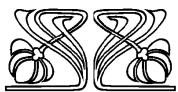


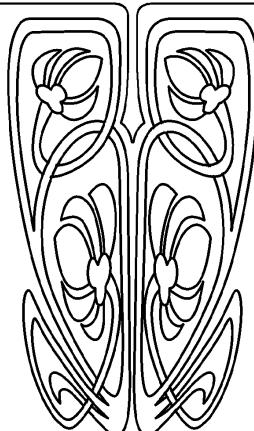
ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 24–36
Izvestiya of Saratov University. Physics, 2025, vol. 25, iss. 1. P. 24–36
<https://fizika.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-1-24-36>, EDN: GCAGDK

Научная статья
УДК 539.194



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



ИК спектры и структурно-динамические ангармонические модели циклогексанола

Л. М. Бабков

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Бабков Лев Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры инновации, lmbabkov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3403-3786>, AuthorID: 44780

Аннотация. Методом теории функционала плотности B3LYP/6-31G(d) с учетом механического ангармонизма построены структурно-динамические модели двух конформеров молекулы циклогексанола 1 и 2 с экваториальной ориентацией гидроксильной группы. Вычислены необходимые параметры адиабатических потенциалов конформеров: минимумы энергий, оптимальные геометрии, дипольные моменты, силовые постоянные, рассчитаны частоты и формы нормальных колебаний и их интенсивности в ИК спектрах. Даны оценка полученных результатов на основании сравнения их с рассчитанными ранее в гармоническом приближении. Проведен анализ измеренных в области 400–3800 см⁻¹ ИК спектров образцов циклогексанола в кристаллических фазах II и III с целью выявления обертонов, составных колебаний и резонансов. Уточнена интерпретация измеренных ИК спектров.

Ключевые слова: циклогексанол, молекула, конформер, молекулярное моделирование, метод функционала плотности, механический ангармонизм, ИК спектр, нормальное колебание, составная частота, обертон, резонанс

Для цитирования: Бабков Л. М. ИК спектры и структурно-динамические ангармонические модели циклогексанола // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Физика. 2025. Т. 25, вып. 1. С. 24–36. <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-1-24-36>, EDN: GCAGDK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

IR spectra and structural-dynamic anharmonic models of cyclohexanol

L. M. Babkov

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Lev M. Babkov, lmbabkov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3403-3786>, AuthorID: 44780

Abstract. Background and Objectives: The construction of quantum mechanical structural-dynamic models of molecular systems has become a necessary part of studies of the structure, optical spectra and properties of matter. The results obtained in the harmonic approximation followed by a scaling procedure guarantee a reliable interpretation of the fundamental vibration bands of the measured vibrational spectra. However, if the spectrum has a complex structure determined by fundamental vibrations, overtones, composite frequencies, resonances, the interpretation is not complete. An approach based on taking into account mechanical anharmonicity makes it possible to significantly minimize the discrepancy between calculated and measured frequencies of fundamental vibrations, identify overtones and composite frequencies in the measured spectra,

and establish the presence of resonant interactions. The advantage of this approach manifests itself to varying degrees in specific cases. In this article, using the density functional theory method, taking into account mechanical anharmonicity, structural-dynamic models of two conformers of the cyclohexanol molecule are constructed. The goal is to identify in this particular case the advantages of taking anharmonicity into account, which consists in minimizing the discrepancies between calculated and measured frequencies, identifying overtones, composite frequencies and resonances, refining and replenishing the interpretation of the measured spectra. **Materials and Methods:** Cyclohexanol ($C_6H_{11}OH$), used in many industries, has been the subject of extensive scientific research. The IR spectra of samples of crystalline phases II and III of cyclohexanol were used, measured on a Bruker IFS-88 Fourier spectrometer at a temperature of 12 K. Using the B3LYP/6-31G(d) method using the GAUSSIAN'03 software package, structural-dynamic models of conformers 1 and 2 isolated cyclohexanol molecules with an equatorial orientation of the hydroxyl group relative to the carbon backbone of the molecule. **Results:** The main parameters of adiabatic potentials have been calculated: minimum energies, optimal geometries, dipole moments of conformers 1 and 2 of an isolated cyclohexanol molecule. The frequencies of normal vibrations in the anharmonic approximation and the intensities of fundamental bands in the IR spectra have been calculated. A vibrational analysis of the IR spectra of cyclohexanol samples in crystalline phases II and III, measured in the range $400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$, has been carried out in order to identify overtones, vibrations of compounds and resonances. An assessment of the results obtained in comparison with those obtained in the harmonic approximation has been given. Their interpretation of the measured IR spectra has been refined. **Conclusions:** Based on the results of taking into account mechanical anharmonicity when constructing structural-dynamic models of isolated conformers 1 and 2 of cyclohexanol, it has been established that the agreement between the measured and calculated frequencies in the regions of $1080\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ and $2800\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$ of the IR spectrum has significantly improved compared to harmonic scaled frequencies. The consequence of this improvement is a refinement of the interpretation of the frequencies v_{40} and v_{41} of the stretching vibrations of the C–H bonds closest to the core of the H-complex, and the band with a maximum at a frequency of 1517 cm^{-1} in the spectrum of crystalline phase II, which is a superposition of the composite vibrations $v_8 + v_{18}$, $v_5 + v_{23}$, $v_9 + v_{16}$. It has been established that resonance interactions in cyclohexanol conformers are small and resonances are unlikely. This conclusion is consistent with experimental data on the IR spectra of cyclohexanol.

Keywords: cyclohexanol, IR spectrum, density functional method, molecular modeling, mechanical anharmonicity, normal fluctuation, composite frequency, overtone

For citation: Babkov L. M. IR spectra and structural-dynamic anharmonic models of cyclohexanol. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2025, vol. 25, iss. 1, pp. 24–36 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1817-3020-2025-25-1-24-36>, EDN: GCAGDK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Построение структурно-динамических моделей молекулярных систем, образующих вещество в различных фазовых состояниях, на основе квантово-механических методов стало необходимой частью исследований его структуры, оптических спектров и свойств. Критерием правильности выбора метода и приближений является хорошее согласие вычисленных и измеренных спектроскопических параметров. Расхождение рассчитанных в рамках метода теории функционала плотности (ТФП) в гармоническом приближении частот нормальных колебаний с измеренными не превышает 4–5%, что обеспечило широкое использование результатов таких расчетов в исследованиях структуры, спектров и свойств вещества. Абсолютная ошибка в пределах указанной погрешности неодинакова для различных областей колебательного спектра. В высокочастотной области ($2850\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$), где проявляются валентные колебания связей C–H, N–H, O–H она находится в диапазоне $150\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. Для частот среднего диапазона ($400\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) абсолютная ошибка на порядок меньше и сопоставима с ошибками метода валентно-силового поля, широко использовавшегося в теории колебательных спектров молекул [1–4] до внедрения в молекулярное моделирование метода ТФП. Для минимиза-

ции указанной ошибки в мировой практике широко используется процедура масштабирования силовых полей и частот [5–7]. Получаемые при этом результаты гарантируют надежную интерпретацию частот фундаментальных колебаний измеренных наблюдавшихся спектров молекулярных систем. Однако при наличии у спектра сложной структуры, определяемой фундаментальными колебаниями, обертонаами, составными частотами, резонансами, интерпретация не является полной, и это не может удовлетворить исследователя.

Подход, основанный на учете механического ангармонизма, позволяет в значительной степени минимизировать расхождение рассчитанных и измеренных частот фундаментальных колебаний, выявить в измеренных спектрах обертоны и составные частоты, установить наличие резонансных взаимодействий. Преимущество этого подхода проявляется в конкретных случаях в различной степени. Как показала практика, его реализация требует значительно большего временного ресурса, что стало одной из причин его ограниченного использования. Он применим при построении структурно-динамических моделей не слишком громоздких молекулярных систем: свободных молекул (бензол [8], азациклические соединения [9], 2-бифенилметанол [10]), простейших комплек-

сов с водородной связью [11] и т. д. В этих случаях учет ангармонизма демонстрирует ряд неоспоримых преимуществ.

