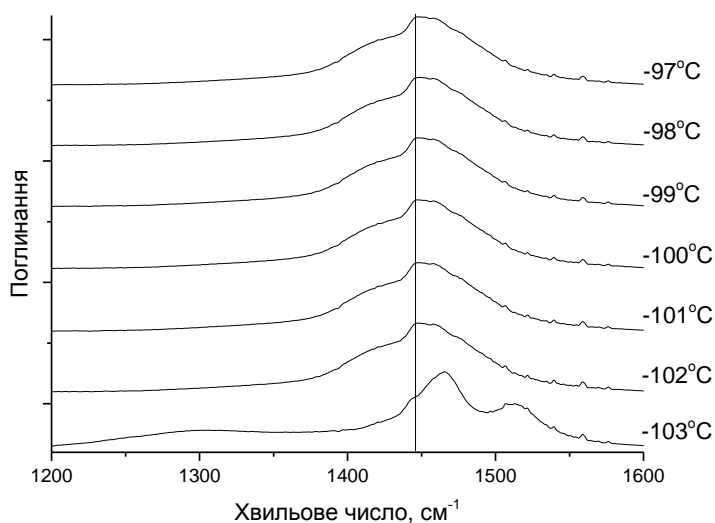


Рис. 6.8. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-103\text{ }^\circ\text{C}$  до  $-97\text{ }^\circ\text{C}$  у спектральній області  $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$

Спектральна область  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.9) демонструє зміни, схожі на зміни в області валентних коливань гідроксильної групи. Для рідкої фази характерна широка суцільна смуга із піком на тій самій частоті,

що і смуга до фазового переходу. Зі смуг із піками 1010, 1030 та 1045  $\text{cm}^{-1}$  утворюється суцільна несиметрична смуга, ширина якої говорить про мінімум дві інтенсивні складові (аналогічно області валентних О-Н коливань). Під час переходу зникають смуги 1107 та 1146  $\text{cm}^{-1}$ , проте з'являється смуга із піком на частоті 1124  $\text{cm}^{-1}$ .

Подібні зміни у спектрах метанолу, що свідчать про трансформації кластерної структури, а також незмінні спектри для усіх температур між двома трансформаціями, говорять про можливу наявність у метанолі двох кристалічних фаз та переході між ними при температурі  $-113\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Спектри, що відповідають рідкій фазі, з'являються при  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що не співпадає із літературними даними щодо точки плавлення метанолу ( $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

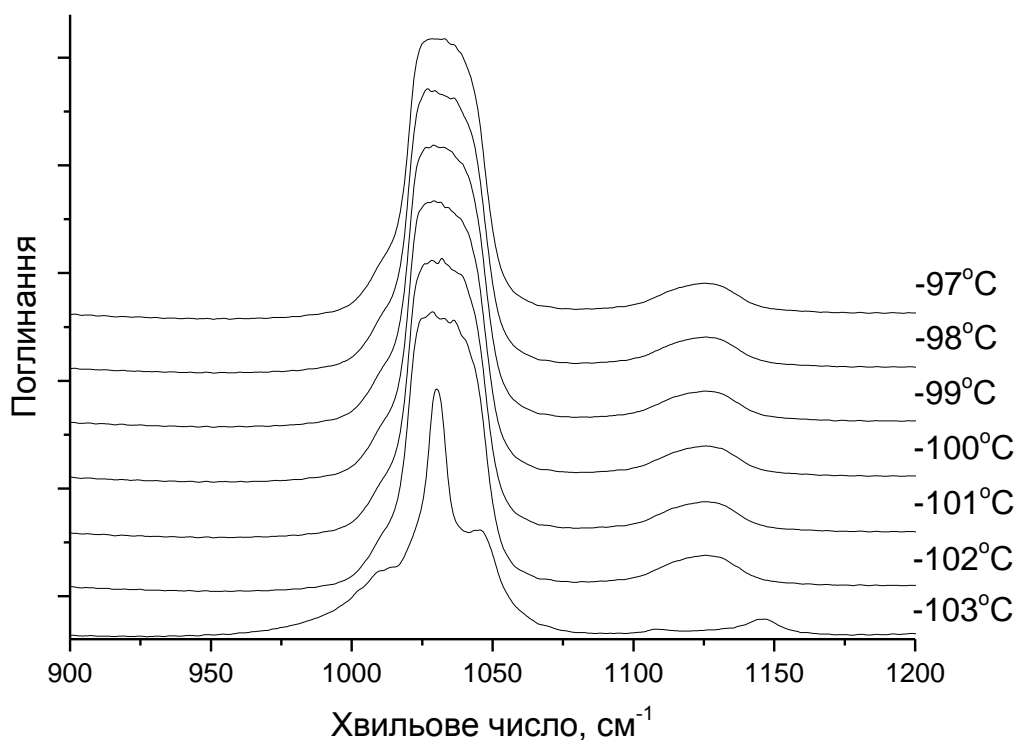


Рис. 6.9. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу в діапазоні температур від  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-97\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$

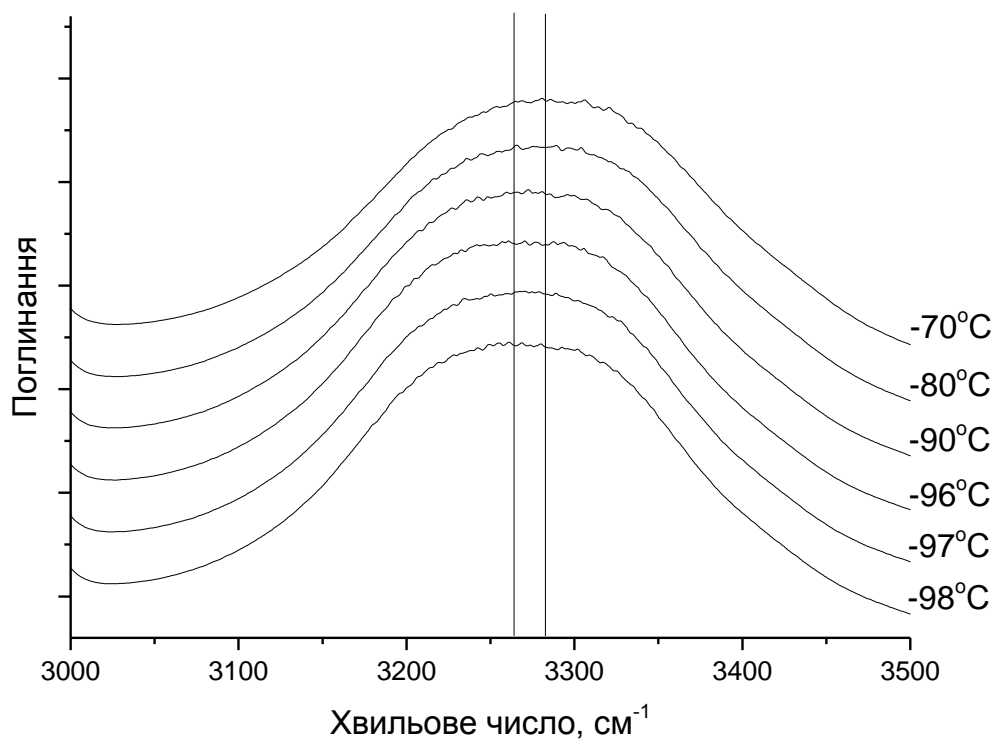


Рис. 6.10. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу у рідкій фазі при нагріванні до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $3000\text{--}3500\text{ см}^{-1}$

Для температур вищих за точку плавлення характерне незначне зміщення широкої смуги валентних коливань гідроксильної групи в область високих частот, що можна спостерігати на рис. 6.10. Якщо початкове положення максимуму було близько  $3264\text{ см}^{-1}$ , то при досягненні  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  пік змістився до  $3283\text{ см}^{-1}$ . При цьому відбувається також несуттєве звуження коливальних смуг.

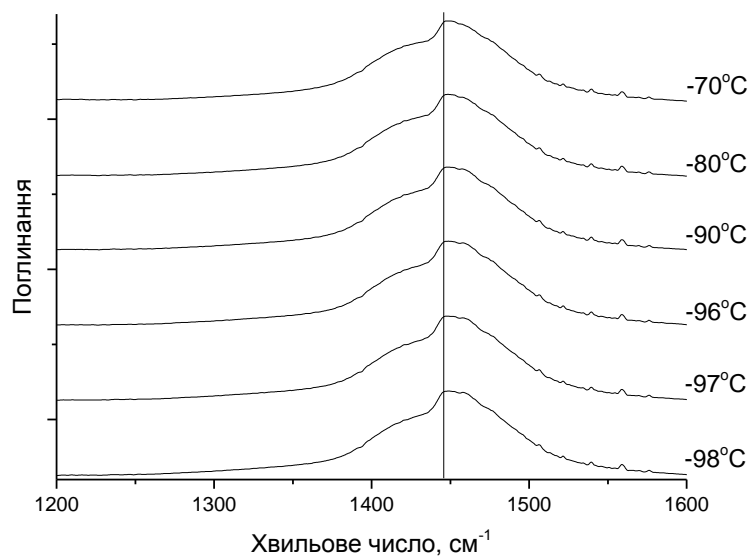


Рис. 6.11. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу у рідкій фазі при нагріванні до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$

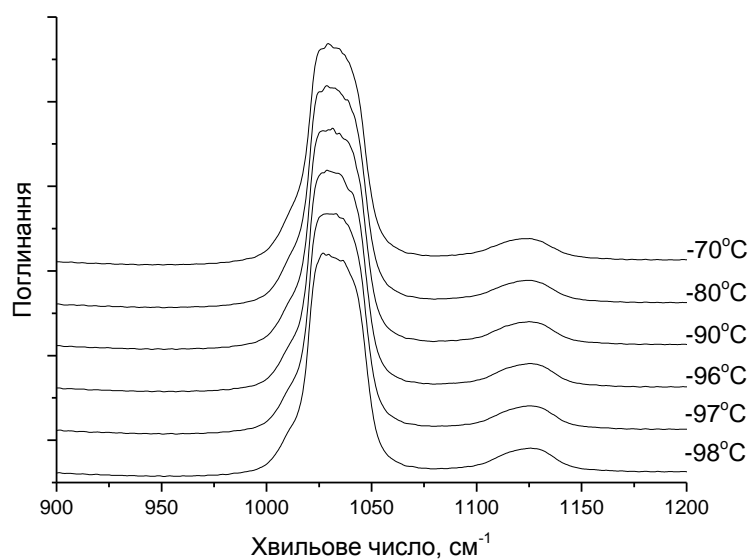


Рис. 6.12. Температурна еволюція спектрів ІЧ поглинання метанолу у рідкій фазі при нагріванні до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  у спектральній області  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$

Області  $1200 - 1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.11) та  $900 - 1200\text{ см}^{-1}$  (рис. 6.12) не представляють значного спектроскопічного інтересу, оскільки зміни в спектрах при нагріванні не відбуваються. Це говорить про незмінний

розмір кластерів у структурі метанолу в рідкій фазі для температур від -98 до -70 °С.

