

Спектроскопические исследования кластерной структуры н-гексанола, изолированного в аргоновой матрице

И.Ю. Дорошенко

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, физический факультет
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина
E-mail: dori11@ukr.net*

Статья поступила в редакцию 28 июля 2016 г., после переработки 5 сентября 2016 г., опубликована онлайн 25 апреля 2017 г.

Зарегистрированы спектры инфракрасного поглощения н-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, при различных температурах от 20 до 50 К. Выполнен анализ температурной эволюции зарегистрированных спектров в нескольких спектральных областях. Экспериментальные данные интерпретировали с использованием результатов квантово-химического моделирования (метод DFT/B3LYP/6-31G (d,p)) структуры и колебательных спектров цепочечных и циклических кластеров, включающих от одной до четырех молекул гексанола. Показано, что при повышении температуры изолирующей матрицы происходит постепенное преобразование кластерной структуры гексанола.

Зареєстровано спектри інфрачервоного поглинання н-гексанолу, ізольованого в аргонівій матриці, при різних температурах від 20 до 50 К. Виконано аналіз температурної еволюції зареєстрованих спектрів у декількох спектральних областях. Експериментальні дані інтерпретовано з використанням результатів квантово-хімічного моделювання (метод DFT/B3LYP/6-31G (d,p)) структури та коливальних спектрів ланцюжкових й циклічних кластерів, які містять від однієї до чотирьох молекул гексанолу. Показано, що при підвищенні температури ізолюючої матриці відбувається поступова трансформація кластерної структури гексанолу.

PACS: 36.40.Mg Спектроскопия и геометрическая структура кластеров;
37.10.Pq Матричная изоляция молекул.

Ключевые слова: матричная изоляция, н-гексанол, колебательная спектроскопия, инфракрасное поглощение, кластер.

Введение

Одноатомные спирты, молекулы которых посредством межмолекулярной водородной связи способны образовывать разнообразные кластеры, являются достаточно простыми и удобными модельными системами для изучения физических свойств частично упорядоченных сред. Молекула одноатомного спирта содержит всего одну гидроксильную группу, поэтому топология водородной связи между молекулами спиртов достаточно проста, в отличие от, например, воды, молекулы которой могут одновременно участвовать в четырех водородных связях и образовывать различные разветвленные структуры. Поэтому кластеры спиртов служат естественной стартовой точкой для изучения сложных трехмерных сетей водородных связей, существующих в физиологически важных жидкостях. В связи с этим неудивительно, что кластерная структура спиртов изу-

чается довольно интенсивно как экспериментальными, так и теоретическими методами [1–20]. Однако внимание исследователей приковано, главным образом, к первым членам гомологического ряда — метанолу и этанолу. О спиртах с более длинными алкильными цепочками в литературе значительно меньше информации [21–25]. Это связано, в частности, с увеличением количества возможных конформеров (торсионных изомеров относительно неконечных C–C связей) и со значительным увеличением компьютерных ресурсов, необходимых для теоретических расчетов таких молекул.

В данной работе в качестве объекта исследования выбран н-гексанол ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$). Молекула н-гексанола содержит достаточно длинную алкильную цепочку, состоящую из шести атомов углерода, но общее количество атомов в молекуле все еще позволяет проводить квантово-химические расчеты при реальных

затратах компьютерного времени. Гексанол, как и другие спирты, используется при производстве биотоплива, а также в качестве оксигенирующей добавки для повышения октанового числа и снижения токсичности отработанных газов. Поэтому в ряде работ исследовались процессы горения гексанола [26,27]. Также этот спирт применяется в парфюмерно-косметической продукции как антивспениватель или в качестве гидрофобного вещества, повышающего растворяющую способность среды. Гексанол — высококипящее вещество и используется для улучшения текучести и поверхностных свойств краски, а также в качестве растворителя для жиров, восков и красителей. Влияние гексанола на поверхностные свойства исследовалось в работе [28]. В [29] рассматривались термодинамические свойства *n*-гексанола, а в работах [30,31] изучались процессы кластеризации *n*-гексанола, растворенного в циклогексане, и, в частности, было показано, что при невысокой концентрации молекулы гексанола образуют линейные пентамеры и гексамеры, т.е. кластеры, состоящие из соответственно пяти и шести молекул.

Цель данной работы — исследование процесса кластерообразования в *n*-гексаноле методами колебательной спектроскопии и квантово-химического моделирования. Для этого были зарегистрированы спектры инфракрасного поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, при постепенном повышении температуры матрицы от 20 до 50 К. Путем сравнения экспериментальных спектров с результатами квантово-химического моделирования структурно-спектральных характеристик различных кластеров гексанола определяется структура кластеров, преобладающих в исследуемом образце при различных температурах.

Экспериментальная часть

Экспериментальные спектры инфракрасного поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, получены в лаборатории колебательной фурье-спектроскопии Вильнюсского университета (Литва) с помощью FTIR-спектрометра IFS 113 производства фирмы Bruker. Спектры регистрировались в диапазоне частот 500–4000 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} . Для улучшения соотношения сигнал/шум каждый спектр рассчитывался после усреднения 128 интерферограмм.