В настоящей работе представлены результаты расчета ИК спектров двух конформеров циклогексанола в ангармоническом приближении с использованием основных параметров их адиабатических потенциалов, вычисленных методом ТФП. Цель – выявление в данном конкретном случае преимуществ учета ангармонизма, состоящих в минимизации расхождений рассчитанных и измеренных частот, выявлении составных частот, обертонаов и резонансов, в уточнении и пополнении интерпретации измеренных спектров.

Циклогексанол ($C_6H_{11}OH$), используемый во многих отраслях промышленности, является объектом всесторонних научных исследований [12–22]. Его молекула обладает конформационной мобильностью [16–19] и реализуется в виде четырех конформеров, различающихся ориентацией гидроксильной группы [19]. Конформеры обозначаются арабскими цифрами (рис. 1). Методом рентгеноструктурного анализа и нейтронографии установлено, что циклогексанол обладает полиморфизмом [19] и образует нескольких стабильных при определенных внешних условиях кристаллических структур с различным конформационным составом молекул. Они обозначаются римскими цифрами.

Структуры полиморфных модификаций в значительной степени обусловлены влиянием водородной связи [17, 18, 22]. Установлено, что циклогексанол образует пластическую фазу I.

Одна из его кристаллических фаз (II) представлена циклическими тетramerами, другая (III) – беконечными цепочками из димеров, а нестабильная фаза (III') – тримерами. Н-комpleксы состоят из конформеров циклогексанола 1 и 2 (см. рис. 1) с экваториальной ориентацией гидроксильной группы. В работах [20, 21] проведено моделирование структуры и спектров четырех возможных конформеров циклогексанола в гармоническом приближении, установлены их спектрально-структурные признаки. В работе [22] исследовано влияние водородной связи на структуру и колебательные спектры циклогексанола. Интерпретированы измеренные ИК спектры. Расчеты в [22] базировались на экспериментальных данных работы [19], в соответствии с которыми кристаллическая фаза II представлена Н-комплексами конформера 1, кристаллическая фаза III – Н-комплексами конформеров 1 и 2. Предложенную в [21, 22] интерпретацию измеренных ИК спектров кристаллических фаз II, III нельзя, как нам показалось, считать полной, в связи с чем возникла идея учета ангармонизма при построении структурно-динамических моделей конформеров циклогексанола 1 и 2.

1. Эксперимент и моделирование

Экспериментальная часть работы подробно описана в [21, 22]. Здесь мы кратко остановимся на моментах, имеющих непосредственное отношение к рассматриваемой проблеме. В работе использованы ИК спектры образцов кристаллических фаз II, III циклогексанола, измеренные

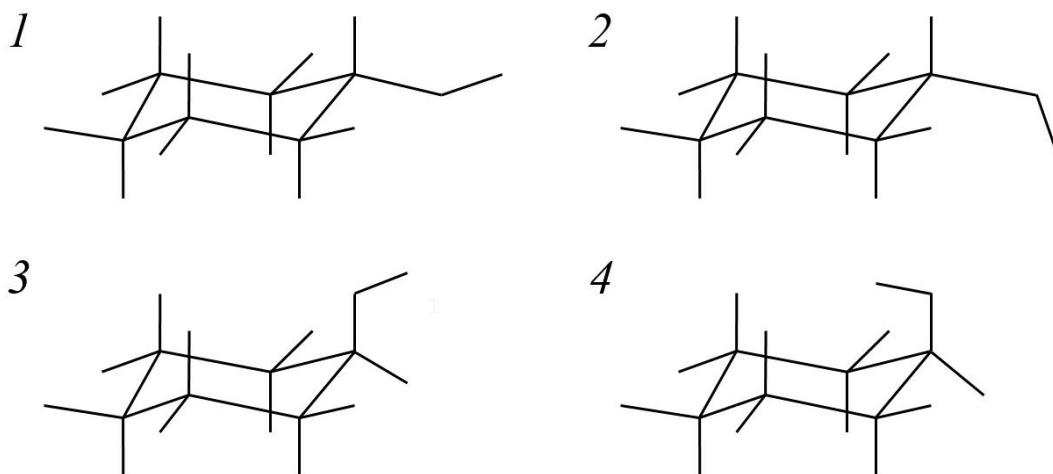


Рис. 1. Конформеры 1–4 молекулы циклогексанола [19]

Fig. 1. Conformers 1–4 of a cyclohexanol molecule [19]



на Фурье-спектрометре IFS-88 (Bruker, Германия) при температуре 12 К.

Методом ТФП B3LYP/6-31G(d), с использованием программного комплекса GAUSSIAN'03 [23–25], построены структурно-динамические модели конформеров 1 и 2 изолированной молекулы циклогексанола с экваториальной ориентацией гидроксильной группы относительно углеродного острова молекулы. Вычислены основные параметры адиабатических потенциалов: минимальные энергии, оптимальные геометрии, дипольные моменты. Рассчитаны частоты нормальных колебаний в ангармоническом приближении, интенсивности фундаментальных полос в ИК спектрах, проведен колебательный анализ спектров с целью выявления частот первых обертонов, составных частот, резонансов.

2. Результаты и их обсуждение

Строение конформеров 1 и 2 циклогексанола представлено на рис. 2. Рассчитанные значения энергии, дипольных моментов (μ_0) и геометрические параметры конформеров приведены в табл. 1. Неплоские циклогексановые кольца конформеров имеют конформацию «кресло». Положения гидроксильной группы относительно остова молекулы различаются величиной двугранного угла $H_8-O_7-C_1-H_9$: 60° для конформера 1 и 180° для конформера 2.

В табл. 2 приведены частоты нормальных колебаний конформеров 1 и 2, рассчитанные в гармоническом приближении (не масштабированные и масштабированные) и ангармоническом, их интенсивности в ИК спектрах, дано отнесение частот по коэффициентам форм нормальных колебаний.

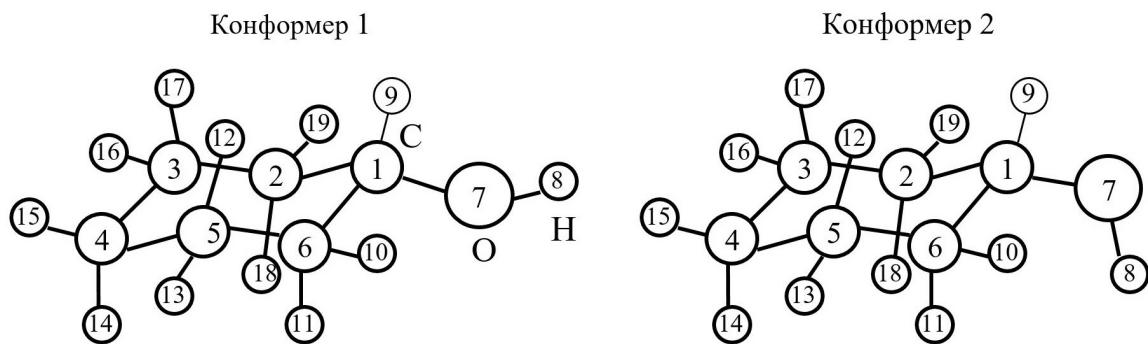


Рис. 2. Строение конформеров молекулы циклогексанола
Fig. 2. Structure of conformers of the cyclohexanol molecule

Таблица 1 / Table 1

Рассчитанные параметры конформеров молекулы циклогексанола [21]
Calculated parameters of conformers of the cyclohexanol molecule [21]

Параметры	Конформер / Conformer	
	1	2
Энергия / Energy, Eh	E	-311.090870
Дип. момент / Dip. moment, D	μ_0	1.71
Длины связей / Bond lengths, Å	O_7-H_8	0.97
	C_1-O_7	1.43
	C_1-C_2	1.53
	C_1-C_6	1.53
Углы, град. / Angles, degrees	$C_1-O_7-H_8$	108
	$H_9-C_1-O_7$	110
	$C_6-C_1-O_7$	112
	$C_1-C_2-C_3$	112
	$C_2-C_1-C_6$	111
Двугранные углы, град. / Dihedral Angles, degrees	$H_8-O_7-C_1-H_9$	64
	$C_4-C_5-C_6-C_1$	55