### **6.2. Аналіз даних експерименту**

Проаналізувавши отримані спектри ІЧ поглинання для метанолу в діапазоні температур від -130 до -70 °С, було зроблено наступні висновки:

1. У метанолі фіксуються два структурних перетворення: одне між температурами -114 та -113 °С, а друге – при переході від -103 до -102 °С.
2. Перше перетворення спектрів, при -113 °С, може означати збільшення числа великих кластерів у структурі метанолу, внаслідок чого відбувається низькочастотне зміщення та розширення коливальної смуги в області валентних О-Н коливань.
3. При другому переході, при -102 °С, також спостерігається розширення коливальної смуги О-Н групи та її зміщення в сторону низьких частот, що також є ознакою збільшення числа молекул у кластерах.
4. Очевидно, що плавлення метанолу в нашому експерименті відбулося при температурі -102 °С, а не -98 °С. При цьому в області температур поблизу -98 °С не відбулося жодних спектральних змін.

### **6.3. Порівняння спектрів ІЧ поглинання метанолу із даними квантово-хімічного моделювання в області валентних коливань О-Н груп**

Для порівняння експериментальних спектрів із розрахованими спектрами для різних кластерів метанолу в області валентних коливань

О-Н груп, всі спектри були масштабовані за допомогою наступного коефіцієнта:

$$\zeta = 0.959$$

адже із літературних даних відомо, що смуга валентного коливання незадіяної в утворенні водневих зв'язків О-Н групи має частоту  $3672 \text{ см}^{-1}$ . Крім того, усі спектри були масштабовані по інтенсивностях коефіцієнтами, що наведені у табл. 6.13.

Табл. 6.13

Коефіцієнти для масштабування інтенсивностей розрахованих спектрів ІЧ поглинання метанолу

Кластер	Л1	Л2	Ц3(I)	Ц3(II)	Л3
Коефіцієнт	57.47	6.13	1.33	0.93	2.17
Кластер	Ц4+1	Ц4(I)	Ц4(II)	Ц5+1	Ц5
Коефіцієнт	1.26	0.40	0.39	0.79	0.50
Кластер	Ц6+1	Ц6+2	Ц6	Ц7+1	Ц7+2
Коефіцієнт	0.53	0.76	0.22	0.52	0.61
Кластер	Ц7+3	Ц7	Ц8	Ц9	Ц10
Коефіцієнт	0.96	0.39	0.49	0.52	0.46

Як було показано у Розділі 6.1, спектри метанолу можна характеризувати чотирма різними станами ( $-130$ ,  $-114$ ,  $-103$  та  $-102$  °С), а тому спектри ІЧ поглинання саме при цих температурах будуть використані для порівняння.

На рис. 6.13 показане порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-130$  °С зі спектрами кластерів Л1 – Ц5 цього спирту. Як вже було показано, при такій температурі спектр метанолу характеризується смугою із піком на частоті  $3281 \text{ см}^{-1}$ , інтенсивною смугою у високочастотному

крилі поблизу  $3310\text{ см}^{-1}$ , а також смугою у низькочастотному крилі поблизу  $3140\text{ см}^{-1}$ .

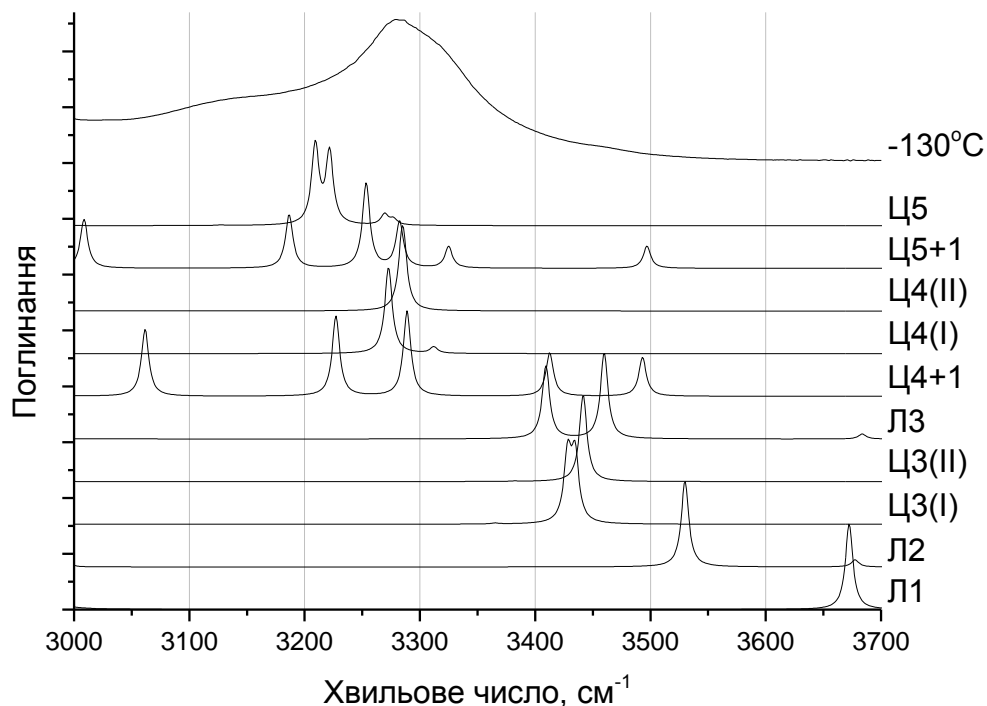


Рис. 6.13. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Як видно із рис. 6.13, спектр твердого метанолу не містить смуг, характерних для кластерів Л1-Л3 та обох конформацій Ц3. Крім того, смуга  $3061\text{ см}^{-1}$  кластеру Ц4+1 також не проявляється у експериментальному спектрі, а смуга  $3009\text{ см}^{-1}$  робить малоімовірною наявність кластерів Ц5+1. Внесок кластерів Ц5 можливий у невеликій кількості, а обох конформерів Ц4 – імовірний із перевагою Ц4(II).

На рис. 6.14 представлено порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу за тієї самої температури зі спектрами кластерів Ц6+1 – Ц10. Видно, що кластери типів Ц6+1, Ц6+2, Ц7+1, Ц7+2 та Ц7+3 можна

виключити із розгляду через інтенсивні низькочастотні смуги із частотами меншими за  $3100\text{ см}^{-1}$ .

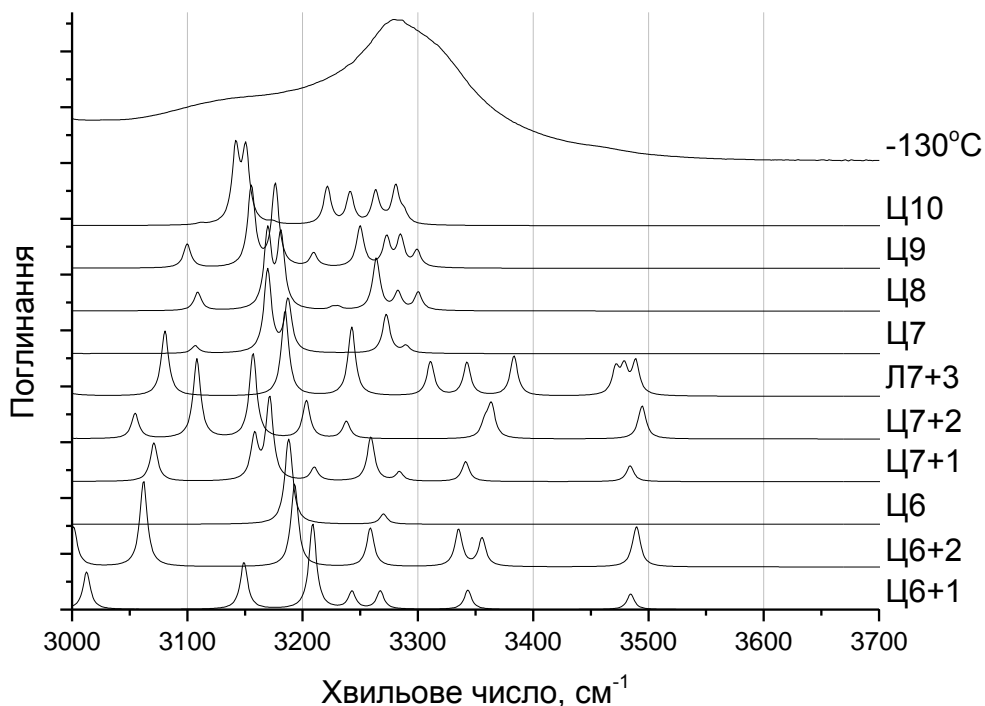


Рис. 6.14. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

З іншого боку, кластери Ц8, Ц9 та Ц10 мають трохи більші частоти інтенсивних коливань і не можуть бути виключені за таким критерієм. Так само можуть існувати кластери Ц6 та Ц7.

Таким чином можна стверджувати про існування у метанолі при  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$  кластерів типу Ц4 (із перевагою конформації Ц4(II)), які становлять основну частину структури твердого спирту і формують інтенсивний пік поглинання в області валентних коливань О-Н груп. Крім того, можливе утворення кластерів Ц5 – Ц10 у невеликих кількостях, що можуть робити внесок у області  $3100 - 3250\text{ см}^{-1}$ . Натомість смуга поблизу  $3315\text{ см}^{-1}$  у

експерименті не може бути пояснена на основі розрахованих структур, що може свідчити про утворення великої кількості ланцюжкових кластерів.

Іншою температурою для порівняння буде температура  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  – одразу після першої зміни у коливальному спектрі (див. Розділ 6.1). Як видно із рис. 6.15, як і для попередньої температури, для  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  характерна смуга коливань, що відповідає кластерам Ц4 (обох конформацій). Інші кластери від Л1 до Ц5+1 очевидно відсутні у структурі, проте можливе існування кластерів Ц5.

