ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ХУШВАҚТОВ ҲАКИМ АБДИЛХАҚОВИЧ

МОЛЕКУЛЯР КЛАСТЕРЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ МЕХАНИЗМЛАРИ ВА УЛАРНИНГ КОМБИНАЦИОН СОЧИЛИШ СПЕКТРЛАРИДА НАМОЁН БЎЛИШИ

01.04.05 – Оптика

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2021

УДК: 535.012; 535.58; 537.9; 539.22; 539.63

Физика-математика фанлари докторлик (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси

Оглавление автореферата докторской (DSc) диссертации по физико-математическим наукам

Contents of the Doctoral (DSc) dissertation abstract on physical-mathematical sciences

Хушвақтов Ҳаким Абдилхақович
Молекуляр кластерларнинг ҳосил бўлиш механизмлари ва уларнинг комбинацион сочилиш спектрларида намоён бўлиши 3

Хушвактов Хаким Абдилхакович
Механизмы формирования молекулярных кластеров и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света……..…. 29

Hushvaktov Hakim Abdilhakovich
Mechanisms of molecular cluster formation and their manifestation in Raman spectra…… 57

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works..... 61

ИОН-ПЛАЗМА ВА ЛАЗЕР ТЕХНОЛОГИЯЛАРИ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ХУШВАҚТОВ ҲАКИМ АБДИЛХАҚОВИЧ

МОЛЕКУЛЯР КЛАСТЕРЛАРНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ МЕХАНИЗМЛАРИ ВА УЛАРНИНГ КОМБИНАЦИОН СОЧИЛИШ СПЕКТРЛАРИДА НАМОЁН БЎЛИШИ

01.04.05 – Оптика

ФИЗИКА-МАТЕМАТИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc) ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент – 2021

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2017.1.DSc/FM28 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгашнинг веб-саҳифасида (http://iplt.uz) ҳамда «Ziyonet» Ахборот-таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчилар:	**Ташкенбаев Улуғбек Негматович** физика-математика фанлари доктори, профессор
	Жумабаев Абдувахид физика-математика фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	**Неъматов Шерзод Каландарович** физика-математика фанлари доктори, профессор
	Дорошенко Ирина Юрьевна физика-математика фанлари доктори (Украина)
	Эшчанов Баходир Худойбергенович физика-математика фанлари доктори
Етакчи ташкилот:	Ўзбекистон Миллий университети

Диссертация ҳимояси Ион-плазма ва лазер технологиялари институти ҳузуридаги DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2021 йил «14» 05 соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади (Манзил: 100125, Тошкент ш., Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./факс: (99871) 262-32-54, e-mail: info@iplt.uz, Ион-плазма ва лазер технологиялари институти мажлислар зали).

Диссертация билан Ион-плазма ва лазер технологиялари институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (____ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100125, Тошкент ш., Дўрмон йўли кўчаси, 33-уй. Тел./факс: (99871) 262-32-54).

Диссертация автореферати 2021 йил «01» 05 куни тарқатилди.
(2021 йил «01» 05 даги 4 рақамли реестр баённомаси).

Х.Б.Ашуров
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси,
ф.-м.ф.д., профессор

И.Д.Ядгаров
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш илмий котиби,
ф.-м.ф.д., катта илмий ходим

Б.Е.Умирзаков
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги
Илмий семинар раиси,
ф.-м.ф.д., профессор

КИРИШ (докторлик (DSc) диссертациясининг аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда кейинги йилларда водород боғланиш махсус ўзаро таъсир тури сифатида, биомолекулаларнинг мавжуд бўлишида муҳим ўрин тутиши катта қизиқишга сабаб бўлмоқда. Зеро, унинг тебраниш спектрларида намоён бўлиши бугунги кунга қадар тўлиқ тушунтирилмаган. Бинобарин, дунёда модданинг конденсирланган ҳолатларида молекулаларнинг таъсирлашуви ва молекуляр кластерларнинг ҳосил бўлиш механизмлари муҳим аҳамият касб этмоқда. Шу нуқтаи назардан, ҳаёт фаолияти учун муҳим бўлган, конденсирланган ҳолатдаги биологик объектларда водород боғланишли молекуляр кластерларнинг шаклланиш механизмларини ва молекулалараро ўзаро таъсирларнинг умумий қонуниятларини ҳамда ёруғлик майдони таъсирида бу молекуляр кластерларнинг тебраниш спектрида намоён бўлишини аниқлаш соҳа тараққиётини белгиловчи муҳим омиллардан бири бўлиб қолмоқда.

Жаҳон илм-фанидаги тадқиқотлар шуни кўрсатадики, молекулалараро ва ички молекуляр водород боғланишга эга бўлган “Молекуляр суюқлик”лар табиатда кенг тарқалган бўлиб, водород боғланишни шаклланиши кимёвий ва биокимёвий жараёнларда, сувнинг ўзига хос хусусиятидан бошлаб, то биомолекулаларнинг махсус тузилишигача бўлган жараёнларда муҳим роль ўйнайди. Шунинг учун сув, спиртлар, кислоталар ва шу каби оддий табиий системаларда водород боғланишли кластерларнинг шаклланиш жарёнлари бўйича илмий тадқиқотларни олиб бориш зарурияти келиб чиқмоқда. Бу системалар водород боғланишнинг шаклланишини ва конденсирланган ҳолатдаги физиологик муҳим бирикмаларда молекулалараро ўзаро таъсир (МАЎТ)лар динамикасини ўрганишда табиий реал модель сифатида фойдаланиш имкониятини яратади. Ушбу системаларда водород боғланиш бўйича катта ҳажмдаги маълумотлар газ фазасида тебраниш спектрларини ўрганиш орқали олинган бўлиб, мавжуд назариялар суюқ ҳолат учун етарли маълумот олиш имконини бермайди. Шунинг учун комбинацион сочилиш (КС) спектроскопияси орқали суюқликларда МАЎТни ўрганишда янада каттароқ ҳажмдаги маълумотларни олиш имконияти бу соҳани илмий тадқиқ этиш заруратини юзага келтиради.

Мамлакатимизда КС ва инфрақизил (ИҚ) ютилиш усуллари билан конденсирланган муҳитда молекуляр кластерларнинг тузилиши ва шаклланиш қонуниятларини, МАЎТларнинг амалий аҳамиятга эга бўлган жиҳатларини ўрганишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Ўзбекистон Республикасида илм-фанни 2030 йилгача ривожлантириш концепциясида “Илм-фан соҳасини замонавий иқтисодиёт талабларига мослаштириш, илм-фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларини белгилаш”[1] бўйича ишлар олиб борилиши кўрсатиб ўтилган. Ушбу вазифаларга мос ҳолда, суюқ ва кристаллик ҳолатларида молекуляр кластерларнинг шаклланиш қонуниятларини аниқлаш билан боғлиқ фундаментал ҳамда амалий масалаларнинг ечимини топиш янги

[1] Илм-фанни 2030 йилгача ривожлантириш концепцияси // Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2020 йил 29 октябрдаги ПФ-6097-сонли Фармонига 1-илова.

технологиялар, шунингдек кимё, биология ва тиббиётда препаратлар ишлаб чиқишда муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2021 йил 19 мартдаги ПҚ-5032-сон “Физика соҳасидаги таълим сифатини ошириш ва илмий тадқиқотларни ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2017 йил 17 февралдаги ПҚ-2789-сон “Фанлар академияси фаолияти, илмий тадқиқот ишларини ташкил этиш, бошқариш ва молиялаштиришни янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2017 йил 20 апрелдаги ПҚ-2909-сон “Олий таълим тизимини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида”ги, 2019 йил 8 октябрдаги ПҚ-5847-сон “Ўзбекистон Республикаси олий таълим тизимини 2030 йилгача ривожлантириш Концепциясини тасдиқлаш тўғрисида”ги Қарорлари ҳамда бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Диссертация Республика фан ва технологиялар ривожланишининг II. «Физика, астрономия, энергетика ва машинасозлик» устувор йўналиши доирасида бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи[2]**.** Конденсирланган муҳитларда кластерлар ҳосил бўлишининг физик асослари, уларнинг тузилиши, бундан ташқари, МАЎТларни ўрганишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасаларида олиб борилмоқда, жумладан, National Laboratory for Marine Science and Technology (Хитой), Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology (АҚШ), Ohio State University (АҚШ), Institut für Physikalische Chemie, Universität (Германия), University of Uppsala (Швеция), Сеуль Миллий университети (Жанубий Корея), Санкт-Петербург давлат университети, П.Н.Лебедев номидаги Физика институти, Москва давлат университети (Россия) ва Киев миллий университети (Украина) томонидан амалга оширилмоқда.

МАЎТларни ўрганиш, суюқ ва кристалл муҳитларда нанокластерларнинг тартиби ва ўзаро таъсирини белгилаш, турли молекуляр марказларда водород боғланишни намоён бўлишини ўрганиш бўйича жаҳонда амалга оширилган илмий тадқиқотларда қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: КС спектрларининг қутбсизланиш коэффициентини ўлчаш орқали тебранишнинг симметрияси ҳақида ишончли маълумот олиш мумкинлиги асосланган (П.Н.Лебедев номидаги Физика институти, Россия), молекулалараро водород боғланишлар конденсирланган муҳитларда молекуляр системаларни ўз-ўзини ташкил этиши, оқсил ва пептидларни солвация қилиш жараёнларида асосий

[2]Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: Hartnig C., WitshelW., SpohrE., GalloP., RicciM.,RovereM.// J. Mol. Liq. № 9. 1998.;GoloW., KatsE., YevdokimovYu.M.// Cond-mat/0006005. № 6. 2000; Qiang Sun // J. Vibrational Spectroscopy. 51. 2009. P.213-217; Lei Y., Li H., Pan H., Han S. // J. Phys. Chem. A. 2003. 107. 1574–1583; Wexler A.D.D., Fuchs E.C., Woisetschläger J. and Vitiello G. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019; Tian Z., Zhang X., Liu C., Meng Q., Du Z., and Yan J. // Analytical Letters. 2020; Kiefer W. // Journal of Raman Spectroscopy. 2008. 39 (12). P. 710-1725, а также, www.scopus.com, www.nature.com, www.sciencedirect.com, Web of Science ва бошқа манбалар асосида олиб борилди.

роль ўйнаши аниқланган (University of Pittsburgh, АҚШ, Universitlit Berlin, Германия), турли типдаги водород боғланишларнинг нисбий мустаҳкамлигини аниқлаш усули ишлаб чиқилган (Feng-Chia University, Таиван), водород боғланиш асосан электростатик ўзаро таъсирлар билан аниқланиши асосланган (University Cambridge, Англия).

Конденсирланган муҳитларда молекулалараро водород боғланишнинг табиати ва мустаҳкамлигини тадқиқ этиш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: ёруғликнинг КС усулида водород боғланишларнинг ҳосил бўлиш механизмини яратиш; биологик фаол молекулаларда кучсиз водород боғланишларнинг муҳим турларини аниқлаш; энергетик жиҳатдан энг қулай ноноўлчамли тузилмаларни аниқлаш; молекуляр кластерларнинг спектрал намоён бўлишини кўрсатиб бериш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Турли агрегат ҳолатларда молекулалараро водород боғланишлар ҳосил бўлишининг спектроскопик намоён бўлиши узоқ вақт давомида ўрганилган, шунга қарамасдан ечилмаган муаммолар кўп. КС спектроскопияси ва ноэмпирик ҳисоблашлар бу соҳадаги бир қатор муаммоли саволларга жавоб беришга имконият беради. Бу илмий масалаларни ҳал қилиш учун оддий, айни пайтда реал модель системаларда водород боғланишларнинг ҳосил бўлиш жараёнларини ўрганиш долзарбдир. Сув, спиртлар, кислоталар ва бошқаларда ҳосил бўладиган молекуляр кластерлар, водород боғланишнинг ҳосил бўлиши ва динамикасини конденсирланган ҳолатдаги физиологик жиҳатдан муҳим бирикмаларда ўрганиш учун табиий модель бўлиб, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини белгиловчи қонуниятларни ўрганиш ҳозирги замон физикасининг долзарб муаммосидир.

МАЎТ ва унинг алоҳида тури - водород боғланиш тушунчасининг пайдо бўлиши Ван-дер-Ваальс номи билан боғлиқ. Кейинчалик, Н.Д.Соколов донор-акцептор боғланиш мавжудлиги ғояларига асосланган водород боғланишнинг квант-механик назариясини ривожлантирди. Олинган натижаларнинг кўпчилиги водород боғланишни назарий ўрганиш натижаларига зид бўлиб, водород боғланиш асосан электростатик ўзаро таъсирлар орқали аниқланади, деган хулосага олиб келди. Шунинг учун баъзи тадқиқотчилар (АҚШ) водород боғланишни ўрганишда валент боғланишлар назариясини тадбиқ қилишга қарор қилдилар ва ҳоказо.

Украиналик олимлар акад.Л.А.Булавин, проф.В.Е.Погорелов, проф.И.Ю.Дорошенко ва бошқалар молекулалараро водород боғланиш учун спирт молекулаларида атомларнинг турли тебранишларига тегишли полосаларнинг ажралишини ўрганишди. Санкт-Петербург университети олимлари, проф.Г.С.Денисов, проф.К.Г.Тохадзе (Россия) ва бошқалар газ ва суюқ фазаларда водород боғланишли комплексларни кенг температура оралиғида тадқиқ қилишган.

Ўзбекистонлик олимлар, хусусан, академик А.Қ.Отахўжаев ва шогидлари (Ф.Х.Тухватуллин, А.Жумабоев, У.Н.Ташкенбаев, Ш.Файзуллаев ва бошқалар), суюқ ҳолатларнинг молекуляр динамикаси бўйича тадқиқотлар ўтказишган ва МАЎТ хусусиятларини молекуляр даражадаги релаксация вақтларини аниқлаш

механизмларини яратишган. Проф.Н.Н.Низамов (СамДУ) раҳбарлигида айрим бўёқларнинг сувли эритмаларида комплекслар ҳосил бўлиш жараёнларини ўрганиш учун электрон спектрлари ёрдамида интенсив спектроскопик тадқиқотлар олиб борилмоқда. Проф.Л.М.Сабиров (СамДУ) раҳбарлигида изотроп ва анизотроп нур сочилиши спектроскопияси усуллари билан суюқликлар ҳолатининг критик ва махсус нуқталари яқинида флуктуацион ва структура ҳосил қилувчи жараёнлар устида тадқиқотлар, проф. Ш.Отажонов (ЎзМУ) раҳбарлигида молекуляр спектрларнинг МАЎТ табиатига боғлиқлигини тизимли ўрганиш бўйича тадқиқотлар амалга оширилган.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация иши Самарқанд давлат университетининг илмий-тадқиқот ишлари режасига мувофиқ ОТ-Ф2-003-сон “Молекуляр спектроскопия усуллари билан моддаларнинг конденсирланган ва газ ҳолатларида молекулаларнинг водород боғланиш ва бошқа ўзаро таъсир турлари бўйича молекуляр агрегатларини экспериментал ва назарий ўрганиш” (2007-2011 йй.), Ф2-20-сон “Молекуляр агрегатлар (нанокластерлар)нинг тузилиши ва боғланиш энергияси, тажрибалар ва ҳисоблашлар” (2012-2016 йй.) ва ОТ-Ф2-40-сон “Молекуляр кластерларнинг ҳосил бўлиш механизмлари ва уларнинг тебранма спектрларда намоён бўлиши” (2017-2020 йй.) мавзуларидаги фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади ҳаёт фаолияти учун муҳим бўлган, конденсирланган ҳолатдаги биологик объектларда водород боғланишли молекуляр кластерларнинг шаклланиш механизмларини ва молекулалараро ўзаро таъсирларнинг умумий қонуниятларини аниқлаш ҳамда ёруғлик майдони таъсирида бу молекуляр кластерларнинг тебраниш спектрида намоён бўлишини тадқиқ қилишнинг спектроскопик методларини ривожлантиришдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари қуйидагилардан иборат:

молекулалараро ва ичкимолекуляр водород боғланишли молекуляр кластерлар тузилишини ёруғликнинг КС спектрларида намоён бўлишини аниқлаш ва тизимлаштириш;

ноэмпирик (*ab initio*) ҳисоблашлар ёрдамида ўрганилаётган объектларда ҳосил бўладиган молекуляр кластерларнинг геометрик тузилиши, электронлар зичлиги тақсимоти, спектрал ва энергетик параметрларини аниқлаш;

сув, метил спирти, ацетон, нитрометан, диметилформамид, L-аланинга тегишли изоляцияланган молекула ва молекуляр кластерлари учун энергетик жиҳатдан энг қулай тузилишини аниқлаш;

суюқ ҳолатда молекуляр кластерлар нисбатини температурага боғлиқлигини КС спектроскопияси ёрдамида ўрганиш ва тажриба натижалари билан солиштириш мақсадида ноэмпирик ҳисоблашлар ўтказиш;

ўрганилган объектларда молекуляр кластер ҳосил бўлиш жараёнларига концентрациянинг таъсирини ва кластерли тузилмаларни ёруғликнинг КС спектрида намоён бўлишини ўрганиш;

конденсирланган ҳолатларда молекуляр кластер ҳосил бўлишининг физик асосларини, фазовий жойлашувини ва молекуляр кластерларнинг ўзаро таъсирини аниқлаш;

молекула ва уларни нурланиш майдони билан ўзаро таъсирини тадқиқ қилишнинг янги усулларини ривожлантириш ҳамда тажриба натижаларини интерпретация қилишнинг янада самарали усулларини ишлаб чиқиш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида тузилиши ва қутбланувчанликлари билан фарқ қилувчи водород боғланишли молекуляр кластерлар танланган.

Тадқиқотнинг предметини МАЎТ жараёнлари, водород боғланишли молекуляр кластерларнинг шаклланиш қонуниятлари ва уларнинг ёруғликнинг КС ва ИҚ ютилиш спектрларида намоён бўлиши ташкил этади.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот ишида КС ва ИҚ ютилиш спектроскопияси ва квант-кимёвий ноэмпирик ҳисоблашлар каби замонавий назарий-эксперимental усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

суюқ ва кристалл ҳолатлардаги ўрганилган юқори қутбли молекулалардан ташкил топган моддаларда, 10 тагача молекулага эга бўлган кластерларнинг шаклланиш механизмлари аниқланган ва молекуляр кластерлар ҳосил бўлиш жараёнларининг мураккаб тизими асосланган;

юқори қутбли моддаларнинг суюқ ва изоляцияланган ҳолатларда кластер тузилишларини ҳосил бўлишида ички молекуляр ва молекулалараро водород боғланиш ўрни ҳамда ўрганилган объектлардаги молекуляр кластерларнинг геометрик, спектроскопик ва электрооптик параметрлари аниқланган;

молекуляр кластерларда молекулалараро водород боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этган ва иштирок этмаган O-H тебранишларга тегишли КС полосаларининг янги спектроскопик талқини тақдим қилинган;

молекуляр кластерлар шаклланиш жараёнида газ ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтишида иккита тебраниш полосалар системаси ҳосил бўлиши, бу полосалар "симметрик" (паст частотали) ва "антисимметрик" (юқори частотали) O-H тебранишлар билан боғлиқлиги кўрсатилган;

кластерда молекулалар сони ошиши билан паст частоталар соҳасига силжиш, тажрибада ўлчаш мумкин бўлмаган полосалар системаси орасидаги силжиш қийматига мос эканлиги аниқланган;

суюқ сув тузилишининг шаклланишида бешта ва олтита молекуладан ташкил топган (ёпиқ занжирли) молекуляр кластерларнинг ўрни энг юқори эканлиги исботланган;

метанол молекуласида кислород атоми билан метил гуруҳига тегишли водород атомларининг бири ўртасида ички водород боғланиш мавжудлиги ҳамда бу боғланиш тример кластергача сақланиб қолиши кўрсатилган;

спиртнинг сувли эритмасида спирт миқдори кам бўлганда икки турдаги структуралар, спирт стурктураси ва сув структураси мавжуд бўлиши, бу эса ушбу системада алоҳида хоссаларни ҳосил бўлишига олиб келиши кўрсатилган;

тебранма спектроскопия ва квант-кимёвий моделлаштириш усулларидан фойдаланиб, наноўлчамли молекуляр кластерлар ҳосил бўлишининг физик асослари ишлаб чиқилган;

молекулалараро водород боғланишли молекуляр суюқликларнинг тузилиши ва физик хоссалари улардаги ташкилий тузилма элементи сифатидаги наноўлчамли кластерлар мавжудлиги билан аниқланиши исботланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

тадқиқот натижаларидан молекуляр спектроскопия, физик-кимё, фармацевтика соҳаларида олиб борилаётган тадқиқотларда ва ишлаб чиқариш жараёнларида фойдаланилган;

шаклланиш эҳтимоли катта бўлган молекуляр кластерларнинг геометрик ва энергетик параметрларини аниқлаш методикаси ишлаб чиқилган;

метил спиртининг С-О тебраниш полосаси интенсивлигини ўзгаришини таҳлил қилиш орқали эритмада эритувчининг таркибини масофадан аниқлаш имконини беради. Сувнинг О-Н тебранишига тегишли тажриба натижаларидан фойдаланиб, масофадан унинг температурасини аниқлаш мумкин;

натижалар конденсирланган ҳолатдаги кластерлар тузилишини аниқлаш учун фойдали модель сифатида хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Тадқиқотда КС ва ИҚ ютилиш спектроскопиясининг замонавий усулларидан ва юқори аниқликдаги замонавий ўлчов асбобларидан фойдаланилганлиги, тажриба ўтказиш шароитларини чуқур таҳлили ҳамда нуфузли илмий журналларда чоп қилинган мақолаларга бошқа муаллифлар томонидан SCOPUS базасига кирган журналларда чоп қилинган ишларида 100 га яқин иқтибослар келтирилганлиги билан ҳам асосланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тебраниш спектрларидан олинган натижалар МАЎТ тўғрисидаги тушунчани кенгайтиради ва модданинг суюқ ҳолатида молекуляр кластерлар шаклланиш муаммоларини ҳал қилиш учун қўлланилади. Моддаларнинг макроскопик хусусиятларини, молекуляр кластерларнинг ролини, молекулалараро водород боғланиш муаммоларини ўрганишда, молекуляр спектроскопия усулларини ривожлантириш муҳим. Ушбу тадқиқотлар модда суюқ ҳолатининг молекуляр назариясини ривожлантиришга ёрдам беради, бу эса ўз навбатида суюқ муҳитлардан ишлаб чиқариш эҳтиёжлари учун мақсадли фойдаланиш имкониятларини кенгайтиради.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундаки, водород боғланиш ёрдамида молекуляр кластерларнинг ҳосил бўлиши тирик организмлар ҳаётида муҳим аҳамиятга эга. Водород боғланиш биополимерларда кенг тарқалган. Шунинг учун бу турдаги тадқиқотлар водород боғланишнинг бу жараёнлардаги ролини тўлиқроқ тушунишга ёрдам беради. Ўрнатилган қонуниятлар спектроскопик фаол молекуланинг муҳити ўзгарганда, тебраниш полосаси контурининг ўзгаришига қараб хоссасини айтиб беришга имкон беради. Мураккаб системалар учун муҳим бўлган, полоса контури параметрлари билан муҳит хоссасини характерловчи параметрлар ўртасида боғланишни ўрнатади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Молекуляр кластерларни шаклланиш механизмларини тадқиқ қилиш ва конденсирланган муҳитларда МАЎТ спектроскопияси воситасида олинган натижалар асосида:

спектроскопик фаол молекуланинг муҳити ўзгарганда полоса контуридаги ўзгаришларни баҳолаш ҳамда ноэмпирик ҳисоблашлар натижаларидан Россия фундаментал тадқиқотлар фондининг 16-02-00102 рақамли “Процессы упорядочения и структурные фазовые переходы в

кристаллах фторидов со структурой эльпасолита, содержащих ионы редкоземельных элементов”, 19-52-12031 рақамли “Природа терагерцовых колебательных мод (фононов) в металлоорганических каркасных структурах”, 16-32-50026 рақамли “Исследование оптических свойств нанокластеров дисульфида молибдена” мавзуларидаги фундаментал лойиҳаларни бажаришда фойдаланилган (Россия ФАСБ Л.В.Киренский номидаги физика институтининг 2018 йил 15 майдаги маълумотномаси). Илмий тадқиқот натижаларида аниқланган қонуниятлардан фойдаланилиши натижасида спектроскопик фаол (молекула, комплекс, ион) элемент муҳити ўзгарганда, тебраниш спектрида полоса контурларининг ўзгаришини баҳолаш имконини берган;

суюқ ва кристалл ҳолатларда молекуляр кластерларнинг шаклланиш механизмларидан, спектроскопик ва энергетик параметрларидан ҳамда тақдим қилинган О-Н тебранишларга тегишли КС полосаларининг янги спектроскопик талқинидан 0110РК153 рақамли “Исследование взаимного влияния многоатомных систем в конденсированных средах оптическими методами” мавзусида олиб борилаётган ИТИларини бажаришда фойдаланилган (Тожикистон Миллий университетининг 2020 йил 25 декабрдаги маълумотномаси). Тадқиқот натижалари ва ўрнатилган қонуниятларни қўлланилиши натижасида гетероциклик бирикмаларда мураккаб комплекслар ҳосил бўлиш жараёнлари ва уларнинг спектрал параметрларини аниқлаш имконини берган;

сув, спирт ва этиленгилколда тебранма спектроскопия ва квант-кимёвий моделлаштириш усуллари ёрдамида аниқланган наноўлчамли молекуляр кластерлар ҳосил бўлишига тегишли тадқиқот натижаларидан Киев миллий университетида бажарилган 18БФ051-02М рақамли “Водородно-связанные молекулярные кластеры внутри наноструктурированных материалов” мавзусидаги ИТИларини бажаришда фойдаланилган (Киев миллий университетининг 2020 йил 29 декабрдаги маълумотномаси). Тадқиқот натижалари молекулалараро водород боғланишли суюқликларда кластер ҳосил бўлиш жараёнларини ўрганишда модданинг суюқ ҳолатини ва конденсирланган модда спектроскопиясини ўрганиш учун ишлатиладиган объектлар доирасини кенгайтиришга хизмат қилган.