Измеренные и рассчитанные частоты нормальных колебаний конформеров 1 и 2 молекулы циклогексанола
Measured and calculated frequencies of normal vibrations of conformers 1 and 2 of the cyclohexanol molecule

№ колебания / Vibration, no.	Эксперимент / Experiment	Конформер 1 / Conformer 1				Конформер 2 / Conformer 2				Отнесение* / Assignment
		ν_{IR} , cm^{-1}	ν_{harm} , cm^{-1} [21]	ν_{scaled} , cm^{-1} [21]	ν_{harm} , cm^{-1} [21]	ν_{IR} , km/mole [21]	ν_{scaled} , cm^{-1} [21]	ν_{harm} , cm^{-1} [21]	ν_{IR} , km/mole [21]	
1			161	159	0.9	163	161	151	1.8	$\chi(C_5C_6C_1O_7), \chi(O_7C_1C_2C_3), \chi(H_{18}C_2C_1O_7), \chi(C_3C_2C_1H_9)$
2			230	227	1.4	229	226	193	4.7	$\chi(C_1C_2C_3H_{17}), \chi(H_{12}C_5C_6C_1), \chi(C_4C_3C_2C_1),$
3			299	295	107.8	297	293	148	65.7	$\chi(C_2C_1O_7H_8), \chi(C_6C_1O_7H_8), \chi(H_9C_1O_7H_8)$
4			334	329	2.1	333	328	317	1.9	$\chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{14}C_4C_5H_{12}), \chi(H_{17}C_3C_4C_5)$
5			344	339	14.2	363	358	322	46.1	$\chi(C_2C_1O_7H_8), \chi(C_6C_1O_7H_8), \chi(H_9C_1O_7H_8)$
6	409	411	406	400	0.4	405	399	408	0.6	$\chi(H_{10}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{12})$
7	451	447	456	449	1.5	454	447	442	2.7	$\chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
8	461	463	476	469	5.4	469	462	459	1.6	$\chi(H_{10}C_6C_1C_2), \chi(C_6C_1C_2H_{19}), \chi(C_6C_1C_2H_{18})$
9	551	552	558	550	5.4	557	549	540	1.3	$\chi(C_2C_3C_4H_{15}), \chi(C_6C_5C_4H_{15}), \chi(C_1C_6C_5H_{13})$
10	789	790	799	787	0.8	795	783	781	2.7	$\chi(H_{17}C_3C_2H_{18}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{13})$
11	789	790	802	790	0.6	800	788	787	0.3	$\chi(C_2C_3C_4H_{15}), \chi(C_6C_5C_4H_{15}), \chi(C_1C_6C_5H_{13})$
12	845	847	855	842	1.5	853	840	836	1.7	$\chi(C_3C_4), \chi(C_4C_5), \chi(H_{17}C_3C_4H_{14}), \chi(H_{14}C_4C_5H_{12})$
13	889	891	901	887	6.3	898	885	878	1.5	$\chi(H_{15}C_4C_5H_{12}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{13})$
14	889	891	904	890	6.3	905	891	891	6.8	$\chi(H_{11}C_6C_5H_{12}), \chi(H_{18}C_2C_3H_{17}), \chi(H_{11}C_6C_5H_{13})$
15	925	929	942	928	0.9	938	924	930	0.4	$\chi(H_{19}C_2C_3H_{16}), \chi(H_{10}C_6C_5H_{13}), \chi(H_{17}C_3C_2H_{19})$
16	973	971	990	975	16.1	992	977	972	9.9	$\chi(C_1O_7), \chi(H_{18}C_2C_1H_9), \chi(H_{11}C_6C_1H_9), \chi(H_{17}C_3C_4C_5)$
17	1028	1028	1040	1024	5.2	1037	1021	1020	2.9	$\chi(C_3C_2), \chi(C_6C_5), \beta(C_2C_3H_{16}), \beta(C_1C_2H_{18})$
18	1049	1051	1059	1043	1041	10.9	1070	1054	1.9	$\chi(C_1C_2), \beta(C_4C_5H_{13})Q(C_6C_1), \beta(C_4C_3H_{16})$
19	1066	1066	1089	1073	10.7	1090	1074	1058	127.2	$\beta(C_2C_3H_{17}), \beta(C_3C_2H_{18}), \beta(C_1C_2H_{18})$
20	1078	1074	1098	1082	10.7	1093	1077	1082	0.3	$\chi(C_3C_4), \chi(C_5C_4), \chi(C_3C_2), \chi(C_6C_5), \beta(C_1C_2H_{18})$
21	1083	1093	1111	1094	1082	67.3	1106	1089	1073	$\chi(C_1O_7), \beta(C_1O_7H_8), (H_{18}C_2C_1C_6), (C_2C_1C_6H_{11})$
22	1142	1148	1166	1149	10.1	1152	1135	1127	0.6	$\chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{17}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
23	1168	1176	1193	1175	5.1	1216	1198	1190	1.3	$\chi(H_{15}C_4C_5H_{13}), \chi(H_{16}C_3C_4H_{15}), \chi(H_{15}C_4C_5H_{12})$
24	1240	1240	1267	1248	28.5	1245	1226	1218	2.4	$\beta(C_1C_7H_8), \chi(H_{11}C_6C_1H_9), \chi(H_{18}C_2C_1H_9), \chi(H_{19}C_2C_1H_9)$