Для приготовления образца использовался жидкий *n*-гексанол от Fluka чистотой 99,9%, который был предварительно очищен от воды путем выдержки на молекулярном сите на протяжении 48 часов. Также была выполнена дегазация гексанола путем многократного повторения цикла поочередного замораживания, откачки и размораживания образца на стандартной вакуумной установке. Полученные в результате естественного испарения с поверхности жидкого образца пары гексанола смешивались в вакуумной системе с аргоном

(Elme Messer, чистота 99,995%). Соотношение молекул спирта и аргона измерялось по стандартной манометрической технологии и составляло приблизительно 1:1000. Полученная смесь газов осаждалась на охлажденное до 20 К окно (CsI), находящееся в гелиевом криостате. Поток газа в криостате контролировался с помощью игольчатого клапана. Скорость осаждения матрицы составляла около 2 ммоль/ч. Такая скорость позволяет получить достаточно прозрачную твердую матрицу с пригодной оптической плотностью за 60–90 мин. В криостате поддерживался высокий вакуум ($p = 10^{-8}$ бар) путем постоянной откачки криостата с помощью диффузионного вакуумного насоса. Температура матрицы измерялась с помощью кремниевого диода, прикрепленного к окну, на которое осаждалась матрица. Спектры ИК поглощения регистрировались при температурах от 20 до 50 К с шагом 5 К.

Результаты и обсуждение

В колебательной спектроскопии о существовании и силе водородной связи свидетельствует частота валентных колебаний гидроксильной группы, поскольку именно эта группа непосредственно задействована в формировании водородного мостика. В частности, частота колебаний ОН-группы отдельной молекулы спирта равна приблизительно 3700 см^{-1} , а при образовании кластеров это колебание смещается в низкочастотную область, причем смещение тем больше, чем сильнее образованная водородная связь [1,2,9,15,17,19].

На рис. 1 представлена температурная эволюция зарегистрированных спектров ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы (3000–3800 см^{-1}). Видно, что с повышением температуры внешний вид спектров в этой области существенно меняется. При самой низкой температуре (20 К) наблюдается очень узкая интенсивная полоса

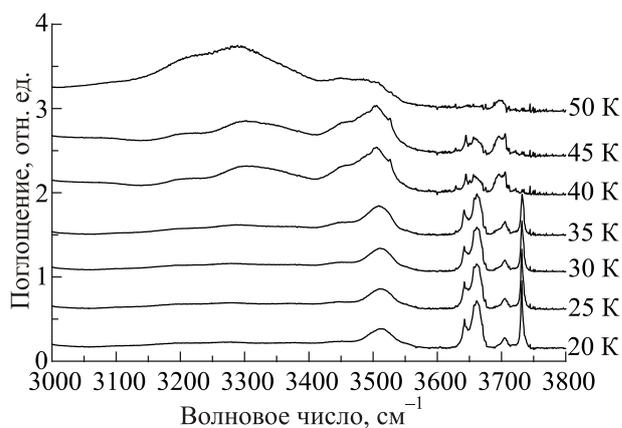


Рис. 1. Спектры ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы.

поглощения на частоте 3732 см^{-1} , интенсивность которой с повышением температуры постепенно снижается, а при достижении 40 К она исчезает. Эту полосу можно отнести к валентным О–Н колебаниям отдельных молекул воды, которые присутствуют в нашем образце в виде примесей. Такая полоса наблюдалась в спектрах ИК поглощения воды в различных матрицах [32] и была отнесена к антисимметричным валентным колебаниям. При 20 К в спектре наблюдаются еще три полосы: 3660, 3642 и 3512 см^{-1} . При повышении температуры матрицы интенсивность первой из них заметно падает, а в более низкочастотной области появляются новые полосы: 3525, 3509, 3450, 3304 и 3207 см^{-1} . При достижении температуры 50 К четкая структурированность спектра исчезает, и можно выделить три широкие полосы с максимумами на 3495, 3295 и 3203 см^{-1} .

С целью отнесения полос поглощения, наблюдаемых в ИК спектрах гексанола в аргоновой матрице при разных температурах, были выполнены квантово-химические расчеты оптимальной структуры возможных кластерных структур гексанола и соответствующих колебательных спектров. Расчеты выполнялись методом DFT с использованием функционала B3LYP и базисного набора 6-31G (d,p). На рис. 2 приведены рас-

считанные структуры кластеров *n*-гексанола, состоящих из разного количества молекул. Рассчитанные в этом же приближении (B3LYP/6-31G (d,p)) спектры ИК поглощения соответствующих кластеров гексанола в спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы приведены на рис. 3.