тадқиқот натижаларининг татбиқи натижаларга *Scopus* илмий маълумотлар базасига кўра, юқори импакт факторли журналларда чоп этилган 100 га яқин экспериментал ва моделлаштириш тадқиқотларида, шунингдек, шарҳ мақолаларида иқтибос келтириш орқали ҳам жорий қилинган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқотнинг асосий натижалари 22 та, шу жумладан 13 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида маъруза кўринишида баён қилинган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилинганлиги. Диссертация мавзуси бўйича жами 38 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Олий аттестация комиссиясининг диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган илмий нашрлар рўйхатида 15 та мақола, жумладан, 8 таси хорижий, 7 таси республика журналларида, 1 монография нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан ташкил топган. Диссертациянинг умумий ҳажми 212 бет, 61 та расм ва 11 та жадвалдан иборат.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги асосланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мувофиқлиги, тадқиқотнинг мақсади, вазифалари, объекти ва предмети аниқланган, ишнинг фан ва технологияларни ривожлантиришнинг муҳим йўналишларига мослиги кўрсатилган ҳамда илмий янгилиги, амалий натижалари, натижаларнинг ишончлилиги, назарий ва амалий аҳамияти, натижаларнинг амалиётга жорий этилиши, эълон қилинганлиги, ишнинг тузилиши ҳақидаги маълумотлар, диссертация мавзуси бўйича мамлакатимизда ва хорижда амалга оширилган илмий-тадқиқотлар шарҳи келтирилган.

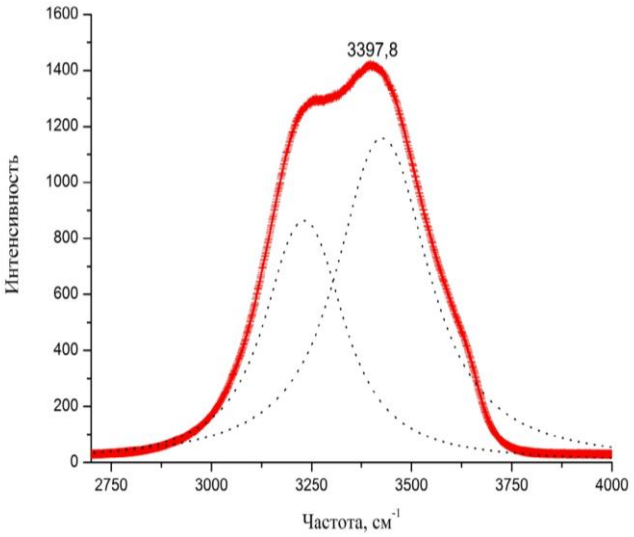
Диссертациянинг **“Молекуляр кластерларнинг шаклланиш механизмларини спектроскопик тадқиқотларнинг замонавий ҳолати”** номли биринчи бобида конденсирланган муҳитларда молекуляр кластерларнинг шаклланиш механизмларининг назарий ва амалий тадқиқотлари натижаларига доир адабиётлар шарҳи келтирилган. Бу соҳада эришилган ютуқлар, ечимини кутаётган муаммолар ёритилган. МАЎТларни ўрганиш бўйича тадқиқотларнинг бугунги кундаги ҳолати, айниқса, водород боғланиш ва унинг молекула спектрал характеристикаларига таъсирини ўрганишга қаратилган масалалар кўриб чиқилган. Водород боғланишли молекуляр кластерларнинг умумий характеристикалари, уларнинг спектрал-тузилиш хусусиятларини ноэмпирик ҳисоблашлар бўйича адабиётларда келтирилган маълумотлар таҳлил қилинган.

«Экспериментал тадқиқотлар ўтказиш ва ноэмпирик квант-кимёвий ҳисоблашлар методлари» деб номланган иккинчи бобида, КС спектрларини қайд қилишга мўлжалланган қурилма тавсифи ва тадқиқот объектларини танлаш бўйича маълумотлар келтирилган. Спектрлар дифракцион панжарали ДФС-52 спектрометрида қайд қилинган. Ёруғлик манбаи сифатида ЛГН-503 (λ=488 нм) аргон лазеридан фойдаланилган. Полосаларнинг ярим кенглиги ва максимумларни нисбий аниқлаш хатоликлари ($\pm$0.3 $см^{-1}$) келтирилган. ИҚ ва КС ютилиш спектрларини бир қисми Thermo Nicolet 6700 FTIR/FT-Raman спектрометрида қайд қилинган. Уйғотувчи ёруғлик манбаининг тўлқин узунлиги λ=514 нм ва λ=488 нм, диапазонлари 525÷4500 $см^{-1}$, детектори MCT-A (LN2 совутиш тизими) ва 375÷4500 $см^{-1}$, детектори DTGS TEC (RT).

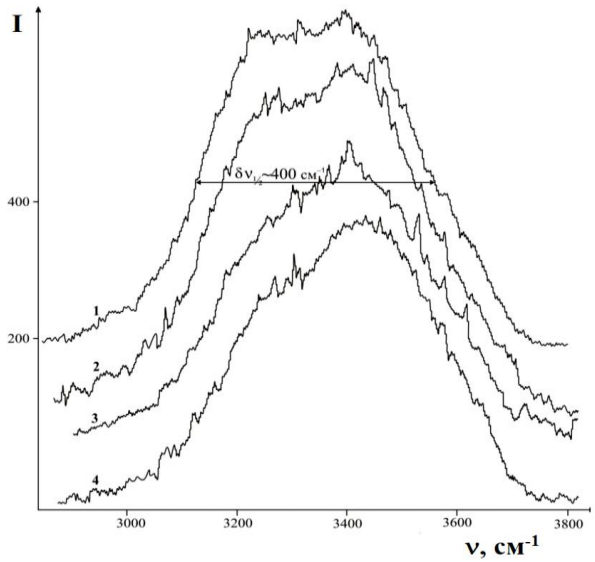
Ноэмпирик ҳисоблашлар Gaussian-03 ва Gaussian-09 дастурларида HF, B3LYP ва MP яқинлашишларида 6-31G++(d,p) базислар тўпламида бажарилган. Ушбу бобда, тажриба ва ҳисоблашларда олинган натижаларнинг аниқлик даражаси ва хатолиги бўйича маълумотлар ҳам келтирилган.

«Сув ва спиртларда молекуляр кластерларнинг шаклланиш механизмлари» мавзусидаги учинчи бобда, сув ва метил спиртининг

эритмаларида МАЎТ ва молекуляр кластерларнинг шаклланиши бўйича тадқиқотлар ёритилган. Биринчи марта водород боғланиш (Н-боғланиш) ҳосил бўлиши билан О-Н валент тебранишларнинг КС спектрларининг интенсивлиги ва полоса ярим кенглиги ўртасида корреляция ўрганилди. Сувнинг КС спектрларида, қоидага биноан, симметрик полосаларнинг сочилиш кесими антисимметрик полосага нисбатан катта эканлиги, бу полосаларнинг қутбсизланиш даражаси фарқ қилиши аниқланди. Юқори частотали полоса (антисимметрик тебраниш) қутбланмаган, паст частотали (симметрик тебраниш) қутбланган, частоталар фарқи ~100 см$^{-1}$ га тенг. Бу ерда шуни қайд қилиш керакки, бу катталик суюқ сувнинг КС спектри мураккаб полосасининг ташкил этувчилари частоталар фарқидан (деярли 2 марта) кичик экан (1-расм).



1-расм. Тоза сувнинг 3000-3800 см$^{-1}$ соҳада фурье КС спектри ва қутбланган ташкил этувчилари.

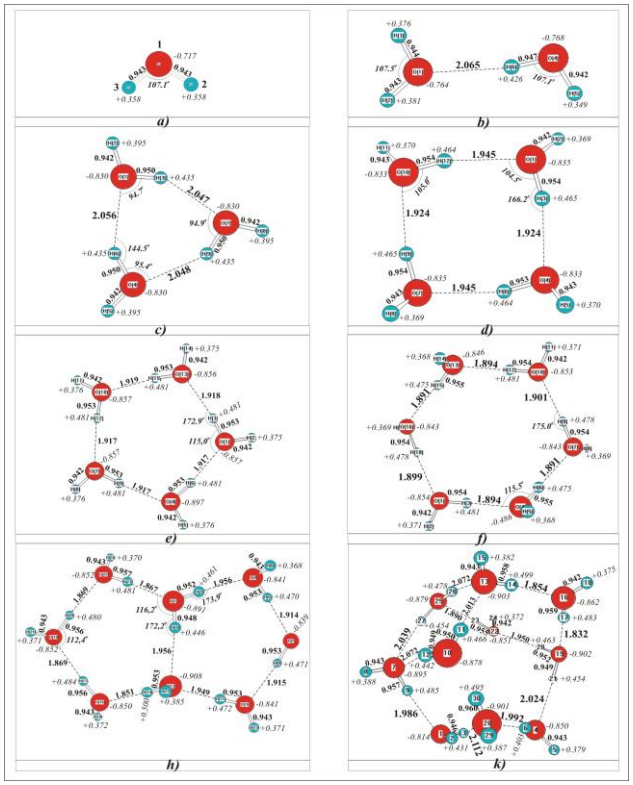


2-расм. Сувнинг О-Н тебраниши КС спектри қутбланмаган полосаларининг температурага боғлиқлиги: 1) 20^{0}C; 2) 40^{0}C; 3) 60^{0}C; 4) 80^{0}C.

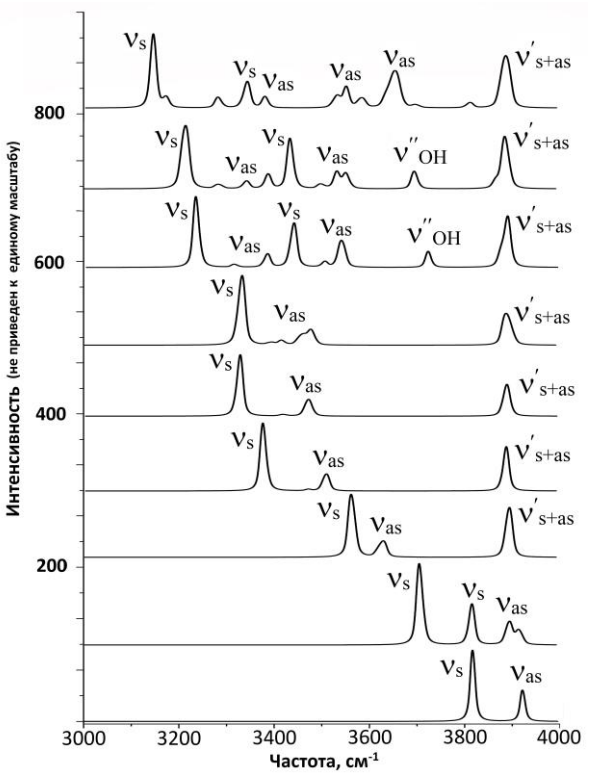
Бу полосани 3000-3800 см$^{-1}$ частоталар соҳасида турли температураларда ўтказилган тадқиқотларида, температура ошиши билан КС спектрининг қутбланмаган ташкил этувчиси кенглигини сақлаши, лекин паст частота соҳасидаги полоса интенсивлиги, юқори частота томондаги полоса интенсивлигига нисбатан камайиши кузатилди (2-расм). Полосанинг ушбу параметри температура ўзгаришига жуда сезгир бўлиб, ундан сувни температурасини аниқлашда фойдаланиш имкониятини беради. Ушбу полосанинг 3000-3800 см$^{-1}$ соҳадаги ташкил этувчиларининг ярим кенглиги катта эканлигини ($\Delta\nu$~400 см$^{-1}$) тушуниш мақсадида сувнинг турли молекуляр кластерлар учун ўтказилган ноэмпирик ҳисоблашлар ёрдамида симметрик ва антисимметрик тебранишларга мос келувчи полосадаги нисбий силжиш, турли молекуляр кластерларга тегишли полосаларнинг қутбсизланиш коэффициенти, молекулалараро водород боғланиш энергиялари аниқланди.

Молекуляр кластерлар тузилиши оптимизация қилингандан кейин, уларнинг геометрик параметрлари топилди. Ҳисоблашлар сувнинг 10 тагача молекуласини бирлаштирган модел кластерлари учун ўтказилди (3-расм).

Сувнинг изоляцияланган молекуляр калстерлари учун ўтказилган ҳисоблашлар мавжуд тасаввурлар билан мос келади. Ҳисоблашлар ўзаро боғланган молекулалар сонининг ортиши билан тебранишлар частотасининг ўзгаришини кўриб чиқиш имконини беради (4-расм).



3-расм. Сув молекуляр кластерларининг тузилиши (зарядлар электрон заряди бирлигида, масофа Å да): *a*) мономер, *b*) димер, *c*) тример, *d*) тетрамер, *e*) пентамер, *f*) гексамер, *h*) октомер, *k*) декамер.



4-расм. Сувнинг молекуляр кластерлари O-H тебраниш КС спектрлари: 1) мономер, 2) димер, 3) тример, 4) тетрамер, 5) пентамер, 6) гексамер, 7) гептамер 8) октомер 9) декамер.

Молекулалараро Н-боғланишнинг ҳосил бўлиши атомлар зарядининг ва боғлар узунлигининг ўзгаришига сабаб бўлади. Н-боғланишда иштирок этган водород атомининг заряди ортади, молекуланинг протон донор (водород) ва протон акцептор (кислород) атомлари заряди ҳам мос равишда ортади. Тример ҳолатда Н-боғланиш ҳосил бўлишида иштирок этувчи барча атомлар учта бир хил О-Н валент боғланишли ва учта бир хил Н-боғланишли олтибурчак ҳосил қилади. Тетрамерик кластер узунлиги 1.924 ва 1.945 Å жуфтликда бўлган тўртта молекулалараро Н-боғланиш орқали саккиз бурчак ҳосил қилади. Бешта молекулали кластер ҳам ёпиқ занжирли ўнбурчак ҳосил қилади, шунингдек, кислород ва водород атомлари (молекулалараро водород боғланиш шаклланишида иштирокига нисбатан фаол ва фаол бўлмаган) тенг томонли бешбурчакларнинг учларида жойлашади, кластер тенг томонли бешбурчакка ўхшайди. Ёпиқ гексамернинг ҳосил бўлиши кислород атомини ва ҳар бир сув молекуласининг водород атомларидан бирини ўз ичига олади, бошқа водород атоми эркин ҳолатда бўлади. Саккиз ва ўнта сув молекулаларининг кластерлари мураккаб фазовий шаклга эга бўлиб, барча молекулалар Н-боғланиш ҳосил қилади, айримлари учта Н-боғланиш ҳосил қилишда иштирок этади (3-расм).

Деформацион тебранишнинг частотаси ортади ва “симметрик” ва “ассиметрик” тебранишларнинг частоталари ҳам ўзгаради. Молекуляр кластерларнинг ҳосил бўлиши тебраниш полосаларининг кенглигини оширишини ҳисобга олиб, полосалар паст частоталар томонга силжийди, димернинг шу соҳадаги тебранма спектрида симметрик О-Н тебранишга тегишли иккита полосани, антисимметрик О-Н тебранишга тегишли иккита полосани кузатиш мумкин. Бу ҳолда димерда иккала полоса ҳам паст частоталар соҳасига силжийди, улар орасидаги частоталар фарқи ошади. Сув кластерларининг ҳисобланган спектрларида-тример, тетрамер, пентамер, гексамерда спектрдаги ўзгаришлар молекула сонининг ортиши билан кузатилади (4-расм). Боғланган, ассимметрик ва боғланмаган О-Н тебраниш частоталарининг қийматлари 1-жадвалда келтирилган.

1-жадвал

Сувнинг молекуляр кластерларига тегишли О-Н тебраниш частотлари

Тебраниш тури	**Мономер**	**Димер**	**Тример**	**Тетрамер**	**Пентамер**	**Гексамер**	**Гептамер**	**Октамер**	**Декамер**
ν_s (см$^{-1}$) (боғланган)	3816,9	3706,2	3563,2	3377,2	3326,1	3331,2	3437,4 3233,6	3434,7 3213,1	3340,5 3144,7
ν_{as} (см$^{-1}$) (боғланган)	3921,9	3892,9	3620,8	3508,9	3471,1	3474,9	3543,4 3534.9 3381,9	3552,1 3531,2 3386,6	3646,5 3549,7 3380,0
ν'_{s+as} (см$^{-1}$) (боғланмаган)	-	3915,1	3895,5	3887,2	3890,7	3886,9	3886,5	3888,83	2882,4

Кластердаги молекулалар сони ортиши билан битта Н-боғланишга тегишли МАЎТ энергияси тўйиниши кузатилди. Молекулалар сони 4, 5 ва 6 та бўлганда ёпиқ кластер тузилмалари ҳосил бўлади, бунда, молекулалар сони биттага ошганда бирлик водород боғланишга тўғри келадиган энергия ўртача 4 ккал/мольга ошади. Боғланиш энергиялари ҳалқали тузилмалар энг барқарор эканлигини кўрсатди (2-жадвал).

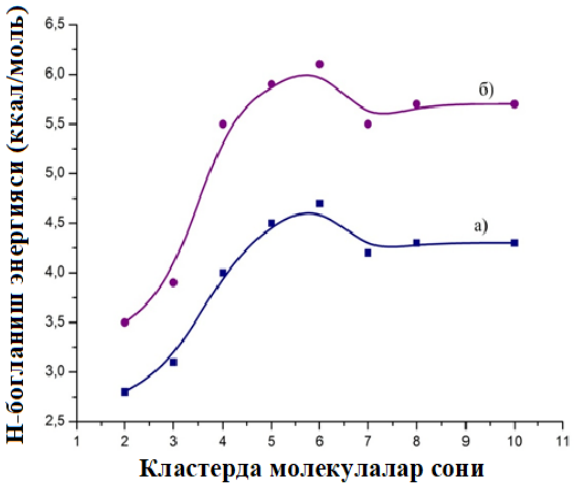
2-жадвал

Сувда молекуляр кластерларининг ҳосил бўлиш энергиялари

Энергия	**Ҳисоблаш усули**	**Димер**	**Тример**	**Тетрамер**	**Пентамер**	**Гексамер**	**Гептамер**	**Октамер**	**Декамер**
ΔE, ккал/моль	**HF**	2,8	9,4	16,3	22,7	28,3	33,4	39,3	52,5
	B3LYP	3,5	11,6	22,1	29.9	36.7	43.9	51.9	69.5
ΔU, ккал/моль	**HF**	2,8	3,1	4,0	4,5	4,7	4,2	4,3	4,3
	B3LYP	3,5	3,9	5,5	5,9	6,1	5.5	5,7	5,7

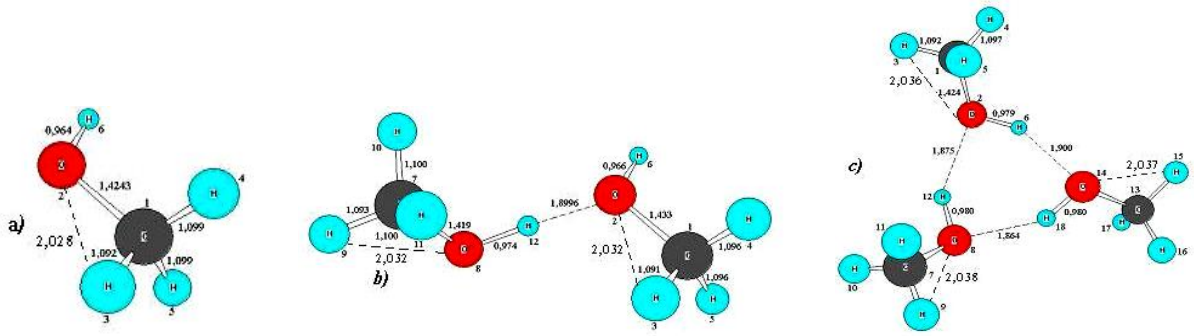
ΔE – 1 моль молекуляр кластерлар улушига тўғри келувчи энергия ютуғи, ΔU – битта Н-боғланишга тўғри келувчи энергия.

Улар орасида ҳалқали тузилишга эга пентамер ажралиб туради, бунда молекуланинг фақат битта протони Н-боғланиш ҳосил қилишда иштирок этади. Суюқ сув структурасининг шаклланишида бешталик молекуляр кластерлар устунлиги катта эканлиги, кластерлардаги молекулалар сонига битта Н-боғланишга тўғри келувчи энергиянинг боғлиқлигини таҳлил қилиш билан ҳам тасдиқланади (5-расм). Кластерларда молекулалар сони ортиши билан биринчи навбатда умумий энергия ортади, максимал энергия пентамер ва гексамерлар ҳисобига тўғри келади.



5-расм. Сув кластерларида энергияни молекулалар сонига боғлиқлиги: а) Хартри-Фок усулида, б) B3LYP усулида.

Метил спирти учун валент O-H ва O-D тебраниш полосалари мураккаб ва турлича қутбсизланиш коэффициентига эга бўлган бир неча полосадан иборат бўлиб, бу эса спиртда турли кластерлар мавжудлигини билдиради. Метил спиртида мавжуд бўлиши мумкин бўлган молекуляр кластерлар ва уларнинг КС спектрлари моделлаштирилди. Ҳисоблашлар CH_3 гуруҳидаги водород атомларидан бири билан шу молекуланинг кислород атоми орасида ички молекуляр Н-боғланиш борлигини кўрсатувчи натижаларни берди ва бу боғланиш димер ва тример кластергача сақланиб қолиши аниқланди (6-расм).

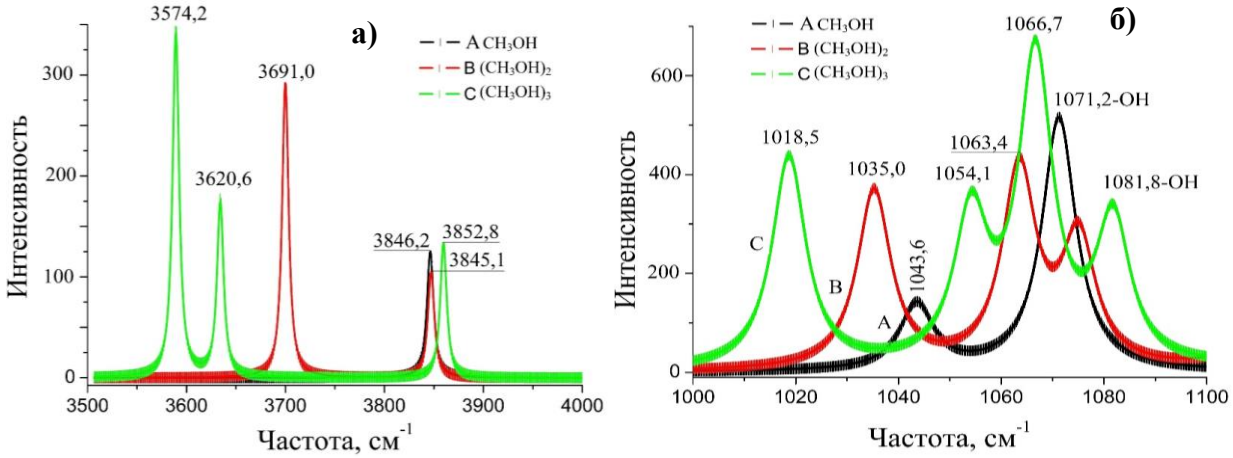


6-расм. Метил спирти молекуляр кластерлари тузилиши: a) мономер, b) димер, c) тример.

Молекулалараро водород боғланиш ҳосил бўлганда, зарядлар тақсимоти протон донор ва протон акцептор молекулалар учун турлича бўлиши кузатилди. Н-боғланишнинг йўналиши $O^{(8)}H^{(12)}$ боғ йўналиши билан мос тушади (6-расм). Ноэмпирик ҳисоблашлар натижасида тример кластерлар учун занжирли кластерлар ҳосил бўлиши нисбатан қулай эканлиги, яъни ҳар бир Н-боғланишга 5,5 ккал/моль энергия тўғри келиши аниқланди.

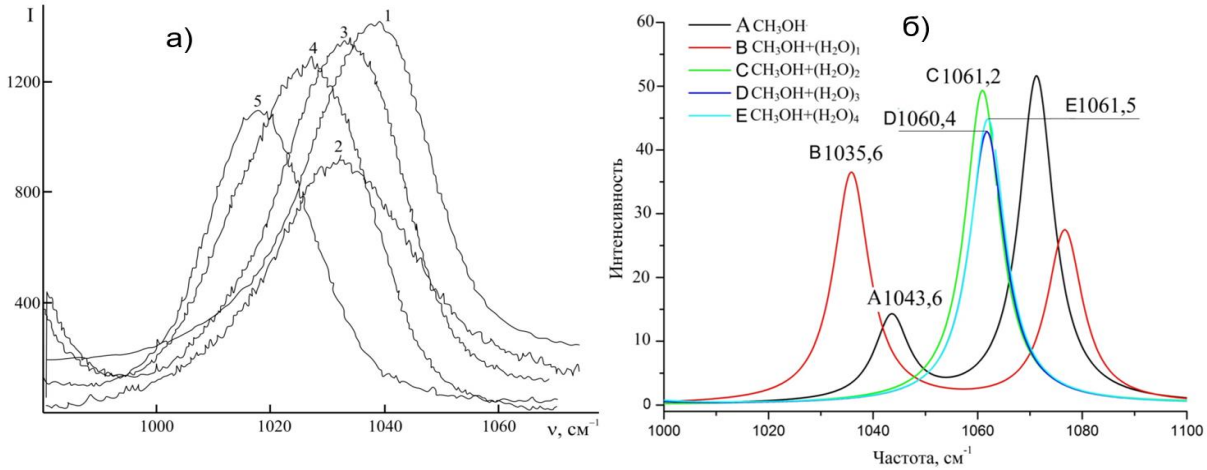
Н-боғланиш ҳосил бўлганда, O-H тебраниш полосаси айрим ҳолларда қутбсизланиш коэффициентининг ўзгариши билан чизиқларга ажралади. Димерда O-H тебранишига деярли бир хил қутбсизланиш коэффициентига эга бўлган иккита полосаси кузатилади(7а-расм). Н-боғланишли кластерлар

сабабли полосанинг кенглиги ошиб кетади ва тажрибада бу полосаларни алоҳида-алоҳида кўриш имконияти бўлмайди. Ҳисоблашларга кўра, С-О тебранишга тегишли полоса тебранишда барча водород атомлари иштирок этиши сабабли тўласинча характеристик эмаслигини намоён қилди (7б-расм).



7-расм. Метил спирти молекуляр кластерларининг а) О-Н ва б) С-О тебранишларнинг КС спектрлари.

Тажриба натижалари ва ноэмпирик ҳисоблашлар шуни кўрсатдики, метил спиртининг С-О тебраниш полосаси (1035 $см^{-1}$) ва унинг сув билан эритмасининг шакли мураккаб экан. С-О тебраниш гуруҳининг қутбланган компонентлари турли ярим кенгликларга эга (8-расм).