25	1260	1258	1291	1272	1264	3.9	1291	1272	1263	2.3	$\chi(H_{10}C_6C_5H_{13})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{19})$, $\beta(C_4C_5H_{13})$, $\beta(C_4C_3H_{16})$
26	1260	1258	1298	1279	1268	2.8	1299	1280	1269	3.4	$\beta(C_5C_4H_{14})$, $\beta(C_3C_4H_{14})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_4H_{15})$
27	1305	1296	1312	1292	1287	14.7	1330	1310	1302	14.1	$\beta(C_1O_7H_8)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\beta(C_1C_2H_{19})$, $\beta(H_9C_1C_6H_{10})$
28	1333	1312	1355	1335	1325	3.2	1348	1328	1317	0.7	$\beta(C_1C_6H_{10})$, $\beta(C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_6H_{10})$, $\chi(H_9C_1C_6H_{10})$
29	1339	1328	1367	1346	1336	0.9	1384	1363	1353	1.3	$\chi(H_{18}C_2C_1H_9)$, $\beta(C_1C_2H_{18})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$, $\beta(C_1C_6H_{10})$
30	1349	1337	1384	1363	1351	0.4	1395	1374	1361	2.7	$\chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_3C_4H_{15})$, $\beta(C_5C_4H_{15})$, $\chi(H_{15}C_4C_5H_{12})$
31	1364	1347	1398	1377	1366	0.8	1396	1375	1362	12.9	$\beta(C_3C_4H_{14})$, $\beta(C_5C_4H_{14})$, $\chi(H_{17}C_3C_4H_{14})$, $\chi(H_{12}C_5C_4H_{14})$
32	1364	1365	1401	1380	1366	6.4	1402	1381	1370	3.3	$\beta(C_2C_3H_{16})$, $\beta(C_6C_5H_{13})$, $\beta(C_4C_3H_{16})$, $\beta(C_4C_5H_{13})$
33	1368	1365	1418	1397	1379	20.2	1406	1385	1362	1.4	$\chi(H_9C_1C_2H_{19})$, $\chi(H_9C_1C_2C_3)$, $\beta(C_2C_1H_9)$, $\chi(H_9C_1O_7H_8)$
34	1399	1422	1458	1436	1414	7.5	1447	1425	1402	53.7	$\chi(H_{10}C_6C_1H_9)$, $\chi(C_5C_6C_1H_9)$, $\beta(C_2C_1H_9)$, $\beta(H_9C_1O_7)$
35	1438	1439	1513	1490	1472	0.2	1511	1488	1471	0.0	$\alpha(H_{11}C_6H_{10})$, $\alpha(H_{18}C_2H_{19})$, $\chi(H_{10}C_6C_5H_{12})$, $\chi(H_{16}C_3C_2H_{18})$
36	1438	1439	1517	1494	1471	1.7	1516	1493	1473	0.5	$\alpha(H_{14}C_4H_{15})$, $\alpha(H_{18}C_2H_{19})$, $\chi(H_{16}C_3C_4H_{14})$
37	1449	1449	1519	1496	1479	3.7	1518	1495	1479	3.1	$\alpha(H_{17}C_3C_1H_{16})$, $\alpha(H_{13}C_5H_{12})$, $\chi(H_{17}C_3C_4H_{15})$, $\chi(H_{18}C_2C_3H_{17})$
38	1460	1449	1524	1501	1484	8.0	1523	1500	1483	11.0	$\alpha(H_{12}C_5H_{13})$, $\alpha(H_{17}C_3H_{16})$, $\chi(H_{19}C_2C_3H_{17})$
39	1468	1468	1540	1517	1494	1.7	1538	1515	1492	2.2	$\alpha(H_{14}C_4H_{15})$, $\alpha(H_{19}C_2H_{18})$, $\alpha(H_{11}C_6H_{10})$, $\alpha(H_{13}C_5H_{12})$
40		2952	2804	2863	51.0	3000	2850	2827	2827	7.4	$q(C_1H_9)$
41		3019	2868	2810	42.0	3006	2856	2821	2821	35.9	$q(C_6H_{10})$, $q(C_6H_{11})$
42		3023	2872	2820	13.9	3021	2870	2815	2815	13.2	$q(C_3H_{17})$, $q(C_4H_{14})$, $q(C_5H_{12})$
43		3025	2874	2837	19.9	3026	2875	2807	2807	14.1	$q(C_5H_{12})$, $q(C_4H_{14})$, $q(C_3H_{17})$
44		3029	2878	2841	33.9	3030	2879	2847	2847	37.9	$q(C_4H_{14})$, $q(C_4H_{15})$, $q(C_3H_{17})$
45		3041	2889	2857	21.2	3049	2897	2907	2907	38.7	$q(C_2H_{18})$, $q(C_2H_{19})$
46		3063	2910	2918	44.3	3073	2919	2941	2941	61.0	$q(C_6H_{11})$, $q(C_6H_{10})$, $q(C_5H_{13})$
47		3073	2919	2937	57.2	3074	2920	2933	2933	51.3	$q(C_4H_{15})$, $q(C_4H_{14})$, $q(C_5H_{13})$
48		3076	2922	2936	42.7	3079	2925	2930	2930	52.9	$q(C_3H_{16})$, $q(C_5H_{13})$
49		3081	2927	2932	69.3	3084	2930	2945	2945	45.7	$q(C_5H_{13})$, $q(C_3H_{16})$, $q(C_4H_{14})$
50		3091	2936	2942	59.9	3089	2935	2947	2947	64.9	$q(C_2H_{19})$, $q(C_2H_{18})$
51			3735	3548	3549	6.0	3723	3537	3516	6.1	$q(O_7H_8)$

Примечание. * Введены обозначения координат, принятые в теоретической колебательной спектроскопии: q – валентное колебание связей, содержащей атом водорода; Q – валентное колебание углов. α , β , χ – плоские деформационные колебания углов.

Note. * The coordinate designations adopted in theoretical vibrational spectroscopy are introduced: q is the stretching vibration of a bond containing a hydrogen atom; Q is the stretching vibration of a bond; α , β , χ are the plane deformation vibrations of angles.



Из общего предварительного анализа табл. 2 следует, что в области валентных и деформационных колебаний шестичленного кольца и связей C–O, ($400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и в области валентных колебаний связей C–H и O–H ($2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$) превышения рассчитанных гармонических частот над измеренными, составляют соответственно 1.5 и 5%. Эти превышения минимизированы масштабированием частот [21] и с учетом ангармонизма. Ангармонические частоты валентного колебания связи O–H (3549 и 3516 см^{-1} в конформерах 1 и 2 соответственно) превышают на $\sim 300\text{ см}^{-1}$ положение центра тяжести полос с аномальными ширинами и интенсивностями в измеренных ИК спектрах, соответствующих этому колебанию. Указанное превышение есть следствие ограниченности модели изолированной молекулы, не учитывающей влияния водородной связи на ИК спектр.

Для дальнейшего выявления преимуществ учета ангармонизма остановимся на анализе измеренных и вычисленных частот колебаний более детально. Одна из трудностей при таком анализе, связана с тем, что измеренные спектры принадлежат образцам, состоящим из H-комплексов конформеров 1 и 2 [19], а ангармонические частоты рассчитаны для изолированных конформеров. Установлено, что комплексообразование и ангармонизм при их учете вносят сравнимые по величине поправки к частотам колебаний $v_6 - v_9$, $v_{21} - v_{24}$, v_{27} , v_{33} , v_{34} в области $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (в табл. 2 они набраны курсивом). Однозначного ответа на вопрос о преимуществе учета ангармонизма из анализа этих частот не имеется. В области $3040\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ проявляется валентное колебание связи O–H (v_{51}). Влияние на него водородной связи, как следует из результатов работы [22], существенно превышает влияние ангармонизма.

С учетом сказанного основное внимание целесообразно сосредоточить на колебаниях структурных элементов конформеров 1 и 2, удаленных от ядра H-комплекса, испытывающих минимальное влияние водородной связи. Это колебания $v_{10} - v_{20}$, v_{25} , v_{26} , $v_{28} - v_{32}$, $v_{35} - v_{39}$ в области $400\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и валентные колебания связей C–H ($v_{40} - v_{50}$) в области $2800\text{--}2940\text{ см}^{-1}$, для которых учет ангармонизма является определяющим.

В кристаллической фазе II в соответствии с экспериментальными данными [19] реализуются H-комpleксы конформера 1 циклогексанола. В области $790\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ расхождение вычис-

ленных гармонических частот $v_{10} - v_{20}$ с измеренными ограничено интервалом $\sim 10\text{--}20\text{ см}^{-1}$, масштабированных $\sim 1\text{--}7\text{ см}^{-1}$, ангармонических $\sim 1\text{--}8\text{ см}^{-1}$, т. е. в данной области масштабированные гармонические и ангармонические частоты нормальных колебаний одинаково удовлетворительно согласуются с измеренными. Для частот v_{25} , v_{26} $v_{28} - v_{32}$, $v_{35} - v_{39}$ области $1080\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ соответствующие интервалы составили $\sim 22\text{--}38\text{ см}^{-1}$ для гармонических, $\sim 2\text{--}19\text{ см}^{-1}$ – для масштабированных и $\sim 2\text{--}8\text{ см}^{-1}$ для ангармонических частот, т. е. учет ангармонизма дает преимущество.

На рис. 3 представлены измеренный ИК спектр кристаллической фазы II и рассчитанный спектр конформера 1. Здесь и далее, на рис. 4–6, сплошная линия – измеренный спектр, вертикальные отрезки соответствуют рассчитанным частотам и интенсивностям.

В области $2800\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ ($v_{40} - v_{50}$) указанное преимущество более очевидно. На рис. 4 приведены ИК спектры циклогексанола: экспериментальный, принадлежащий кристаллической фазе II, и рассчитанные (конформер 1) в гармоническом (а, частоты масштабированы) и ангармоническом (б) приближениях.

Экспериментальный спектр в данной области представлен широкой двугорбой полосой, не обладающей четкой структурой, что является следствием комплексообразования: образец состоит из тримеров, тетramerов и цепочечных ассоциатов конформера 1. Частоты колебаний конформера расщепляются при образовании H-комплексов на три, четыре и т. д. близко расположенных компонент. В области $2800\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ измеренного спектра проявляется, таким образом, 33 валентных колебания C–H тримера, 44 – тетрамера и еще большее – цепочечного ассоциата; все это находит свое отражение в структуре полосы в данной области. Величина расщепления для частот $v_{42}\text{--}v_{50}$ составила от 2 до 9 см^{-1} . Для частот v_{40} и v_{41} она равна 25 и 1 см^{-1} в тетрамере, 40 и 3 см^{-1} в тримере, 125 и 34 см^{-1} во фрагменте цепочечного ассоциата. Указанные две частоты соответствуют валентным колебаниям связей $C_1\text{--}H_9$ (v_{40}), и комбинации валентных колебаний связей $C_6\text{--}H_{10}$, $C_1\text{--}H_{11}$ (v_{41}), находящихся вблизи ядер образовавшихся H-комплексов и испытывают влияние водородной связи: v_{40} – в большей степени, v_{41} – в меньшей, и только в цепочечном ассоциате.