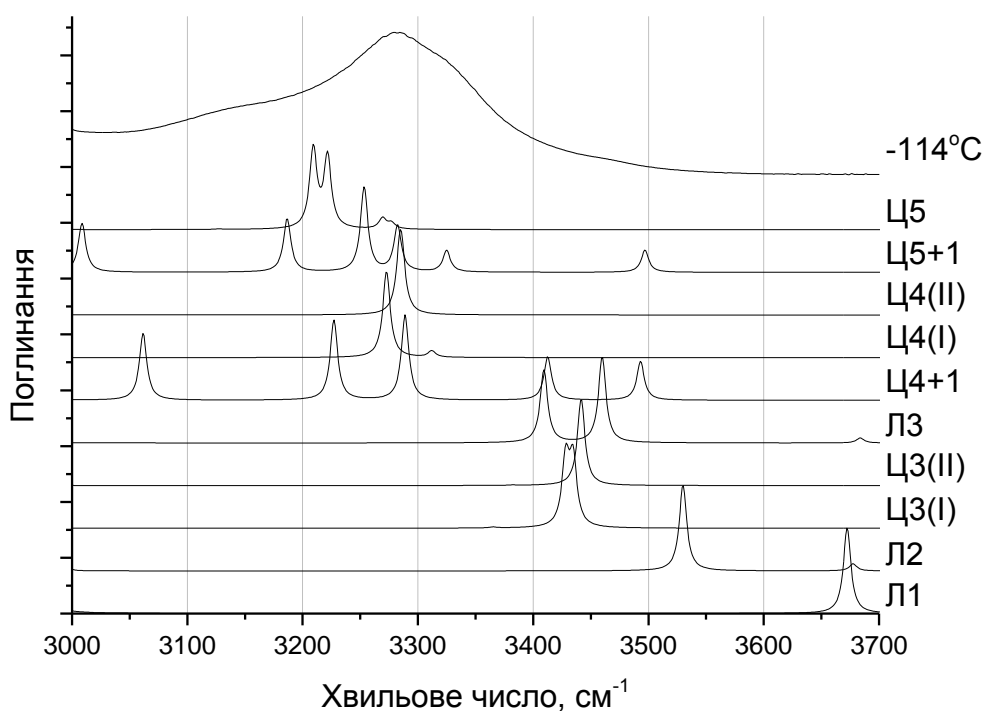


Рис. 6.15. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

На відміну від спектру при  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , спектр при  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  є ширшим і більш згладженим. Це говорить про зменшення частки кластерів Ц4(II) і збільшення частки Ц4(I). Такий перерозподіл між конформерами одного

розміру не протирічить можливості існування саме кристалічного метанолу.

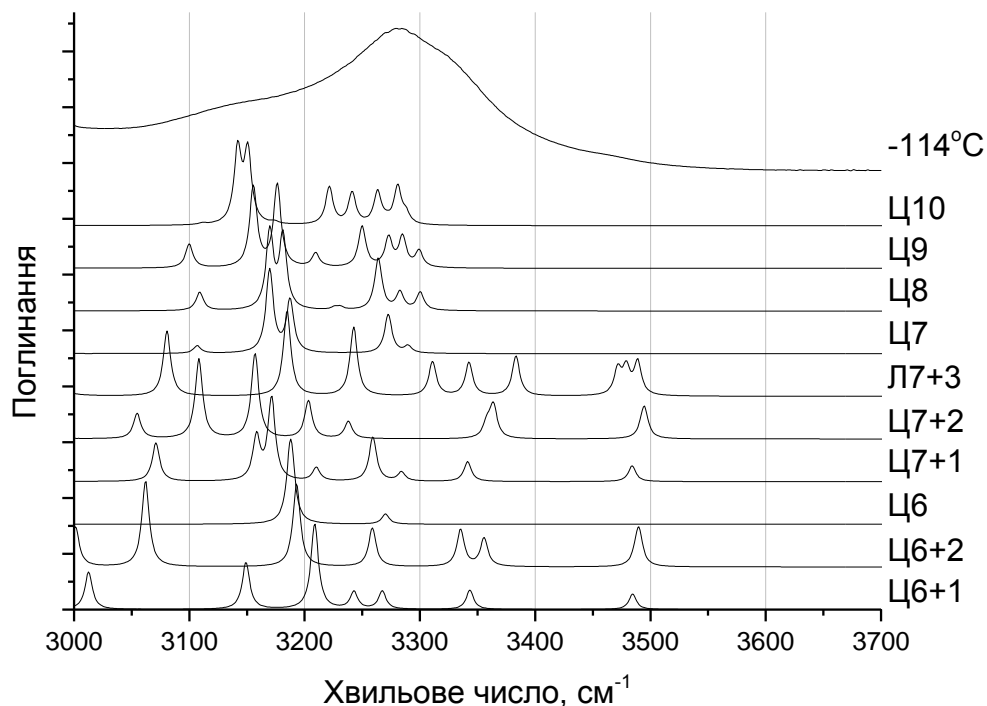


Рис. 6.16. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Для більших кластерів від Ц6+1 до Ц10 (рис. 6.16) аналіз спектрів при  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  подібний до аналізу для  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Можливе існування циклічних структур із 6, 7, 8, 9 чи 10 молекул у незначній кількості, натомість існування розгалужених структур малоімовірно.

Таким чином, як і при  $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ , твердй метанол при  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  формується в основному із кластерів типу Ц4(I), які роблять основний внесок і утворюють інтенсивних пік поглинання в області валентних коливань О-Н груп. Цікавим є той факт, що при нагріванні від  $-130$  до  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  відбувається перерозподіл конформацій від Ц4(II) до Ц4(I). Як і для

нижчий температур, високочастотну смугу у крилі основної поглинальної смуги неможливо пояснити за допомогою розрахованих структур. Таким чином, можна говорити про існування великої кількості кластерів ланцюжкового типу, які не враховувались при розрахунках.

При  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  смуга валентних коливань О-Н груп в метанолі ще більше розширюється і основний пік зміщується до частоти  $3266\text{ см}^{-1}$ . Як видно із рис. 6.17, із кластерів Л1 – Ц5 лише Ц5+1 має інтенсивну смугу на частоті  $3253\text{ см}^{-1}$  та слабші смуги із вищими частотами, які можуть робити внесок у загальний спектр. Під сумнів наявність таких кластерів може поставити коливання на частоті  $3008\text{ см}^{-1}$ . Також є імовірність існування великої кількості кластерів Ц4, як і для нижчих температур.

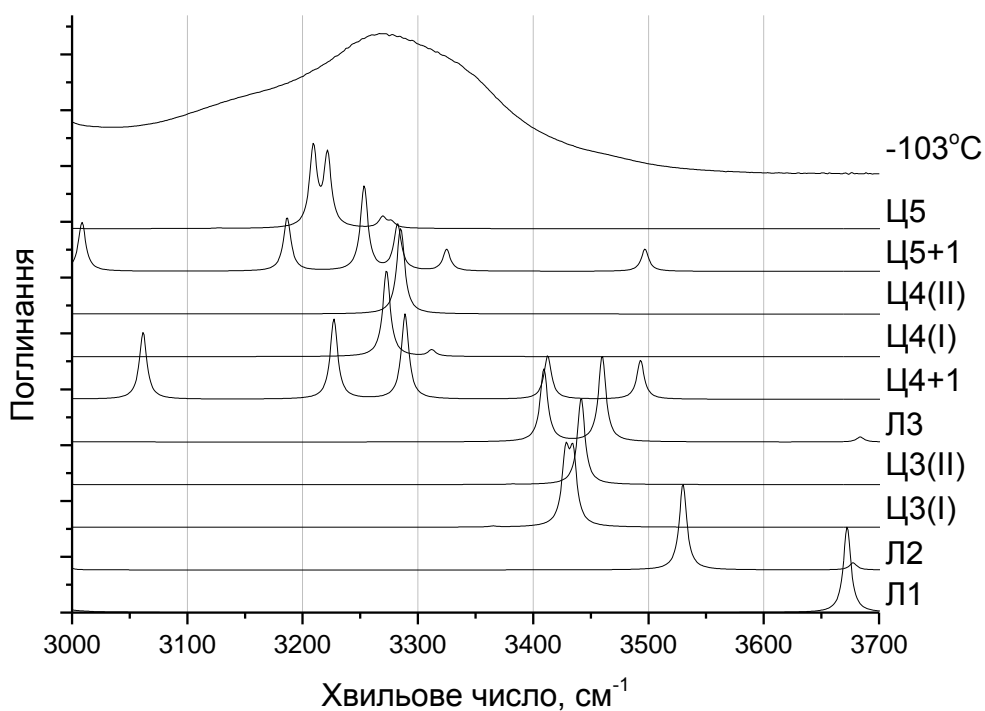


Рис. 6.17. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Із великих кластерів (рис. 6.18) найкраще експериментальному спектру підходять Ц6+2 (3258  $\text{cm}^{-1}$ ), Ц7+1 (3259  $\text{cm}^{-1}$ ) та Ц8 (3264  $\text{cm}^{-1}$ ), однак кластери Ц6+2 та Ц7+1 не підходять для розгляду через інтенсивні низькочастотні смуги (3062 та 3071  $\text{cm}^{-1}$  відповідно). Також через інтенсивні низькочастотні смуги не підходять для розгляду кластери Ц6+1, Ц7+2 та Ц7+3. Деяка кількість кластерів Ц6, Ц7, Ц9 та Ц10 також може бути присутньою у метанолі при такій температурі.