8-расм. а) Метил спирти (CH_3OH)да С-О тебраниш чизиғи шакли: 1) параллел, 2) перпендикуляр ва сувли эритмаларида (спирт миқдори: 3) 0,9 мол.у.; 4) 0,5 мол.у.; 5) 0,1 м.у.); б) спирт ва сув молекулалари кластерларига тегишли КС спектрлари.

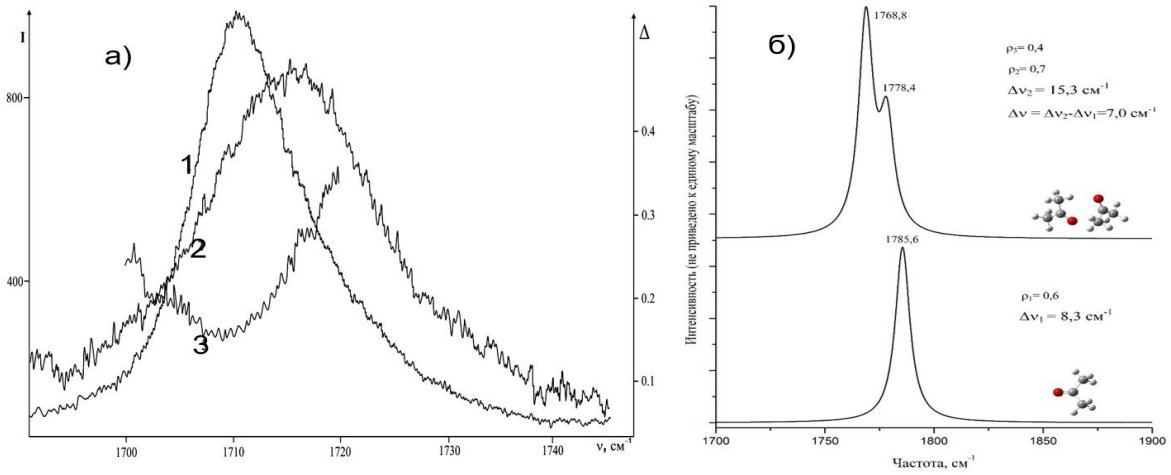
Бу фарқ молекулаларнинг $I_{\perp}(\nu)$ ташкил этувчисига унинг ориентацион ҳаракатининг қўшган ҳиссасига боғлиқ. Сувли эритмада С-О тебраниш полосаси 1018 $см^{-1}$ паст частота соҳасига силжийди. Эритмада спирт миқдори 0,4-0,6 мол улушида полоса ярим кенглиги максимумдан ўтади (8а-расм).

Ҳисоблашлар спирт ва сув эритмаларининг 10 тагача молекуласида ўтказилди. Аввал 10 та сув молекуласининг тузилиши, сўнг 9 та сув молекуласи ва битта спирт молекуласидан, то 9 та спирт ва 1 та сув молекуласигача бўлган

кластерларнинг структураси аниқланди. Спиртнинг О-Н тебранишига тегишли полосасининг ҳосил бўлиши, тоза сувда кузатилганга ўхшаш жараён такрорланди, О-Н тебраниш полосаси интенсивликларининг максимумлари ўзгаради. Спирт-сув кластерларини моделлаштиришда С-О полосани шаклланишида қизиқарли натижалар кузатилди. Метанол ва сув кластерларини ҳосил бўлиши билан С-О тебранишга тегишли полоса юқори частоталар соҳасига силжийди, кейинчалик эритмада сув молекулаларининг сони ошиши билан бу полосада деярли ўзгариш кузатилмайди (8б-расм).

Молекуляр кластерларда метанол ва сув молекулаларининг барчаси Н-боғланишда иштирок этади, лекин алоҳида бир хусусият билан бирлашиши аниқланди. Яъни, метанол молекулалари сони кам бўлганда, сув структурасини бузмасдан кластернинг энг чекка қисмларига боғланишини кузатдик. Сув молекулалари ўзаро таъсирлашиши афзалроқ эканлигини намоён қилди. Спирт молекулалари ўзаро бирлашган ҳолда сув структурасининг энг чекка қисмлари билан таъсирлашади, яъни эритмада сув структураси сақланади. Спиртнинг сувли эритмаларида икки турдаги, сув ва спирт структураларига тегишли молекуляр кластерлар ҳосил бўлишини кузатдик.

“Ацетон, нитрометан ва этиленгликолда молекуляр кластерларнинг тузилиши” номли 4-бобда юқори қутбли молекулаларда МАЎТга доир тадқиқот натижалари келтирилган. Тажриба натижалари кўрсатдики, суюқ ацетоннинг С=О тебраниш полосаси (1710 $см^{-1}$)нинг параллел ташкил этувчиси перпендикуляр ташкил этувчисига нисбатан ~ 5 $см^{-1}$ га паст частота соҳасига силжиган. Бу иккала ташкил этувчи полосанинг ярим кенгликлари етарлича катта бўлиб (11,6 и 18 $см^{-1}$), полоса формасини таҳлил қилишда қийинчилик туғдиради. Полосанинг бу мураккаблиги суюқ ацетонда турли хил молекуляр кластерлар мавжудлигини кўрсатади. Бу фикрни изоляцияланган мономер ва димерга тегишли моделлаштирилган КС спектрлари ҳам тасдиқлайди (9-расм).

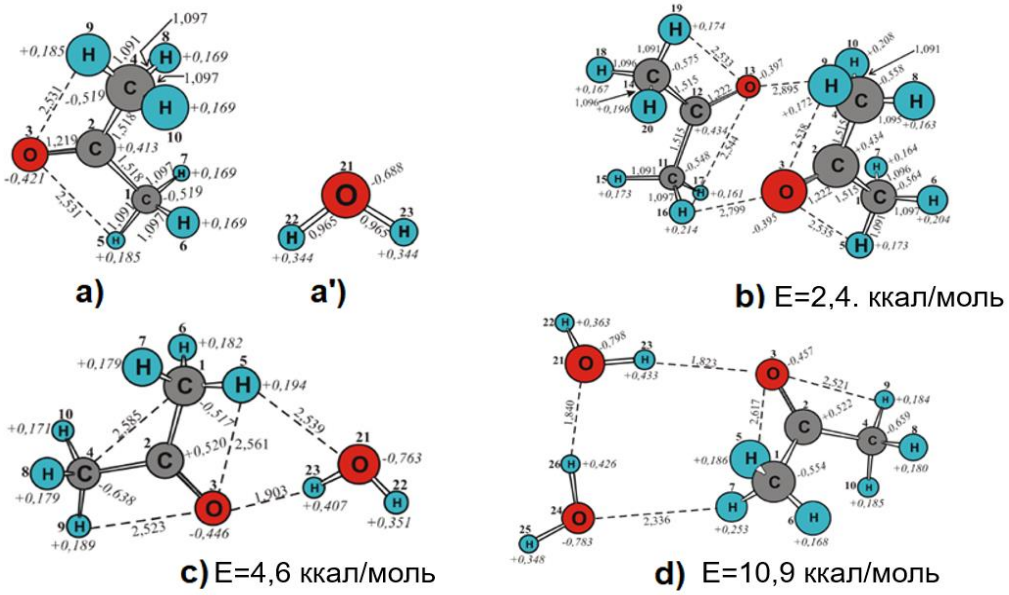


9-расм. Суюқ ацетоннинг 20^0С да С=О тебраниш КС спектри полосаси: а) тажриба: 1) $I_{||}$, 2) $I_{\perp}$, 3) қутбсизланиш коэффициенти; б) ноэмпирик ҳисоблаш: мономер ва димер.

Ноэмпирик ҳисоблашлар ацетоннинг мономер молекуласида ички молекуляр Н-боғланиш мавжудлигини, шунингдек молекулалараро водород боғланиш туфайли энергияси 2,4 ккал/моль бўлган димер ҳосил бўлишини кўрсатди. Ацетон димерида битта молекуланинг кислород атоми ва иккинчи

молекуланинг CH_3 гуруҳидаги водород атоми ўртасидаги ўзаро таъсирни масофасига қараб ички молекуляр H-боғланиш, деб ҳисоблаш мумкин (10-расм).

Ацетоннинг сувли эритмаларида мос равишда 4,56 ва 10,9 ккал/моль энергияга эга ёпиқ димер ва тример кластерлар ҳосил қилиши мумкин экан. Бу ҳолда ўзаро таъсир натижасида симметрик ва антисимметрик O-H тебранишлар полосаси паст частотаталар соҳасига мос равишда 3808,4 $см^{-1}$ га ва 3931,8 $см^{-1}$ га силжийди. Ацетон-сув кластерларида C=O тебраниш полосаси (1771.0 $см^{-1}$ - димер, 1757.1 $см^{-1}$ - тример) ҳолати ўзгаради.



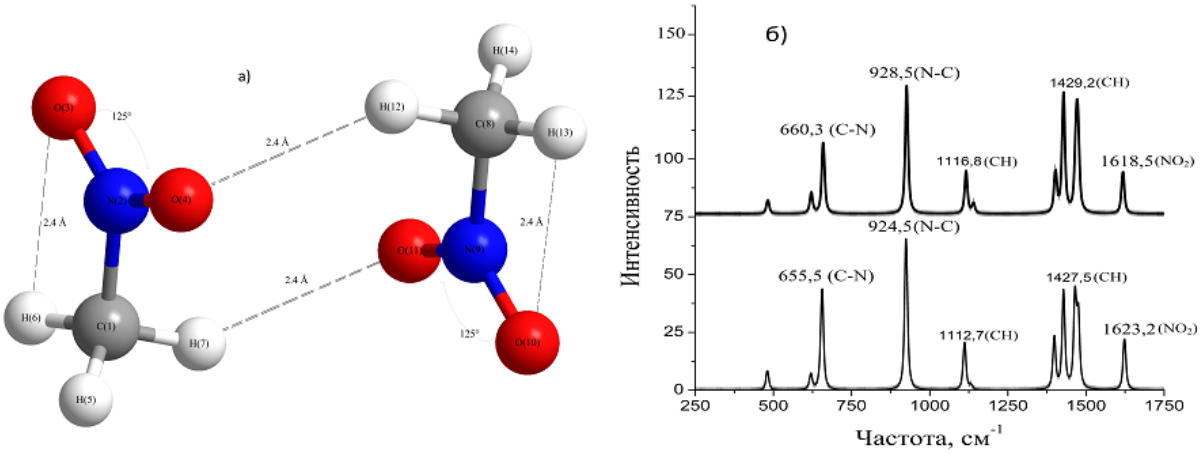
10-расм. Ацетон молекуляр кластерлари тузилиши (RHF 6-31G++(d,p)): ацетон (a) ва сув (a′) мономери, ацетон димери (b), димер ацетон+сув (c) ва тример кластер ацетон-иккита сув (d).

Нитрометан ҳам диполь моменти (3,54 D) катта бўлган молекулалар турига киради, шунга қарамасдан ноэмпирик ҳисоблашлар кўрсатдики, ацетон каби нитрометанда ҳам молекулалараро H-боғланиш бўлиши мумкин экан. Бу димерлашган кластерда жуда яққол намоён бўлади ва валент тебранишларининг КС спектрларида H-боғланиш белгилари каби кузатилади (11-расм). Бу хулоса ҳисоблашлар натижасида аниқланган зарядлар тақсимоти таҳлилида ҳам ўз тасдиғини топган. Бундан ташқари, нитрометаннинг гексан ва хлороформ билан эритмаларида ўтказилган тажриба натижалари ҳам бу хулосани тасдиқлайди. Гексан ва хлороформ эритмасида полосаларнинг сезиларли равишда юқори ва паст частоталар соҳасига силжиганлигини кузатдик.

Нитрометанда ҳам МАЎТ орқали боғланган кластерлар мавжудлигининг асосий сабаби дипол-дипол ўзаро таъсирдир, лекин ноэмпирик ҳисоблашлар молекулалараро H-боғланиш нитрометаннинг молекуляр кластерлари ҳосил бўлишига ҳам катта ҳисса қўшишини кўрсатди. Димер ҳосил бўлиш энергияси 3,81 ккал/моль (бундай кластернинг диполь моменти 0,0023 D). Худди шундай ҳолатдаги тример учун эса 10,5 ккал/моль. Нитрометан молекуласидаги кислород атоми билан C-H гуруҳдаги водород атоми ўртасида NO…HC и C-

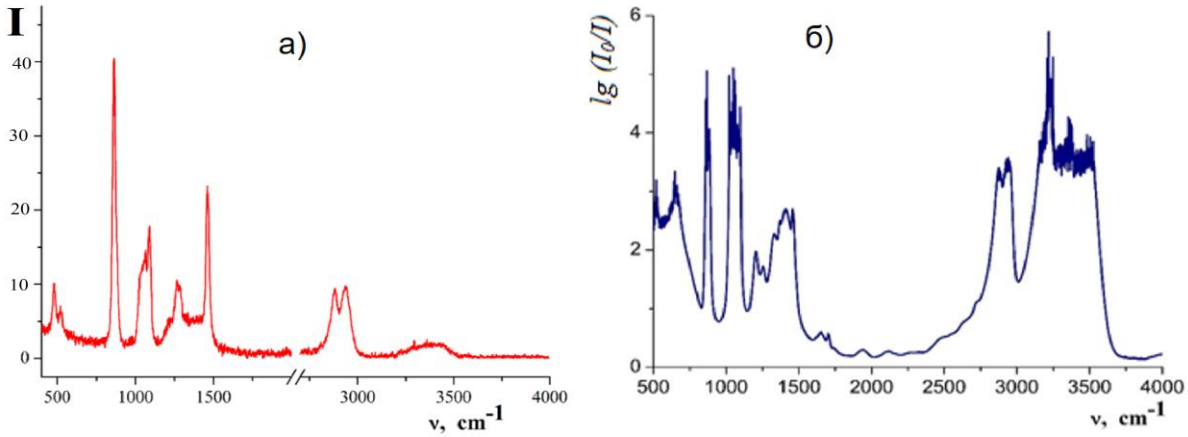
Н…О турдаги Н-боғланишлар ҳосил бўлиши аниқланди (11-расм). Қутбли молекулаларда кластерлар ҳосил бўлишида Н-боғланиш сезиларли таъсир кўрсатади.

Этиленгликолдаги МАЎТ ёруғликнинг КС ва ноэмпирик ҳисоблаш усуллари билан тадқиқ қилинди. Этиленгликолда бир-бирига нисбатан эркин айланиши ҳисобига турли хил фазовий изомерлар ҳосил қиладиган иккита О-Н гуруҳи мавжуд бўлиб, бир молекуланинг О-Н гуруҳидаги Н атоми билан бошқа молекуланинг кислород атоми орасида молекулалараро Н-боғланиш ҳосил бўлиши, атомлар орасидаги зарядларнинг сезиларли даражада қайта тақсимланишига ва боғ узунликларининг аҳамиятсиз ўзгаришига олиб келиши кўрсатилган.



11-расм. Нитрометаннинг димерлашган кластери тузилиши (а) ва валент тебранишларининг КС спектрлари (б).

КС спектрларида молекулалараро Н-боғланиш мавжудлиги полосаларнинг асимметрияси ва ажралиши кўринишида намоён бўлади. Қуйидаги 12-расмда суюқ этиленгликолга тегишли фурье КС ва ИҚ ютилиш спектрлари келтирилган.



12-расм. Суюқ этиленгликолнинг фурье а) КС ва б) ИҚ ютилиш спектрлари.

Ушбу расмдан кўриниб турибдики, О-Н тебранишлар соҳасида кузатилаётган полоса мураккаб бўлиб, Н-боғланишли кластерлар сабабли полосанинг кенглиги ошиб кетади ва тажрибада бу полосаларни алоҳида-

алоҳида кўриш имконияти бўлмайди. Бу хулосани қутбсизланиш коэфициенти турлича бўлган чизиқлар мавжудлигини кўрсатувчи, этиленгликолнинг моделлаштирилган КС спектрлари таҳлили ҳам тасдиқлайди. КС спектрларида суюқ этиленгликолда молекулалараро боғланиш ҳосил бўлиши полосаларнинг асимметрияси сифатида намоён бўлади. О-Н гуруҳининг деформацион тебранишга тегишли полосалари (1054 $см^{-1}$ ва 1078 $см^{-1}$) ва умумий ярим кенглиги 57 $см^{-1}$ бўлган иккита чизиқдан иборат.

Ноэмпирик ҳисоблашлар натижасида этиленгликолда молекуляр кластерлар ҳосил бўлишида Н-боғланиш муҳим роль ўйнашини аниқладик. Биринчи марта этиленгликоль молекуласида ички молекуляр водород боғланиш мавжудлигини ва бу боғланиш тример молекуласигача сақланиб қолишини кузатдик (4-жадвал). Жадвалдаги натижалардан хулоса қилиш мумкинки, ички молекуляр Н-боғланиш тетрамер кластердан бошлаб сусаяди.

4-жадвал

Этиленгликолнинг молекуляр кластерлари учун ноэмпирик ҳисоблаш (B3LYP усули) натижалари

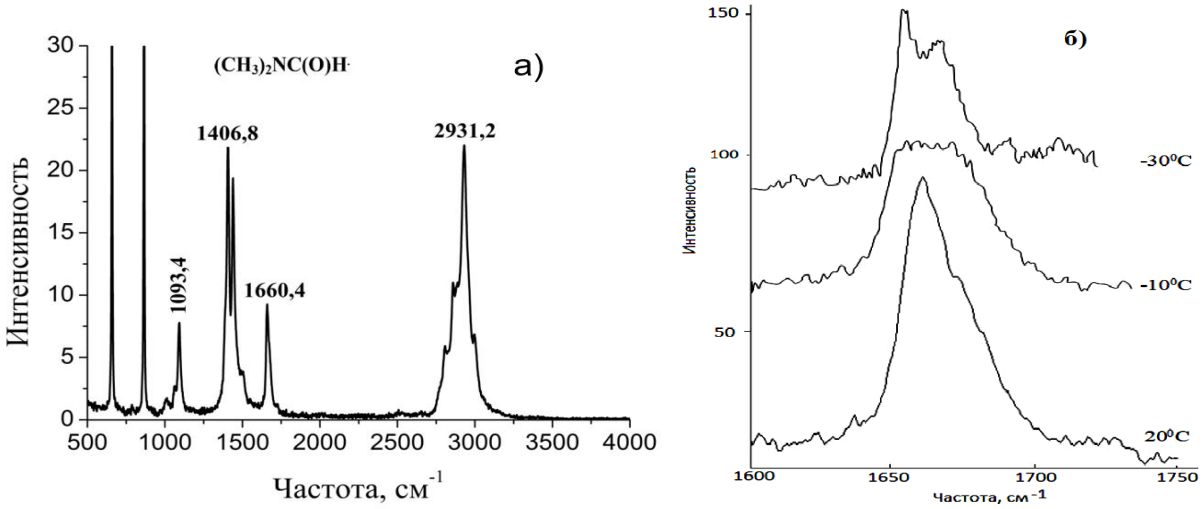
	Мономер	**Димер**	**Тример**	**Тетрамер**
ΔE*, (ккал/ моль)	53,6	108,2	163,3	214.9
ΔEн, (ккал/ моль)	-	1,0	2,5	1,7
D, (дебай)	2,6	6,4	8,4	2,8

ΔE - изоляцияланган молекулалар учун нол нуқтадаги молекулалар (квант-механик система) нинг тебраниш энергияси.

Бу эса CH_2OH гуруҳларни бир-бирига нисбатан айланиши билан тушунтирилиши мумкин. Бу айланиш молекула охиридаги О-Н боғнинг барьери билан боғлиқ бўлиши мумкин. Умуман айтганда, этиленгликолда ҳар бир CH_2OH гуруҳ билан боғлиқ иккита Н-боғланиш ва занжирли структуралар мавжуд бўлиши мумкин экан. КС спектрларининг таҳлили ва ҳисоблаш натижалари шуни кўрсатдики, этиленгликоль молекулалари антипараллел йўналган димерларни ҳосил қилади. Суюқ этиленгликолда ички молекуляр ва молекулалараро Н-боғланишларнинг ҳосил бўлиши кластердаги молекулалар сонининг ортиши билан КС спектрларида янада аниқроқ намоён бўлиб боради. Шулардан келиб чиқиб, этиленгликоль икки атомли спиртлар гуруҳига мансублиги туфайли, унинг юқори қайнаш температурасини молекулалараро Н-боғланишларнинг мавжудлиги билан тушунтириш мумкинлиги аниқланди.

Диссертациянинг “Молекулалараро ўзаро таъсирларни диметилформамид ва L-аланинда намоён бўлиши” деб номланган бешинчи бобида диметилформамид (ДМФА) ва L-аланин (аланин)га тегишли изоляцияланган молекуляр кластерларни тажриба ва ноэмпирик ҳисоблашлар орқали ўрганиш натижалари келтирилган. Тадқиқотлар натижасида ДМФАда донор сифатидаги амино гуруҳ ёрдамида Н-боғланиш ҳосил бўлиши аниқланди. Тажрибадан олинган ДМФАнинг фурье КС спектрлари мураккаб бўлиб, бу мураккаблик С=О и О-Н тебраниш соҳаларида яққол намоён бўлишини аниқладик. Бу фактни изоляцияланган мономер молекуласига тегишли КС спектрларининг ҳам структураси тасдиқлади. Шунинг учун хулоса қилиш мумкинки, ДМФАда турли хил молекуляр кластерлар мавжуд экан. ДМФАнинг

КС спектрларида С-Н валент тебраниши учун 2900-3000 $см^{-1}$, С=О тебраниш учун 1660-1700 $см^{-1}$ частота соҳаларида характеристик полосалар кузатилади (13а-расм). Хусусан, 1660,4 $см^{-1}$ полоса ва CH_3 гуруҳнинг деформацион тебранишлари полосалари учун, бу фикрни тажриба билан мос тушган ҳисоблашларда моделлаштирилган спектрлар ҳам тасдиқлайди. Ўрганиш учун КС спектрида кучли реакцион марказ сифатида намоён бўладиган С=О тебраниш полосасига тегишли соҳани танлаб олдик.

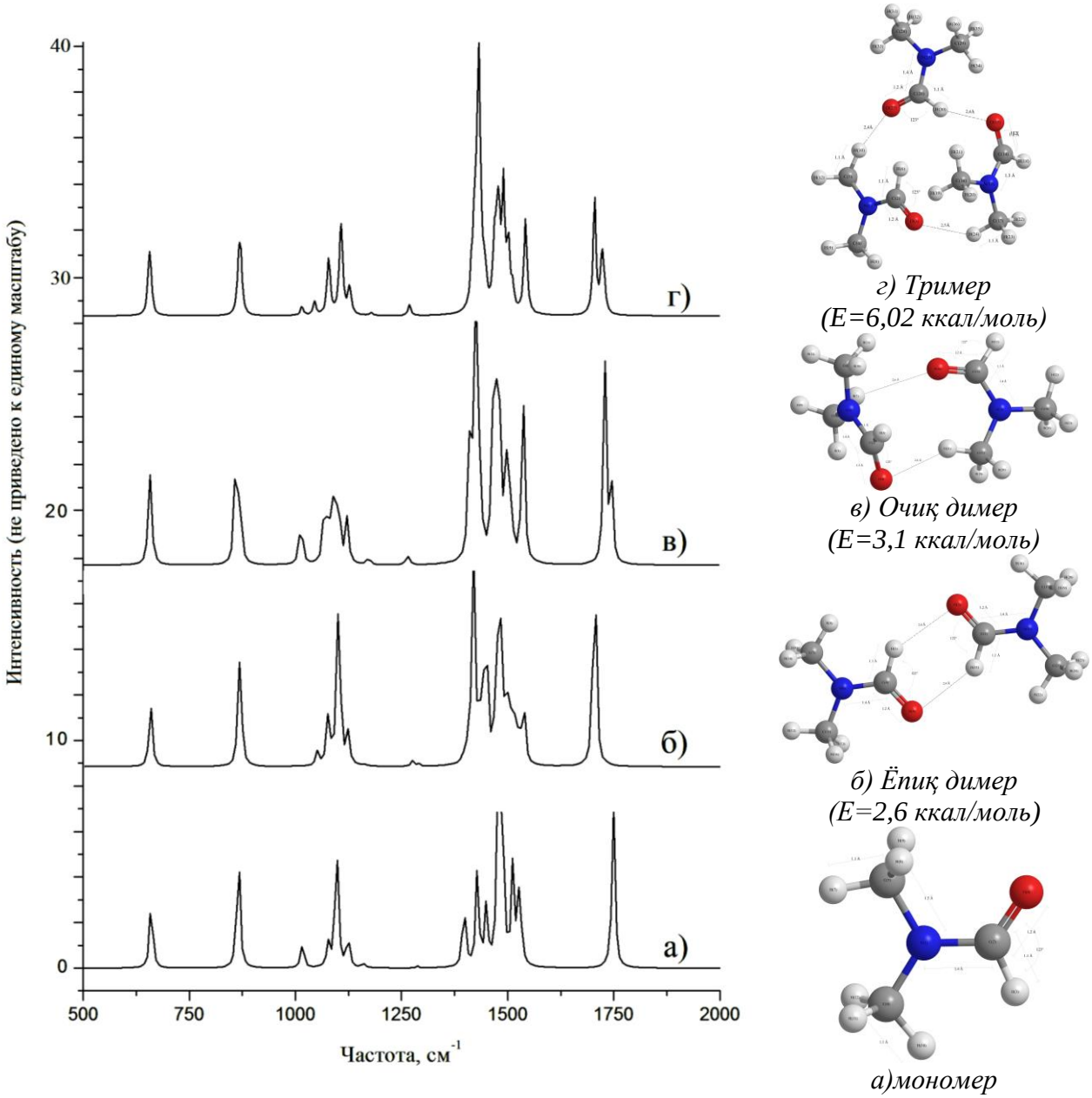


13-расм. ДМФА КС спектрлари: а) суюқ ҳолатда фурье КС спектри; б) турли температураларда С=О тебранишнинг КС спектрлари.

Полосада юқори частоталар соҳаси томонидан асимметрия мавжуд бўлиб, мураккаб кўринишга эга. Тажрибада ДМФАнинг CCl_4 даги эритмасида турли қутбланган ташкил этувчиларининг ярим кенглиги ўзгаришини ва максимумдан ўтишини кузатдик. Бу эса ДМФАда кичик концентрацияларда турли хил молекуляр кластерлар мавжуд, деган хулосани берди. Полоса ярим кенглиги 33,7 $см^{-1}$га тенг, ярим кенгликни камайиши полосани ажралиш шарти ҳисобланади. Бу хулосани ДМФАни паст температураларда олинган С=О тебраниш полосасидаги ўзгаришлар ҳам тасдиқлайди (13б-расм).