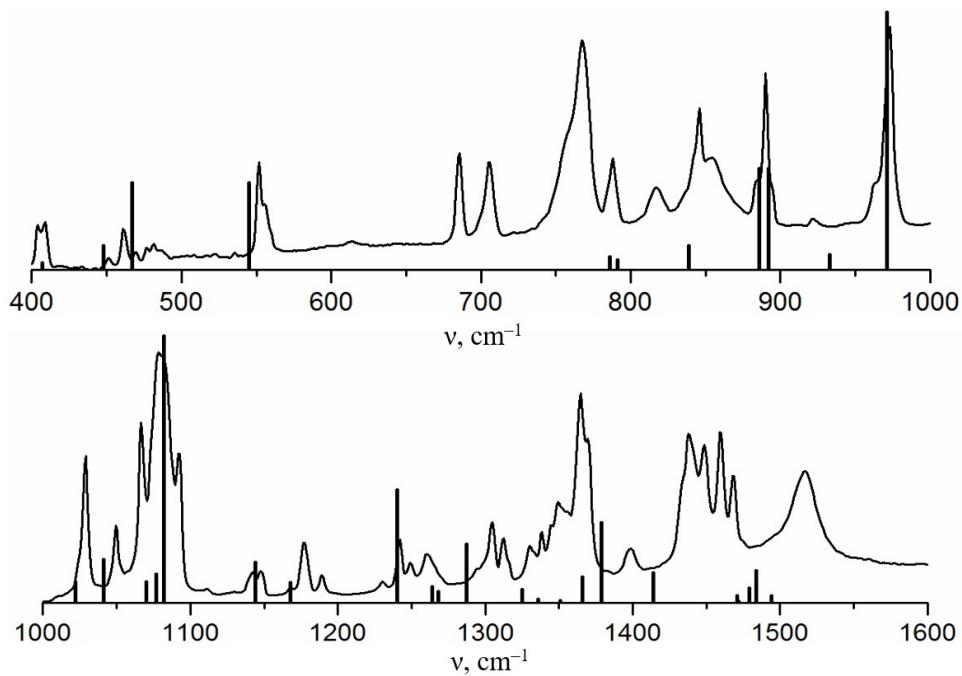


Рис. 3. ИК спектры циклогексанола: измеренный (кристаллическая фаза II), и рассчитанный (конформер 1)
Fig. 3. IR spectra of cyclohexanol: measured (crystalline phase II) and calculated (conformer 1)

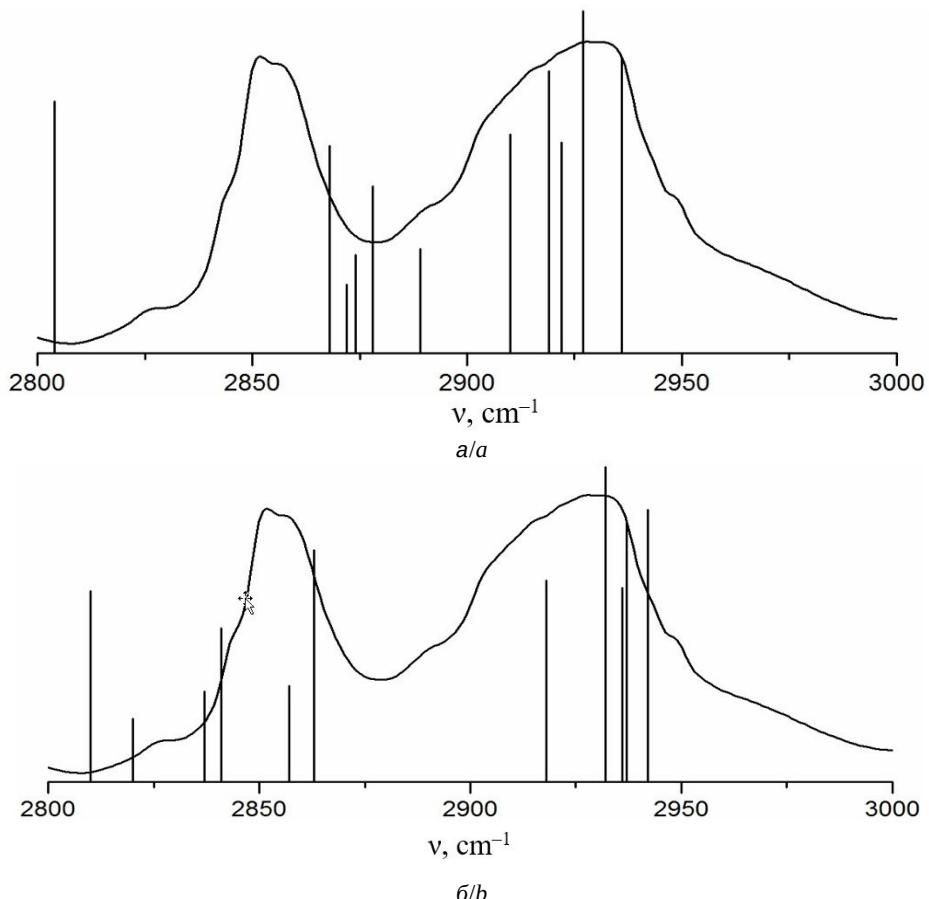


Рис. 4. ИК спектры циклогексанола: измеренный (кристаллическая фаза II) рассчитанные в гармоническом (а) и ангармоническом (б) приближениях (конформер 1)
Fig. 4. IR spectra of cyclohexanol: measured (crystalline phase II), calculated in the harmonic (a) and anharmonic (b) approximations (conformer 1)



Из рис. 4 видно, что рассчитанный в ангармоническом приближении спектр в данной области ближе к экспериментальному. Отметим как положительный факт, что благодаря учету ангармонизма уточнена интерпретация колебаний ν_{40} и ν_{41} (см. табл. 2).

В кристаллической фазе III в соответствие с данными [19] одновременно реализуются Н-комплексы конформеров 1, 2 (рис. 5). В области 780–1080 cm^{-1} расхождение гармонических частот с измеренными составляет $\sim 5\text{--}24 \text{ cm}^{-1}$ для конформера 2, для масштабированных $\sim 0\text{--}16 \text{ cm}^{-1}$ и для ангармонических $\sim 0\text{--}13 \text{ cm}^{-1}$ соответственно. Как и в случае с кристаллической фазой II, масштабированные гармонические и ангармонические частоты нормальных колебаний одинаково удовлетворительно согласуются с измеренными. Для области 1080–1550 cm^{-1} расхождение измеренных и вычисленных гармонических частот для конформера 2 составляет: $\sim 33\text{--}58 \text{ cm}^{-1}$, масштабированных $\sim 14\text{--}37 \text{ cm}^{-1}$, ангармонических $\sim 5\text{--}25 \text{ cm}^{-1}$, что указывает на преимущество использования ангармонического приближения.

В области частот 2800–2940 cm^{-1} ($\nu_{40}\text{--}\nu_{50}$) учет механического ангармонизма улучшил

согласие рассчитанных спектров с экспериментальными (рис. 6) и позволил уточнить отнесение частот ν_{40} и ν_{41} (см. табл. 2).

