



Dilafroz XUDOYBERDIYEVA,
O'zbekiston Milliy universiteti tayanch doktoranti
E-mail: xudoyberdiyevadilafroz915@gmail.com
Shavkat OTAJONOV,
O'zbekiston Milliy universiteti professori, f.m.-f.d
Bahodir ESHCHANOV,
Chirchiq davlat pedagogika universiteti professori, f.m.-f.d

Toshkent davlat texnika universiteti professori, f.-m. f.d D.B. Yusupov taqrizi asosida

IN RESEARCHING THE STRUCTURE OF CONDENSED MEDIA, THE MANIFESTATION OF ROTATION-SHAKING MOTIONS RELATED TO THE LAWS OF INTERMOLECULAR INTERACTION IN THE VIBRATIONAL SPECTRA OF MOLECULES.

Abstract

In this article, the relaxation processes resulting from vibrational and rotational motions for the bromobenzene molecule in a wide spectral range ($0\div 3500\text{ cm}^{-1}$) were investigated using light Raman scattering (RS) spectra. On the basis of experimental and quantum-chemical calculations, it was determined that the hydrogen-bonded carbon atoms in bromobenzene play a key role in the manifestation of H-bonds. In the range of lower frequencies, high-intensity RS spectra were observed, and the mechanisms of their formation were explained in connection with the rotational-shaking motions of the bromobenzene molecule, which has a complex structure. This makes it possible to analyze the rotational oscillations and draw appropriate conclusions in the formation of the RS spectrum in the future in the lower frequency range.

Key words: spectrum, Raman scattering, bromobenzene, intermolecular interaction, rotational-shaking motion.

ПРОЯВЛЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ - КАЧАНИЙ, СВЯЗАННЫХ С ЗАКОНАМИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД.

Аннотация.

В данной работе исследованы релаксационные процессы, возникающие при колебательных и вращательных движениях молекулы бромбензола в широком спектральном диапазоне ($0\div 3500\text{ см}^{-1}$), с использованием спектров комбинационного рассеяния света (КРС). На основе экспериментальных и квантово-химических расчетов, установлено, что водородно-связанные атомы углерода в бромбензоле играют основную роль в проявлении Н-связей. Обнаружены спектры КРС с высокой интенсивностью в нижнем диапазоне частот и объяснены механизмы их образования в связи с вращательными-качаниями движениями молекулы бромбензола сложного строения. Это дает возможность проанализировать вращательно-качаное движения при формировании спектра КРС в нижнем диапазоне частот и в дальнейшем сделать соответствующие выводы.

Ключевые слова: спектр, комбинационного рассеяния, бромбензол, межмолекулярное взаимодействие, вращательных-качаний движения.

KONDENSIRLANGAN MUHITLARNING TUZILISHINI TADQIQ QILISHDA MOLEKULALARNING TEBRANMA SPEKTRLARIDAGI MOLEKULALARARO TA'SIRLASHUV QONUNIYATLARIGA TEGISHLI AYLANMA – CHAYQALMA HARAKATLARINING NAMOYON BO'LISHI

Annotatsiya

Ushbu maqolada brombenzol molekulasi uchun keng spektral sohada ($0\div 3500\text{ sm}^{-1}$) tebranma va aylanma harakatlardan hosil bo'lgan relaksatsion jarayonlar yorug'likning kombinatsion sochilish (YOKS) spektrlari yordamida tadqiq qilindi. Eksperimental va kvant - kimyoviy hisoblashlar asosida brombenzol tarkibidagi vodorod bilan bog'langan uglerod atomlari H-bog'lanishlarini namoyon bo'lishida asosiy o'rin egallashi aniqlandi. Quyi chastotalar oralig'ida intensivligi katta bo'lgan YOKS spektrlari kuzatilib, ularning hosil bo'lish mexanizmlari murakkab strukturaga (tuzilishga) ega bo'lgan brombenzol molekulasi aylanma-chayqalma harakatlari bilan bog'langan holda tushuntirildi. Bu esa kelajakda quyi chastotalar oralig'idagi YOKS spektrining hosil bo'lishida aylanma-chayqalma tebranishlarni tahlil qilish va tegishli xulosalar chiqarish imkoniyatini beradi.

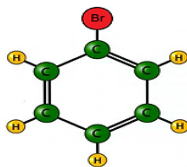
Kalit so'zlar: spektr, kombinatsion sochilish, brombenzol, molekulalararo ta'sirlashuv, aylanma-chayqalma harakat.

Kirish. Ma'lumki, elektromagnit to'lqin nurlanishi ta'sirida kondensirlangan muhitlarda sodir bo'ladigan relaksatsion jarayonlar bilan bog'liq bo'lgan fizik qonuniyatlarni tadqiq qilish bugungi kunda fundamental va amaliy ahamiyatga ega bo'lgan muammolardan hisoblanib, tadqiqot natijalari asosida muhit strukturasi tegishli ilmiy asoslangan ma'lumotlar olib, amaliyot uchun tavsiyalar berish imkonini beradi. YOKS (Raman effekti) esa hozirda kondensirlangan muhit molekulalarining energetik sathlardagi relaksatsion jarayoni qonuniyatlarini o'rganishning eng samarali usullardan biri bo'lib qolmoqda [1-11].