Ноэмпирик ҳисоблашлар ДМФАда молекулаларнинг димерланиши CH_3 гуруҳидаги протон иштирокида Н-боғланиш туфайли содир бўлишини кўрсатди. Ҳисоблашларда ДМФА геометрияси дастлаб молекуланинг C_s симметриясига эга, деган тахмин остида оптималлаштирилди. ДМФА молекулалари икки хил барқарор димер структуралар ҳосил қилиши ва молекулалар сонининг янада ортиши билан циклик молекуляр кластерлар ҳосил бўлиши аниқланди (14-расм). КС спектрлари ҳисобланиб, структуралар, молекуланинг атомлари орасидаги боғланиш узунликларининг қийматлари ва кластерлардаги молекулаларнинг ўзаро ориентацияси аниқланди. Қуйидаги 15-расмдан кўринадики, мономерда С=О тебраниш полосаси ν_1=1749,1 $см^{-1}$ да, ёпиқ димер ҳосил бўлганда иккига ажралади (ν_1=1704,9 $см^{-1}$ и ν_2=1734,4 $см^{-1}$) ва паст частоталар соҳасига 44,2 $см^{-1}$ га силжийди. Полоса ν_2 нофаол (раман-активлик 0,13 ва ρ=0,65 га тенг), шунинг учун тажрибада КС спектрларида кузатилмайди. Очиқ турдаги димер ҳосил бўлганда (ν_1=1732,1 $см^{-1}$ ва

ν_2=1746,9 см$^{-1}$) ν_1 полоса паст частота соҳасига силжиш қиймати 17,0 см$^{-1}$ га тенг. Бунда, ν_2 фаол (раман-активлик 7,9 ва ρ=0,62 га тенг), шунинг учун КС спектрида иккита полоса кузатилади ва кластерларнинг энергиялари ҳам мос равишда ўзгаради. Молекулалараро мураккаб кластерлар ҳосил бўлганда NCO гуруҳда заряд тақсимоти ҳам ўзгариши кузатилди. МАЎТ энергиясига кўра ДМФА молекулалари икки хил барқарор димер кластерлар ҳосил қилишини, ёпиқ димер энергияси очиқ димер (ΔE=0.5 ккал/моль) энергиясидан кичик эканлиги аниқланди. ДМФАда энергетик жиҳатдан очиқ турдаги димер (диполь моменти 3,76 D га тенг) ҳосил бўлиши энг қулай эканлигини исботладик.

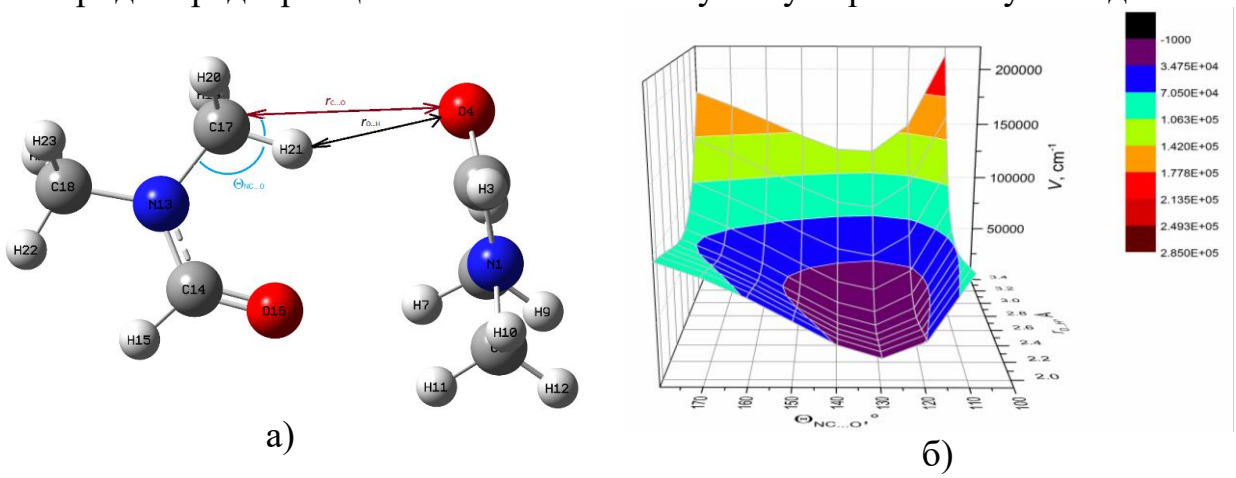


14-расм. ДМФА КС спектрлари: а) изолацияланган мономер, б) ёпиқ димер, в) очиқ димер, г) тример молекуляр кластерларнинг тузилиши.

Димер ҳосил бўлиши зарядларнинг қайта тақсимланишига ва боғ узунликларининг (кичик) ўзгаришига олиб келади ҳамда бу протон донор

молекула ва протон акцептор молекула учун турлича содир бўлади. Кластерлар ҳосил бўлиши жараёнидаги зарядлар тақсимотини юқори аниқликда ўтказилган ҳисоблашлар натижасидаги потенциал энергиянинг 3D кўринишдаги графиклари ҳам тасдиқлайди (15-расм). Потенциал энергия учун бундай 3D графиклар тример молекуляр кластер учун ҳам бир нечта варицияларда яратилди ва таҳлил қилинди.

Мономернинг ҳисобланган тузилиши учун молекуланинг дипол моменти 4.32 D, димер учун 3.76 D га тенг. Димер ҳосил бўлиши билан C, O ва N атомларида зарядлар тақсимотини нисбатан кучли ўзгаришини кузатилди.



а) б)

15-расм. а) ДМФА димери оптимал геометрик тузилиш, б) потенциал энергия 3D графиги, ҳисоблашларда фойдаланилган масофа ва бурчак ($r_{O...H}$, $\Theta_{NC...O}$).

ДМФАнинг сувли эритмалари амалиёт учун муҳим аҳамиятга эга, айниқса, унинг сув билан ўзаро таъсири сувнинг биологик муҳитлардаги пептидларнинг аҳамиятини тушуниш учун муҳим. ДМФА сув молекулалари билан H-боғланиш орқали молекуляр кластерлар ҳосил қилишини аниқладик. Бу жараёнда C=O тебранишга тегишли КС полосасининг ярим кенглиги 0,3 $см^{-1}$ га ўзгаради ва 44,5 $см^{-1}$ га паст частота томонга силжийди. Буни тажриба натижалари ҳам тасдиқлайди (6-жадвал).

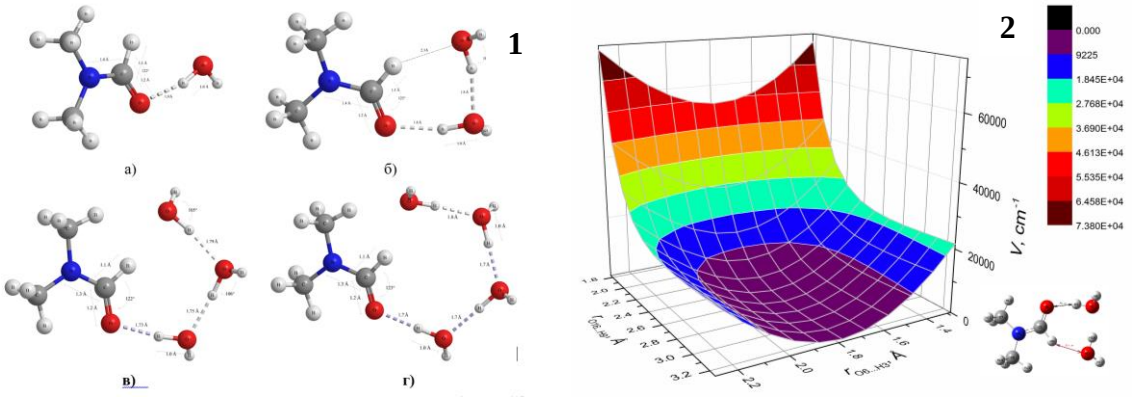
6-жадвал

ДМФАнинг сувли эритмаларида молекуляр кластерларнинг ноэмпирик ҳисоблаш натижалари (B3LYP/6-311++g (d,p)

№	Молекуляр кластер тури	Частота C=O, $см^{-1}$	Ярим кенглик C=O, $см^{-1}$	Раман активлик, A^4/AMU	Кутбсизланиш коэффициенти (ρ)	Диполь момент, D	Тебраниш энергияси, ккал/моль	МАЎТ энергияси, ккал/моль	Водород боғланиш энергияси
1.	Мономер ДМФА	1749,1	8,3	13,4	0,34	4,32	63,72	-	-
2.	ДМФА + 1 сув	1727,8	8,3	14,5	0,31	4,86	78,98	1,91	1,91
3.	ДМФА + 2 сув	1704,2	8,3	13,8	0,23	3,35	95,18	4,76	2,38
4.	ДМФА + 3 сув	1704,6	8,6	10,9	0,31	2,45	110,94	7,17	2,39
5	ДМФА + 4 сув	1701,9	8,6	12,5	0,37	2,18	126,60	9,48	2,37

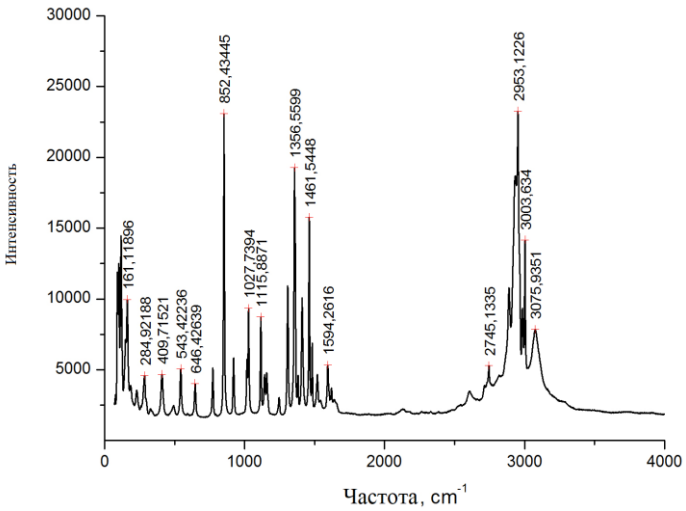
ДМФА молекуласи сув структурасини бузмаслигини ва сув структураси сақланишини аниқладик. Ўзаро таъсир энергиясини ҳисоблаш шуни

кўрсатдики, ДМФА+сувнинг ўзаро таъсир энергиясига асосий ҳисса ДМФАнинг кислород марказлари ва сувнинг водород марказлари томонидан амалга оширилади, бу эса водород боғлари билан кластерлар ҳосил бўлишига олиб келади (16-1-расм). Кластер ҳосил бўлишини димер, тример ҳолатидаги молекуляр кластерлар учун турли варицияларда ҳисобланган потенциал энергиянинг 3D кўринишдаги графиклари ҳам кўрсатади (16-2-расм). ДМФА молекуляр кластерларининг ҳосил бўлишида водород боғланиш ва тебранма энергиянинг резонанс узатилиши муҳим рол ўйнайди, деган хулосага келдик. Бунда, C-H, N ва CH_3 нинг икки гуруҳи кучсиз донор протон, C=O акцептор протон бўлиши билан кучсиз H-боғланишларнинг мавжудлиги аниқланди.



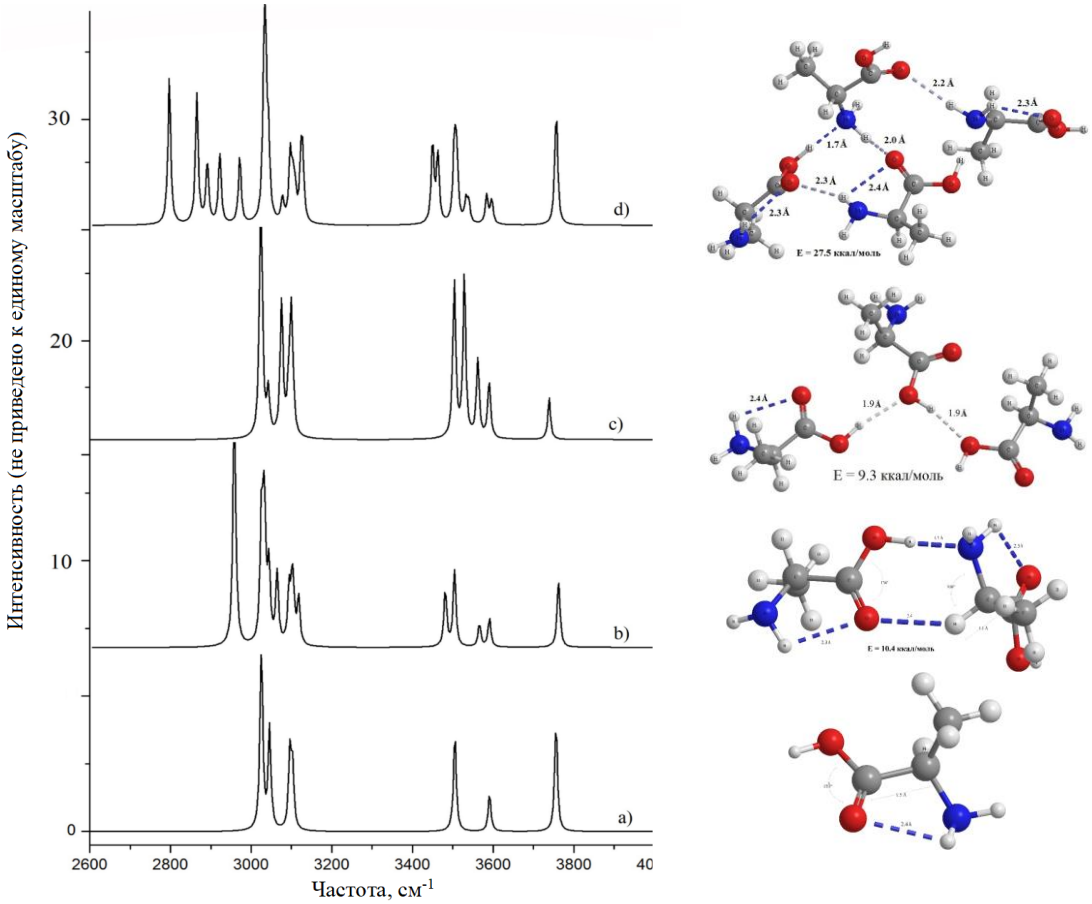
16-расм. 1) Кластерлар тузилиши ва 2) ДМФА+$(H_2O)_2$ учун потенциал энергиянинг 3D графиги.

Ушбу бобда КС ва ноэмпирик ҳисоблашлар асосида аминокислоталар гуруҳига кирувчи, ўзида COOH ва NH_2 гуруҳларини мужассамлаштирган, L-аланин (аминопропион кислота) учун молекуляр кластерларининг тузилиши ва боғланиш энергиялари ўрганилди. КС спектрларида H-боғланишнинг мавжудлиги тебраниш полосасининг ассиметрияси ва бўлиниши кўринишида намоён бўлади (17-расм). Аланиннинг O-H и N-H тебранишларига тегишли полоса максимумлари бир-биридан 50 $см^{-1}$ га фарқ қилади. Сабаби, бу полосалар турли хил молекуляр кластерларга тегишли бўлиб, турлича қутбсизланиш коэффициентига эга симметрик ва антисиммтерик полосалардан ташкил топган. O-H ва N-H тебранишларининг ҳисобланган частоталари қийматлари тажриба частоталари билан мос келади. Аланиннинг бешта молекуласигача бўлган кластерлари учун ноэмпирик ҳисоблашлар ўтказилди. Ҳар бир кластерни геометрияси тўлиқ оптимизация қилингандан кейин унинг геометрик параметрлари ва КС спектрлари олинди (18-расм). Аланиннинг кластерлари



17-расм. Кристал ҳолатдаги аланиннинг умумий Фурье КС спектрлари

учун КС спектрларида O-H ва NH_2 гуруҳлар тебранишларига полосалар кузатилади. COHN гуруҳ ҳосил қилган, узунлиги 2.4 Å бўлган ичкимолекуляр водород боғланиш мавжудлиги аниқланди. Аланинда димер ҳосил бўлишининг икки шакли кузатилди, уларни шартли равишда ёпиқ ва очиқ димерлар деб аташ мумкин. Димер кластерларни биринчи кўринишида иккита молекулалараро (OHO) ва иккита ички молекуляр (NHO) водород боғланиш мавжуд (18-расм). Молекулалараро H-боғланиш узунлиги 1,68 Å, ички молекуляр H-боғланиш узунлиги 2,37 Å эканлиги ва димер ҳосил бўлиш энергияси ~15 ккал/моль эканлиги аниқланди. Димерларга тегишли OH тебраниш полосаси кучли H-боғланиш сабабли 617 $см^{-1}$ га силжийди. Буни NH_2 гуруҳи ҳосил қилган молекулалараро H-боғланишнинг мавжудлиги билан изоҳлаш мумкин.



18-расм. Аланин N-H ва O-H тебранишлари КС спектрлари ва молекуляр кластерлари, мос равишда: a) мономер, b) димер, c) тример ва d) тетрамер.

Аланин молекулалари H-боғланиш сабабли бир неча турдаги кластерлар ҳосил қилади ва O-H тебраниш полосаси ~3550 $см^{-1}$ то ~2950 $см^{-1}$ гача силжийди, ярим кенглиги ва интенсивлиги ошади. Бундан ташқари, C=O тебраниш полосаси ҳам паст частоталар соҳасига 40÷50 $см^{-1}$ га силжийди. Кластерда молекулалар сони ошиши билан битта H-боғланишга тўғри келадиган энергия тўйиниши кузатилади. Молекулалараро H-боғланиш туфайли ҳар бир тебраниш бир неча тебранишларга, яъни деформацион тебранишлар ва турли қутбсизланиш коэффициентига эга бўлган валент

тебранишларга бўлинади. Кластерда молекулалар сони ошиши билан полоса паст частота соҳасига силжиши, аланинда турғун молекуляр кластерлар мавжуд эканлигини кўрсатади. КС спектрларидаги ўзгаришлар бир неча турдаги водород боғланиш ҳосил бўлиши билан тушунтирилди.

ХУЛОСА

Диссертация ишида олиб борилган тадқиқотлар натижасида қуйидаги хулосалар тақдим қилинган:

1. Биринчи марта суюқ сув тузилишини шаклланишида пентамер ва гексамер циклик кластерлари асосий роль ўйнаши исботланди. Молекуляр кластерлар шаклланиши натижасида “симметрик” (паст частотали) ва “антисимметрик” (юқори частотали) O-H тебранишлар билан боғланган икки турдаги тебранма полосаларнинг ҳосил бўлиши 3000-3800 $см^{-1}$ соҳада КС спектрининг мураккаб полосасини кузатилишига сабаб бўлиши кўрсатилди. Водород боғланиш энергияси молекулалар сони ошиши билан ошади ва кластерда битта водород боғланишга тўғри келадиган молекулалараро ўзаро таъсир энергиясининг тўйиниши юзага келади.

2. Сув кластерларида молекулалар сони ошиши билан симметрик ва антисимметрик валент тебранишларга мос келувчи полосалар паст частоталар соҳасига турлича силжиши ва кластердаги ички молекуляр водород боғланишлар диссоциация вақтининг қисқалиги сабабли тебраниш полосаларининг кучли кенгайиши ҳамда полосалар орасидаги частоталар силжиши 120 $см^{-1}$ дан 240 $см^{-1}$ оралиқда ортиши аниқланди. Модель кластерларда молекулалар сонини янада ошиши, тажрибада қайд қилиш имконияти бўлмаган, полосалар системаси орасидаги силжишларга олиб келиши кўрсатилди.

3. Ноэмпирик ҳисоблашлар натижасида биринчи марта, метанол молекуласида кислород атоми билан метил гуруҳига тегишли водород атомларининг бири ўртасида ички водород боғланиш мавжудлиги ҳамда бу боғланиш тример кластергача сақланиб қолиши кўрсатилди. Сочилган ёруғликнинг турлича қутбланган ташкил этувчиларида O-H (O-D) тебраниш полосасининг таркиби, қутбсизланиш коэффициентларининг турлича эканлиги билан асосланди.

4. Биринчи марта спиртнинг сувли эритмасида спирт миқдори кам бўлганда икки турдаги, спирт ва сув структуралари мавжуд бўлиши, бу эса ушбу системада алоҳида хоссаларни ҳосил бўлишига олиб келиши кўрсатилди. Эритмада спирт миқдори кўп бўлганда сувнинг структураси бузилиши ва фақат сув-спирт структураси сақланиши, яъни спиртда кластерлар ҳолати ўзгариши билан эритмада спирт миқдори кам бўлганда бир турдаги, эритмада спирт миқдори катта бўлганда, иккинчи турдаги кластерлар ҳосил бўлиши аниқланди.

5. Биринчи марта суюқ ва изоляцияланган ҳолатларда юқори қутбли моддаларнинг 10 тагача молекуласини бирлаштирган молекуляр кластерлари структураларини ўрганиш бўйича тадқиқотлар ўтказилди. Молекула

таркибидаги О-Н тебраниш полосасининг янги спектроскопик интерпретацияси тақдим қилинди.

6. Ноэмпирик ҳисоблашлар ёрдамида, биринчи марта ацетон ва нитрометанда диполь-диполь ўзаро таъсир билан биргаликда ички молекуляр ва молекулалараро водород боғланиш ҳам мавжудлиги, бу эса уларда циклик молекуляр кластерлар ҳосил бўлишига олиб келиши аниқланди.

7. Биринчи марта изоляцияланган этиленгликоль молекуласида ички молекуляр водород боғланиш мавжудлиги ва бу боғ тример кластеригача сақланиши кўрсатилди. Этиленгликоль молекуласида иккита О-Н гуруҳи орқали ҳосил бўладиган водород боғланиш комбинацион сочилиш спектрида ўзига хос намоён бўлиши аниқланди.

8. ДМФАда молекуляр кластерларнинг ҳосил бўлишида водород боғланиш муҳим роль ўйнаши аниқланди. Турли хил кучсиз ўзаро таъсирлар мавжудлиги, бунда С-Н ва иккита CH_3 гуруҳлари кучсиз донор протон, С=О гуруҳ акцептор протон эканлиги кўрсатилди. Суюқ ДМФАнинг фазовий жойлашуви молекулалар структураси билан аниқланиб, мавжуд кластер структуралар конденсирланган ҳолат учун фойдали модель сифатида хизмат қилиши мумкинлиги кўрсатилди.

9. Аланиннинг кристаллик тузилишида чексиз занжирли кластерлар қатламли спиралсимон кристаллик структурасини ҳосил қилиши кўрсатилди. КС спектридаги ўзгаришлар бир неча турдаги водород боғланишларни ҳосил бўлиши билан содир бўлиши ва бу водород боғланишлар аланиннинг кристалл тузилишини ҳосил бўлишида асосий роль ўйнаши аниқланди.

10. Ноэмпирик ҳисоблашлар тажриба натижаларини инобатга олган ҳолда характерли ва бошланғич тузилмалар учун энергетик ҳолатларнинг батафсил тавсифи берилди. Биринчи марта сув, метанол, ацетон, нитрометан, этеленгликоль, диметилформамид, аланин ва уларнинг эритмалари учун энергетик жиҳатдан қулай кластерли структуралар аниқланди.

11. Тебраниш спектроскопияси ва квант-кимёвий моделлаштиришдан фойдаланиб, нано ўлчамли молекуляр кластерлар ҳосил бўлишининг физик асослари ишлаб чиқилди. Молекулалараро водород боғланишли молекуляр суюқликларнинг тузилиши ва физик хоссалари, уларда структурали элемент сифатида нано-ўлчамли кластерлар мавжуд бўлиши билан аниқланиши исботланди.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕННЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ИНСТИТУТЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХУШВАКТОВ ХАКИМ АБДИЛХАКОВИЧ

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛАСТЕРОВ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА (DSc) ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ НАУК

Ташкент – 2021

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за № B2017.1.DSc/FM28.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу (www.iplt.uz) и на Информационно-образовательном портале «ZiyoNet» по адресу (www.ziyonet.uz).

Научные консультанты:	**Ташкенбаев Улугбек Негматович** доктор физико-математических наук, профессор
	Жумабаев Абдувахид доктор физико-математических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Неъматов Шерзод Каландарович** доктор физико-математических наук, профессор
	Дорошенко Ирина Юрьевна доктор физико-математических наук (Украина)
	Эшчанов Баходир Худойбергенович доктор физико-математических наук
Ведущая организация:	Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «14» 05 2021 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSc.02/30.12.2019..FM.65.01 по присуждению ученых степеней при Институте ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз по адресу: 100125, г.Ташкент, ул. Дурмон йули, 33. Тел./Факс: (99871) 262-32-54, e-mail:info@iplt.uz.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Института ионно-плазменных и лазерных технологий (зарегистрирована за №4). Адрес: 100125, г.Ташкент, ул. Дўрмон йули, 33. Тел./Факс: (99871) 262-32-54.

Автореферат диссертации разослан «01» 05 2021 г.
(протокол рассылки № 4 от «01» 05 2021 г.)

Х.Б.Ашуров
председатель Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.т.н., профессор

И.Д.Ядгаров
ученый секретарь Научного совета
по присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., с.н.с.

Б.Е.Умирзаков
председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению ученых степеней,
д.ф.-м.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской (DSc) диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В последние годы проявляемый в мире интерес к исследованию природы и проявлений водородной связи, как одного из видов специфических взаимодействий, обусловлен ввиду ее выдающейся роли в функционировании биомолекул в различных агрегатных состояниях. Однако, природа её проявления в колебательных спектрах до настоящего времени окончательно не выяснена. Особое место в исследованиях взаимодействий молекул в конденсированном состоянии вещества занимает изучение механизмов формирования молекулярных кластеров. С этой точки зрения, для жизнено важных биологических объектов в конденсированном состоянии, изучение механизмов формирования молекулярных кластеров и их свойств в возбужденных колебательных состояниях молекул, особенностей распределения интенсивностей и изменения спектральных параметров представляет интерес как с общенаучной, так и с практической точек зрения, определяя, тем самым, важный фактор в развития отрасли.