Дальнейший анализ связан выявлением обертонов, составных частот и резонансов. Как выяснилось, многие измеренные частоты fundamentalных колебаний конформеров 1 и 2 и их Н-комплексов могут совпадать с обертонами или составными частотами других fundamentalных колебаний (табл. 3, 4). Резонансы при этом не обнаруживаются. Положительным результатом стало уточнение интерпретации измеренного спектра кристаллической фазы II в области 1430–1540 cm^{-1} . Согласно результатам расчета в гармоническом приближении полосы ИК спектра в указанной области отнесены к fundamentalальным деформационным (ножничным) колебаниям группы CH_2 в конформерах [21] и Н-комплексах [22] циклогексанола. Полоса с максимумом на частоте 1517 cm^{-1} проявляется только в измеренном спектре кристаллической фазы II (в спектрах фазы III и пластической фазы она отсутствует). Ангармоническая частота ножничного колебания ν_{39} в конформерах 1 и 2 на 23 cm^{-1} меньше гармонической масштабированной, что, на наш взгляд,

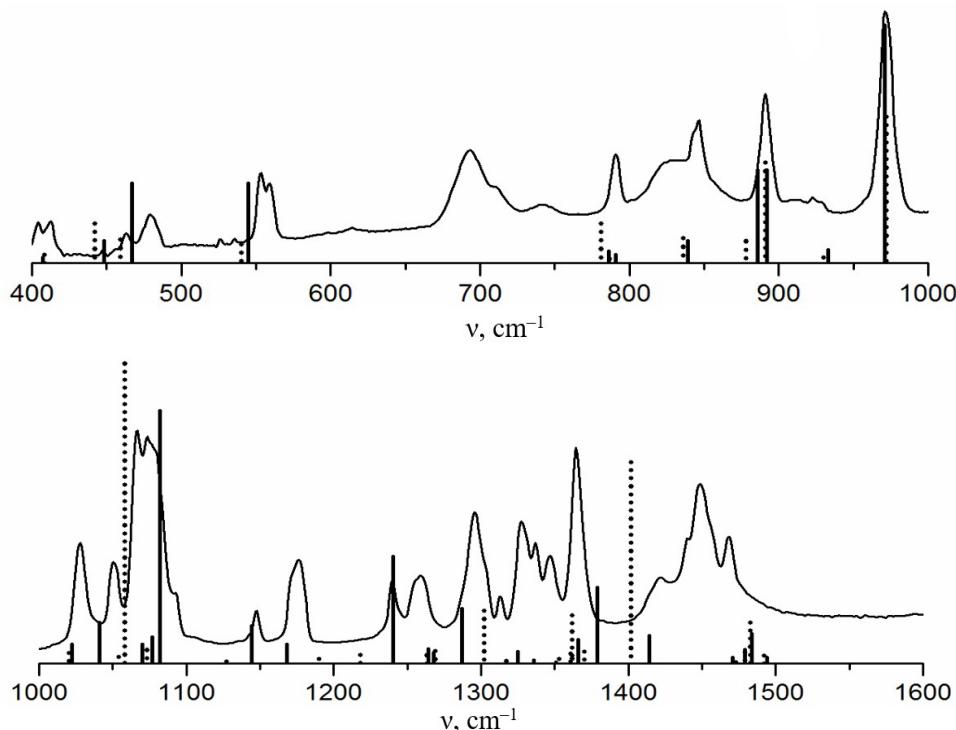


Рис. 5. ИК спектры циклогексанола: измеренный (кристаллическая фаза III) и рассчитанные (конформер 1 (сплошная линия), конформер 2 (пунктирная линия))

Fig. 5. IR spectra of cyclohexanol: measured (crystalline phase III), calculated (conformer 1 (solid line), conformer 2 (dotted line))

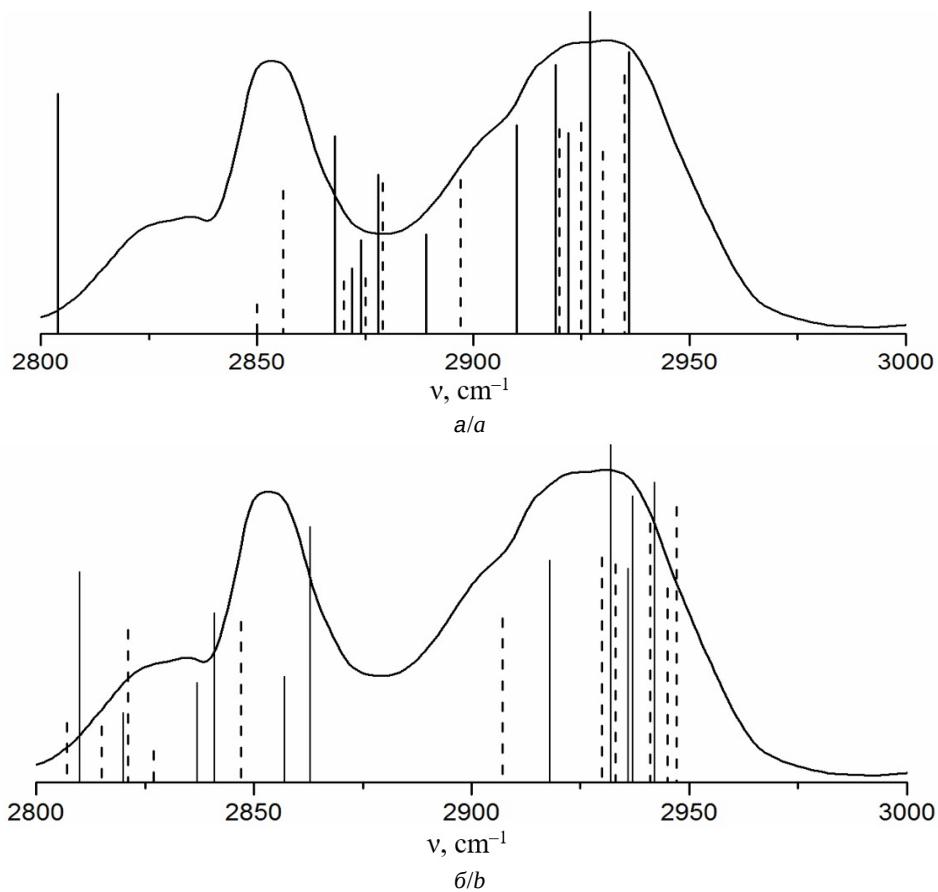


Рис. 6. ИК спектры циклогексанола: измеренный (кристаллическая фаза III), рассчитанные в гармоническом (а) и ангармоническом (б) приближениях (конформер 1 (сплошная линия), конформер 2 (прерывистая линия))

Fig. 6. IR spectra of cyclohexanol: measured (crystalline phase III), calculated in the harmonic (a) and anharmonic (b) approximations (conformer 1 (solid line), conformer 2 (broken line))

Таблица 3 / Table 3

Частоты составных тонов и обертонов в ИК спектре фазы II (конформер 1)
Frequencies of composite tones and overtones in the IR spectrum of phase II (conformer 1)

ν_{exp} , cm^{-1}	ν_{theor} , cm^{-1}	Интерпретация / Interpretation	ν_{exp} , cm^{-1}	ν_{theor} , cm^{-1}	Интерпретация / Interpretation
789	789	$\nu_5 + \nu_7$	1339	1336	$\nu_9 + \nu_{11}$
814	814	$2\nu_6$		1337	$\nu_7 + \nu_{14}$
889	887	$\nu_5 + \nu_9$	1349	1344	$\nu_4 + \nu_{17}$
1049	1044	$\nu_1 + \nu_{13}$	1364	1363	$\nu_4 + \nu_{18}$
	1049	$\nu_1 + \nu_{14}$		1364	$\nu_5 + \nu_{17}$
1176	1181	$\nu_1 + \nu_{17}$	1399	1402	$\nu_8 + \nu_{15}$
	1182	$\nu_5 + \nu_{12}$		1406	$\nu_3 + \nu_{19}$
1250	1254	$\nu_8 + \nu_{10}$	1438	1436	$\nu_9 + \nu_{14}$
1294	1292	$\nu_6 + \nu_{13}$		1437	$\nu_8 + \nu_{16}$
	1297	$\nu_6 + \nu_{14}$		1508	$\nu_8 + \nu_{18}$
1305	1305	$\nu_3 + \nu_{16}$	1517	1510	$\nu_5 + \nu_{23}$
1330	1327	$\nu_1 + \nu_{20}$		1516	$\nu_9 + \nu_{16}$
	1333	$\nu_7 + \nu_{13}$			

Примечание. Курсивом выделены данные, отражающие учет ангармонизма.
Note. Data in italics reflect the consideration of anharmonicity.