Monogaloid birikmalari kiritilgan benzollarning turli xil fizik xususiyatlarining qonuniyatlari to'g'risida juda ko'p eksperimental ma'lumotlar bo'lishiga qaramay, hozirgi vaqtda ushbu suyuqliklarda molekulyar darajada sodir bo'ladigan jarayonlar to'g'risida yagona fikr mavjud emas. Bu holat ushbu obyektlarni kengroq tadqiq qilish kerakligini anglatadi. Ushbu tadqiqot ishi ham bu yo'nalishdagi ishlarning mantiqiy davomi bo'lib hisoblanadi.

Bu ishda tadqiqot obyekti sifatida qutblanuvchanlik tenzori bo'yicha asimmetrik hossasiga ega bo'lgan brombenzol - C_6H_5Br moddasi tanlangan. Ushbu maqola brombenzol - C_6H_5Br molekulasini uchun keng spektral sohada ($0\div 3500\text{ sm}^{-1}$) tebranma va aylanma harakatlaridan hosil bo'ladigan relaksatsion jarayonlarni YOKS spektri yordamida tadqiq qilish natijalariga bag'ishlangan.

Brombenzol molekulasini tanlanishining sabablaridan biri, bu O'zMU Fotonika kafedrasida laboratoriyasida monogaloid kiritilgan benzollarning jumladan, brombenzolning molekulararo ta'sirlashuv qonuniyatlarini yorug'likning molekulyar sochilish (YOMS) spektri yordamida o'rganilgan bo'lib, har ikkala sochilish turlari bo'yicha spektrlarning namoyon bo'lish sabablarini o'rganish imkoniyatini beradi.



1-rasm. Brombenzol molekulasining fazoviy struktura formulasi

Brombenzol molekulasining fazoviy struktura formulasi 1-rasmda ifodalangan. Rasmdan ko'rinadiki, brombenzol molekulasini atomlari (uglerod, vodorod) benzol halqasida joylashgan bo'lib, molekulaning yuqori qirrasida galoid birikmali brom atomi joylashgan. Ushbu tadqiqot ishining maqsadlaridan yana biri brom atomining YOKS spektriga ta'sirini o'rganishdan iborat.

Ekspperimental qism. Ma'lumki, spektroskopik tadqiqotlarda sochuvchi muhitga alohida talablar qo'yilgan bo'lib o'rganiladigan muhitlar begona zarrachalardan mutlaqo holi bo'lishini ta'minlash katta ahamiyatga ega.

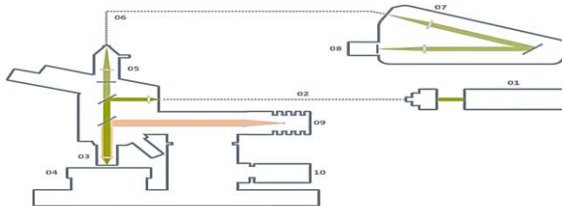
Shu sababdan ushbu tadqiqot obyekti hisoblangan brombenzol moddasi mavjud usullar yordamida [12-16] qo'shimcha tozalandi. Brombenzolning tozalik darajasi refraktometrik usul bilan aniqlangan sindirish ko'rsatkichining qiymati hamda, qaynash temperaturasi orqali tekshirildi.

YOKS spektrlari lazerli skanerlovchi konfokal mikroskop yordamida olingan (2-rasm). Konfokal mikroskopli STR250 lazerli Raman spektrometri juda ixcham va moslashuvchan tizim bo'lib, hatto o'ta kichik intensivlikka ega bo'lgan YOKS ni qayd qilish imkoniyatini beruvchi, sezgirligi yuqori bo'lgan qurilma hisoblanadi. Tizim fokus uzunligi 250 mm bo'lgan spektrometrdan ($0,7$), $50\text{-}7000\text{ sm}^{-1}$ spektral sohada Cherni-Tyorner skanerlash mexanizmidan iborat bo'lib, u antistatik ta'sirga ega, avtomatik ravishda uch xil diffraksiyon panjarasi bilan almashtiriladi (1 mm da shtrixlar soni 600 ; 1200 ; 1800) va CCD (08) kamerasi -60 S haroratgacha sovutiladi.

To'plamga o'lchamlari $<1\text{ mm}$ dan kichik bo'lgan namunani o'lchaydigan optik mikroskop (1) va ko'rinadigan soha (532 nm) uchun faollashtiruvchi lazer (01) kiradi. Tizim Windows platformasi asosida ma'lumotlarni boshqarish va qayta ishlash uchun qulay dasturiy ta'minotni o'z ichiga oladi. YOKS spektrlari 1800 burchak ostida o'lchandi, ya'ni sochilgan nur tushayotgan nurga nisbatan 1800 burchak ostida qayd etildi.