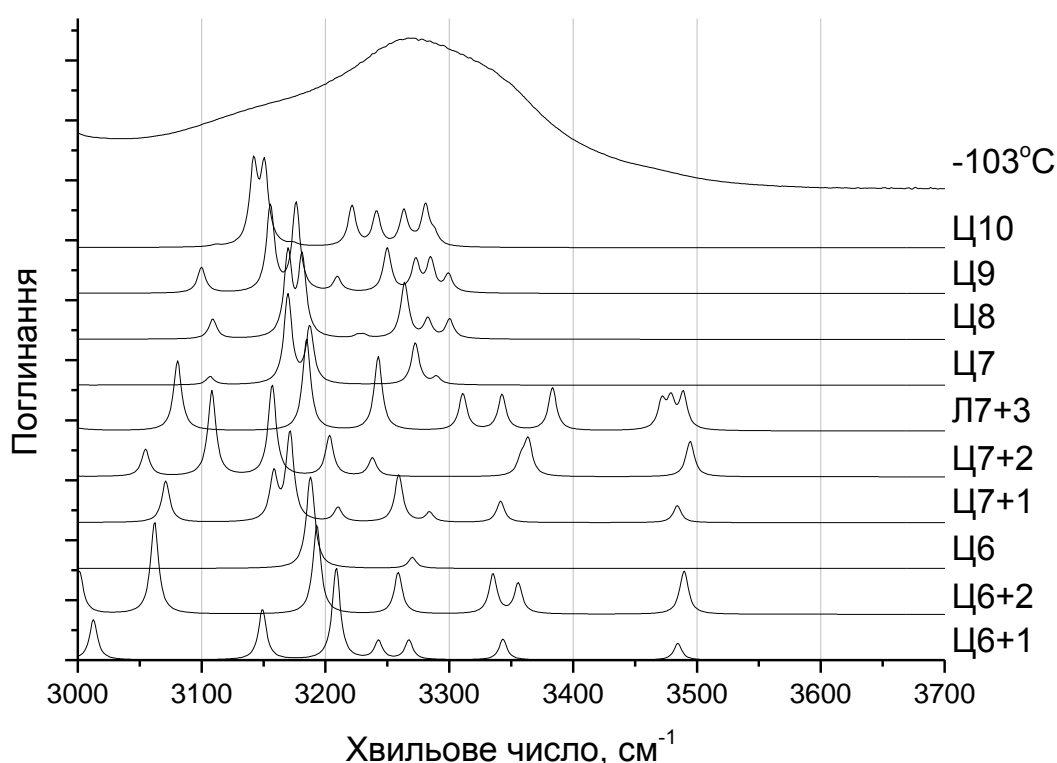


Рис. 6.18. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Таким чином, низькочастотне крило, що розширилось, може говорити про збільшення частки кластерів більших за Ц4, які існували при нижчих температурах, а саме Ц5 та Ц6. Можливе утворення циклічних кластерів

більшого розміру. Як і для нижчих температур, високочастотне крило коливальної смуги не може бути пояснене з огляду на розраховані структури. Всі кластери, що мають частоти коливань в даній області, не підходять для розгляду через існування низькочастотних коливань із великою інтенсивністю.

У рідкій фазі спектр ІЧ поглинання метанолу характеризується широкою коливальною смугою. Як видно із рис 6.19, кластери типу Л1, Л2, Ц3(I), Ц3(II), Л3, Ц4+1, Ц5+1 не можуть існувати у рідкому метанолі через наявність смуг поза коливальною смугою у експерименті. У рідкому спирті можна очікувати існування кластерів Ц4(I), Ц4(II) та Ц5.

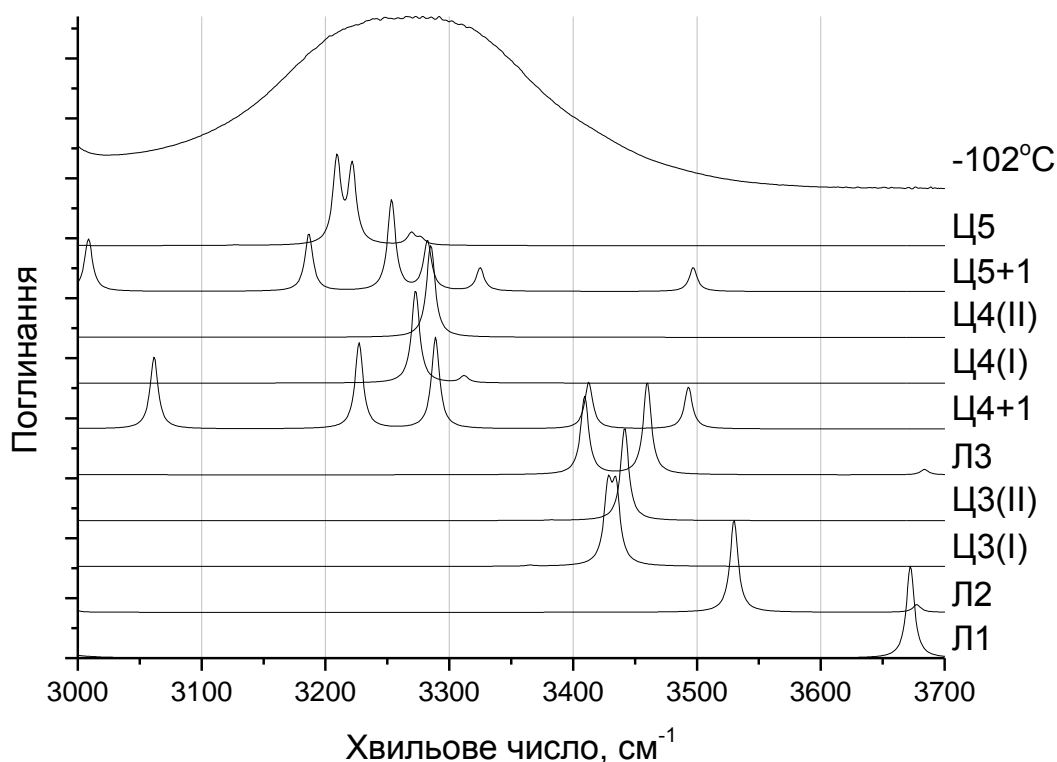


Рис. 6.19. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

На рис. 6.20 представлено порівняння спектрів ІЧ поглинання метанолу у рідкій фазі при  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$  зі спектрами для великих кластерів. Як видно, розгалужені кластери Ц6+1, Ц6+2, Ц7+1, Ц7+2 та Ц7+3 мають смуги поглинання на занадто низьких частотах і, відповідно, не можуть існувати у структурі цього спирту. Так само і кластери Ц7 – Ц10 навряд можуть існувати у рідкому метанолі, адже такі структури мають інтенсивні смуги ІЧ поглинання на низьких частотах, які не проявляються у спектрі рідкого спирту.

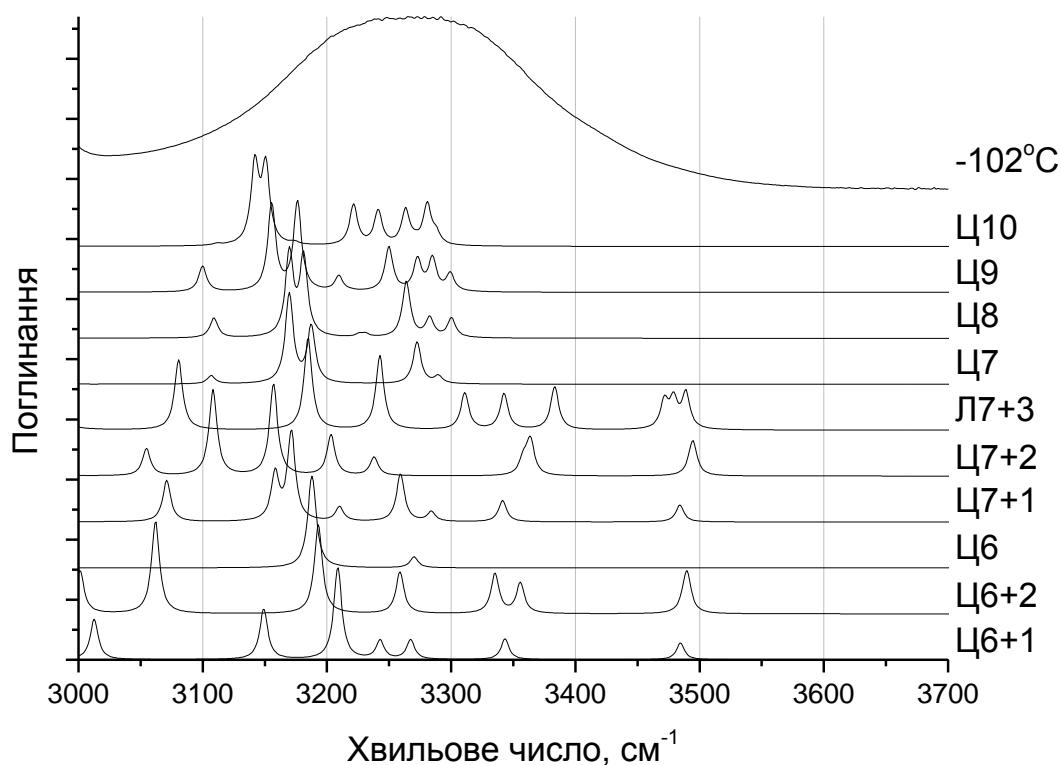


Рис. 6.20. Порівняння спектру ІЧ поглинання метанолу при  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$  із розрахованими спектрами різних кластерів в області валентних О-Н коливань. DFT/B3LYP cc-pVTZ

Таким чином, у рідкому метанолі можуть існувати в основному кластери Ц4 – Ц6, а широка коливальна смуга у спектрі ІЧ поглинання рідкого метанолу формується через велику рухливість молекул спирту.

#### ***6.4. Порівняння спектрів ІЧ поглинання метанолу із даними квантово-хімічного моделювання в області валентних С-О коливань***

Відзначимо, що, розраховані частоти валентних С-О коливань циклічних кластерів знаходяться у тому ж вузькому ( $25\text{ см}^{-1}$ ) спектральному інтервалі ( $1053 - 1076\text{ см}^{-1}$ ) і всі містять інтенсивні смуги поглинання на частоті порядку  $1060\text{ см}^{-1}$ . Пізніше вони можуть формувати найінтенсивнішу смугу поблизу  $1038\text{ см}^{-1}$  у спектрах ІЧ поглинання метанолу при різних (особливо низьких) температурах. Очевидно, що область валентних С-О коливань у експериментальному спектрі ширша за  $25\text{ см}^{-1}$ . Відповідно, неможливо відтворити експериментальний спектр, використовуючи лише кластери, що вже розраховані. Для вирішення цієї проблеми, було розраховано також розгалужені кластери із 4 – 10 молекул без вільних водневих груп. Отримати розгалужений конформер на основі тримеру із додаванням однієї молекули не вдалось. В результаті оптимізації, були отримані конформери циклічного тетрамера. Однак, розгалужені структури  $C_4 + 1$ ,  $C_5 + 1$ ,  $C_6 + 1$ ,  $C_6 + 2$ ,  $C_7 + 1$ ,  $C_7 + 2$  та  $C_7 + 3$  були отримані у якості стійких структур і використані для розкладання експериментальних спектрів. Для розгалужених кластерів метанолу валентні С-О коливання лежать не лише в області  $1053 - 1076\text{ см}^{-1}$ , а також в області  $1030 - 1050\text{ см}^{-1}$ . Відповідно, можна відтворити експериментальні спектри при різних температурах із використанням лінійних комбінацій 20 розрахованих спектрів ІЧ поглинання для різних кластерів метанолу. Оскільки спектри ІЧ поглинання кластерних структур були розраховані у гармонічному наближенні, покомпонентний аналіз структур, що існують у

експериментальному зразку, був проведений у спектральному діапазоні 1000 - 1080  $\text{см}^{-1}$ . В цьому інтервалі, згідно наших розрахунків та літературних даних, присутні лише валентні С-О коливання, які є найбільш гармонічними.