Для отдельной молекулы (мономера) рассчитанная частота колебаний гидроксильной группы равна 3675 см^{-1} . Для димера эта полоса расщепляется на две: полоса с частотой 3520 см^{-1} соответствует колебаниям той молекулы, которая выступает донором протона при образовании водородной связи, а 3675 см^{-1} — молекуле, являющейся акцептором протона. Для тримера получено три полосы: 3408 , 3403 см^{-1} и малоинтенсивная 3327 см^{-1} , а для тетрамера — полосы с частотами 3113, 3226, 3230, 3280 см^{-1} . Количество полос в области валентных ОН-колебаний соответствует количеству молекул в кластере. Заметно, что с увеличением размера кластера полосы смещаются в область более низких частот. Это связано с ростом энергии водородной связи при увеличении количества молекул в кластере [33], следовательно, ассоциация молекул гексанола в кластеры является энергетически выгодным процессом. На рис. 3 приведены расчеты для цикличе-

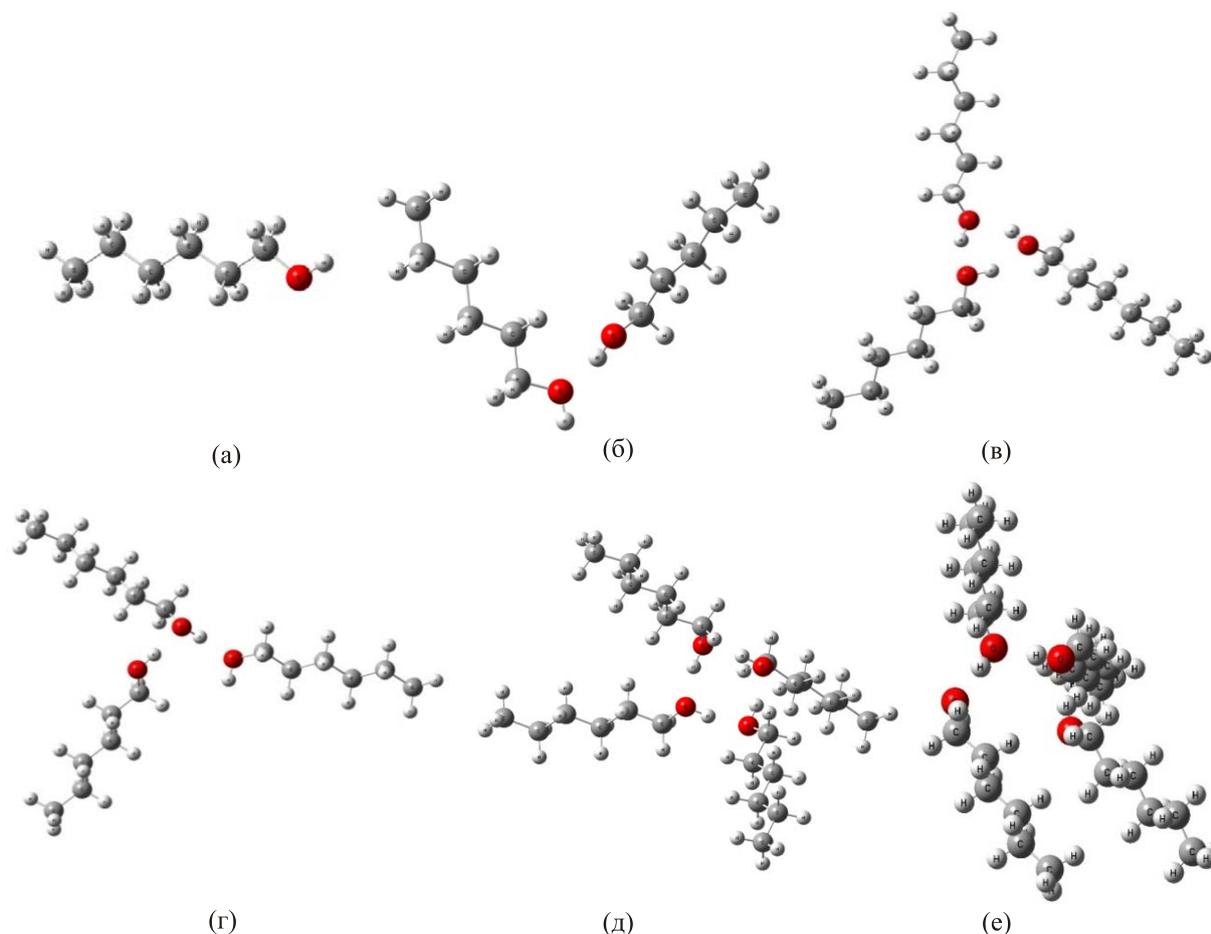


Рис. 2. (Онлайн в цвете) Рассчитанные кластеры *n*-гексанола: мономер (а), димер (б), циклический тример (в), цепочечный тример (г), циклический тетрамер (д) и цепочечный тетрамер (е).

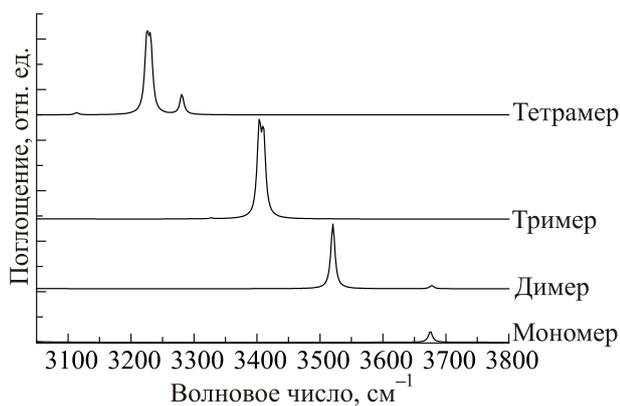


Рис. 3. Рассчитанные спектры ИК поглощения мономера, димера, циклических тримера и тетрамера *n*-гексанола в спектральной области валентных колебаний гидроксильной группы.