более правдоподобно: область проявления ножничных колебаний групп CH_2 в циклогексане в диапазоне $1440\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$ [2]. Наличие гидроксильной группы в циклогексаноле способно повлиять на колебания ближайшей к ней группы CH_2 , но, как показал расчет с учетом ангармонизма, значения ν_{39} и ν_{38} не превышают 1494 см^{-1} . Влияние водородной связи приводит к сдвигу и расщеплению в пределах $3\text{--}7 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, полоса с максимумом 1517 см^{-1} соответствует трем колебаниям с составными частотами $1508 \text{ см}^{-1} = \nu_8 + \nu_{18}$, $1510 \text{ см}^{-1} = \nu_9 + \nu_{23}$ и $1516 \text{ см}^{-1} = \nu_9 + \nu_{16} \text{ см}^{-1}$. Колебания ν_5 , ν_8 , ν_9 , ν_{16} , ν_{18} и ν_{23} обладают достаточно высокой интенсивностью.

Таблица 4 / Table 4

Частоты составных тонов в ИК спектре фазы III (конформер 2)

Frequencies of composite tones in the IR spectrum of phase III (conformer 2)

$\nu_{\text{эксп}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{теор}}$, см^{-1}	Интерпретация / Interpretation
929	929	$\nu_3 + \nu_{10}$
971	979	$\nu_2 + \nu_{11}$
1074	1078	$\nu_3 + \nu_{15}$
1296	1294	$\nu_5 + \nu_{16}$
1312	1319	$\nu_2 + \nu_{22}$
1337	1340	$\nu_3 + \nu_{23}$
1347	1343	$\nu_5 + \nu_{17}$
	1350	$\nu_8 + \nu_{14}$
1449	1449	$\nu_5 + \nu_{22}$

Оценка резонансных взаимодействий указанных составных тонов и основных тонов $\nu_{38} = 1484$ и $\nu_{39} = 1494 \text{ см}^{-1}$ следует из анализа фрагмента матрицы взаимодействий (табл. 5), на главной диагонали которой стоят невозмущенные ангармонические частоты. В табл. 6 приведены собственные векторы этих частот, нормированные на единицу. Из опыта ранее проводимых автором исследований резонансов следует, что если таковые характерны для динамики молекуллярной системы, то они явно обнаруживаются в экспериментальных спектрах. При этом в матрице взаимодействий недиагональные матричные элементы оказались малыми, на порядок ниже тех [9, 26], при которых резонанс возможен. Поэтому вероятность резонанса Ферми и резонансов более высокого порядка в циклогексаноле, как выяснилось, мала, что согласуется с экспериментальными данными по его ИК спектрам: резонансов в них

не наблюдается. Полоса с максимумом на частоте 1517 см^{-1} есть суперпозиция составных колебаний $\nu_8 + \nu_{18}$, $\nu_5 + \nu_{23}$, $\nu_9 + \nu_{16}$.

Таблица 5 / Table 5

Фрагмент матрицы взаимодействий основных и составных тонов колебаний молекулы циклогексанола
Fragment of the matrix of interactions of the main and composite tones of vibrations of the cyclohexanol molecule

	ν_{39}	ν_{38}	$\nu_9 + \nu_{16}$	$\nu_8 + \nu_{18}$	$\nu_5 + \nu_{23}$
ν_{39}	1495	0	-2.01	-0.57	1.49
ν_{38}	0	1485	2.95	0	-0.15
$\nu_9 + \nu_{16}$	-2.01	2.95	1515	0	0
$\nu_8 + \nu_{18}$	-0.57	0	0	1508	0
$\nu_5 + \nu_{23}$	1.49	-0.15	0	0	1511

Таблица 6 / Table 6

Ангармонические частоты и их собственные векторы

Anharmonic frequencies and their eigenvectors

$$\begin{pmatrix} 1485 & 1495 & 1515 & 1511 & 1508 \\ 0.020 & -0.990 & 0.100 & -0.087 & -0.040 \\ -0.995 & -0.030 & -0.096 & 0.001 & -0.002 \\ 0.098 & -0.093 & -0.990 & -0.046 & -0.011 \\ 0.001 & -0.042 & -0.008 & 0.016 & 0.999 \\ -0.007 & 0.090 & 0.036 & -0.995 & 0.020 \end{pmatrix}$$

Выводы

На основании результатов учета механического ангармонизма при построении структурно-динамических моделей изолированных конформеров 1 и 2 циклогексанола установлено, что согласие измеренных и рассчитанных частот в областях $1080\text{--}1550 \text{ см}^{-1}$ и $2800\text{--}2940 \text{ см}^{-1}$ ИК спектра существенно улучшилось по сравнению гармоническими масштабированными частотами. Следствием этого улучшения стало уточнение интерпретации частот ν_{40} и ν_{41} валентных колебаний связей C–H, ближайших к ядру H-комплекса, и полосы с максимумом на частоте 1517 см^{-1} в спектре кристаллической фазы II, которая является суперпозицией составных колебаний $\nu_8 + \nu_{18}$, $\nu_5 + \nu_{23}$, $\nu_9 + \nu_{16}$. Таким образом, обоснована целесообразность использования ангармонического приближения в данном конкретном случае. Выявить наличие резонансов в динамике циклогексанола не удалось. Теоретически установлено, что резонансные взаимодействия в конформерах циклогексанола малы, поэтому вероятность их обнаружения в ИК спектрах невелика. Это вывод согласуется с результатами анализа экспериментальных ИК циклогексанола.



Список литературы

1. Волькенштейн М. А., Грибов Л. А., Ельяшевич М. А., Степанов Б. И. Колебания молекул. М.: Наука, 1972. 700 с.
2. Свердлов Л. М., Kovner M. A., Kainov E. P. Колебательные спектры многоатомных молекул. М.: Наука, 1970. 560 с.
3. Грибов Л. А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 400 с.
4. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989. 160 с.
5. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene // J. Am. Chem. Soc. 1983. Vol. 105, № 24. P. 7037–7047. <https://doi.org/10.1021/ja00362a005>
6. Yashida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsura H. A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method // J. Phys. Chem. A. 2002. Vol. 106, № 14. P. 3580–3586. <https://doi.org/10.1021/jp013084m>
7. Березин К. В., Кривохижина Т. В., Нечаев В. В. Применение метода линейного масштабирования частот в расчетах нормальных колебаний многоатомных молекул // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94, № 3. С. 398–401.
8. Handy N. C., Willets A. Anharmonic constants for benzene // Spectrochim. Acta. 1997. Vol. 53, № 8. P. 1169–1177. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(96\)01864-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(96)01864-1)
9. Березин К. В., Нечаев В. В., Элькин П. М. Ангармонический анализ колебательных состояний пиридинина методом функционала плотности // Оптика и спектроскопия. 2004. Т. 97, № 2. С. 224–234.
10. Бабков Л. М., Успенский К. Е., Давыдова Н. А. Структурно-динамическая модель молекулы 2-бифенилметанола в ангармоническом приближении // Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76, № 6. С. 843–852.
11. Элькин М. Д., Бабков Л. М. Учёт ангармонического смещения полос в модельных расчётах колебательных спектров димеров с водородной связью // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2011. Т. 11, вып.1. С. 20–25.
12. Kelley K. K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics // J. Am. Chem. Soc. 1929. Vol. 51, № 5. P. 1400–1406.
13. Neelakantan R. Raman spectrum of cyclohexanol // Proc. Indian Acad. Sci. A. 1963. Vol. 57. P. 94–102. <https://doi.org/10.1007/BF03046321>
14. Green J., Griffith W. T. Phase transformations in solid cyclohexanol // J. Phys. Chem. Solids. 1965. Vol. 26, № 3. P. 631–637. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(65\)90139-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(65)90139-3)
15. Adachi K., Suga H., Seki S. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1968. Vol. 41, № 5. P. 1073–1087. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1073>
16. Wunderlich B. The detection of conformational disorder by thermal analysis // Pure and Appl. Chem. 1989. Vol. 61, № 8. P. 1347–1351. <https://doi.org/10.1351/pact198961081347>
17. Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface-enhanced Raman spectroscopy // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5585. P. 46–52. <https://doi.org/10.1117/12.580461>
18. Bonnet A., Chisholm J., Sam Motherwell W. D., Jones W. Hydrogen bonding preference of equatorial versus axial hydroxyl groups in pyran and cyclohexane rings in organic crystals // Cryst. Eng. Comm. 2005. Vol. 7, № 9. P. 71–75. <https://doi.org/10.1039/B417569G>
19. Ibberson R. M., Parsons S., Allan D. R., Bell A. M. T. Polymorphism in cyclohexanol // Acta Cryst. 2008. Vol. B64. P. 573–582. <https://doi.org/10.1117/S010876108025093>
20. Элькин П. М., Шальнова Т. А., Гордеев И. И. Структурно-динамические модели конформеров циклогексанола // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. 2010. Т. 11, № 3. С. 41–45.
21. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А. ИК спектры циклогексанола и структурно-динамическая модель молекулы // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 54–62.
22. Бабков Л. М., Давыдова Н. А., Моисейкина Е. А. Водородная связь и её влияние на структуру и колебательные спектры циклогексанола // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия : Физика. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 13–26.
23. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348. <https://doi.org/10.3367/UFNr0172.200203e0336>
24. Popl Дж. А. Квантово-химические модели // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 349–356. <https://doi.org/10.3367/UFNr0172.200203f0349>
25. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Vreven Jr. T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H. [et al.]. Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
26. Бабков Л. М., Пучковская Г. А., Макаренко С. П., Гаврилко Т. А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородной связью. Киев : Наукова думка, 1989. 160 с.