Исследования, проводимые во всем мире, показывают, что молекулярные жидкости с внутри- и межмолекулярными водородными связями широко распространены в природе, поэтому формирование водородной связи играет значительную роль в химических и биохимических процессах, начиная с уникальных свойств воды и заканчивая формированием специфической структуры биомолекул. Представляет значительный научный интерес исследование процессов формирования водородной связи на простых, но в то же время реальных модельных системах. Такими модельными системами являются вода, спирты, кислоты и т.д. Данные о молекулярных кластерах могут служить естественной моделью для изучения структуры водородных связей, динамики межмолекулярного взаимодействия (МВВ) в физиологически важных соединениях в конденсированном состоянии. Большой объем информации о водородной связи получен методом колебательной спектроскопии в газовой фазе, но существующий теория не дают возможность получить полную информацию по жидком состоянию веществ. Поэтому, еще больший объем информации могут дать исследования колебательных спектров молекул с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

В Узбекистане на сегодняшний день уделяется особое внимание изучению особенностей, имеющих прикладное значение, в частности проведено множество экспериментальных исследований ММВ, их структуры и закономерностей формирования молекулярных кластеров с помощью методов КР света и инфракрасного (ИК) поглощения для конденсированных сред. Данная диссертационная работа соответствует требованиям, предусмотренным в концепции развития науки до 2030 года Республики Узбекистан[1]. На основе направления фундаментальных исследований и разработок, представляющих большое значение для успешного развития науки в нашей стране и их

[1] Концепции развития науки до 2030 года // Приложение № 1 к Указу Президента Республики Узбекистан от 29 октября 2021 года № УП-6097, п. 3.2.

практического применения, выявленные закономерности и механизмы позволят разработать новые технологии и препараты для химии, биологии и медицины.

Настоящая диссертация в определённой степени посвящена решению задач, обозначенных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-5032 “О мерах по повышению качества образования и совершенствованию научных исследований в области физики” от 19 марта 2021 года, № ПП-2789 “О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организаций, управления и финансирования научно исследовательской деятельности” от 17 февраля 2017 года, № ПП-2909 “О мерах по дальнейшему развитию системы высшего образования” от 20 февраля 2017 года, № ПП-5847 “Об утверждении концепции развития высшего образования РУз до 2030 года” от 8 октября 2019 года, а также в других нормативно-правовых документах за последние годы в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан. Диссертация выполнена в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан: II. «Физика, астрономия, энергетика и машиностроение».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации[2] Научные исследования по изучению физических основ кластерообразования, их пространственного распределения, а также ММВ в конденсированной среде проводятся в ведущих научных центрах, высших образовательных учреждениях. Наиболее значительные результаты в указанной области были достигнуты зарубежными учеными, проводятся научные работы по изучению влияния Н-связи на спектральные параметры, например, в National Laboratory for Marine Science and Technology (China), Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology (США), Ohio State University (США), Institut für Physikalische Chemie (Germany), University of Uppsala (Швеция), Сеульский Национальный университет (Южная Корея), Санкт-Петербургский государственный университет, Институт физики им. П.Н.Лебедева, МГУ им. М.Ломоносова (Россия), Киевский национальный университет (Украина).

По изучению ММВ и установлению порядка и взаимодействия нанокластеров в жидких и кристаллических средах проведен ряд важнейших научных исследований в различных зарубежных научных центрах. Измерения коэффициента деполяризации дают надежную информацию о симметрии нормального колебания. Эти преимущества раскрывают большие возможности для более глубокого анализа внутримолекулярных и межмолекулярных

[2] Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации составлен на основе: Hartnig C., Witshel W., Spohr E., Gallo P., Ricci M., Rovere M. // J. Mol. Liq. № 9. 1998.; Golo W., Kats E., Yevdokimov Yu.M. // Cond-mat/0006005. № 6. 2000; Qiang Sun // J. Vibrational Spectroscopy. 51. 2009. P.213-217; Lei Y, Li H, Pan H, Han S. // J. Phys. Chem. A. 2003. 107. 1574–1583; Wexler A.D.D., Fuchs E.C., Woisetschläger J. and Vitiello G. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2019; Tian Z., Zhang X., Liu C., Meng Q., Du Z., and Yan J. // Analytical Letters. 2020; Kiefer W. // Journal of Raman Spectroscopy. 2008. 39 (12). pp. 1710–1725, а также www.scopus.com, www.nature.com, www.sciencedirect.com, Web of Science и других источников.

процессов при изучении веществ в конденсированной фазе. Метод получил широкое распространение и всеобщее признание благодаря работам И.Л.Фабелинского, В.С.Горелика и др. (ФИАН, Россия). Определено, что межмолекулярные Н-связи играют ключевую роль в процессах самоорганизации молекулярных систем в конденсированных средах и сольватации белков и пептидов (University of Pittsburgh, США, University of Berlin, Германия). Разработана методика определения относительной силы различных водородных связей (Feng-Chia University, Taiwan), водородная связь преимущественно определяется электростатическими взаимодействиями (University Cambridge, U.K).

На сегодняшний день в мире в сфере исследования природы и силы межмолекулярной водородной связи в конденсированных средах методами КР света проводятся исследования по ряду направлений, среди которых, как наиболее приоритетные, можно выделить изучение физических механизмов образования водородной связи и изучение важных типов слабых водородных связей в биологически активных молекулах.

Степень изученности проблемы. Спектроскопическое проявление образования межмолекулярной водородной связи во всех агрегатных состояниях изучается уже давно, но имеется очень много нерешенных проблем. Спектроскопия КР и проводимые неэмпирические расчеты позволяют объяснить ряд проблематичных (до конца не изученных) вопросов в этой области. Для решения этих научных проблем актуальными являются исследования процессов формирования водородной связи на простых, но в то же время реальных модельных системах. Такими модельными системами являются вода, спирты, кислоты и т.д. Изучаемые молекулярные кластеры могут служить естественной моделью для выявления структуры водородных связей, их динамики в физиологически важных соединениях в конденсированном состоянии. Вместе с тем изучение закономерностей, определяющих физико-химические свойства водородной связи, является насущной проблемой современной физики.

Появление понятия ММВ, частным случаем которого является водородная связь, связано с именем Ван-дер-Ваальса. Н.Д. Соколов развил квантово-механическую теорию водородной связи, исходящую из представлений о существовании донорно-акцепторной связи. Многие полученные результаты противоречат результатам теоретического исследования водородной связи, в котором делался вывод о том, что водородная связь преимущественно определяется электростатическими взаимодействиями. Некоторые исследователи (США) впервые решили применить для изучения водородной связи теорию валентных связей и т.д.

Украинскими учеными акад. Л.А.Булавиным, проф. В.Е.Погореловым, проф. И.Ю.Дорошенко и др. было исследовано расщепление полос различных колебаний атомов в молекулах спиртов для случая межмолекулярной водородной связи. Ученные Санкт-Петербургского университета (Россия)

проф. Г.С.Денисов, проф. К.Г.Тохадзе и другие исследовали природу водородной связи в газовой и жидкой фазе.

Ученые из Узбекистана, в частности акад. А.К.Атаходжаев с сотрудниками (Ф.Х.Тухватуллин, А.Жумабоев, У.Н.Ташкенбаев, Ш.Файзуллаев и др.), проводили исследования молекулярной динамики в жидкой фазе. Ими были установлены особенности ММВ, характерные времена релаксации различных механизмов на молекулярном уровне. Под руководством проф. Н.Н.Низамова (СамГУ) ведутся интенсивные исследования спектроскопических проявлений процессов комплексообразования некоторых красителей в водных средах методом электронных спектров. Под руководством проф. Л.М.Сабирова (СамГУ) проводятся работы по экспериментальному изучению флуктуационных и структурообразующих явлений вблизи критических и особых точек состояния жидкостей методами спектроскопии изотропного и анизотропного рассеяния света. Под руководством проф. Ш.Отажонова (НУУ) проводятся работы по изучению зависимости молекулярных спектров от характера ММВ.

Связь темы диссертации с планами научно-исследовательских работ высшего образовательного или научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертационная работа. Диссертационное исследование выполнено по плану научно-исследовательских работ Самаркандского государственного университета по фундаменталным проектам № ОТ-Ф2-003 «Экспериментальные и теоретические исследования агрегации молекул посредством водородной связи и других видов взаимодействия молекул в конденсированном и газообразном состояниях веществ методами молекулярной спектроскопии» (2007-2011 гг.), № Ф2-20 «Структура и энергия связи молекулярных агрегатов (нанокластеров), эксперименты и расчеты» (2012-2016 гг.) и № ОТ-Ф2-40 «Механизмы формирования молекулярных кластеров и их проявление в колебательных спектрах» (2017-2020 гг.).

Целью исследования является установление механизмов формирования молекулярных кластеров в жизненно-важных биологических объектах в конденсированном состоянии с водородной связью и наиболее общих закономерностей межмолекулярного взаимодействия, а также развитие новых методов исследований молекулярных кластеров и их взаимодействия с полем излучения.

В соответствии с поставленной целью сформулированы и решены следующие **задачи исследования:**

обнаружить и систематизировать спектроскопические проявления в спектрах КР структуры молекулярных кластеров с межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связью;

определить, используя методы неэмпирических (ab initio) расчетов, оптимальную геометрическую структуру, распределение электронной плотности, спектральные и энергетические параметры молекулярных кластеров в изученных объектах;

установить наиболее энергетически выгодные структуры для изолированных молекул (вода, метиловый спирт, ацетон, нитрометан, диметилформамид, аланин) и их молекулярных кластеров;

изучить температурные зависимости соотношения молекулярных кластеров с помощью спектроскопии КР в жидком состоянии и провести сравнение с результатами неэмпирических расчетов;

определить влияние концентрации на процессы кластеризации в изученных объектах и спектроскопические проявления кластерной структуры в спектрах комбинационного рассеяния света;

установить физические основы кластерообразования, пространственного распределения и взаимодействия кластеров между собой в конденсированном состоянии;

развить новые методы исследования молекул и их взаимодействия с полем излучения и установить наиболее эффективные методы неэмпирических расчетов для интерпретации спектроскопического эксперимента.

Объектом исследования являются молекулы, различающиеся формой и полярными свойствами, и их молекулярные кластеры, образованные посредством водородной связи.

Предметом исследования являются процессы ММВ, закономерности формирования молекулярных кластеров посредством водородной связи и их проявление в спектрах КР света и ИК поглошения.

Методы исследования: в процессе исследования использованы современные теоретические и экспериментальные методы, в том числе спектроскопия КР света и ИК поглощения, а также методы квантово-химического моделирования.

Научная новизна исследования заключается в следующих результатах:

определены механизмы формирования молекулярных кластеров в изученных объектах в жидком и кристаллическом состояниях, имеющих до 10 молекул в кластере, а также обоснованы сложности процесса формирования молекулярных кластеров для высокополярных веществ;

определена роль внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей в процессах формирования кластерной структуры для высокополярных веществ в жидких и изолированных состояниях, а также значения геометрических, спектроскопических и электрооптических параметров для молекулярных кластеров изученных объектов;

предоставлена новая спектроскопическая интерпретация полос O-H колебаний в спектрах КР изученных молекулярных кластеров, участвующих и не участвующих в образовании межмолекулярной водородной связи;

показано, что при образовании молекулярных кластеров в результате перехода от газовой фазы к жидкой образуются две системы колебательных полос, связанных с “симметричным” (низкочастотным) и “антисимметричным” (высокочастотным) O-H колебаниями.

определено, что с увеличением числа молекул в кластерных структурах

низкочастотному сдвигу соответствует значение смещения между системами полос, несоизмеримое с фиксируемым в эксперименте;

обнаружено, что в формировании структуры жидкой воды преобладающую роль играют пятимолекулярные и шестимолекулярные (циклические) кластеры;

установлено существование внутримолекулярных Н-связей между атомом кислорода и одним из атомов водорода метильной группы молекул метанола. Эта связь сохраняется до тримерного кластера метанола;

показано, что при малом содержании спирта в водном растворе существует два типа структур, структура спирта и структура воды, что и приводит к наличию особых свойств этой системы;

с использованием методов колебательной спектроскопии и квантово-химического моделирования разработаны физические основы образования наноразмерных молекулярных кластеров;

доказано, что структура и физические свойства молекулярных жидкостей с межмолекулярными водородными связями значительно определяются наличием в них наноразмерных кластеров в качестве структурных элементов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

Результаты работы использованы в научных исследованиях и процессах производства в областях молекулярной спектроскопии, физической химии и фармацевтики.

Разработана методика, заключающаяся в установления геометрических и энергетических параметров возможных кластерных структур.

Анализ поведения интенсивности линии С-О колебаний метанола в водных растворах дает возможность бесконтактным способом (дистанционно) определять содержание органического растворителя в его смеси с водой.

Экспериментальные результаты для О-Н колебаний воды могут быть использованны при дистанционном определении температуры воды.

Рассмотренные кластерные структуры могут служить полезной моделью структуры в конденсированном состоянии.

Достоверность результатов исследования обоснована применением современных методов спектроскопии КР света и спектроскопии ИК поглощения, детальным анализом условий проведения экспериментальных исследований и статистики результатов, использованием высокоточных современных измерительных приборов. Полученные экспериментальные результаты и выводы на их основе согласуются с данными современных исследований, посвященных изучению процессов структурообразования в конденсированных средах. Достоверность полученных результатов подтверждается также более 100 ссылками в научной литературе на статьи, опубликованные по теме данной работы (согласно базе SCOPUS).

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследований, полученных по колебательным спектрам, заключается в том, что эти результаты расширяют представление о

ММВ и могут быть применены для решения вопросов формирования молекулярных кластеров в жидком состоянии вещества, выяснения роли молекулярных кластеров в формировании макроскопических свойств веществ, развития методов молекулярной спектроскопии для изучения проблем межмолекулярной водородной связи. Эти исследования способствуют развитию молекулярной теории жидкого состояния вещества, что в свою очередь обуславливает возможность дальнейшего развития целенаправленного использования жидких сред для нужд производства.

Практическая значимость результатов исследований заключается в том, что формирование молекулярных кластеров с помощью водородной связи играет существенную роль в жизнедеятельности живых организмов. Водородная связь имеет направленный характер и распространена в важнейших биополимерах, в частности, она ответственна за закручивание нитей ДНК в двойную спираль. Поэтому такого рода исследования способствуют более полному пониманию роли водородной связи в этих процессах. Установленные закономерности позволяют прогнозировать поведение контуров полос при изменении окружения спектроскопический активной молекулы, устанавливать связь между параметрами контуров полос и параметрами, характеризующими свойства среды, что особенно важно для сложных систем.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных результатов изучения механизмов формирования молекулярных кластеров и по спектроскопии ММВ в конденсированных средах:

методика прогнозирования поведения контуров полос при изменении окружения спектроскопически активной молекулы и результатов квантово-химических расчетов были использованы при выполнении грантов Российского фонда фундаментальных исследовании № 16-02-00102 «Процессы упорядочения и структурные фазовые переходы в кристаллах фторидов со структурой эльпасолита, содержащих ионы редкоземельных элементов», № 19-52-12031 «Природа терагерцовых колебательных мод (фононов) в металлоорганических каркасных структурах», № 16-32-50026 «Исследование оптических свойств нанокластеров дисульфида молибдена» (акт внедрения Института физики им. Л.В.Киренского СО РАН от 15.05.2018 г.). Установленные в работе закономерности позволили спрогнозировать поведение контуров полос при изменении окружения спектрально-активного элемента (молекулы, комплексного иона), определено связь между параметрами контуров полос колебательного спектра и параметрами локального поля, характеризующими свойства среды для сложных многокомпонентных анизотропных систем;

из механизмов формирования молекулярных кластеров, спектроскопических и энергитеческих параметров, а также новой интерпретации формирования полос спектров КР О-Н колебаний были использованы при выполнении НИР по теме «Исследование взаимного влияния многоатомных систем в конденсированных средах оптическими методами»

№ 0110 РК153 (акт внедрения Таджикского национального университета № 423-04 от 25.12.2020 г.);. Внедрение результатов диссертационной работы и установленные закономерности позволили определить структурно-динамические характеристики и процессы комплексообразования в гетероциклических соединениях.

результаты исследований, полученные методом колебательной спектроскопии и неэмпирических расчетов, физические основы формирования нано размерных молекулярных кластеров были внедрены при выполнении НИР на физическом факультете Киевского национального университета по теме «Водородно-связанные молекулярные кластеры внутри наноструктурных материалов» №18БФ051-02М (акт внедрения КНУ, Украина, от 29.12.2020 г.). Внедрение результатов позволило определить структурно-динамические характеристики изучаемых жидкостей в наноразмерных полостях различных наноструктурированных материалов, применяющихся, в частности, в инновационной медицине. Кроме того, результаты позволили расширить диапазон объектов, используемых для изучения жидкого состояния вещества;

внедрение результатов исследования, по информации базе данных SCOPUS в опубликованных журналах с высоким импакт фактором - более 100 экспериментальных и теоретических работ, а также цитирование в обзорных статьях.

Апробация результатов исследования. Основные результаты исследований были апробированы на 22 научно-практических конференциях и симпозиумах, в том числе на 13 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. Полученные результаты по теме диссертации изложены в 38 научных трудах, из них 15 научных статей, в том числе 8 в зарубежных и 7 в республиканских журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, а также опубликована 1 монография.

Структура и объем диссертации. Диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 212 страниц текста, включая 61 рисунок и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы диссертации, определено соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, приведена степень изученности проблемы, сформулированы цели и задачи исследования, определены объект, предмет и методы исследования, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность полученных результатов, раскрыта их научная и практическая значимость, приведены сведения о внедрении результатов исследования, апробации

результатов работы, а также сведения об объёме и структуре диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние спектроскопических исследований механизмов формирования молекулярных кластеров»** приведен литературный обзор имеющихся теоретических и экспериментальных исследований по теме диссертации, описаны достижения, изложены те вопросы, которые ждут своего решения. Приведены данные о современном состоянии исследований ММВ, в частности, влияния водородной связи на спектральные характеристики молекул. Приведен анализ литературных данных об использованных методах квантово-химических расчетов, позволяющих с большей полнотой интерпретировать экспериментальные результаты.

Во второй главе **«Техника экспериментальных исследований и методы неэмпирических квантово-химических расчетов»** описаны техника по проведению эксперимента для регистрации спектров КР света и данные по выбору объектов исследования. Спектры регистрировались на дифракционном спектрометре ДФС-52. Источником возбуждающего излучения являлся аргоновый лазер ЛГН-503 (λ = 488 нм). Ошибки в определении относительного положения максимумов и полуширины полос составляли $\pm$ 0.3 см$^{-1}$. Часть спектров КР и ИК поглощения регистрировалась на спектрометре Thermo Nicolet 6700 FTIR/FT-Raman с рамановской приставкой. Длины волн возбуждения - λ=514 нм и λ=488 нм. Диапазоны 525÷4500 см$^{-1}$ с детектором MCT-A (с охлаждением LN2) и 375÷4500 см$^{-1}$ с детектором DTGS TEC (RT).

Неэмпирические расчёты были выполнены с использованием программных пакетов Gaussian-03 и Gaussian-09 в приближении HF, B3LYP, MP с использованием набора базисных функций 6-31G++(d,p). В этой же главе приведены данные по оценке точности результатов.

В третьей главе диссертации **«Механизмы формирования молекулярных кластеров в воде и спиртах»** изложены результаты исследования межмолекулярных взаимодействий и формирования молекулярных кластров в жидкой воде и в водных расворах метилового спирта. Впервые изучена корреляция между интенсивностью и полушириной полосы O-H валентных колебаний при образовании H-связи в случае спектров КР. В спектрах КР воды, как правило, сечение рассеяния симметричных полос больше, чем антисимметричных. Степени деполяризации этих полос в спектрах КР различаются: высокочастотная полоса (антисимметричное колебание) деполяризована, низкочастотная (симметричное колебание)-поляризована, различие частот полос составляет ~100 см$^{-1}$. Здесь следует отметить, что эта величина существенно (почти в два раза) меньше, чем различие частот составляющих сложной полосы в спектре КР жидкой воды (рис.1).

Интересные результаты дали температурные исследования полосы в области частот 3000-3800 см$^{-1}$. На рис.2 приведены соответствующие неполяризованные спектры КР при четырех температурах.

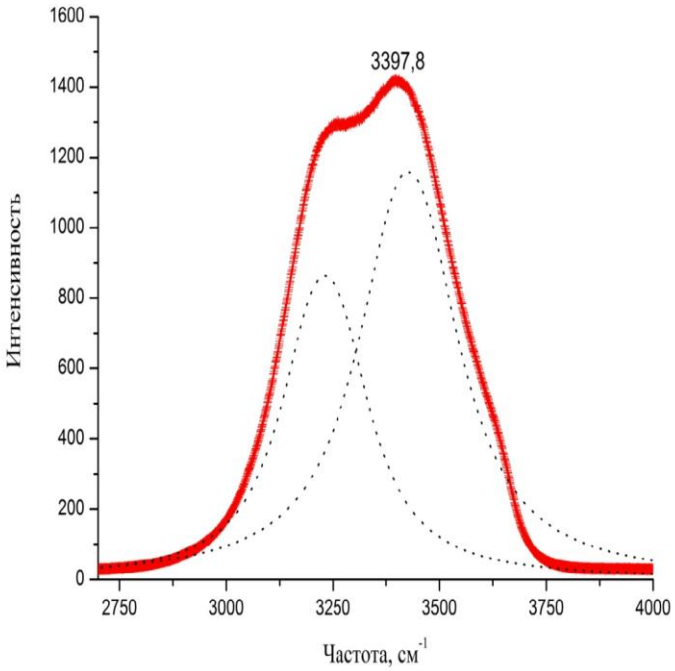


Рис. 1. Фурье КР спектр и поляризованные компоненты спектра КР 3000-3800 $см^{-1}$ колебаний чистой воды.

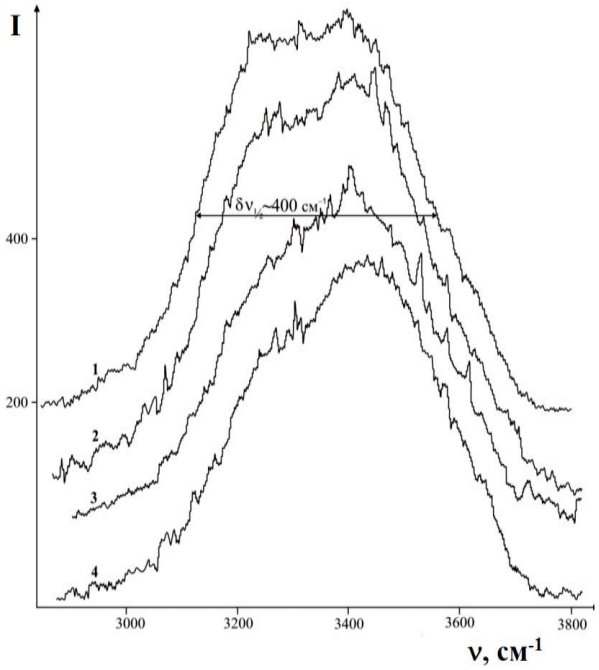


Рис. 2. Температурная зависимость полосы в спектре КР О-Н колебаний воды: 1) 20 ^{0}C; 2) 40 ^{0}C; 3) 60 ^{0}C; 4) 80 ^{0}C.

С повышением температуры полоса остается широкой, но низкочастотная её составляющая уменьшается по интенсивности по сравнению с высокочастотной. Отметим, что параметры полосы очень чувствительны к изменению температуры, и их можно использовать для определения температуры воды.

Для осмысления большой ширины составляющих полосы в области 3000-3800 $см^{-1}$ были проведены неэмпирические расчеты возможных кластерных структур жидкой воды и соответствующих им спектров КР. С помощью неэмпирических расчётов было проведено моделирование спектров КР для определения относительного сдвига полос, соответствующих симметричным и антисимметричным колебаниям, для вычисления степени деполяризации в различных молекулярных кластерах, а также энергии межмолекулярной водородной связей. После оптимизации структуры кластеров были определены их геометрические параметры. Расчеты были проведены для модельных кластеров, включающих от одной до десяти молекул воды (рис.3).

Расчеты для изолированной молекулы воды согласуются со сложившимися представлениями. Расчеты позволяют рассмотреть изменение частоты колебаний с увеличением взаимосвязанных молекул (рис.4). Образование межмолекулярной водородной связи приводит к изменению заряда атомов и длины связей. Заряд атома водорода, участвующего в Н-связи, увеличивается, заряд атома молекул кислорода акцептора протона и молекул водорода донор протона также, соответственно, увеличивается. В случае тримера все атомы, участвующие в образовании водородной связи, образуют шестиугольник с тремя одинаковыми валентными связями О-Н и тремя одинаковыми Н-связями.

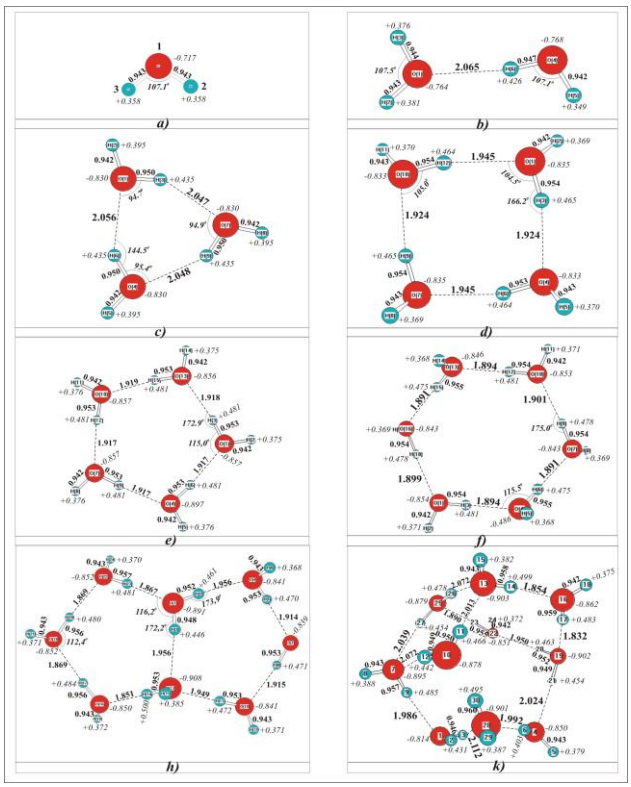


Рис. 3. Структура молекулярных кластеров воды (заряды в единицах заряда электрона, расстояния в Å) *a*) мономер, *b*) димер, *c*) тример, *d*) тетрамер, *e*) пентамер, *f*) гексамер, *h*) октомер, *k*) декамер.