ских тримера и тетрамера. Также были рассчитаны колебательные частоты для цепочечных кластеров. В случае цепочечных кластеров появляется полоса колебаний крайней молекулы-акцептора, в которой гидроксильная группа остается свободной. Рассчитанная частота таких колебаний составляет около 3660 см^{-1} . Величина низкочастотного смещения колебаний гидроксильных групп молекул-доноров в цепочечных кластерах немного меньше (на $50\text{--}70 \text{ см}^{-1}$), чем в случае соответствующих циклических кластеров [33].

Учитывая результаты квантово-химического моделирования, можно интерпретировать экспериментально зарегистрированные спектры гексанола в аргоновой матрице при разных температурах (рис. 1). Ясно, что полоса на 3660 см^{-1} соответствует колебаниям свободной гидроксильной группы, т.е. мономеру гексанола. Полосы 3642 и 3512 см^{-1} принадлежат димеру: первая относится к колебаниям молекулы, являющейся акцептором протона, вторая — к колебаниям молекулы донора. При температуре 30 К аргоновая матрица начинает интенсивно испаряться. Таким образом, меняется соотношение между гексанолом и аргоном, т.е. концентрация гексанола в аргоне возрастает, что дает возможность отдельным молекулам объединяться в кластеры. В спектре это проявляется в том, что интенсивность полосы поглощения мономера снижается и начинают расти полосы тримеров (3450 см^{-1}), тетрамеров (3304 см^{-1}) и кластеров большего размера (3207 см^{-1}). Это говорит об уменьшении количества мономеров в образце и увеличении количества кластеров большего размера. Причем из расположения максимумов полос поглощения видно, что образуются как циклические, так и цепочечные кластеры. Количество димеров сначала возрастает, а после 45 К начинает снижаться. При температуре 50 К мономеры гексанола практически отсутствуют, а преобладают кластеры большего размера — тримеры, тетрамеры и т.д. При дальнейшем нагревании образца матрица полностью испаряется, и регистрация

спектров становится невозможной. Таким образом, температурная эволюция зарегистрированных спектров ИК поглощения гексанола в области валентных колебаний гидроксильной группы позволяет проследить процесс постепенного преобразования кластерной структуры гексанола от меньших кластеров к большим.

Следует отметить, что полосы на 3705 и 3695 см^{-1} , интенсивность которых с повышением температуры возрастает, скорее всего, принадлежат колебаниям молекул доноров протона в димерах и более длинных цепочечных кластерах воды соответственно [34,35]. В пользу такой интерпретации свидетельствует также тот факт, что интенсивность этих полос с повышением температуры матрицы увеличивается, в то время как интенсивность полосы, которую мы отнесли к колебаниям мономеров воды, снижается. Это значит, что при испарении аргона в процессе нагревания матрицы молекулы воды также образуют кластеры большего размера.

C–O и C–C группы молекулы гексанола не принимают непосредственного участия в формировании водородной связи, однако известно, что спектральная область скелетных колебаний в спиртах также чувствительна к образованию водородно-связанных структур [8,13,36,37]. На рис. 4 представлены зарегистрированные спектры ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральной области $950\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$. В этой области лежат валентные C–O колебания, валентные симметричные и антисимметричные C–C колебания, а также деформационные C–O–H колебания. Как видно на рис. 4, в этой области также наблюдается температурная эволюция зарегистрированных спектров.

На всех спектрах наблюдается интенсивная полоса с частотой 1062 см^{-1} , интенсивность которой практически не зависит от температуры. Поглощение на частотах 1020 и 1076 см^{-1} с повышением температуры возрастает. Кроме того, при температурах выше 40 К появляется ряд новых полос поглощения. Для интерпретации спектральных данных снова воспользуемся

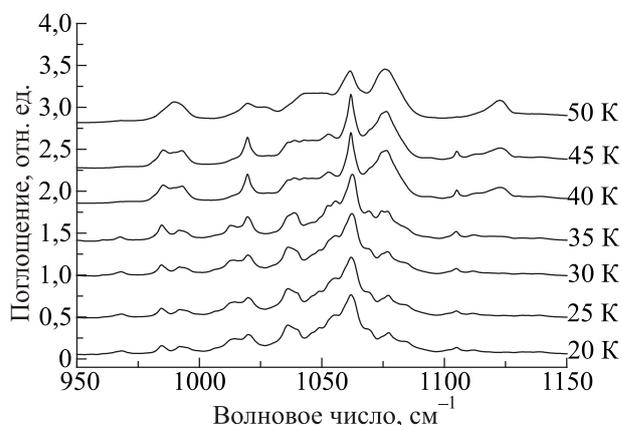


Рис. 4. Спектры ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне $950\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$.