Розклад експериментальних спектрів по розрахованим проводився із розбиттям частотної сітки з кроком 0,5  $\text{см}^{-1}$ . Таким чином, у спектральній області 1000 – 1080  $\text{см}^{-1}$  експериментальне значення інтенсивності поглинання для різних температур було визначене у 160 точках. У цих самих точках були розраховані і інтенсивності у теоретичних спектрах. Такі спектри були представлені у вигляді суми Лоренцевих контурів. Представлення експериментального спектра як лінійної комбінації розрахований теоретично можна записати як (Т – теоретичний, 1-17 – певний кластер):

$$\begin{pmatrix} I_1^{Exp} \\ I_2^{Exp} \\ \dots \\ I_{160}^{Exp} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1^{T_1} & I_1^{T_2} & \dots & I_1^{T_{17}} \\ I_2^{T_1} & I_2^{T_2} & \dots & I_2^{T_{17}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ I_{160}^{T_1} & I_{160}^{T_2} & \dots & I_{160}^{T_{17}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \dots \\ n_{17} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Це ж можна переписати як:

$$\|I^{Exp}\| = I^T \|n\|, \quad (2)$$

де  $\|I^{Exp}\|$  – вектор-стовпчик експериментальної інтенсивності, а  $I^T$  – матриця розрахованих інтенсивностей із кількістю рядків рівною кількості точок в області 1000 – 1080  $\text{см}^{-1}$  і кількістю колонок рівною числу розрахованих циклічних та розгалужених структур метанолу.  $\|n\|$  – вектор-стовпчик вагових коефіцієнтів для розрахованих кластерів у експериментальних спектрах. Задля знаходження  $n_i$  був використаний метод головних компонент (principal component analysis – PCA). Таким

чином, матрицю  $I^T$  можна отримати як:

$$I^T = U \cdot \Sigma \cdot V^T, \quad (3)$$

де  $U$  та  $V$  – квадратні ортогональні матриці, а  $\Sigma$  – діагональна матриця, головна діагональ якої містить сингулярні значення  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_{17}$  у спадаючій послідовності. Варто зазначити, що даний метод є лише методом розкладу, а тому всі три матриці у рівнянні (3) можуть бути визначені однозначно. Таким чином, можна контролювати точність розрахунків коефіцієнтів змішування, залишаючи найбільші компоненти і занулюючи менші сингулярні значення, наприклад, прибираючи невеликі компоненти. В якості критерію значимості  $n$ -ої компоненти можна використати відношення між  $n$ -им та найбільшим сингулярним значенням. При вимозі на відношення  $\sigma_n/\sigma_1 \geq 0.01$ , тобто точність 1%, підставляючи рівняння (3) у рівняння (2), отримаємо:

$$\|I^{Exp}\| = I^T \|n\| = U \cdot \Sigma \cdot V^T \|n\| \Rightarrow V^T \|I^{Exp}\| = \Sigma \cdot V^T \|n\| \quad (4)$$

Позначимо  $V^T \|I^{Exp}\|$  як  $\|I^{Exp'}\|$ , а  $V^T \|n\|$  як  $\|n'\|$  та отримаємо:

$$\|I^{Exp'}\| = \Sigma \cdot \|n'\| \quad (5)$$

Із рівняння (5) можна отримати  $n'_i = \frac{I_i^{Exp'}}{\sigma_i}$  для найбільшого сингулярного значення та  $n'_i = 0$  для усічених сингулярних значень. Внесок кожного модельного кластеру тепер можна подати за допомогою такого виразу:

$$V^T \|n\| = \|n'\| \Rightarrow \|n\| = V \|n'\| \quad (6)$$

Такий метод аналізу був використаний для спектрів метанолу при низьких температурах. Оскільки в експериментальних спектрах метанолу при низьких температурах відсутня смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням вільної гідроксильної групи, розраховані спектри для мономеру, димеру та ланцюжкового тримеру були виключені із розгляду. Масштабуючий фактор становив 0,97 для всіх розрахованих структур, оскільки розраховані гармонічні значення частот валентних С-О коливань вищі за експериментальні. Використовуючи спектри метанолу при  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$  та зазначений вище метод, було отримано наступний розклад експериментального спектру.

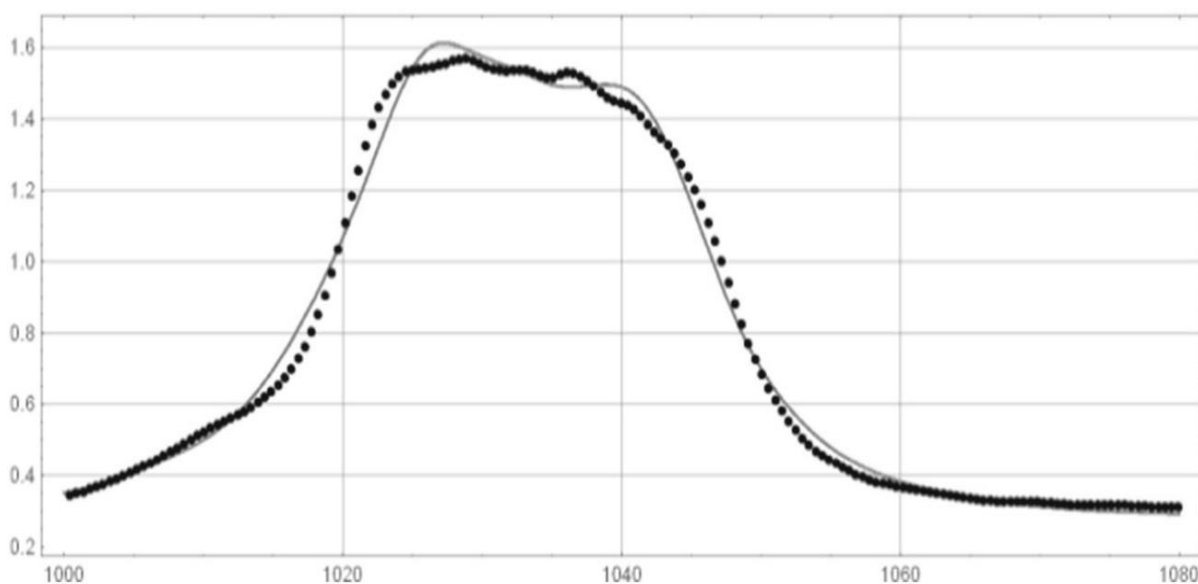


Рис. 6.21. Експериментальні (крапки) та розраховані з використанням DFT/B3LYP cc-pVTZ рівнем теорії (суцільна лінія) спектри інфрачервоного поглинання метанолу при температурі  $-102\text{ }^{\circ}\text{C}$

При зменшенні температури відбуваються значні спектральні зміни. На рис. 6.22 – 6.24 представлені експериментальні спектри при температурах  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а також відповідно підібрані теоретичні спектри.

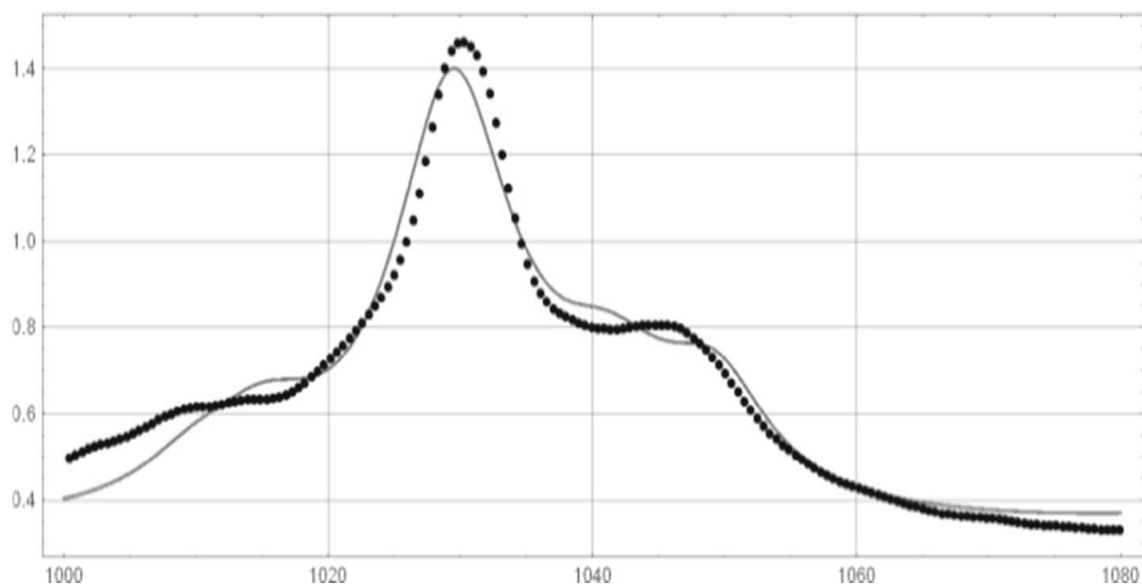


Рис. 6.22. Експериментальні (крапки) та розраховані з використанням DFT/B3LYP cc-pVTZ рівнем теорії (суцільна лінія) спектри інфрачервоного поглинання метанолу при температурі  $-103\text{ }^{\circ}\text{C}$