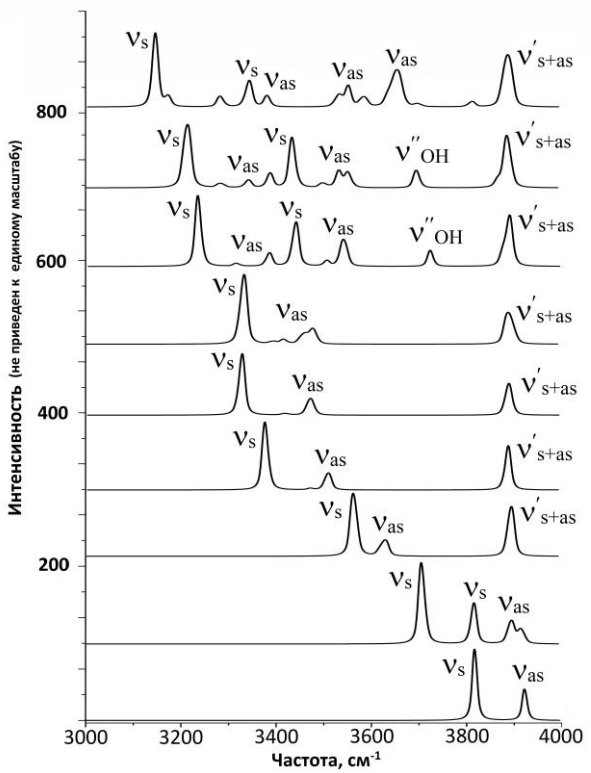


Рис.4. Спектры КС О-Н колебаний молекулярных кластеров воды: 1) мономер, 2) димер, 3) тример, 4) тетрамер, 5) пентамер, 6) гексамер, 7) гептамер, 8) октомер, 9) декамер.

Тетрамерный кластер образует восьмиугольник с четырьмя межмолекулярными водородными связями с длиной, попарно, 1,924 и 1,945 Å. Пятимолекулярный кластер также имеет вид замкнутой цепочки, образующей десятиугольник, причем атомы кислорода и атомы водорода (активные и неактивные в отношении участия в образовании межмолекулярной водородной связи) располагаются в вершинах равносторонних пятиугольников, кластер больше похож на равносторонний пятиугольник. В образовании замкнутого гексамера участвуют атом кислорода и один из атомов водорода каждой молекулы воды. Другой атом водорода свободен. Расчеты по кластерам из восьми и десяти молекулам воды показывают, что эти агрегаты имеют сложную пространственную форму. Некоторые из них участвуют в образовании трех водородных связей (рис.3).

Частота деформационного колебания увеличивается, изменяются и частоты “симметричных” и “асимметричных” колебаний. Учитывая, что при образовании молекулярных кластеров ширины колебательных полос увеличиваются, а сами полосы сдвигаются в низкочастотную сторону, в димерах в колебательных спектрах можно ожидать появление двух размытых полос, соответствующих симметричному О-Н–колебанию, и двух размытых полос, соответствующих антисимметричному О-Н колебанию в этой области. При этом в димерах обе полосы сдвигаются в низкочастотную сторону, а

частотный интервал между ними увеличивается. В расчетных спектрах соответствующих кластеров воды - тример, тетрамер, пентамер, гексамер - наблюдается изменение структуры спектра с увеличением числа молекул (рис.4.). В таблице 1 приведены значения частот связанных, асимметричных и несвязанных О-Н колебаний.

Таблица 1

Частоты связанных, асимметричных и несвязанных О-Н колебаний молекулярных кластеров воды

Колебание	**Мономер**	**Димер**	**Тример**	**Тетрамер**	**Пентамер**	**Гексамер**	**Гептамер**	**Октамер**	**Декамер**
ν_s (см$^{-1}$) (связанное)	3816,9	3706,2	3563,2	3377,2	3326,1	3331,2	3437,4 3233,6	3434,7 3213,1	3340,5 3144,7
ν_{as} (см$^{-1}$) (связанное)	3921,9	3892,9	3620,8	3508,9	3471,1	3474,9	3543,4 3534.9 3381,9	3552,1 3531,2 3386,6	3646,5 3549,7 3380,0
ν'_{s+as} (см$^{-1}$) (не связанное)	-	3915,1	3895,5	3887,2	3890,7	3886,9	3886,5	3888,83	2882,4

В случае кластеров из четырех, 5-ти и 6-ти молекул воды образуются замкнутые кластерные структуры, причем с увеличением числа молекул на единицу выигрыш энергии увеличивается в среднем на 4 ккал/моль в расчёте на одну водородную связь. С увеличением числа молекул в кластере происходит насыщение энергии ММВ в расчёте на одну водородную связь. Энергии связи показывают, что наиболее устойчивыми являются кольцевые структуры. Среди них выделяется пентамер с кольцевой структурой, у которой только один протон молекулы участвует в формировании водородной связи (Таблица 2).

Таблица 2

Энергии образования молекулярных кластеров воды. Результаты неэмпирических расчетов методами HF и B3LYP

Энергия	**Метод расчета**	**Димер**	**Тример**	**Тетрамер**	**Пентамер**	**Гексамер**	**Гептамер**	**Октамер**	**Декамер**
ΔE, ккал/моль	**HF**	2,8	9,4	16,3	22,7	28,3	33,4	39,3	52,5
	B3LYP	3,5	11,6	22,1	29.9	36.7	43.9	51.9	69.5
ΔU, ккал/моль	**HF**	2,8	3,1	4,0	4,5	4,7	4,2	4,3	4,3
	B3LYP	3,5	3,9	5,5	5,9	6,1	5.5	5,7	5,7

ΔE - выигрыш энергии на 1 моль молекулярных кластеров, ΔU – энергия ММВ в расчёте на одну водородную связь.

В формировании структуры жидкой воды преобладающую роль играют пятимолекулярные кластеры. Этот факт подтверждается при анализе зависимости энергии от числа молекул в кластерах воды (рис.5). С увеличением числа молекул в модельных кластерах энергия сначала увеличивается, максимум энергии приходится на пентамеры и гексамеры.

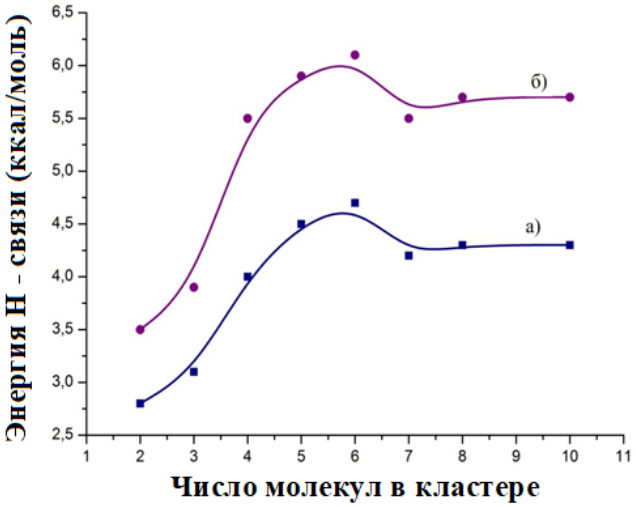


Рис.5. Зависимость энергии от числа молекул в кластерах воды: а) метод Хартри-Фока, б) метод B3LYP.

Для метилового спирта полосы валентных O-H и O-D колебаний сложные и состоят из нескольких полос с различными коэффициентами деполяризации, что означает наличие различных агрегатов спирта. Полоса валентного O-H колебания спирта также имеет сложный характер. Было проведено моделирование возможной кластерной структуры метанола и соответствующих спектров КР. Расчеты дают результаты, которые говорят о наличии внутримолекулярной водородной связи между одним из атомов водорода группы CH_3 и атомом кислорода этой же молекулы, и эта связь сохраняется для димерного и тримерного комплекса. Направление водородной связи почти совпадает с направлением связи $O^{(8)}H^{(12)}$ (рис.6). При образовании межмолекулярной водородной связи происходит перераспределение зарядов разное для молекулы, являющейся донором протона, и для молекулы, являющейся акцептором протона. Интересные расчетные результаты получаются для тримерного кластера. Наиболее выгодно образование кластера цепочечного вида. Каждой H-связи в случае цепочечного кластера соответствует энергия 5,5 ккал/моль.

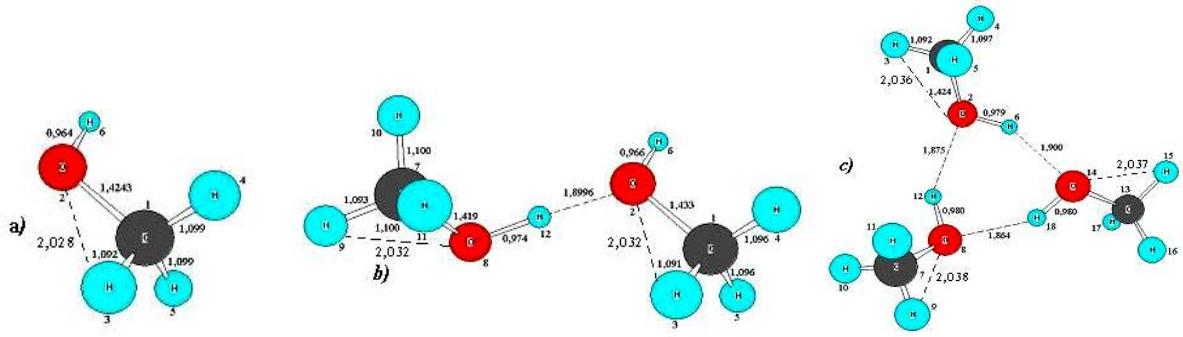


Рис.6. Структура молекулярных кластеров метанола: a) мономер, b) димер, c) тример.

Расчеты показали, что полоса O-H колебаний CH_3OH действительно должна быть сложная. Дело в том, что при образовании H-связи полоса O-H колебаний расщепляется, в ряде случаев с изменением коэффициента деполяризации полос. Для димера O-H колебаниям соответствуют две полосы с

почти одинаковыми коэффициентами деполяризации (рис.7а). Судя по данными расчета, полоса, соответствующая С-О колебаниям, не является полностью характеристичной, в колебание вовлекаются и все атомы водорода (рис.7б). Учитывая большую полуширину полос и наличие различных Н-связанных агрегатов, в спектрах КР эти полосы в эксперименте не разрешаются.

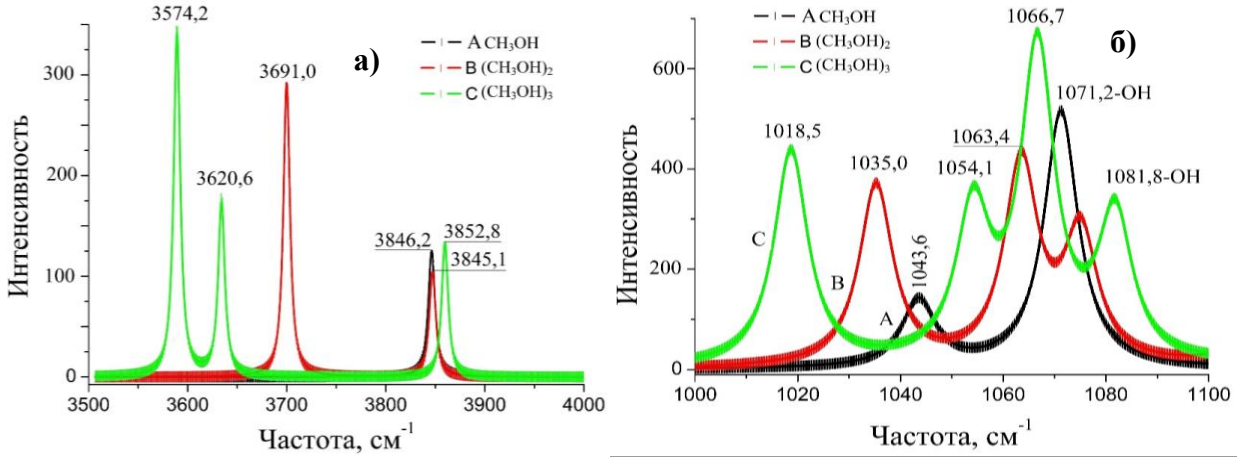


Рис.7. Спектры КР: а) О-Н и б) С-О колебаний молекулярных кластеров метанола.

Экспериментальные результаты и неэмпирические расчеты показывают, что форма полосы С-О колебаний метилового спирта (1035 см$^{-1}$) и его раствора с водой сложная. Поляризованные составляющие полосы С-О колебаний имеют различные полуширины (рис.8). Различие связано с вкладом в $I_{\perp}(\nu)$ ориентационного движения молекул. В водном растворе полоса С-О смещается в сторону меньших частот до 1018 см$^{-1}$. Ширина полосы проходит через максимум, приходящийся на область 0,4 - 0,6 мол. доли спирта (рис.8а). Расчеты проводились для 10 единиц молекул спирта и воды. Сначала была определена структура из 10 молекул воды**,** затем структура из 9 молекул воды и одной молекулы спирта.

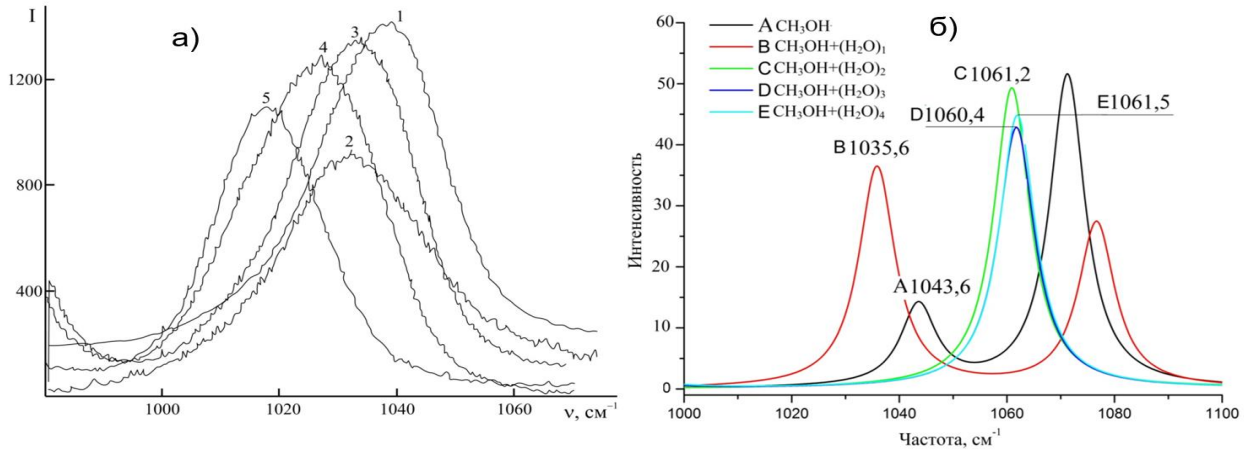


Рис.8. а) Форма линий С-О колебаний метанола (CH_3OH) в чистой жидкости: 1)параллельная, 2) перпендикулярная поляризованные составляющие и в растворах с водой (содержание метанола: 3) 0,9 мол.д.; 4) 0,5 мол.д.; 5) 0,1 м.д.); б) расчетные спектры, соответствующие смоделированным кластерам молекул метанола с молекулами воды.

Далее из 8 молекул воды и двух молекул спирта и т.д., вплоть до структуры из 10 молекул спирта. При формировании полосы О-Н колебаний наблюдается такое же проявление, как и в случае чистой воды. Расчетные спектры показывают, что положение максимумов интенсивности в области О-Н колебаний меняется. Интересные результаты были получены при моделировании С-О полосы при образование кластеров спирт-вода. Полоса в случае В смещается в низкочастотную сторону, а в случае С полоса смещается в высокочастотную сторону. При дальнейшем увеличении числа молекул воды наблюдается незначительное смещение полосы в низкочастотную сторону (рис.8б). При малых содержаниях спирта молекулы спирта оказываются вытесненными из структуры воды на границу коллектива.

Молекулы спирта оказываются водородно-связанными между собой и, кроме того, водородно-связанными с молекулами воды на границе водной структуры, но не в структуре воды. Это говорит о том, что растворимость спирта при малых его содержаниях плохая, и в растворе они не вытесняются благодаря водородной связи между собой и небольшим числом молекул воды. Структура воды в водном объеме сохраняется. Молекулам воды выгодно взаимодействовать между собой – есть возможность образовывать большее число водородных связей между собой, чем с молекулами спирта. Вытесненные из объема структуры воды молекулы спирта также образуют некоторую структуру, похожую на структуру спирта. Таким образом, в смеси спирт-вода реализуется два структурных образования: структура воды и структура метилового спирта.

В четвертой главе **«Структура молекулярных кластеров в ацетоне, нитрометане и этиленгликоле»** приведены результаты исследования МВВ для молекул, имеющих более высокую полярность. Экспериментальные исследования КР полосы С=О колебаний ацетона (1710 $см^{-1}$) показали, что параллельная и перпендикулярная поляризованные составляющие имеют большую полуширину (соответственно, 11.6 и 18 $см^{-1}$) и кроме того, максимумы полос этих составляющих смещены на ~ 5 $см^{-1}$. Слаожность полоск означает, что в ацетоне существуют различные молекулярные кластры и этот факт утвержадется при анализе экспериментальных и расчетных спектров КР (рис.9).

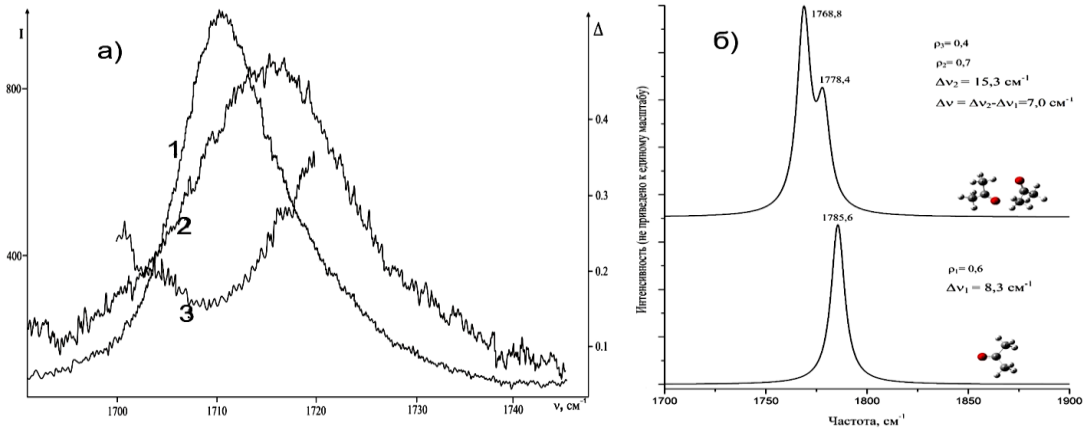


Рис.9. а) Спектры КР полосы С=О колебаний жидкого ацетона при 20^0С: 1) $I_{\parallel}$, 2) $I_{\perp}$, 3) коэффициент деполяризации; б) расчетные спектры для мономера и димера.

Неэмпирические расчеты показали, что между молекулами ацетона возможна агрегация в виде димеров с выигрышем энергии 2,4 ккал/моль. В димере ацетона осуществляются несколько водородных связей между атомом кислорода одной молекулы и атомами водорода группы CH_3 – другой молекулы. Имеет место сильное взаимодействие между атомом кислорода и одним атомом водорода каждой группы CH_3, причем расстояния для этих связей близки к обычным расстояниям для Н-связи. Это последнее взаимодействие можно считать внутримолекулярной Н-связью (рис.10).

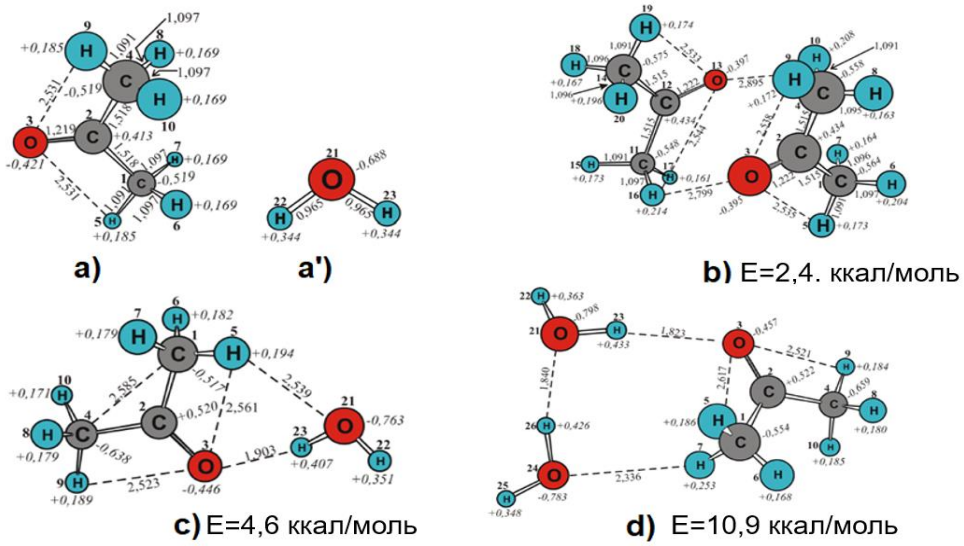


Рис.10. Расчетные структуры (RHF 6-31G++(d,p)) мономера ацетона (a) и воды (a), димерного агрегата ацетона (b), димерного агрегата ацетон-молекула воды (c) и тримерного агрегата ацетон-две молекулы воды (d).

В смеси с водой, согласно расчетам, ацетон может образовывать посредством водородной связи димеры и замкнутые тримерные образования с выигрышем энергии, соответственно, 4,56 и 10,9 ккал/моль. Симметричные и антисимметричные О-Н колебания воды смещаются при взаимодействии с ацетоном в низкочастотную область, соответственно, до 3808.4 $см^{-1}$ и до 3931.8 $см^{-1}$. Изменяет свое положение и частота С=О колебаний ацетона в агрегатах с водой, в димере - 1771.0, в триммере - 1757.1 $см^{-1}$.

Нитрометан относится к числу молекул, имеющих большой дипольный момент (3,54 D), поэтому имеется возможность дипольной агрегации, но неэмпирические расчеты показали, что имеется межмолекулярная водородная связь, как в случае ацетона. Особенно это наблюдается для структуры димерного кластера нитрометана (рис.11). Этот вывод подверждается при анализе результатов расчета перераспределения зарядов (таблица 3), а также наших экспериментальных результатов исследования жидкого нитрометана в растворах с хлороформом и гексаном. Основная причина агрегации – это диполь-дипольное взаимодействие, но неэмпирическими расчетами установлено, что большой вклад в формирование молекулярных кластеров нитрометана вносит и межмолекулярная водородная связь. Энергия образования димера - 3,81 ккал/моль (дипольный момент такого агрегата 0,0023

D). Аналогичная величина для тримера - 10,5 ккал/моль. Обнаружено образование водородной связи вида NO…HC и C-H…O между атомом кислорода молекулы нитрометана и атомом водорода C-H группы (рис.11). На процесс формирования молекулярных кластеров молекул в полярных растворителях существенное влияние оказывают водородные связи.

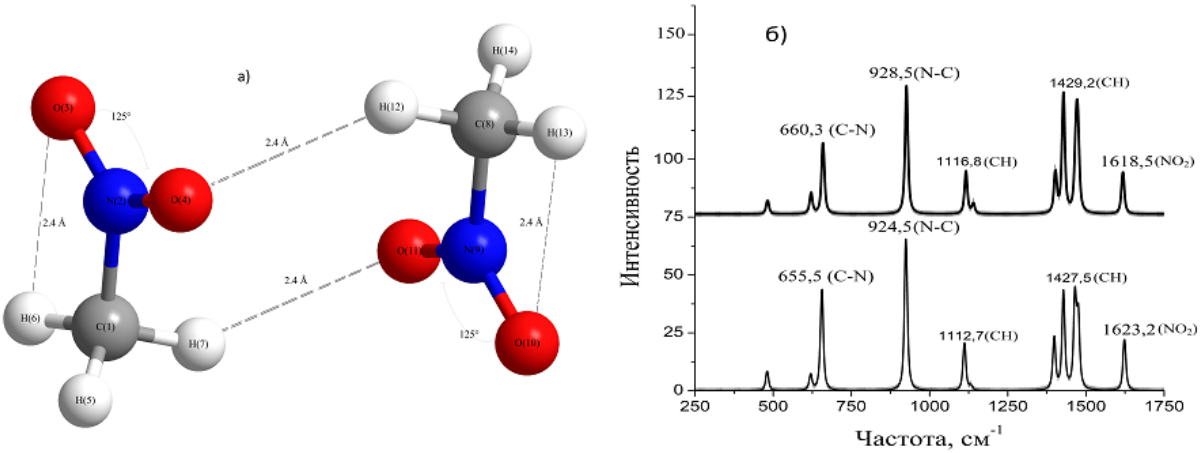


Рис.11. Структура димерного кластера (а) и КР спектры валентных колебаний (б) нитрометана.

Исследовано ММВ в этиленгликоле методом КР света и неэмпирических расчетов. Показано, что между атомом водорода ОН группы одной молекулы и атомом кислорода другой молекулы образуется межмолекулярная Н-связь, что приводит к существенному перераспределению зарядов между атомами и к незначительным изменениям длин связей. В спектрах КР наличие водородной связи между молекулами проявляется в виде асимметрии и расщепления полос.

В молекулу этиленгликоля входят две группы атомов CH_2OH, объединенные простой связью друг с другом через атомы углерода. Следовательно, в этих группах возможны повороты относительно друг друга, то есть могут образоваться разные пространственные изомеры. На рис.12. приведены спектры КР с фурье-преобразованием.