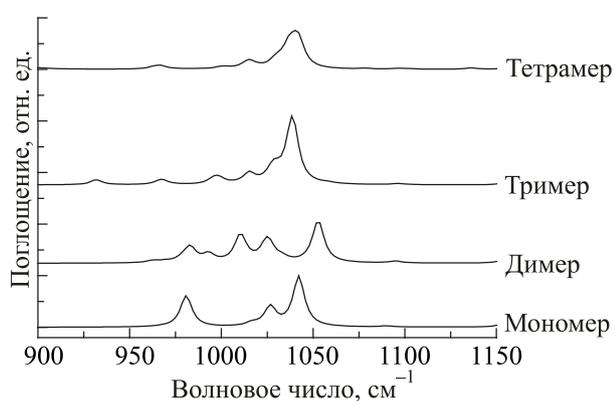


Рис. 5. Рассчитанные спектры ИК поглощения *n*-гексанола для кластеров разного размера в спектральном диапазоне 900–1150 cm^{-1} .

результатами квантово-химического моделирования. Рассчитанные спектры мономера, димера, а также циклических тримера и тетрамера в спектральном диапазоне 900–1150 cm^{-1} приведены на рис. 5.

Сравнивая экспериментальные и модельные спектры в области скелетных колебаний молекулы гексанола, можно сделать вывод, что при низких температурах в матрице образуются небольшие кластеры, состоящие из одной или двух молекул. При нагревании образца увеличивается количество молекул в кластерах. Как показывают квантово-химические расчеты, максимумы полос поглощения мономеров и циклических тримеров гексанола совпадают. Вследствие этого интенсивность наблюдаемой в эксперименте полосы поглощения на частоте 1062 cm^{-1} не зависит от температуры, хотя при повышении температуры матрицы вместо мономеров в образце формируются тримеры. Усиление поглощения на частоте 1076 cm^{-1} свидетельствует об образовании тетрамеров. Увеличение количества молекул в кластерах сопровождается уширением спектральных полос, поскольку при формировании цепочечных и циклических кластеров, состоящих из трех и более молекул гексанола, появляются новые спектральные полосы, которые накладываются друг на друга, образуя сложную спектральную картину. Такие результаты полностью согласуются с выводами, сделанными при анализе спектральной области валентных O–H колебаний.

В спектральном диапазоне 2800–3000 cm^{-1} расположены симметричные и антисимметричные валентные колебания C–H связей в метильной и метиленовой группах молекулы гексанола. Поскольку в молекуле гексанола одна метильная и пять метиленовых групп, т.е. тринадцать C–H связей, в этой части спектра наблюдается довольно много полос со сложными спектральными контурами. На рис. 6 представлена температурная зависимость зарегистрированных спектров ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой

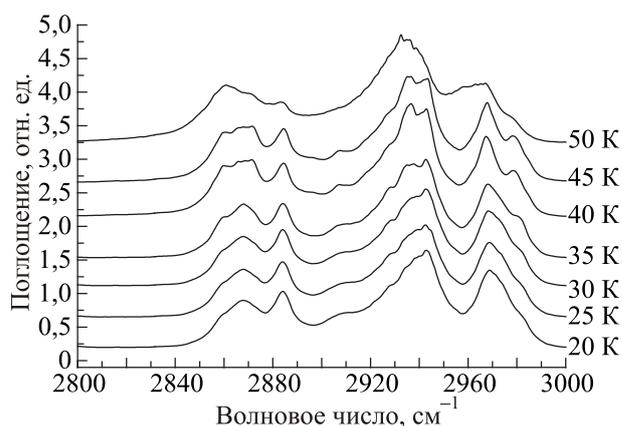


Рис. 6. Спектры ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне 2800–3000 cm^{-1} .

матрице, в спектральном диапазоне 2800–3000 cm^{-1} . Видно, что при повышении температуры образца спектр постепенно становится более структурированным, а при самой высокой температуре существования матрицы (50 К) максимумы полос ИК поглощения немного смещаются в низкочастотную сторону.

Как показывают результаты квантово-химического моделирования для этой спектральной области, представленные на рис. 7, максимумы полос поглощения кластеров разного размера не меняют своего положения. Изменение количества молекул в кластере приводит только к перераспределению интенсивности колебательных полос. Следовательно, трансформация кластерной структуры гексанола в исследуемом образце в области валентных C–H колебаний проявляется в перераспределении интенсивности регистрируемых спектральных полос. В частности, усиливается поглощение на частотах 2860, 2872, 2936 и 2978 cm^{-1} . Это свидетельствует об увеличении разнообразия кластерных структур в исследуемом образце, возникающем вследствие образования кластеров большего размера, как циклических, так и цепочечных.