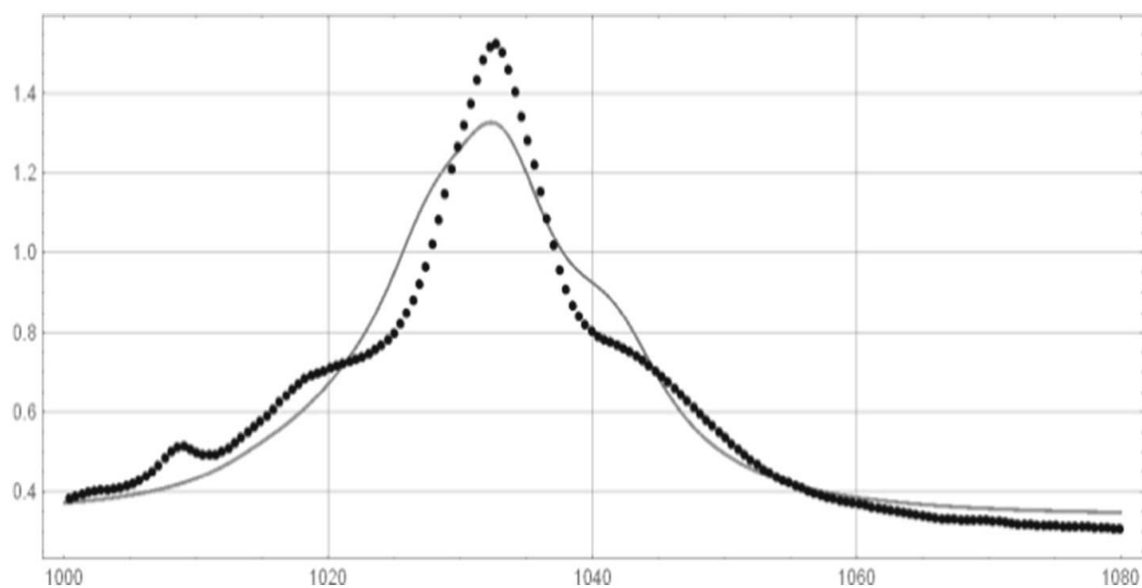


Рис. 6.23. Експериментальні (крапки) та розраховані з використанням 3LYP/cc-pVTZ рівнем теорії (суцільна лінія) спектри інфрачервоного поглинання метанолу при температурі  $-114\text{ }^{\circ}\text{C}$

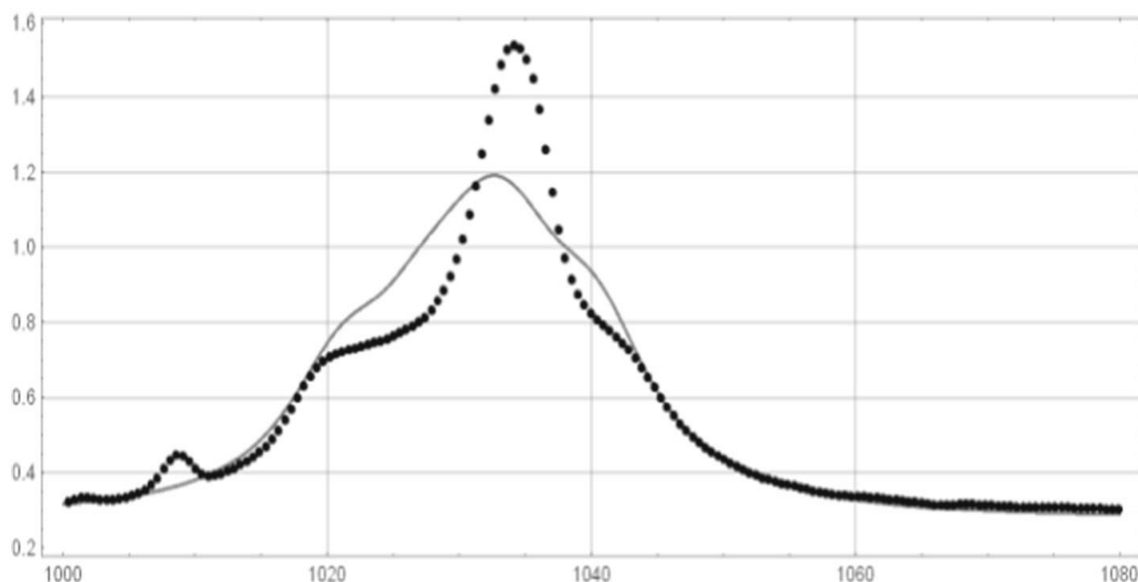


Рис. 6.24. Експериментальні (крапки) та розраховані з використанням 3LYP/cc-pVTZ рівнем теорії (суцільна лінія) спектри інфрачервоного поглинання метанолу при температурі  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Результати використання методу головних компонент для відтворення цих спектрів (рис. 6.21 – 6.24) представлені у Табл. 15.

Використовуючи метод розкладання по розрахованим спектрам для окремих кластерів, було отримано вдале представлення експериментальних спектрів для рідкого метанолу ( $T \geq -102\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та для спектрів у діапазоні температур  $-103\text{ }^{\circ}\text{C} \geq T \geq -113\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 6.21 – 6.22). Спектри кристалічної фази при температурах  $-113\text{ }^{\circ}\text{C} \geq T$  мають помітні відмінності при теоретичному відтворенні (рис. 6.23 – 6.24). Таку відмінність можна пояснити формуванням воднево-зв'язаних сіток у кристалічній фазі, при якому вже неможливо пояснити С-О коливання використовуючи ізольовані кластери. Очевидно, що опис С-О коливань у подібних сітках може бути зроблений із використанням розгалужених структур. Виконані розрахунки показали, що найрізноманітніша кластерна структура існує в рідкому метанолі. В той же час, для представлення твердої структури необхідне використання меншої кількості моделей. Варто зазначити, що при розкладі експериментальних спектрів для рідкої фази та твердого тіла при  $T \geq -$

113 °С більший внесок мали кластери із непарною кількістю молекул у циклічних структурах (враховуючи основи розгалужених кластерів).

Таблиця 15

Головні компоненти за певних температур

$T \geq -102 \text{ }^\circ\text{C}$		$-103 \text{ }^\circ\text{C} \geq T \geq -113 \text{ }^\circ\text{C}$		$T = -114 \text{ }^\circ\text{C}$		$T \leq -115 \text{ }^\circ\text{C}$	
Кластер	Частка, %	Кластер	Частка, %	Кластер	Частка, %	Кластер	Частка, %
Ц4 + 1	16	Ц3 (II)	84,6	Ц4 (I)	61,9	Ц4 (I)	47,5
Ц7	26,5	Ц7 + 2	15,4	Ц6	26,8	Ц6 + 1	52,5
Ц7 + 3	10,9			Ц6 + 2	11,2		
Ц8	14,4						
Ц10	32,1						

## ВИСНОВКИ

1. В області валентних коливань гідроксильної групи ( $3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}$ ) для метанолу та 1-деканолу спостерігається характерне зміщення смуг поглинання в область низьких частот при плавленні, що може свідчити про перехід від менших кластерів до більших, а для 1-нонанолу – смуга зміщується в область високих частот.
2. При нагрівання рідкого спирту для всіх досліджуваних об'єктів характерне зміщення смуги валентних О-Н коливань в сторону більших частот, що може свідчити про збільшення кількості кластерів менших розмірів.
3. У метанолі у твердому стані при температурах нижче  $-114 \text{ }^\circ\text{C}$  переважають кластери Ц4(I), Ц6, Ц6+1, Ц6+2. При температурах від  $-113 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $-103 \text{ }^\circ\text{C}$  переважають кластери Ц3(II), Ц7+2.
4. У рідкому метанолі при температурах вище  $-102 \text{ }^\circ\text{C}$  переважають кластери Ц4+1, Ц7, Ц7+3, Ц8, Ц10.
5. Трансформації спектрів 1-нонанолу відбуваються при температурах, нижчих від точки плавлення, що може свідчити про існування аморфної фази для 1-нонанолу, а не кристалічної, в той час як характер зміни смуг у спектрах метанолу та 1-деканолу дозволяють дійти висновку щодо існування саме кристалічної фази.
6. У твердому 1-нонанолі утворюються в основному кластери Ц4 та Ц5 із незначною часткою більших Ц-кластерів. При наближенні до точки плавлення з'являються кластери Ц3 та Л3-5. Кластери Л2 та Л1 відсутні.
7. У рідкому 1-нонанолі утворюються циклічні та ланцюжкові кластери. Кількість Ц5 зменшується, проте частка Ц4 залишається значною. Ц5 та Ц4 кластери, розриваючи зв'язки, формують Л5, Л4 та, імовірно, більші ланцюжкові кластери. Кількість Ц3 та Л3 збільшується. Частка Л2 є незначною, а Л1 відсутні повністю або ж їх кількість незначна.

8. У твердому 1-деканолі утворюються в основному ланцюжкові кластери Л3, Л4 та деяка кількість циклічних кластерів Ц3, Ц4, Л2. Кластери Ц5 та більші циклічні кластери відсутні чи складають несуттєву частку структури спирту. Кластери Л1 відсутні.
9. У спектрі рідкого 1-деканолу з підвищенням температури з'являється смуга коливань вільних О-Н груп, що може свідчити про суттєве зростання кількості ланцюжкових кластерів.
10. У рідкому 1-деканолі утворюються лінійні кластери великого розміру. Ц5 та більші циклічні кластери відсутні, проте можлива незначна частка Ц4. При підвищенні температури зменшується кількість великих і зростає кількість невеликих лінійних кластерів. При +50 °С та вищих стає суттєвим внесок Л2 та Л1.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / Каплан И.Г. – М.: Наука, 1982. – 312 с.
2. Волькенштейн М.В. Колебания молекул / Волькенштейн М.В. и др. – М.: Наука, 1972. – 392 с.
3. Водородная связь / [ред. Соколов Н. Д.] – М.: Наука, 1981. – с. 205-285.
4. Kuhn L.P. The hydrogen bond. I. Intra- and intermolecular hydrogen bonds in alcohols / Kuhn L.P. // J. Am. Chem. Soc. – 1952. – V.74. – P. 2492-2499
5. Булавин Л.А. Динамический фазовый переход в воде как важнейший фактор провоцирования денатурации белков в теплокровных организмах / Л. А. Булавин, Н. П. Маломуж // Физика живого. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 16-22.
6. Bloch K. Hydrogen bond lifetimes and clustering of methanol in carbon tetrachloride solutions / K. Bloch, C. P. Lawrence // Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – V. 114. – P. 293 – 297.
7. Tameroni Y. Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions / Y. Tameroni [et al.] // Journal of Chemical Physics. – 2008. – V. 128. – P. 124321-1-8.
8. Yamaguchi T. The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis / T. Yamaguchi, C. J. Benmore, A. K. Soper // Journal of Chemical Physics. – 2000. – V. 112. – P. 8976 –8987.
9. Caldwell J. W. Structure and Properties of Neat Liquids Using Nonadditive Molecular Dynamics: Water, Methanol, and N-Methylacetamide / J. W. Caldwell, P. A. Kollman // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – V. 99. – P. 6208 – 6219.