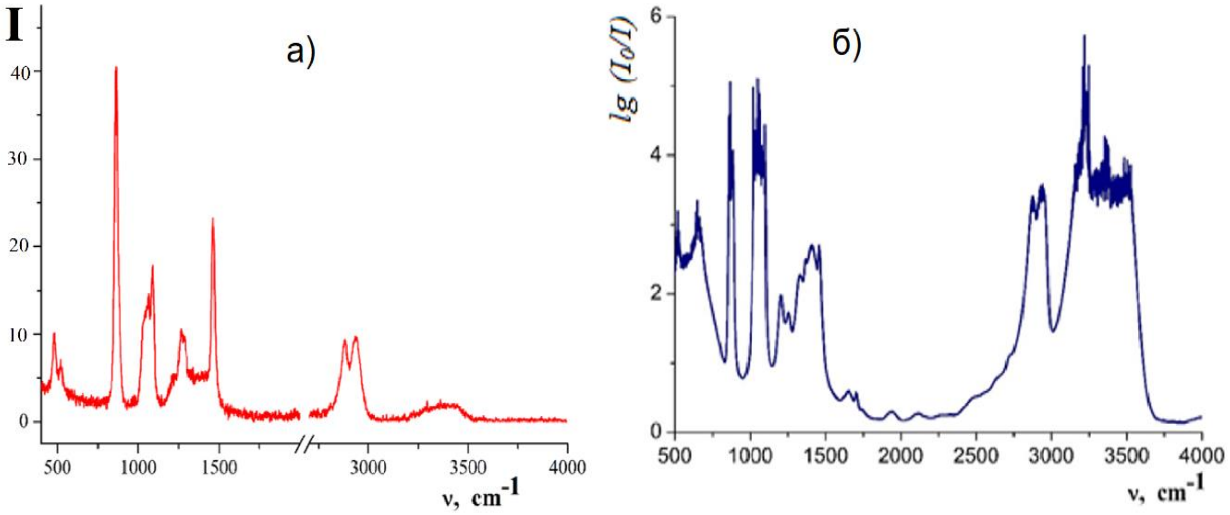


Рис.12. Спектры КР (с Фурье-преобразованием) жидкого этиленгликоля: а) общий КР спектр, б) общий ИК спектр поглощения.

Видно, что наблюдаемая полоса в области О-Н колебаний является сложной, и эта сложность подтверждается смоделированными нами спектрами молекулы этиленгликоля. Образование межмолекулярной связи в жидком этиленгликоле в спектрах КР проявляется в виде асимметрии полос. Полуширина сложной полосы, которая состоит из двух линий 1054 $см^{-1}$ и 1078 $см^{-1}$, составляет 57 $см^{-1}$. Эти полосы относятся к плоскостным деформационным колебаниям О−Н. Согласно расчетам, асимметрия, проявляющаяся в спектрах КР, связана с появлением колебаний кластеров с высокочастотной стороны.

Неэмпирическими расчетами показано, что между атомом водорода О-Н группы одной молекулы и атомом кислорода другой молекулы образуется межмолекулярная водородная связь, а между атомом водорода группы О-Н и атомом кислород другой группы ОН образуются внутримолекулярные водородные связи, что приводит к существенному перераспределению зарядов между атомами и незначительному изменению длин связей (таблица 4).

Таблица 4

Результаты неэмпирических расчетов (методом B3LYP) молекул этиленгликоля

	Мономер	**Димер**	**Тример**	**Тетрамер**
ΔE*, (ккал/ моль)	53,6	108,2	163,3	214.9
ΔEн, (ккал/ моль)	-	1,0	2,5	1,7
D, (дебай)	2,6	6,4	8,4	2,8

ΔE - энергия колебания молекул (квантовомеханической системы) в нулевой точке для изолированных молекул

Начиная с тетрамерного кластера внутримолекулярные водородные связи ослабевают. Этот означает, что CH_2OH группы повернуты друг относительно друга. Такой поворот связан с барьером, обусловленным взаимодействием ОН связей на концах молекулы. В принципе для молекул этиленгликоля возможны две водородные связи для каждой группы CH_2OH, а также возможны цепочечные образования. Анализ спектров КР и результаты расчетов показали, что молекулы этиленгликоля образуют димеры с антипараллельной ориентацией молекул. Образование внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи в жидком этиленгликоле проявляется в спектрах КР более четко с увеличением числа молекул в кластере. Ввиду того, что этиленгликоль относится к группе многоатомных спиртов, высокие температуры кипения спиртов объясняются наличием межмолекулярных водородных связей.

Пятая глава **“Проявление межмолекулярных взаимодействий в диметилформамиде и L-аланине”** содержит результаты экспериментального исследования и неэмпирических расчетов изолированных молекулярных кластеров диметилформамида (ДМФА) и L-аланина (аланин). Литературные данные показывают, что молекулы ДМФА образуют слабые водородные связи из-за отсутствия сильного донора водородной связи, и это обстоятельство может играть важную роль в образовании различных молекулярных кластеров. Спектры КР с Фурье-приобразованием С=О колебаний ДМФА сложные. В собенности эта сложность проявлается в области клебаний С=О и ОН. Здесь можно предположить, что в жидком ДМФА существуют различные

молекулярные кластеры. Для спектров КР ДМФА характерны полосы валентных колебаний С-Н с частотой 2900-3000 $см^{-1}$, полоса С=О колебаний с частотой 1660-1700 $см^{-1}$, в частности, полоса колебания с частотой 1660,4 $см^{-1}$ и полосы деформационных колебаний группы CH_3, и эти факты подверждаются идентичными смоделированными нами расчетными спектрами (рис.13а).

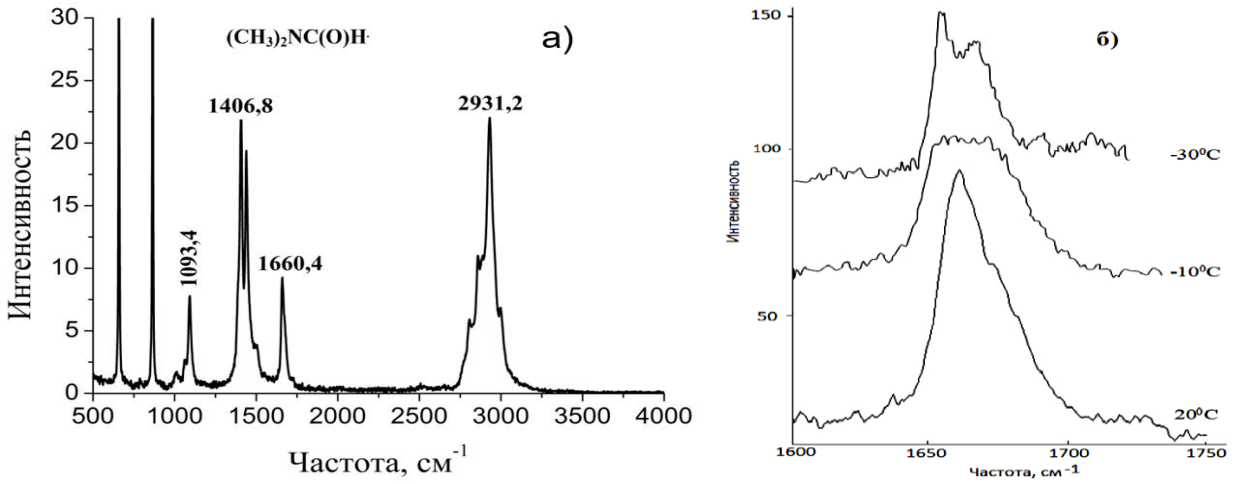


Рис.13. Спектры КР ДМФА: а) в жидком состоянии (КР спектры с Фурье-преобразованием, б) температурная зависимость КР спектра С=О колебания жидкого ДМФА.

Для изучения был выбран спектр КР полосы С=О группы, представляющей собой реакционный центр в молекуле (рис.13б). Полоса ассиметрична с высокочастотной стороны и имеет сложный вид. Разбавление ДМФА в CCl_4 приводит к сильному изменению $I_{\parallel}(\nu)$ и $I_{\perp}(\nu)$ составляющих полосы С=О колебаний. Установлено, что при малых концентрациях ДМФА в растворе полоса сильно уширается. Это означает, что в жидком ДМФА имеются различные молекулярные кластеры. Проводя аналогию с проявлением в КР образования межмолекулярной водородной связи, можно предположить, что сложность полосы С=О ДМФА связана с наличием в жидкости молекулярных кластеров. Экспериментально определено, что полоса имеет довольно большую полуширину, равную 33,7 $см^{-1}$. Эксперимент показал существенное изменение формы полосы при охлаждении диметилформамида, полоса С=О колебаний при -30^0С расщепляется на две близкорасположенные линии с расстоянием между ними 15 $см^{-1}$. Этот результат еще раз подтверждает правильность нашего предположения о сложности полосы (рис.13 б).

В ДМФА происходит димеризация молекул за счет Н-связи с участием протона группы CH_3. В проведённых нами расчетах первоначально была оптимизирована геометрия ДМФА в предположении, что молекула имеет симметрию Cs. По результатам расчетов была установлена вероятность образования водородных связей. Определено, что молекулы ДМФА образуют два типа устойчивых димерных образовании, и при дальнейшем увеличении числа молекул образуются циклические молекулярные кластеры (рис.14). Были рассчитаны спектры КР и определены структуры, значения длин связей между атомами молекулы и взаимная ориентация молекул в кластерах. Из рис.14

видно, в спектре КР полосы C=O колебаний для мономера максимум расположен на частоте ν_1=1749,1 см$^{-1}$. При образовании закрытого димера эта полоса расщепляется (ν_1=1704,9 см$^{-1}$ и ν_2=1734,4 см$^{-1}$) и смещается в низкочатотную область на 44,2 см$^{-1}$.

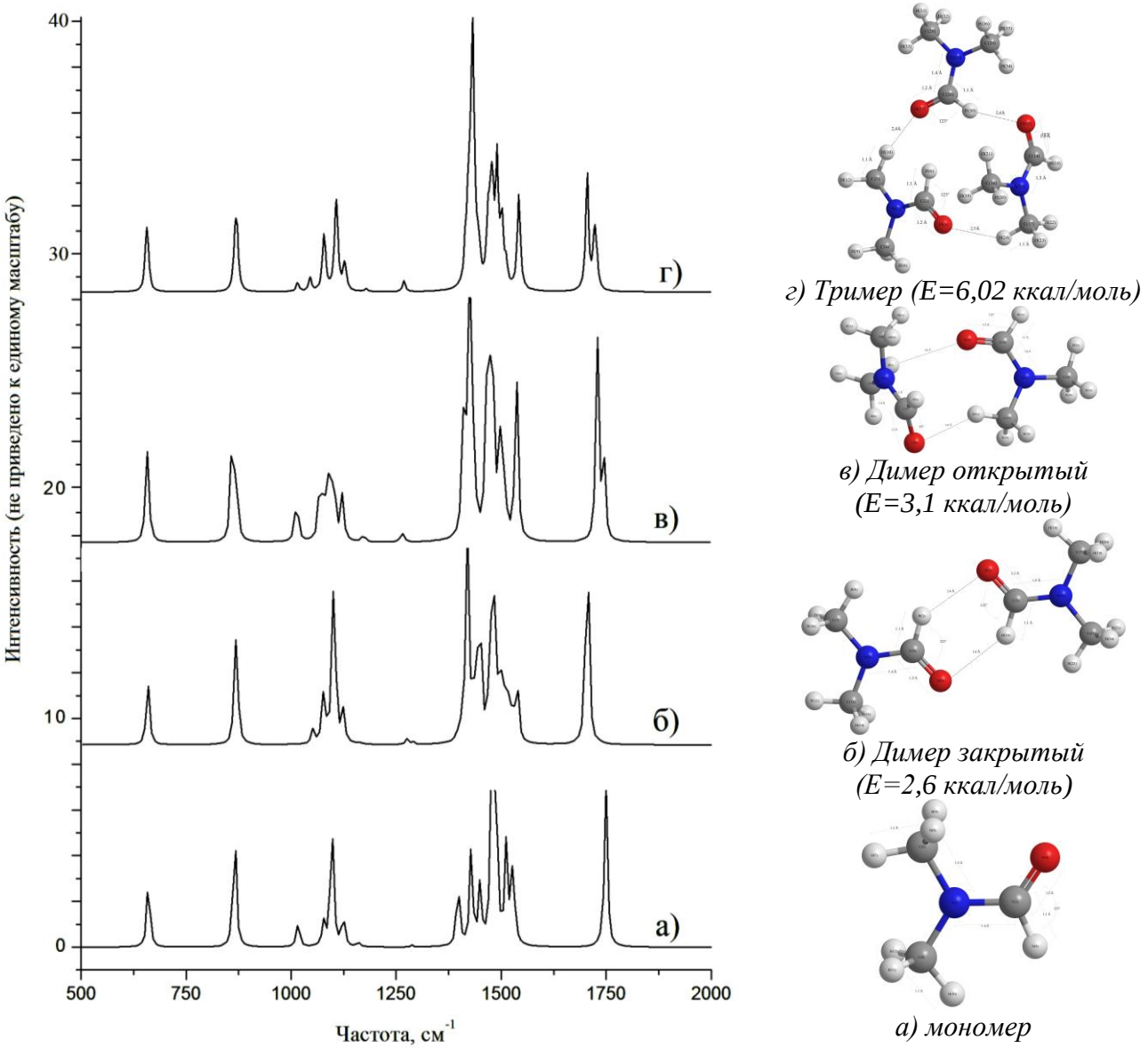
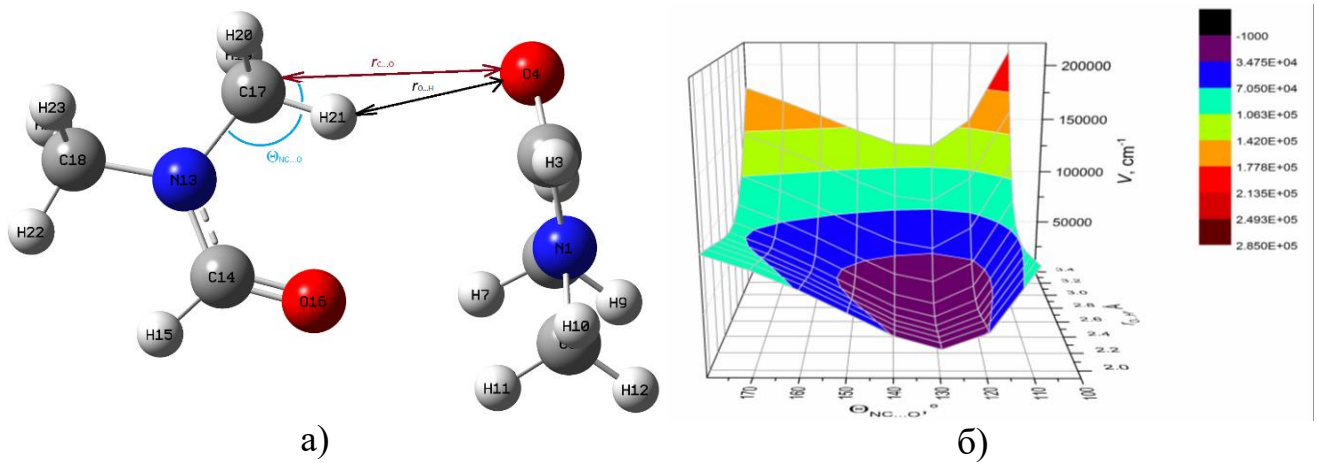


Рис.14. Спектры КР: а) изолированного мономера, б) 1-димера, в) 2-димера, г) триммера, структуры молекулярных кластеров, длина связи между взаимодействующими атомами и энергия межмолекулярного взаимодействия.

Полоса ν_2 неактивна (раман-активность равна 0,13 и ρ=0,65), поэтому эта полоса не наблюдается в экспериментальных КР спектрах. При образовании открытого димера (ν_1=1732,1 см$^{-1}$ и ν_2=1746,9 см$^{-1}$) полоса ν_1 смещается в низкочастотную сторону на 17,0 см$^{-1}$. В этом случае полоса ν_2 активна (раман-активность равна 7,9 и ρ=0,62), поэтому в КР спектрах наблюдаются две полосы. При образовании межмолекулярного комплекса происходит изменение зарядового распределения в фрагменте NCO.

По величине энергии МВВ можно утверждать, что молекулы ДМФА образуют два типа устойчивых димерных агрегатов, энергия закрытого димера меньше, чем открытого димера (ΔE=0,5 ккал/моль). Можно сделать вывод о том, что в жидком ДМФА молекулярные кластеры в виде открытого димера преобладают по количеству, и величина их дипольного момента (3,76 D) больше, чем соответствующие величины для остальных молекулярных кластеров ДМФА. Образование димера проводит к перераспределению зарядов и изменению (небольшому) длин связей, причем это происходит по разному для молекулы донора протона и молекулы акцептора протона. Этот вывод подверждается расчетами структуры димера и 3D графиком потенциалной энергии (рис.15). 3D графики потенциалной энергии построено нескольких вариациях для тремерного кластера ДМФА.



а) б)

Рис.15. а) Оптимальная геометрия димера ДМФА, б) 3D график потенциалной энергии, расстояния и углы, используемые в расчетах. $r_{O...H}$ - межмолекулярная связь между атомом О первой молекулы ДМФА и атомом Н второй молекулы ДМФА. $\Theta_{NC...O}$ - межмолекулярный угол между молекулами ДМФА.

Судить о распределении зарядов и распределении длин связей можно по структуре димера. Для рассчитанной структуры мономера дипольный момент молекулы 4,32 D, для димера - 3,76 D. Существенно изменяется заряд атомов С, О и N этой группы. Взаимодействие ДМФА с водой имеет большое значение для понимания роли воды в поведении пептидов в биологических средах. Благодаря большому значению дипольного момента (3,86 Д) для молекул ДМФА наблюдается сильное взаимодействие с молекулами воды, что приводит к незначительному изменению ширины (0,3 $см^{-1}$) полос С=О колебаний, и ее смещению в низкочастотную область на 44,5 $см^{-1}$ (Таблица 6).

Молекула ДМФА с водой образует циклические молекулярные кластеры с помощью водородной связи. Расчеты энергии взаимодействия показывают, что основной вклад в энергию взаимодействия ДМФА + вода вносят кислородные центры ДМФА и водородные центры воды, что приводит к образованию кластеров с водородными связями (рис.16-1).

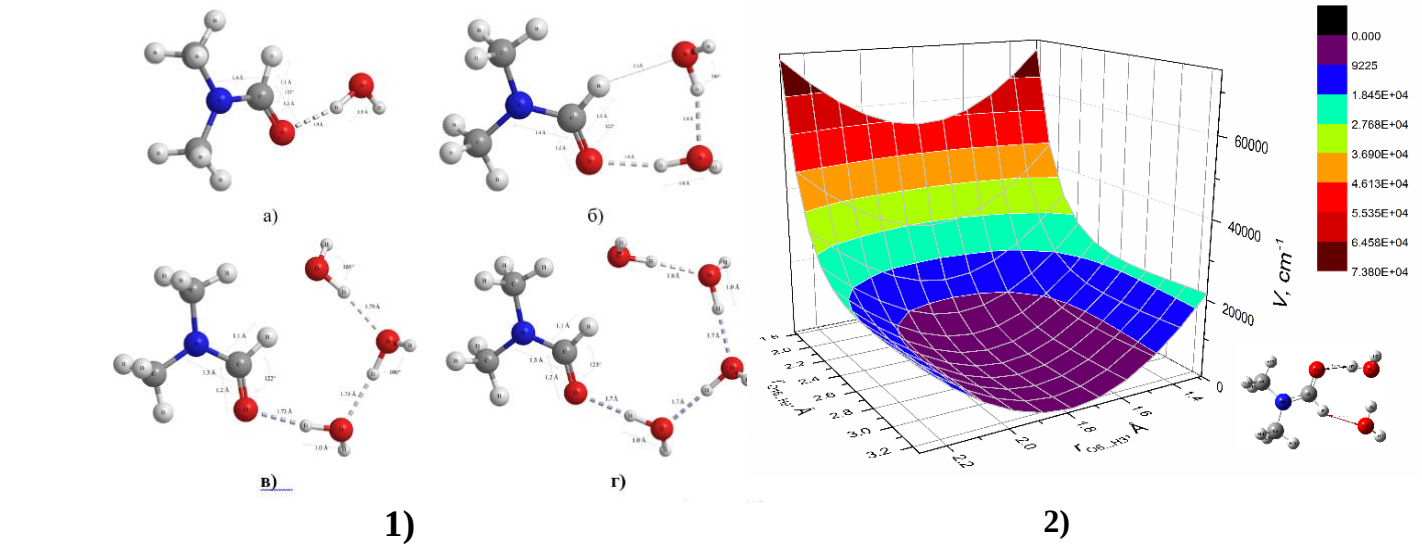
Таблица 6

Результаты неэмпирических расчетов для изолированных молекулярных кластеров в растворах ДМФ с водой (B3LYP/6-311++g (d,p)

№	Структура	Частота C=O, $см^{-1}$	Полуширина C=O, $см^{-1}$	Раман активность, A^4/AMU	Коэффицент диполяризации (ρ)	Диполь момент, Дебай	Энергия колебания, ккал/моль	Энергия ММВ	Энергия водородной связи
1.	Мономер ДМФА	1749,1	8,3	13,4	0,34	4,32	63,72	-	-
2.	ДМФА + 1 молекула воды	1727,8	8,3	14,5	0,31	4,86	78,98	1,91	1,91
3.	ДМФА + 2 молекулы воды	1704,2	8,3	13,8	0,23	3,35	95,18	4,76	2,38
4.	ДМФА + 3 молекулы воды	1704,6	8,6	10,9	0,31	2,45	110,94	7,17	2,39
5	ДМФА + 4 молекулы воды	1701,9	8,6	12,5	0,37	2,18	126,60	9,48	2,37

Образование этих кластеров подверждается 3D графиком потенциалной энергии построенных нескольких вариациях (рис.16-2).

При образовании молекулярных кластеров ДМФА существенную роль играет водородная связь и резонансный перенос колебательной энергии. Установлено, что существуют различные слабые взаимодействия водородных связей, при этом C-H и две группы CH_3 является слабыми донорами протона, C=O является акцептором протона.



1) **2)**

Рис.16. 1) Структуры кластеров и 2) 3D график потенциалной энергии для ДМФА+$(H_2O)_2$.

В этой же главе приведены реультаты исследований внутри и межмолекулярных взаимодействий, динамики молекулярных групп и структурных изменений L-аланина методом КР света и неэмпирических расчетов. Объектом исследования являлась аминопропиновая кислота (аланин), которая включает в себя COOH и NH_2 группы. Известно, что аминокислоты кристаллические вещества с высокой температурой плавления, хорошо

растворимы в воде, водные растворы электропроводны. Были изучены структуры и энергии связи молекулярных агрегатов аланина с использованием современных методов функционала плотности и с помощью спектров КР (рис.17). Для случая аланина различие максимумов полос O-H и N-H колебаний порядка 50 см$^{-1}$. Если выделять из общей полосы, то полосы O-H и N-H колебаний аланина будут состоять из симметричных и асимметричных колебаний с разными коэффициентами деполяризации. Это явление объясняется смещением CH группы в сторону группы CH_3. Полосы O-H и N-H колебаний сложные и состоят из нескольких полос в области 2800-3200 см$^{-1}$, значения расчетных частот O-H и N-H колебаний аланина хорошо согласуется с экспериментальными частотами. Неэмпирическими расчетами показано, что изменение спектров КР объясняется образованием нескольких типов водородной связи.

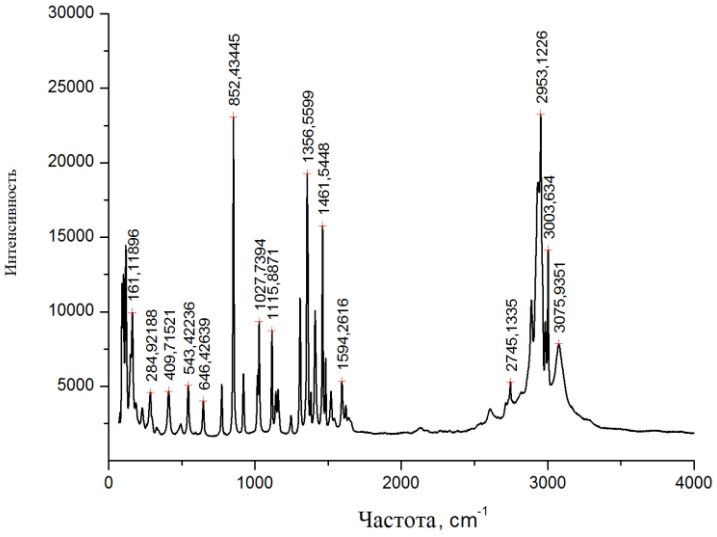


Рис.17. Спектры КР (с фурье-преобразованием) кристаллов L-аланина

Проведены неэмпирические расчеты до пяти молекул аланина. После оптимизации геометрии кластеров были определены их геометрические параметры и смоделированы спектры КР для каждого кластера (рис.18). В случае изолированной молекулы (мономер) аланина в спектрах КР наблюдается полоса O-H колебаний (3754,7 см$^{-1}$), полосы, относящиеся к симметричным (3506,3 см$^{-1}$) и антисимметричным (3590,1 см$^{-1}$) колебаниям группы NH_2. В мономерах существует внутримолекулярная H-связь, образующаяся группой молекул COHN, длина которой равно 2,4 Å. Оптимизированная структура изолированных димерных кластеров аланина наблюдается в двух видах, которые условно можно называть закрытой и открытой формами. В первой форме димерного кластера наблюдаются две межмолекулярные (OHO) и две внутримолекулярные (NHO) H-связи (рис.18.).

Расчеты показывает, что длина межмолекулярной водородной связи составляет 1,68 Å, для внутримолекулярной водородной связи это расстояние равно 2,37 Å, соответственно, энергии образования димера ~15 ккал/моль. В спектрах КР димеров молекул аланина наблюдается смещение полос O-H колебания, составляющее 617 см$^{-1}$, за счет сильной водородной связи.

В полосе N-H колебаний существенных изменений не наблюдается. Это может быть объяснено существованием внутримолекулярной водородной связи, образованной с помощью группы NH_2.