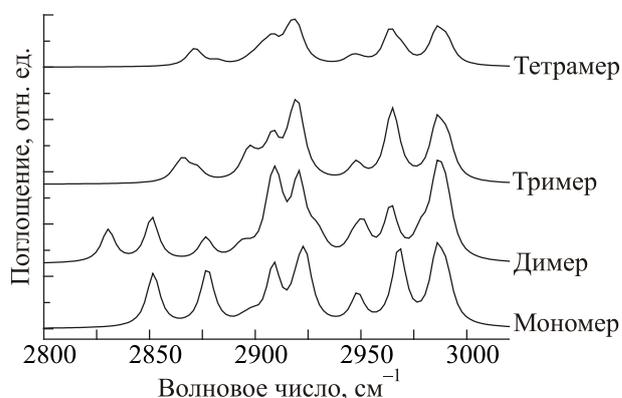


Рис. 7. Рассчитанные спектры ИК поглощения *n*-гексанола для кластеров разного размера в спектральном диапазоне 2800–3000 cm^{-1} .

На рис. 8 показана температурная зависимость зарегистрированных спектров ИК поглощения гексанола в аргоновой матрице в спектральной области 1200–1700 см^{-1} , где расположены деформационные колебания метильной и метиленовой групп. Как видно на рис. 8, заметных изменений в спектрах с повышением температуры не происходит. Это и неудивительно, поскольку деформационные колебания С–Н связей мало чувствительны к формированию водородной связи между молекулами спирта, что подтверждают и результаты квантово-химического моделирования. Наблюдается лишь постепенное уменьшение интенсивности полос поглощения примесных молекул воды около 1600 см^{-1} вплоть до полного исчезновения при температуре 40 К, что коррелирует с поведением полосы 3732 см^{-1} .

Низкочастотная часть колебательных спектров водородно-связанных систем, напротив, может дать дополнительную информацию о кластерной структуре, поскольку в ней расположены неплоские деформационные (либрационные) колебания гидроксильной группы. В случае одиночной молекулы, т.е. для свободной гидроксильной группы, частота этих колебаний не превышает 400 см^{-1} , а при возникновении водородной связи соответствующие спектральные полосы смещаются в высокочастотную сторону до значений 800–900 см^{-1} . На рис. 9 представлена низкочастотная часть рассчитанных спектров инфракрасного поглощения кластеров н-гексанола, содержащих от одной до четырех молекул.

Как показывают результаты квантово-химических расчетов (рис. 9), в случае мономера, т.е. свободной гидроксильной группы, полоса ИК поглощения, соответствующая торсионным О–Н колебаниям, имеет частоту около 265 см^{-1} . Для димера, в котором одна гидроксильная группа остается свободной, а другая принимает участие в формировании водородной связи, наблюдаются две полосы: 325 см^{-1} (относится к колебаниям свободной гидроксильной группы) и 693 см^{-1}

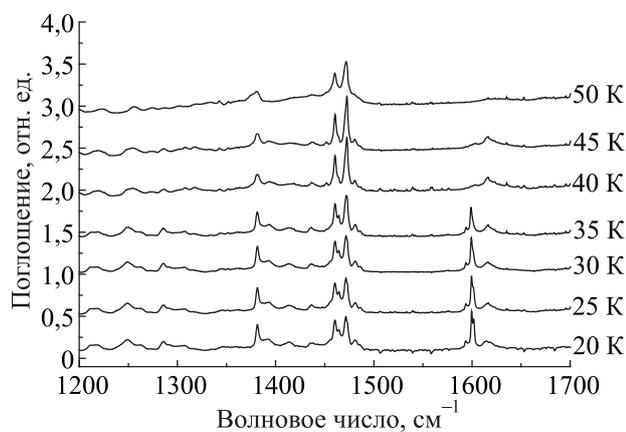


Рис. 8. Спектры ИК поглощения н-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне 1200–1700 см^{-1} .

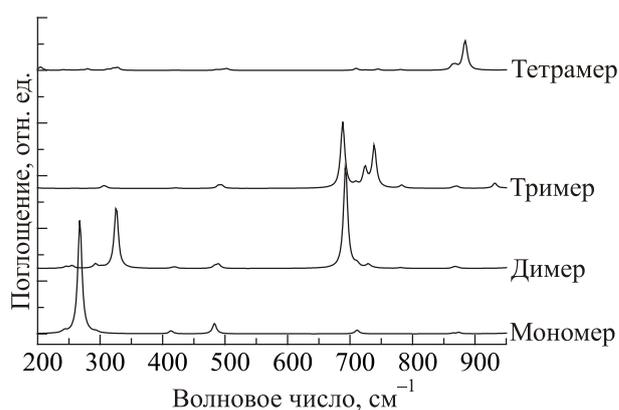


Рис. 9. Рассчитанные спектры ИК поглощения н-гексанола для кластеров разного размера в спектральном диапазоне 200–950 см^{-1} .

(соответствует колебаниям связанной О–Н группы). Для циклического тримера получаем полосы 688, 724 и 738 см^{-1} , колебания тетрамера расположены в диапазоне 860–890 см^{-1} . Таким образом, с увеличением количества молекул в кластере полоса торсионных О–Н колебаний существенно смещается в сторону более высоких частот. На рис. 10 представлена низкочастотная часть экспериментально зарегистрированных спектров ИК поглощения н-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, при разных температурах.