10. Goyal S. Infrared spectroscopy in highly quantum matrixes: vibrational spectrum of sulfur hexafluoride ((SF<sub>6</sub>)<sub>n=1,2</sub>) attached to helium clusters / S. Goyal, D. L. Schutt, G. Scoles // *Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – V. 97. – P. 2236 – 2245.
11. Durov V. A quasichemical model for comb-like aggregation of monohydric alcohols: supramolecular structure and macroscopic properties / V. A. Durov, I. Yu. Shilov, M. N. Artyomov // *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*. – 2011. – V. 49, N. 3. – P. 384 – 408.
12. Durov V. Modeling of supramolecular structure and dielectric properties of methanol from melting point to supercritical state / V. Durov, I. Shilov // *Journal of Molecular Liquids*. – 2006. – V. 136. – P. 300 – 309.
13. Pereira J. C. G. Molecular Dynamics Simulation of Liquid H<sub>2</sub>O, MeOH, EtOH, Si(OMe)<sub>4</sub>, and Si(OEt)<sub>4</sub>, as a Function of Temperature and Pressure / J. C. G. Pereira, C. R. A. Catlow, G. D. Price // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – V. 105. – P. 1909 – 1925. Лансберг Г.С., Ухолин С.А., ДАН 16, 399 (1937).
14. Duan Y. B. An Analysis of Higher Order Vibration–Torsion–Rotation Interactions and Spectra for a Molecule with an Internal Rotor / Y. B. Duan, L. Wang, K. Takagi // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1999. – V. 193. – P. 418 – 433.
15. Tamsamani M. A. A rotation–torsion–vibration treatment with three-dimensional internal coordinate approach and additional FTIR spectral assignments for the CH<sub>3</sub>-bending fundamentals of methanol / M. A. Tamsamani, Li-Hong Xu, R. M. Lees // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 2003. – V. 218. – P. 220 – 234.
16. Дорошенко И. Кластерная структура жидких спиртов / Дорошенко И., Погорелов В., Пицевич Г., Шаблинская В. – LAMBERT Academic Publishing, 2012.

17. Liddel U. Infra-red spectroscopic studies of hydrogen bonding in methanol, ethanol, and t-butanol / U. Liddel, E. D. Becker // *Spectrochimica Acta*. – 1957. – V. 10, N 9. – P. 70 – 84.
18. Herman R. C. Hydrogen-bonded phenol-acid clusters studied by vibrational resolved laser spectroscopy / R. C. Herman, R. J. Hofstadter // *Journal of Chemical Physics*. – 1955. – V. 6, N 3. – P. 760 – 783.
19. Golub P. Cluster structure of liquid alcohols from vibrational spectroscopy and quantum-chemical simulation / P. Golub, T. Borzda, I. Doroshenko, V. Pogorelov // *Journal of Spectroscopy and Dynamics*. – 2012. – V. 2: 20.
20. Doroshenko I. The molecular clusters of methanol and measurement of inside diameter of carbon nanotubes / I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2011. –V. 33 (SPEC. ISS.). – P. 485-491.
21. Pogorelov. V. Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix / V.Pogorelov, I.Doroshenko, P.Uvdal, V.Balevicius, V.Sablinskas // *Molecular Physics*. – 2010. – V.108, is. 17. – P. 2165-2170.
22. Xu L. H. Fourier-transform infrared spectroscopy, torsion-vibration coupling, and new far-infrared laser assignments for  $^{13}\text{CD}_3\text{OH}$  methanol / L. H. Xu, R. M. Lees // *Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics*. – 1994. – P. 11, N 1. – P. 155 – 169.
23. Pogorelov. V. Nanoscale molecular clusters and vibrational relaxation in simple alcohols / V. Pogorelov, A. Yevglevsky, I. Doroshenko, L. Berezovchuk, Yu. Zhovtobryuch // *Superlattices and microstructures*. – 2008. – Vol. 44, N 4-5. – P. 571-576.
24. Larsen R. Wugt. The benefits of alternation and alkylation: large amplitude hydrogen bond librational modes of alcohol trimers and tetramers / R. Wugt Larsen, M. Suhm // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – v. 12, N 29. – P. 1 – 6.

25. Ochshorn E. Towards understanding ice nucleation by long chain alcohols / E. Ochshorn, W. Cantrell // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – P. 054714-1-6.
26. Larsen R. Wugt. Hydrogen-bonded OH stretching modes of methanol clusters: a combined IR and Raman isotopomer study / R. Wugt Larsen, P. Zielke, M. A. Suhm // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 126. – P. 194307-1-18.
27. Mukhopadhyay I. Laser Stark and Fourier transform spectroscopy and assignment of optically pumped far-infrared laser lines of methanol-D<sub>4</sub> / I. Mukhopadhyay, G.R. Sudhakaranb, G. Mellau // *Spectrochimica Acta A*. – 1998. – V. 54. – P. 1307 – 1317.
28. Лансберг Г.С., УХОЛИН С.А., ДАН 16, 399 (1937)
29. Pogorelov V. Structural transformations in bulk and matrix-isolated methanol from measured and computed infrared spectroscopy / V. Pogorelov, Ye. Chernolevska, Ye. Vaskivskyi, L. G. M. Pettersson, I. Doroshenko, V. Sablinskas, V. Balevicius, J. Ceponkus, K. Kovaleva, A. Malevich, G. Pitsevich // *Journal of Molecular Liquids*. – 2016. – V. 216. – P. 53-58.
30. Pogorelov V. Temperature-controlled kinetics of the growth and relaxation of alcohol clusters in an argon matrix / Pogorelov V., Doroshenko I., Uvdal P., Balevicius V., Sablinskas V. // *Molecular Physics*. – 2010. – V. 108(17). – P. 2165-2170.
31. Perchard J.P. Anharmonicity and hydrogen bonding I. A near-infrared study of methanol trapped in nitrogen and argon matrices / Perchard J.P., Mielke Z. // *Chemical Physics*. – 2001. – V. 264. – P. 221-234.
32. Barnes A. J. Infrared cryogen studies. Part 5: Ethanol and ethanol-d in argon matrices / Barnes A.J., Hallam H.E. // *Trans. Farad. Soc.* – 1970. – V. 66. – P. 1932-1940.
33. Ebukuro T. Raman spectroscopic studies on hydrogen bonding in methanol and methanol/water mixtures under high temperature and pressure / T.

- Ebukuro [et al.] // *Journal of Supercritical Fluids*. – 1999. – V.15. – P. 73 – 78.
34. Lees, R. M. Dark State Illuminated: Infrared Spectrum and Inverted Torsional Structure of the  $\nu_{11}$  Out-of-Plane CH<sub>3</sub>-Rocking Mode of Methanol / R. M. Lees, Li-Hong Xu // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84, N 17. – P. 3815 – 3818.
35. Cezard C. OH-stretching red shifts in bulky hydrogen-bonded alcohols: jet spectroscopy and modeling / C. Cezard, C. A. Rice, M. A. Suhm // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2006. – V. 110. – P. 9839 – 9848.
36. Zoranic L. Microstructure of neat alcohols: a molecular dynamics study / L. Zoranic, F. Sokolic, A. Perera // *Journal of Chemical Physics*. – 2007. – V. 127. – P. 024502-1-10.
37. Doroshenko I. Infrared absorption spectra of monohydric alcohols / I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas // *Dataset Papers in Chemistry*. – 2013. – V.2013. – Article ID 329406, 6 pages. doi:10.7167/2013/329406.
38. Pogorelov V. The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth / V. Pogorelov [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2004. – V. 708. – P. 61 – 65.
39. Погорелов В.Є. Прояв нанорозмірних особливостей структури рідких пропанолу та бутанолу в спектрах комбінаційного розсіяння / Погорелов В.Є., Дорошенко І.Ю., Чернолевська Є.А. // *Вісник Київського університету, серія фізико-математичні науки*. - 2008. - Вип.3. – С. 261-263.
40. Дорошенко І. Агрегація молекул в рідких спиртах: коливальна спектроскопія і комп'ютерне моделювання / Дорошенко І., Погорелов В., Чернолевська Є. // *Вісник Київського національного університету. Фізика*. – 2010.- № 10-11. – С. 43-45.
41. Chernolevska Ye.A. Theoretical and Experimental Researches of Methanol Clusters in Low-Temperature Matrices / Chernolevska Ye.A., Doroshenko I.Yu., Pogorelov V.E., Vaskivskyi Ye.V., Sablinskas V.,

- Balevicius V., Isaev A. // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2015. – Vol. 60. – N. 11. – P.1089-1093.
42. Chernolevska Ye. Spectroscopic investigation of phase transitions in 1-nonanol and 1-decanol. / Chernolevska Ye., Vaskivskiy Ye., Pogorelov V., Doroshenko I., Doroshenko O., Sablinskas V., Balevicius V. // arXiv:1603.00630.
43. Chernolevska Ye. Temperature-induced evolution of a cluster structure in n-nonan-1-ol: experimental study and quantum-chemistry calculations. / Chernolevska Ye., Pogorelov V., Vaskivskiy Ye., Doroshenko I. // *Ukrainian Journal of Physics.* – 2016. – V. 61 – N. 6. – P. 478-481
44. Голуб П. Проявление кластеризации молекул спиртов в колебательных спектрах. Квантово-химическое моделирование / П. Голуб, Е. Чернолевская, В. Погорелов. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – 91 с.
45. Чернолевская Е. Кластерная структура одноатомных спиртов в конденсированном состоянии / Е. Чернолевская, Е. Васкивский, И. Дорошенко. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2016. – 82 с.
46. Chernolevska Ya Ye. Spectroscopy of higher alcohols/ Chernolevska Ya Ye., V.Pogorelov, I.Doroshenko, O.Ievglevskiy. // Book of abstr. of 10th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science. – Kyiv, Ukraine. – 2009. – P. 90.
47. Дорошенко І. Інфрачервона Фур'є-спектроскопія молекулярних утворень в спиртах. / І.Дорошенко, В.Погорелов, В.Балявічус, В.Шаблінскас, Є.Чернолевська // ІХ Харківська конференція молодих науковців «Радіофізика, електроніка, фотоніка та біофізика», Харків, Україна, 1-3 грудня 2009 р. – с. 81.
48. Чернолевська Є. Прояв нанорозмірних особливостей структури рідких пропанолу та бутанолу в спектрах комбінаційного розсіяння / Є.Чернолевська, І.Дорошенко, В.Погорелов // ІХ Харківська

конференція молодих науковців «Радіофізика, електроніка, фотоніка та біофізика», Харків, Україна, 1-3 грудня 2009 р. – с. 90.