References

1. Volkenshtein M. A., Gribov L. A., Elyashevitch M. A., Stepanov B. I. *Kolebaniya molekul* [Vibrations of molecules]. Moscow, Nauka, 1972. 700 p. (in Russian).
2. Sverdlov L. M., Kovner M. A., Kainov E. P. *Kolебательные спектры многоатомных молекул* [Vibrational



- spectra of polyatomic molecules]. Moscow, Nauka, 1970. 560 p. (in Russian).
3. Gribov L. A. *Vvedenie v molekularmu spektroskopiyu* [Introduction to Molecular Spectroscopy]. Moscow, Nauka, 1976. 400 p. (in Russian).
 4. Gribov L. A., Dementyev V. A. *Modelirovaniye kolebatel'nykh spektrov slozhnykh soedinenii na EVM* [Simulation of vibrational spectra of complex compounds on a computer]. Moscow, Nauka, 1989. 160 p. (in Russian).
 5. Pulay P., Fogarasi G., Pongor G., Boggs J. E., Vargha A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, vol. 105, iss. 24, pp. 7037–7047. <https://doi.org/10.1021/ja00362a005>
 6. Yashida H., Takeda K., Okamura J., Ehara A., Matsuura H. A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method. *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, no. 1, pp. 3580–3586. <https://doi.org/10.1021/jp013084m>
 7. Berezin K. V., Krivokhijina T. V., Nechayev V. V. Application of the method of linear frequency scaling in calculations of normal vibrations of polyatomic molecules. *Optics and Spectroscopy*, 2003, vol. 94, pp. 398–401 (in Russian).
 8. Handy N. C., Willets A. Anharmonic constants for benzene. *Spectrochim. Acta*, 1997, vol. 53, no. 8, pp. 1169–1177. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(96\)01864-1](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(96)01864-1)
 9. Berezin K. V., Nechayev V. V., Elkin P. M. Anharmonic analysis of vibrational states of pyrimidine using the density functional method. *Optics and Spectroscopy*, 2004, vol. 97, no. 2, pp. 224–232 (in Russian).
 10. Babkov L. M., Uspenskiy K. E., Davydova N. A. Structural dynamic model of 2-biphenylmethanol molecule in anharmonic approximation. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2009, vol. 76, no. 6, pp. 843–852. (in Russian).
 11. Elkin M. D., Babkov L. M. Taking into account the anharmonic shift of bands in model calculations of the vibrational spectra of dimers with hydrogen bonding. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2011, vol. 11, iss. 1, pp. 20–25 (in Russian).
 12. Kelley K. K. Cyclohexanol and the third law of thermodynamics. *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, vol. 51, iss. 5, pp. 1400–1406. <https://doi.org/10.1007/BF03046321>
 13. Neelakantan R. Raman spectrum of cyclohexanol. *Proc. Indian Acad. Sci. A*. 1963, vol. 57, pp. 94–102. <https://doi.org/10.1007/BF03046321>
 14. Green J., Griffith W. T. Phase transformations in solid cyclohexanol. *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, vol. 26, iss. 3, pp. 631–637. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(65\)90139-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(65)90139-3)
 15. Adachi K., Suga H., Seki S. Phase changes in crystalline and glassy-crystalline cyclohexanol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1968, vol. 41, iss. 5, pp. 1073–1087. <https://doi.org/10.1246/bcsj.41.1073>
 16. Wunderlich B. The detection of conformational disorder by thermal analysis. *Pure and Appl. Chem.*, 1989, vol. 61, no. 8, pp. 1347–1351. <https://doi.org/10.1351/pact198961081347>
 17. Inscore F., Gift A., Maksymiuk P., Farquharson S. Characterization of chemical warfare G-agent hydrolysis products by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Proc. SPIE*, 2004, vol. 5585, pp. 46–52. <https://doi.org/10.1117/12.580461>
 18. Bonnet A., Chisholm J., Sam Motherwell W. D., Jones W. Hydrogen bonding preference of equatorial versus axial hydroxyl groups in pyran and cyclohexane rings in organic crystals. *Cryst. Eng. Comm.*, 2005, vol. 7, iss. 9, pp. 71–75. <https://doi.org/10.1039/B417569G>
 19. Ibberson R. M., Parsons S., Allan D. R., Bell A. M. T. Polymorphism in cyclohexanol. *Acta Cryst.*, 2008, vol. B64, pp. 573–582. <https://doi.org/10.1117/S010876.8108025093>
 20. Elkin P. M., Schalnova T. A., Gordeev I. I. Structural-dynamic models of cyclohexanol conformers. *Caspian Journal: Management and High Technology*, 2010, vol. 11, no. 3, pp. 41–45 (in Russian).
 21. Babkov L. M., Davydova N. A., Moiseikina E. A. IR spectra of cyclohexanol and structural-dynamic model of the molecule. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2012, vol. 12, iss. 1, pp. 54–62 (in Russian).
 22. Babkov L. M., Davydova N. A., Moiseikina E. A. Hydrogen bonding and its effect on the structure and vibrational spectra of cyclohexanol. *Izvestiya of Saratov University. Physics*, 2013, vol. 13, iss. 1, pp. 13–26 (in Russian).
 23. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, vol. 71, iss. 5, pp. 1253–1265. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>
 24. Pople J. A. Nobel Lecture: Quantum chemical models. *Rev. Mod. Phys.*, 1999, vol. 71, iss. 5, pp. 1267–1274. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1267>
 25. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseuria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Montgomery J. A., Vreven Jr. T., Kudin K. N., Burant J. C., Millam J. M., Iyengar S. S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G. A., Nakatsuji H. [et al.]. *Gaussian 03, Revision B.03*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003. 302 p.
 26. Babkov L. M., Puchkovskaya G. A., Makarenko S. P., Gavrilko T. A. *IK spektroskopija molekuliarnikh kristallov s vodorodnymi sviaziami* [IR spectroscopy of molecular crystals with hydrogen bonds]. Kiev, Naukova dumka, 1989. 160 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 07.04.2024; одобрена после рецензирования 31.05.2024;
принята к публикации 25.06.2024; опубликована 31.03.2025

The article was submitted 07.04.2024; approved after reviewing 31.05.2024;
accepted for publication 25.06.2024; published 31.03.2025