К сожалению, используемое спектральное оборудование не позволяет регистрировать спектры в области ниже 500 см^{-1} , однако из полученных спектральных данных видно, что уже при 20 К в исследуемом образце присутствуют полосы 722, 730 и 736 см^{-1} , которые можно отнести к колебаниям тримеров. Полосы поглощения на 890 и 920 см^{-1} относим к тетрамерам. Таким образом, можно заключить, что уже при температурах формирования аргоновой матрицы в образце появляются тримеры и тетрамеры гексанола, что не было очевидно из анализа спектральной области валент-

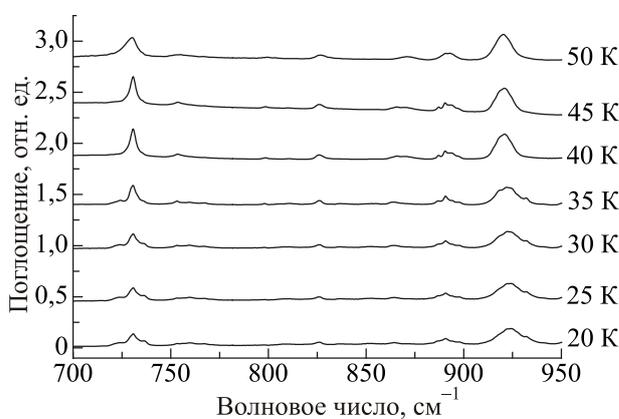


Рис. 10. Спектры ИК поглощения н-гексанола, изолированного в аргоновой матрице, в спектральном диапазоне 700–950 см^{-1} .

ных колебаний гидроксильной группы. При повышении температуры матрицы интенсивность всех полос в низкочастотной части спектра возрастает, что говорит об увеличении количества соответствующих кластеров в образце. Очевидно, что это увеличение количества кластеров, состоящих из трех и более молекул, происходит в результате ассоциации мономеров и димеров, количество которых соответственно уменьшается.

Заключение

Таким образом, проанализировав температурную эволюцию спектров ИК поглощения *n*-гексанола, изолированного в аргонной матрице, удалось проследить процесс постепенного преобразования кластерной структуры гексилового спирта. При осаждении матрицы преобладают кластеры небольшого размера — мономеры и димеры, хотя в некотором количестве присутствуют также тримеры и тетрамеры. При нагревании матрицы аргон начинает испаряться (температура сублимации аргона 30 К), концентрация гексанола в аргоне возрастает, в результате чего происходит энергетически выгодный процесс — ассоциация молекул гексанола. При относительно высоких температурах, вплоть до полного испарения аргонной матрицы, в образце преобладают кластеры, состоящие из трех, четырех и, возможно, даже больше молекул. Следует отметить, что в ИК спектрах низкомолекулярных спиртов из этого же гомологического ряда (метанол, этанол, пропанол), изолированных в низкотемпературных матрицах, наблюдалась подобная трансформация кластерной структуры, и при самых высоких температурах существования аргонной матрицы регистрировалась одна широкая полоса поглощения связанных гидроксильных групп, подобная полосе поглощения в ИК спектрах этих спиртов в жидкой фазе [17,36,38,39]. Однако в случае *n*-гексанола в образце при 50 К не наблюдается формирования одной широкой полосы (в жидком *n*-гексанол в этой спектральной области регистрируется одна полоса ИК поглощения шириной более 200 см⁻¹ с максимумом на 3332 см⁻¹). Очевидно, из-за большого размера молекулы *n*-гексанола и ее вытянутой формы возникают стерические ограничения для образования в аргонной матрице такого разнообразия кластерных структур, которое существует в жидком гексиловом спирте.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины (в рамках двустороннего украинско-литовского научно-исследовательского проекта М/49-2016) и Шведского научного совета (грант №348-2013-6720). Автор выражает признательность В.Е. Погорелову за инициирование исследований в этом направлении, а также В. Балявичусу и В. Шаблинскому за предоставленную возможность экспериментальных исследований.