49. Pogorelov V. The development of nano-sized structure peculiarities of liquid propanol and butanol in Raman spectra. / V.Pogorelov, I.Doroshenko, Ye.Chernolevska //5th International conference “Physics of liquid matter: modern problems”. Kyiv, Ukraine. 21-24 May 2010. - P.41.
50. Chernolevskaya Ye. The comparison of the vibrational spectra of methanol gas and methanol isolated in argon matrices with the results of the simulation using the method of molecular dynamics / Ye. Chernolevskaya, T. Borzda, I. Doroshenko, V. Pogorelov, A. Isayev, L. Gorb, V. Sablinskas, V. Balevicius // Book of Abstr. of 4th International Symposium “Methods and applications of computational chemistry”. – 2011. – Lviv, Ukraine. – P.77.
51. Pogorelov V. H-bond clustering of small molecules isolated in low-temperature argon matrix / V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Golub, Ye. Chernolevskaya, T. Borzda, V. Sablinskas, V. Balevicius // Materials of International Symposium “Small molecules in interactions” – 26-27 March 2012. – Bochum, Germany. – P.16.
52. Chernolevska E. Temperature evolution of cluster structures in 1-hexanol and 1 octanol / E. Chernolevska, P. Golub // Book of Abstr. of XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. – Beregove, Ukraine: XXI ISSSMC, 2013. – P.107.
53. Pogorelov V. Experimental study of phase transformations in methanol / V. Pogorelov, I. Doroshenko, Ye. Chernolevska, Ye. Vaskivskiy, V. Balevicius, V. Sablinskas, J. Cheponkus. // Book of Abstr. of 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. – Bologna, Italy, 2014. – P.51.
54. Chernolevska Y. A. Experimental study of methanol clusters in argon and nitrogen matrices / Y. A. Chernolevska, V. E. Pogorelov, I. Y. Doroshenko // Materials of 15th International Young Scientists Conference Optics and

- High Technology Material Science SPO 2014. – Kyiv, Ukraine, 2014. – P.86.
55. Chernolevska Ye. Temperature evolution of cluster structures in 1-nonanol / Ye. Chernolevska, Ye. Vaskivskiy, V. Pogorelov // Book of Abstr. of XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. – Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine: XXII ISSSMC, 2015. – P.171
56. Vaskivskiy Ye. Water molecules investigation / Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, V. Pogorelov // Book of Abstr. of XXII Galyna Puchkovska International School-Seminar “Spectroscopy of Molecules and Crystals”. – Chynadiyovo, Zakarpattia, Ukraine: XXII ISSSMC, 2015. – P.172
57. Chernolevska Ye. Experimental study of methanol clusters in argon and nitrogen matrices / Ye. Chernolevska, Ye. Vaskivskiy, I. Doroshenko, V. Pogorelov. // Book of Abstr. of 7th International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”. – Kyiv, Ukraine, May 27-30, 2016. – P.157.
58. Vaskivskiy Ye. Spectroscopic investigation of phase transitions in 1 nonanol and 1 decanol / Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska, I. Doroshenko, V. Pogorelov // Book of Abstr. of 7th International conference “Physics of Liquid Matter: Modern Problems”.– Kyiv, Ukraine, May 27-30, 2016. – P.207.
- Werner A. Beitrage zur Konstitution der anorganischen Verbindungen / Werner A. // Z. Anorg. Chem. – 1893. – V. 3. – P. 267-330.
59. Werner A. Beitrage zur Konstitution der anorganischen Verbindungen / Werner A. // Z. Anorg. Chem. – 1893. – V. 3. – P. 267-330.
60. Pfeiffer P. // Liebegs Ann. Chem. – 1910.; 1911.; Ber. Deutsch. Chem. Ges. – 1914. – V. 47. – P. 1580-1584.
61. Бор Н. Избранные научные труды / Бор Н. – М.: Наука, 1970. – Т. 1. – 584 с.
62. Huggins M.L. Undergraduate Thesis // University of California – 1919.

63. Latimer W.M., Rodebush W.H. // J. A. C. S. – 1920. – V. 42. – P. 1419.
64. Sidgiwick N.V. The electronic theory of valency / Sidgiwick N.V. – London. – 1929.
65. Pauling L. // Pcor. Nat. Ac. Sc. – 1928. – V. 14. – P. 359.
66. Полинг Л. Природа химической связи // Полинг Л. – М.: Госхимиздат, 1947. - 440 с
67. Немухин А.В. Молекулы в матрицах и кластерах / Немухин А.В. // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – ст. 27-31.
68. Andrews L. Chemistry and physics of matrix-isolated species / Andrews L., Moskovits M. – Amsterdam: North Holland, 1989. – P. 430.
69. Coussan S. Infrared laser induced isomerization of methanol polymers trapped in nitrogen matrix. 1. Trimers / Coussan S. et al. // J. Chem. Phys. – 1997. – V. 107. – P. 6526-6540.
70. Coussan S. Infrared photoisomerization of the methanol dimer trapped in argon matrix: monochromatic irradiation experiments and DFT calculations / Coussan S. et al. // Chem. Phys. – 1997. – V. 219. – P. 221-234.
71. Hartmann M. Rotationally resolved spectroscopy of SF<sub>6</sub> in liquid helium clusters: a molecular probe of cluster temperature / Hartmann M. et al. // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 1566-1569.
72. Krishna M.V.R. Collective excitations of helium clusters / Krishna M.V.R., Whaley K.B. // Phys. Rev. Lett. – 1990. – V.64. – P. 1126-1129
73. Klempeper W. Vibrational predissociation of triatomic van der Waals molecules / Klemperer W. // Ber Bunsenges Phys. Chem. – 1974. – V. 78. – P. 129-134.
74. Gough T.E. Photo-induced vibrational predissociation of van der Waals molecules (N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> / Gough T.E., Miller R.E., Scoles G.J. // Chem. Phys. – 1978. – V. 69. – P. 1588-1590.
75. Vasil'tsova T. New statistical mechanical model for calculating Kirkwood factors in self-associating liquid systems and its application to alcohol-

- cyclohexane mixtures / Vasiltsova T., Heintz A. // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127. – P. 114501.
76. Ludwig R. The structure of liquid methanol / Ludwig R. // *Chem. Phys. Chem.* – 2005. – V. 6. – P. 1369-1375.
77. Pagliai M. Hydrogen bond dynamics in liquid methanol / Pagliai M. et al. // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 119. – P. 6655-6662
78. Gao J. A polarizable intermolecular potential function for simulation of liquid alcohols / Gao J., Habibollazadeh D., Shao L. // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 16460-16467.
79. Tsuchida E. Density-functional study of liquid methanol / Tsuchida E., Kanada Ya., Tsukada M. // *Chem. Phys. Lett.* – 1999. – V. 311. – P. 236-240.
80. Saitz L. Dynamics and hydrogen bonding in liquid ethanol / Saitz L., Pardo J.A., Guardia E. // *Mol. Phys.* – 1999. – V. 97. – P. 897-905.
81. Kashtanov S. Chemical and electronic structures of liquid methanol from x-ray emission spectroscopy and density functional theory / Kashtanov S. et al. // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – P. 104205-104213.
82. Vrhovsek A. Hydrogen bonding and molecular aggregates in liquid methanol, ethanol and 1-propanol / Vrhovsek A. et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. V. 115. – P. 13473-13488.
83. Golub. P. The structural peculiarities of liquid n-heptanol and n-octanol / Golub P., Pogorelov V., Doroshenko I. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2012. – V. 169. – P. 80-86.
84. Svishchev I.M. Structure of liquid methanol from spatial distribution functions / Svishchev I.M., Kusalik P.G. // *J. Chem. Phys.* – 1994. – V. 100. – P. 5165-5171.
85. Yamaguchi T. The structure of liquid methanol revisited: a neutron diffraction experiment at  $-80^{\circ}\text{C}$  and  $+25^{\circ}\text{C}$  / Yamaguchi T., Hidaka K., Soper A.K. // *Mol. Phys.* – 1999. – V. 96. – P. 1159-1165.

86. Benmore Chris J. The structure of liquid ethanol: a neutron diffraction and molecular dynamics study / Benmore Chris J., Loh Yen L. // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – P. 5877-5883.
87. “VERTEX Series. Advances Research FT-IR Spectrometers”. – Bruker Corporation official web-site. – [https://www.bruker.com/fileadmin/user\\_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FTIR/VERTEX/Brochures/VERTEXseries\\_brochure\\_EN.pdf](https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/OpticalSpectroscopy/FTIR/VERTEX/Brochures/VERTEXseries_brochure_EN.pdf)
88. Вакарчук І. О. Квантова механіка. — 4-е видання, доповнене. — Львів.: ЛНУ ім. Івана Франка, 2012. — 872 с.
89. Parr R. G., Yang W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. — New York: Oxford University Press, 1989.
90. Kohn, Walter; Sham, Lu Jeu (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review 140 (4A). с. A1133–A1138.
91. Thomas, L. H. (1927). «The calculation of atomic fields». Proc. Cambridge Phil. Soc. 23 (5): 542–548.
92. Møller, Christian; Plesset, Milton S. (1934). "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems" (abstract). Phys. Rev. 46 (7): 618–622.
93. Schrödinger, E. (1926). "Quantisierung als Eigenwertproblem" [Quantification of the eigen value problem]. Annalen der Physik (in German) 80 (13): 437–490.
94. Kümmel, H. G. (2002). "A biography of the coupled cluster method". In Bishop, R. F.; Brandes, T.; Gernoth, K. A.; Walet, N. R.; Xian, Y. Recent progress in many-body theories Proceedings of the 11th international conference. Singapore: World Scientific Publishing. pp. 334–348.
95. Roman M. Balabin (2010). "Intramolecular basis set superposition error as a measure of basis set incompleteness: Can one reach the basis set limit without extrapolation?". J. Chem. Phys. 132 (21): 211103.

96. Slater, J. C. (1930). Atomic Shielding Constants. Physical Review 36. c. 57.
97. Ditchfield, R; Hehre, W.J; Pople, J. A. (1971). "Self- Consistent Molecular- Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian- Type Basis for Molecular- Orbital Studies of Organic Molecules". J. Chem. Phys. 54 (2): 724–728.
98. Dunning, Thomas H. (1989). "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen". J. Chem. Phys. 90 (2): 1007–1023.
99. "1-Decanol". Open Chemistry DataBase -  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-decanol>
100. "Decan-1-ol". Royal Society of Chemistry -  
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7882.html>
101. "1-Nonanol". Open Chemistry DataBase -  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Nonanol>
102. "Nonanol". Royal Society of Chemistry -  
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.8574.html>
103. "Methanol". Open Chemistry DataBase -  
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanol>
104. "Methanol". Royal Society of Chemistry -  
<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.864.html>