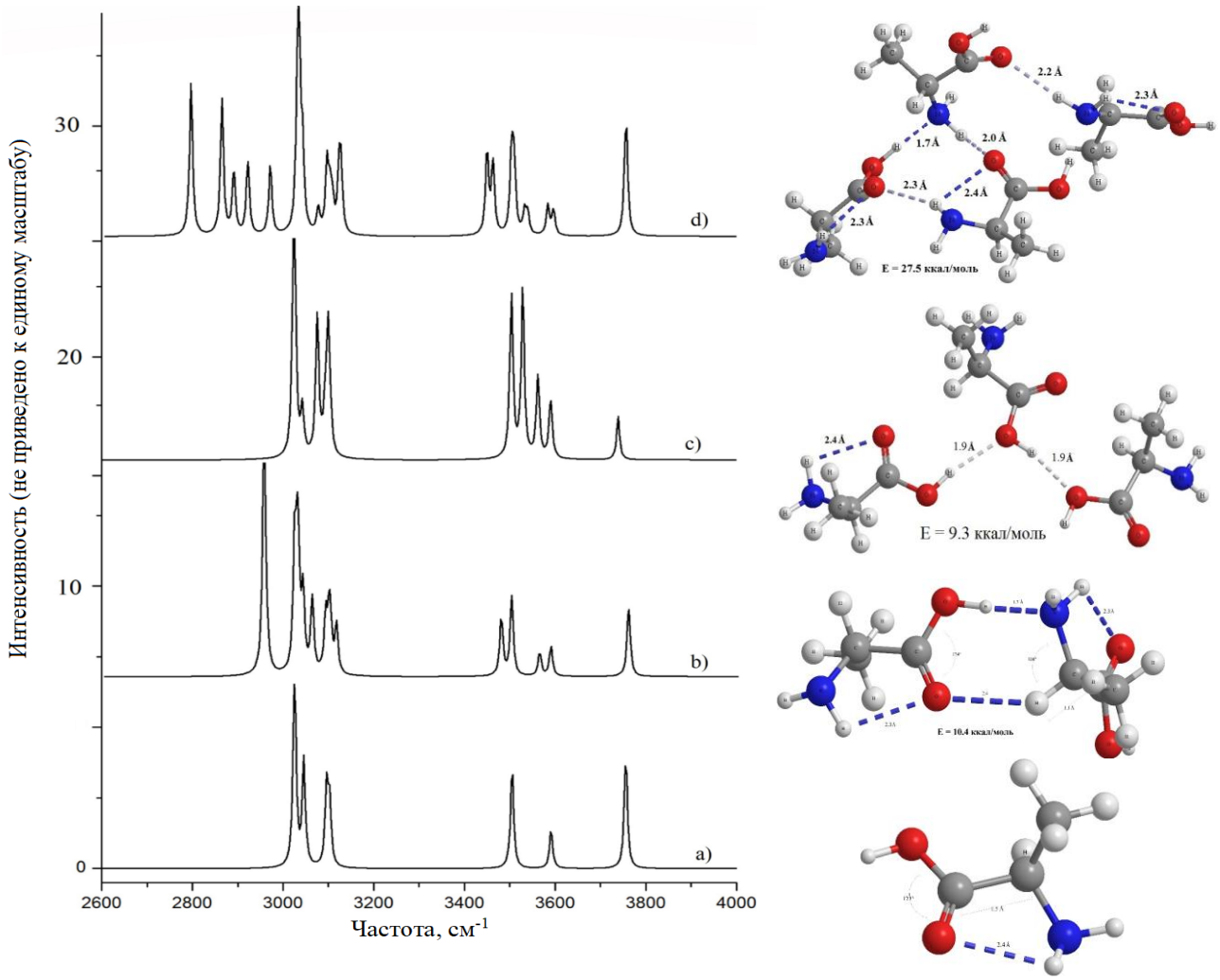


Рис.18. Спектры КР N-H и O-H колебаний изолированных молекулярных кластеров аланина, соответственно, для: a) мономера, б) димера, c) тримера и d) тетрамера.

Молекулы аланина насчет H-связи образуются кластеры разного типа, при этом за счет водородной связи O-H полоса смещается от ~3550 $см^{-1}$ до ~2950 $см^{-1}$, полуширина и интенсивность ее увеличиваются. Кроме того, полоса C=O колебаний тоже смещается в низкочастотной сторону на 40÷50 $см^{-1}$. С увеличением числа молекул в кластере происходит насыщение энергии ММВ в расчёте на одну водородную связь. Полосы NH и OH колебаний лежат в высокочастотной области. Ввиду того, что молекулы оказываюся связанными, каждое колебание расщепляется на несколько колебаний с различными коэффициентами деполяризации. Изменения в спектрах КР объясняются образованием нескольких типов водородной связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе проведенных исследований получены следующие наиболее важные результаты:

1. Впервые доказано, что в формировании структуры жидкой воды преобладающую роль играют пятимолекулярные и шестимолекулярные (циклические) кластеры. При образовании молекулярных кластеров образуются два типа колебательных полос, связанных с “симметричными” (низкочастотными) и “антисимметричными” (высокочастотными) O-H колебаниями, в результате чего в спектре КР наблюдается широкая полоса в области 3000-3800 $см^{-1}$. Энергия H-связи с увеличением числа молекул изменяется, и в кластере происходит насыщение энергии межмолекулярного взаимодействия в расчёте на одну H-связь.

2. Установлено, что с увеличением числа молекул в кластерах полосы, соответствующие симметричным и антисимметричным валентным колебаниям в молекуле воды, сдвигаются в область низких частот по-разному и сильно уширяются из-за малого времени диссоциации внутрикластерных водородных связей. При этом частотный сдвиг между этими колебательными полосами увеличивается от 120 $см^{-1}$ до 240 $см^{-1}$. Дальнейшее увеличение числа молекул в модельных кластерах приводит к сдвигу между системами полос, несоизмеримому с фиксируемым в эксперименте.

3. При помощи неэмпирических расчетов впервые показано существование внутримолекулярной H-связи между атомом кислорода и одним из атомов водорода метильной группы молекулы метанола, причем эта связь сохраняется до тримерного кластера метанола. Различие коэффициентов деполяризации обуславливает различный состав полосы O-H (O-D) колебаний в рассеянном свете различной поляризации.

4. Впервые показано, что при малом содержании спирта в водном растворе существует два типа структур - структура спирта и структура воды, что приводит к появлению особых свойств спирто-водных систем. При большом содержании спирта структура воды разрушается и остается лишь структура из кластеров спирт-вода, т.е. с изменением кластерного состояния спирта при малых концентрациях спирта образуются агрегаты одного типа, при больших концентрациях спирта - агрегаты другого типа.

5. Впервые проведены комплексные систематические исследования процессов формирования кластерной структуры для высокополярных веществ в жидком и изолированном состояниях, содержащей до 10 молекул в кластере. При этом предоставляется новая спектроскопическая интерпретация полос O-H колебаний молекул, не участвующих в образовании H-связи.

6. Неэмпирическими расчетами впервые показано, что в ацетоне и нитрометане кроме диполь-дипольных взаимодействия существуют также внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи, что определяет образование циклической структуры димера ацетона и нитрометана.

7. Впервые неэмпирическими расчетами установлено существование внутримолекулярных H-связей в этиленгликоле и этот связь сохраняется до

тримерного кластера. Показано, что образования водородной связи двумя группами О-Н в молекулы этиленгликоля, своеобразно проявлается в спектрах КР.

8. Показано, что при образовании молекулярных кластеров молекулами ДМФА существенную роль играет водородная связь. Установлено, что существуют различные слабые взаимодействия, при этом С-Н и две группы CH_3 являются слабыми донорами протона, С=О является акцептором протона. Структура молекул для жидкого ДМФА определяет закономерности их пространственного расположения, кластерные структуры могут служить полезной моделью структуры ДМФА в конденсированном состоянии.

9. В кристаллической структуре аланина можно выделить бесконечные цепочки из кластеров, образующих спиральные слоистые кристаллические структуры. Изменение спектров КР обусловлено образованием нескольких типов водородной связи. Эти водородные связи играют особую роль для образования кристаллической структуры α-аланина.

10. Показано, что неэмпирические расчеты с учётом экспериментальных данных дают детальное описание энергетических состояний для характерных и начальных структур**.** Впервые определены наиболее энергетически выгодные кластерные структуры для молекул воды, метанола, ацетона, нитрометана, этиленгликола, диметилформамида и аланина и их растворов.

11. С использованием методов колебательной спектроскопии и квантово-химического моделирования разработаны физические основы образования нано размерных молекулярных кластеров. Доказано, что структура и физические свойства молекулярных жидкостей с межмолекулярными водородными связями значительно определяются наличием в них нано размерных кластеров в качестве структурных элементов.

SCIENTIFIC COUNCIL DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREE AT THE INSTITUTE OF ION-PLASMA AND LASER TECHNOLOGIES

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

HUSHVAKTOV HAKIM ABDILHAKOVICH

MECHANISMS OF MOLECULAR CLUSTER FORMATION AND THEIR MANIFESTATION IN RAMAN SPECTRA

01.04.05 – Optics

ABSTRACT
OF DOCTORAL DISSERTATION (DSc)
ON PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

Tashkent – 2021

The theme of the doctoral dissertation (DSc) was registered by the Supreme Attestation Commission of the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under № B2017.1.DSc/FM28.

The dissertation has been prepared at the Samarkand State University.

The abstract of the dissertation was posted in three languages (uzbek, russian, english (resume)) on the website of Scientific council at (http://iplt.uz) and on website of the Information and educational portal "ZiyoNet" at (http://www.ziyonet.uz).

Scientific consultants:	**Tashkenbaev Ulugbek Negmatovich** Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
	Jumabaev Abduvaxid Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Official opponents:	**Nematov Sherzod Kalandarovich** Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
	Doroshenko Irina Yurevna Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
	Eshchanov Bakhodir Khudayberganovich Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor
Leading organization:	**National university of Uzbekistan**

The defense will be held on «14» 05 2021 at 14⁰⁰ at the meeting of the Scientific Council №DSc.02/30.12.2019.FM.65.01 at the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (Address: 33 Durmon yoli str. 100125, Tashkent city, Uzbekistan, Phone: (99871) 262-42-54, e-mail: info@iplt.net, Meeting Room of the Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies).

The doctoral dissertation (DSc) can be booked through in the Information-resource centre at Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies (registered under №. 4) (Address: 33 Durmon yoli str. 100125, Tashkent city, Uzbekistan, Phone: (99871) 262-32-54).

The abstract of the dissertation was distributed on «01» 05 2021.
(Registry record №. 4 on «01» 05 2021).

Kh.B.Ashurov
Chairman of the Scientific Council on award of Scientific Degrees, Doctor of Technical Sciences, Professor

I.D.Yadgarov
Scientific Secretary of the Scientific Council on Award of Scientific Degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher

B.E.Umirzakov
Chairman of the scientific Seminar under the Scientific Council on award of Scientific Degrees, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research is to establish the mechanisms of formation of molecular clusters in vital biological objects in a condensed state with a hydrogen bond, as well as to develop new methods for studying molecular clusters and their interaction with the radiation field.

The object of the research is molecules that differ in shape and polar properties, and their molecular clusters formed by hydrogen bonds.

The scientific novelties of research work consist of the following:

the mechanisms of the formation of molecular clusters in the studied objects in the liquid and crystalline states, with up to 10 molecules in a cluster were determined, and the complexity of the process of the formation of molecular clusters for highly polar substances was substantiated;

new spectroscopic interpretation of the Raman bands of O-H vibrations in the studied molecular clusters, participating and not participating in the formation of intermolecular hydrogen bonds, was provided;

it was shown that during the formation of molecular clusters as a result of the transition from the gas phase to the liquid phase, two systems of vibrational bands are formed, associated with “symmetric” (low-frequency) and “antisymmetric” (high-frequency) O- H vibrations.

it was determined that with an increase in the number of molecules in cluster structures, the low-frequency shift corresponds to the value of the shift between the systems of bands, incommensurate with that recorded in the experiment;

it was found that five and six molecular (cyclic) clusters play a predominant role in the formation of the structure of liquid water;

the existence of intramolecular H-bonds between the oxygen atom and one of the hydrogen atoms from the methyl group of methanol molecules was established. This bond is retained up to the trimeric methanol cluster;

it is shown that at a low alcohol content in an aqueous solution, there are two types of structures, the structure of alcohol and the structure of water, which should lead to the presence of special properties of the studied system;

the role of intramolecular and intermolecular hydrogen bonds in the formation of a cluster structure for highly polar substances in liquid and isolated states was determined;

using the methods of vibrational spectroscopy and quantum-chemical simulation, the physical foundations of the formation of nanosized molecular clusters were developed;

it has been proved that the structure and physical properties of molecular liquids with intermolecular hydrogen bonds are significantly determined by the presence of nano-sized clusters in them as structural elements.

Implementation of the research results. Based on the results of the formation of molecular clusters by intermolecular interactions the spectroscopy of condensed matter:

the method for predicting the behavior of the band contours when the environment of a spectroscopically active molecule changes and the developed

optimal modelling methods for quantum-chemical calculations were used in the implementation of grants by the Russian Foundation for Basic Research №16-02-00102 “Ordering processes and structural phase transitions in fluoride crystals with an elpasolite structure containing ions of rare earth elements”, №19-52-12031“The nature of terahertz vibrational modes (phonons) in organometallic framework structures”, №16-32-50026 “Investigation of the optical properties of nanoclusters of molybdenum disulfide” (Implementation Act on the use of the results of the dissertation work from the Institute named after L.V.Kirensky SB RAS (Krasnoyarsk, Russia) dated 15.05.2018). The regularities established in the work made it possible to predict the behavior of the contours of the bands when the environment of the spectrally-active element (molecule, complex ion) changes, and to to establish a relationship between the parameters of the contours of the bands of the vibrational spectrum and the parameters of the local field characterizing the properties of the medium, which is especially important for complex multicomponent anisotropic systems;

results of the dissertation work were used in the scientific research at the Department of Optics and Spectroscopy of Tajik National University (Tajikistan) on the theme “Study of the mutual influence of polyatomic systems in condensed media by optical methods” (№. 0110 RK153). Implementation of the results of the dissertation work made it possible to determine the structural and dynamic characteristics of the studied liquids in IR spectra. The research results and the regularities established in the work made it possible to study the processes of complex formation in heterocyclic compounds (Implementation Act on the use of the results, TNU, № 423-04 of 25.12. 2020);

the results were introduced when performing research at the Physics Faculty of Kyiv National University (Ukraine), on the theme “Hydrogen-bonded molecular clusters inside nanostructured materials” (№18BF051-02M). It made it possible to determine the structural and dynamic characteristics of the studied liquids in nanoscale cavities of various nanostructured materials, which are used, in particular, in innovative medicine. Also, the results made it possible to expand the range of objects used to study the liquid state of matter and spectroscopy of condensed media, in the study of cluster formation in liquids with intermolecular hydrogen bonds. The results have led to a better understanding of the role of molecular clusters in the formation of biological and biophysical systems (Implementation Act, KNU, December 29, 2020);

implementation of the research results, according to the information in the Scopus database published in journals with a high impact factor, more than 90 experimental and theoretical works, as well as in widely citing review articles.

The structure and scope of the dissertation. The dissertation containts 212 pages, including an introduction, five chapters, 61 figures, 11 tables, a conclusion psrt, list of references and an appendix.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть, part I)

1. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов. Структура молекулярных агрегатов в жидкостях и их проявления в спектрах комбинационного рассеяния. Монография. - Тошкент: Фан, 2014. -288 с.
2. F.H.Tukhvatullin, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, A.Shaymanov. Intermolecular h-bond in propan-2-ol and its solutions with acetonitrile//Journal of Raman Spectroscopy, 2007, v.38, Issue 12, -P.1633-1638 (№3, Scopus; №1 Web of Science; №2, IF=2.809).
3. F.H. Tukhvatullin, V.E. Pogorelov, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, A. Shaymanov. Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and its solutions. Raman spectra and *ab initio* calculations// Journal of Molecular Structure, 2008, v.881, Issues 1-3. -P.52-56. (№3, Scopus; №1, Web of Science; №2, IF=2.463).
4. F.H. Tukhvatullin, V.Ye.Pogorelov, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, A.Usarov. Polarized components of Raman spectra of O-H vibrations in liquid water // Journal of Molecular Liquids, 2011. 160. -P.88-93. (№3, Scopus; №1, Web of Science; №40, Research Gate; №2, IF=5.07).
5. F.H.Tukhvatullin, U.N.Tashkenbaev, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, G.Sharifov. Calculations and experimental studies of the aggregation of molecules of liquid acetone by spectra of Raman scattering // Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials, 2013, v.22, №2. -P.135-142. (№3, Scopus; №1, Web of Science; №2, IF=0,859).
6. F.H.Tukhvatullin, U.N.Tashkenbaev, A.Jumabaev, H.A.Hushvaktov, A.A.Absanov, B.Hudoyberdiev. Manifestation of the intermolecular interactions in Raman spectra and ab initio calculations of molecular aggregation in liquid ethylene glycol // Ukrainian Journal of Physics, 2014, 59. -№3. -P.219-221 (№3, Scopus; №51, SCIE (0,804); №2, IF=0,59).
7. F.H.Tukhvatullin, U.N.Tashkenbaev, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, B.Kuyliev, B.Hudoyberdiev. Raman scattering spectra of liquid bromoform and its solutions//Ukrainian Journal of Physics, 2015, v.60, №9. -P.877-881(№3, Scopus; №51, SCIE (0,804), №2, IF=0,59).
8. H.Hushvaktov, F.H.Tukhvatullin, U.N.Tashkenbaev, A.Jumabaev, A.Absanov, B.Hudoyberdiev. Raman spectra and ab initio calculation of a structure of aqueous solutions of methanol // Journal of Molecular structure, 2017, 1131. -P.25-29 (№3, Scopus; №1, Web of Science; №2, IF=2.46).
9. H.Hushvaktov, A. Jumabaev, G.Murodov, A.Absanov, G.Sharifov. Aggregation of molecules in liquid ethylene glycol, its manifestation in the raman scattering spectra and non-empirical calculations // Ukrainian Journal of Physics, 2020, vol.65, -№.4. -P.298-303 (№3, Scopus; №51, SCIE (0,804); №2, IF=0,59).

10. Х.А.Хушвактов, А.А.Абсанов, А.Г.Муродов, Ш.Одилов, Р.К.Рузиев. Спектры комбинационного рассеяния О-Н колебаний жидкой воды //Вестник СамГУ. – Самарканд, 2011. -№1. -С.57-61. (01.00.00; №2).
11. Ф.Х.Тухватуллин, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов, Б.Худойбердиев, Б.Куйлиев. Агрегация молекул дейтеродихлорметана с молекулами бензола. Квантовохимические расчеты и спектральные исследования // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2013. -№ 3-4. –С.208-211. (01.00.00;№5).
12. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов, А.Норкулов. Спектральные исследования и квантово-химические расчеты структуры молекулацетона // Вестник СамГУ. – Самарканд, 2013. -№1. –С.56-64. (01.00.00; №2).
13. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Ф.Салахитдинов, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Б.Худойбердиев. Колебательные спектрыв кристаллах $LiNbO_3$ спримесью Zn // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2014. - №2. –С.77-81. (01.00.00;№5).
14. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов. Неэмпирические расчеты агрегации молекул в жидком нитрометане // Вестник СамГУ. – Самарканд, 2014. -№1. –С.59-62 (01.00.00; №2).
15. А.Жумабаев, Г.Муродов, Х.Хушвактов, А.Абсанов, З.Маматов, Б.Худойбердиев, Г.Шарифов**.** Изучение структуры молекулярных агрегатов водных растворов метилового спирта с использованием современных методов функционала плотности // Узбекский физический журнал. Ташкент, 2017. -№3. –С.167-173 (01.00.00; №5).
16. H.Hushvaktov. Raman scattering spectra of α-alanine molecular complexes // Scientific Journal of Samarkand University. - Samarkand, 2020. -№5. -P.133-138 (01.00.00; №2).

II бўлим (II часть, partII)

17. F.H.Tukhvatullin, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, A.Shaymanov, K.Suyarov. Intermolecular H-bond in propan-2-ol and its solutions with acetonitrile // 62th International Symposium on Molecular Spectroscopy. – USA, 2007. -P.214-217.
18. F.H.Tukhvatullin, A.Jumabaev, U.N.Tashkenbaev, H.Hushvaktov, A. Absanov, A.Shaymanov. Intermolecular interactions in chloroform-tret butyl alcohol system // Raman spectra and quantum-chemical calculations. Abstracts XVIII International School-Seminar «Spectroscopy of Molecules and Crystals». - Beregove, Crimea, Ukraina, 2007. -P.286-289.
19. Ф.Х.Тухватуллин, А.Жумабаев, У.Н.Ташкенбаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов. Исследование спектров комбинационного рассеяния водных и неводных растворов этилового спирта // Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики. Материалы конференции. - Ташкент, 2007. -С.57-58.
20. F.H. Tukhvatullin, V.E. Pogorelov, A. Jumabaev, H.Hushvaktov, A. Absanov, A. Shaymanov, A.Omanov. Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and

its solutions // Raman spectra and quantum-chemical calculations. 4th International Conference "Physics of liquid matter: modern problems" (PLMMP-2008). - Kyiv, Ukraine, 2008. - P.13-18.
21. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов. Поляризованные составляющие спектров комбинационного рассеяния воды // Современные проблемы физики и физического образования. - Самарканд, 2009. -С.60-66.
22. F.H.Tukhvatullin, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, B.Hudoyberdiev. Raman Spectra and Intermolecular Hydrogen Bondsin Solutions of Quinoline // 1st International Conference on Electrodynamics of complex Material for Advanced technologies. - Samarkand, 2011. –P.34-35.
23. F.H.Tukhvatullin, V.E.Pogorelov, H,Hushvaktov, A.A. Absanov, B.Khudoyberdiev. Intermolecular vibrations in liquid water and their manifestation in IR spectra // XX International School-Seminar"Spectroscopy of Molecules and Crystals" - Kiev, Ukrainian, 2011. –P.55-58.
24. Ф.Х.Тухватуллин, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов, Б.Худойбердиев, Х.Ибрагимов. Агрегация молекул дейтеродихлорметана с молекулами бензола квантово-химические расчеты и спектральная исследования // Замонавий физиканинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий конференцияси материаллари. - Бухоро, 2012. -Б.14-16.
25. Ф.Х.Тухватуллин, А.Абсанов, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов. Температурная зависимость формы полосы 3000-3800 $см^{-1}$ О-Н колебаний жидкой воды // Республиканская научно-практическая конференция «Нанотехналогия использовании возобновляемых источников энергии: проблемы и решения». - Самарканд, 2012. -С.197-199.
26. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов, Б.Худайбердиев. Расчеты и экспериментальные исследования агрегации молекул жидкого ацетона // Спектры комбинационного рассеяния. IV-Международная конференция АПМС в конденсированных сред. - Самарканд, 2013. -С.5-7.
27. Ф.Х.Тухватуллин, У.Н.Ташкенбаев, А.Жумабаев, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Г.Шарифов. Неэмпирические расчеты агрегации молекул в жидком нитрометане // II Международная конференция «Оптика и фотоника-2013». - Самарканд, 2013. -С.187-190.
28. F.H.Tukhvatullin, U.N.Tashkenbaev, A.Jumabaev, H.Hushvaktov, A.Absanov, F.A.Salakhitdinov. Manifestation of intermolecular interaction and ab initio calculation of characteristics of molecular aggregation in liquid ethyleneglycol // Abstracts of XXI International School-Seminar of G.Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals". - Kiev, Ukrainian, 2013. -P.83-84.
29. Ф.Х.Тухватуллин, Х.Хушвактов, А.Абсанов, Ф.Салохитдинов, А.Усаров, Г.Шарифов, У.Халикулов. Спектры комбинационного рассеяния и неэмпирические расчеты структуры водных растворов метилового спирта // Международная конференция по физике конденсированного состояния. - Душанбе, 2013. -С.143-147.

30. F.H.Tukhvatullin, A.Jumabaev, U.N.Tashkenbaev, H.A.Hushvaktov, A.A.Absanov, B.G.Hudoyberdiev. Intermolecular hydrogen bonds in solutions of acetic acid // Raman spectra and ab initio calculations. XXII International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". – Sept, 2015. -P.184-187.
31. Х.А. Хушвактов, А. Жумабаев, У.Н. Ташкенбаев, Г. Муродов, А.А. Абсанов, Б.Г. Худайбердиев. Механизмы формирования молекулярных кластеров и их проявление в колебательных спектрах // V международная конференция актуальные проблемы молекулярной спектроскопии конденсированных сред. - Самарканд, 2016. -С.10-13.
32. Х.Хушвактов, Б.Худойбердиев, Н.Жумаева, Л.Джуманов, З.Эрназаров, А.Рузиев. Агрегации молекул в жидком этиленгликоле, его проявление в спектрах комбинационного рассеяния и неэмпирические расчеты // Современные проблемы физики конденсированного состояния – “СПФКС-2016” - Бухара, 2016. -С.106-108.
33. Х.А.Хушвактов, А.Жумабаев, У.Н.Ташкенбаев, А.А.Абсанов, Б.Худойбердиев, Г.Н.Шарифов, К.Яхшибоев. Спектры комбинационного рассеяния жидкого бромоформа и его растворов // Проблемы физики и роль одаренной молодежи в ее развитии. - Ташкент, 2016. -С.202-203.
34. H.A.Hushvaktov, A.Jumabaev, U.N.Tashkenbaev, A.A.Absanov, G.Sh.Sharifov, B.G.Hudayberdiev. About proton-acceptor and proton-donor properties of pyrrole molecules // Quantum-chemical calculations. International Conference “PLMMP-2016”. - Kiev, 2016. -P.48-50.
35. А.Жумабаев, Г.Муродов, Х.Хушвактов, Б.Худойбердиев. Роль водородной связи при образованные молекулярных комплексов в α-аланине и abinitioрасчеты // Актуальные проблемы физики. Республиканская научн-практическая конфренция. - Ташкент, 2017. -С.71-74.
36. А.Жумабаев, У.Н.Ташкенбаев, Х.А.Хушвактов, Г.Мурадов, А.А.Абсанов, Г.Н.Шарифов, Б.Амруллаева. Межмолекулярная водородная связь в растворах уксусной кислоты. Спектры комбинационного рассеяния и abinitio расчеты // VII Международная конференция по физической электронике. IPEC-7. - Ташкент, 2018. -С.26-28.
37. А.Жумабаев, Г.Мурадов, Х.А.Хушвактов, А.А.Абсанов, Ф.Салахитдинов, Г.Шарифов. Неэмпирические расчеты молекулярных агрегатов муравьиной кислоты и проявление этой агрегации в спектрах комбинационного рассеяния // Материалы VI Международной конференции «Современные проблемы физики». - Душанбе, 2018. -С.90-92.
38. H.A.Hushvaktov, A.Jumabaev, G.Murodov, A.Absanov, G.Sharifov. Aggregation of Molecules in Liquid Ethylene Glycol, Its Formations in the Raman Spectra and Non-Empirical Calculations // Book of Abstracts of XXIV G.Puchkovska International School-Seminar. - Odessa, 2019. -P.38-40.

Автореферат Самарқанд давлат университетининг «СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси» журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилиб, ўзбек, рус ва инглиз тилларидаги матнлар ўзаро мувофиқлаштирилди.

Бичими: 84x60 $^{1}/_{16}$. «Times New Roman» гарнитураси.
Рақамли босма усулда босилди.
Шартли босма табоғи: 4. Адади 100. Буюртма № 40/21.

Гувохнома № 10-3719
«Тошкент кимё технология институти» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100011, Тошкент ш., Навоий кўчаси, 32-уй.