1. R.A. Provencal, J.B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R.N. Casaes, R.J. Saykally, G.S. Tschumper, and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **110**, 4258 (1999).
2. J.P. Perchard and Z. Mielke, *Chem. Phys.* **264**, 221 (2001).
3. V. Pogorelov, L. Bulavin, I. Doroshenko, O. Fesjun, and O. Veretennikov, *J. Mol. Struct.* **708**, 61 (2004).
4. X. Wu, Y. Chen, and T. Yamaguchi, *J. Mol. Spectr.* **246**, 187 (2007).
5. T. Scharge, D. Luckhaus, and M.A. Suhm, *Chem. Phys.* **346**, 167 (2008).
6. Y.J. Hu, H.B. Fu, and E.R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **125**, 184309 (2006).
7. S. Woutersen, *J. Chem. Phys.* **127**, 154517 (2007).
8. E.F. Fileti, M. Castro, and S. Canuto, *Chem. Phys. Lett.* **452**, 54 (2008).
9. S. Boyd and R. Boyd, *J. Chem. Theory Comput.* **3**, 54 (2007).
10. T.N. Wassermann, P. Zielke, J.J. Lee, C. Cezard, and M.A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7437 (2007).
11. Y. Liu, S. Consta, F. Ogeer, Y.J. Shi, and R.H. Lipson, *Can. J. Chem.* **85**, 843 (2007).
12. C. Cezard, C.A. Rice, and M.A. Suhm, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9839 (2006).
13. F.H. Tikhvatullin, V.E. Pogorelov, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, and A. Shaymanov, *J. Mol. Struct.* **881**, 52 (2008).
14. Y. Tamenori, K. Okada, O. Takahashi, S. Arakawa, K. Tabayashi, A. Hiraya, T. Gejo, and K. Honma, *J. Chem. Phys.* **128**, 124321 (2008).
15. M.A. Suhm, *Adv. Chem. Phys.* **142**, 1 (2009).
16. T.N. Wassermann, M.A. Suhm, P. Roubin, and S. Coussan, *J. Mol. Struct.* **1025**, 20 (2012).
17. И. Дорошенко, Г. Пицевич, В. Шаблинский, *Кластерная структура жидких спиртов: исследование методами колебательной спектроскопии*, LAP LAMBERT Academic Publishing (2012).
18. K. Lin, X. Zhou, Y. Luo, and Sh. Liu, *J. Phys. Chem. B* **114**, 3567 (2010).
19. V. Pogorelov, I. Doroshenko, P. Uvdal, V. Balevicius, and V. Sablinskas, *Mol. Phys.* **108**, 2165 (2010).
20. G.A. Pitsevich and A.E. Malevich, *Am. J. Chem.* **2**, 312 (2012).
21. E. Ochshorn and W. Cantrell, *J. Chem. Phys.* **124**, 054714 (2006).
22. R.W. Larsen and M.A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 1 (2010).
23. P. Golub, V. Pogorelov, and I. Doroshenko, *J. Mol. Liq.* **169**, 80 (2012).
24. A. Vasileva, P. Golub, I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius, and J. Ceponkus, *Dataset Papers in Science* **2014**, Article ID 921308.
25. A. Vasylieva, I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *Ukr. Fiz. Zh.* **60**, 723 (2015).
26. C. Yeung and M.J. Thompson, *Proceedings of the Combustion Institute* **34**, 795 (2013).
27. F. Alaoui, E. Montero, J.P. Basile, M.J.P. Comuñas, and C. Boned, *Fluid Phase Equilibria* **320**, 43 (2012).

28. C.V. Nguyen, Chi M. Phan, Ha M. Ang, H. Nakahara, O. Shibata, and Y. Moroi, *J. Phys. Chem. B* **117**, 7615 (2013).
29. M. Chorążewski, M. Dzida, E. Zorębski, and M. Zorębski, *J. Chem. Thermodyn.* **58**, 389 (2013).
30. M.E. Flores, T. Shibue, N. Sugimura, H. Nishide, F. Martínez, A.F. Olea, and I. Moreno-Villoslada, *J. Mol. Liq.* **199**, 301 (2014).
31. M.E. Flores, T. Shibue, N. Sugimura, H. Nishide, and I. Moreno-Villoslada, *Chem. Phys. Lett.* **644**, 276 (2016).
32. K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, and Y. Katsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3005 (2005).
33. O. Mishchuk, I. Doroshenko, V. Sablinskas, and V. Balevicius, *Struct. Chem.* **27**, 243 (2016).
34. J. Ceponkus, P. Uvdal, and B. Nelander, *J. Chem. Phys A* **116**, 4842 (2012).
35. J. Ceponkus, A. Engdahl, P. Uvdal, and B. Nelander, *Chem. Phys. Lett.* **581**, 1 (2013).
36. И.Ю. Дорошенко, *ФНТ* **37**, 764 (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 604 (2011)].
37. І.Ю. Дорошенко, В.С. Погорелов, Т. Борзда, В. Шаблінскас, *Вісник Київського університету, серія фізико-математичні науки*, вип. 2, 221 (2011).
38. I.Yu. Doroshenko, V. Balevicius, G.A. Pitsevich, K. Aidas, V. Sablinskas, and V.E. Pogorelov, *Fiz. Nizk. Temp.* **40**, 1384 (2014) [*Low Temp. Phys.* **40**, 1077 (2014)].
39. P. Golub, I. Doroshenko, V. Pogorelov, V. Sablinskas, V. Balevicius, and J. Ceponkus, *Dataset Papers in Physics* **2013**, Article ID 473294 (2013).

Spectroscopic study of cluster structure of n-hexanol trapped in an argon matrix

I.Yu. Doroshenko

Infrared absorption spectra of n-hexanol trapped in an argon matrix were registered at different temperatures from 20 to 50 K. An analysis of a temperature evolution of the registered spectra in several spectral ranges was made. Experimental data were interpreted using the results of quantum-chemical simulation (DFT/B3LYP/6-31G (d,p)) of structure and vibrational spectra of chain-like and cyclic clusters containing from one to four molecules of hexanol. It is shown that with the matrix temperature increase a gradual transformation of a cluster structure of hexanol occurs.

PACS: 36.40.Mr Spectroscopy and geometrical structure of clusters;
37.10.Pq Trapping of molecules.

Keywords: matrix isolation, n-hexanol, vibrational spectroscopy, infrared absorption, cluster.