Tajriba quyidagicha bajarildi: brombenzolni o'rganish uchun kvars kyuvetasi ishlatilgan. Suyuqlik solingan kvars kyuvetasi mikroskop stoliga joylashtirilgan va unga lazer nurlari yo'naltirilgan. Sochilgan yorug'lik obyektiv yordamida to'plangan.

Qurilma $50\text{-}700\text{ sm}^{-1}$ spektral sohada skanerlash mexanizmiga ega spektrometrdan iborat bo'lib, avtomatik ravishda 1 mm da 600 , 1200 , 1800 ta shtrixlari bo'lgan turli xil diffraksiyon panjalarini almashtiradi. YOKS spektrlari tushayotgan nurga nisbatan 1800 burchak ostida qayd etildi.



2-rasm. YOKS spektrini qayd qiluvchi eksperimental qurilma. (01)-molekulani faollashtiruvchi lazer (532 nm); 02 , 06 - o'tkazuvchanlik koeffitsiyenti 90% gacha bo'lgan optik tola; 03 - obyektiv; 04 - mikroskop stoli; 05 - filtri; 07 - spektrometr STR250; 08 - pyezoelektrik detektor; 09 - oq yoritgich; 10 - fokuslash vinti.

Ekspiriment yordamida olingan YOKS spektrining konturi shakli va kengligi bo'yicha haqiqiy konturdan sezilarli darajada farq qilishi mumkin. YOKS spektrining haqiqiy kengligi kuzatilgan konturning kengligi bo'yicha aniqlashning mavjud usullarining eng katta samaradorligi va natijaviyligi [18] da taklif qilingan formula (1) bilan berilgan.

$$\sigma_{\text{haq}} = \sigma_{\text{eksp}} \left[1 - \left(\frac{\Delta_{\text{app}}}{\sigma_{\text{eksp}}} \right)^2 \right] \quad (1)$$

Bu yerda σ_{haq} - YOKS konturining haqiqiy kengligi, Δ_{app} - apparat funksiyasining kengligi, σ_{eksp} - eksperimental ravishda olingan spektr kengligi hisoblanadi. Ushbu usul bilan olingan spektr kengligi qiymatlari boshqa usullar bilan yaxshi mos keladi.

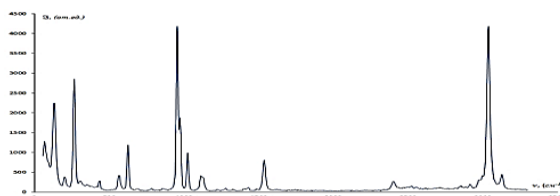
Natijalar va muhokama. Brombenzol molekulasining $0\div 3500\text{ sm}^{-1}$ spektral sohada tebranma va aylanma harakatlaridan hosil bo'lgan YOKS spektrlari 3-rasmda ko'rsatilgan.

3-rasmdagi YOKS spektrining taqsimoti tahlili shuni ko'rsatadiki quyi chastotalar sohasida turli hil intensivlikka ega bo'lgan bir qator spektrlar mavjud bo'lib, ular ichida yuqori intensivlikdan tashkil topgan spektr 266 sm^{-1} chastotaga to'g'ri kelishi aniqlandi. Tajribada olingan ushbu spektrning qiymati kvant - kimyoviy usul bilan hisoblangan qiymatga yaqin ekanligi isbotlandi (1-jadval). Bundan tashqari, $135\text{ - }625\text{ sm}^{-1}$ chastotalar oralig'ida ham, intensivligi nisbatan katta bo'lgan 2 ta YOKS spektri kuzatildi, ularning qiymati 133 sm^{-1} va 624 sm^{-1} ga teng. Shuni alohida qayd qilish lozimki, eksperiment yordamida

kuzatilgan brombenzol molekulasining harakati hisobiga namoyon bo'ladigan YOKS spektrlarining soni ayrim adabiyotlarda keltirilgan spektrlar sonidan ko'pligi qayd etildi. Buning asosiy sabablaridan biri biz eksperimentda foydalangan Raman spektrometrining sezgirligi yuqoriligidir.

Suyuq muhitlarda quyi chastotalar sohasidagi YOKS spektrlarini o'rganish natijalari shuni ko'rsatdiki, bu sohada eksperimental ishlar chegaralanganligi aniqlandi. Jumladan, ayrim galoid birikmalaridan tashkil topgan muhitlarda molekulaning aylanma – chayqalma harakatlari natijasida qo'shimcha spektrlarning hosil bo'lishi to'g'risida ayrim mulohazalar mavjud bo'lib, nazariy jihatdan hisoblangan natijalar bilan solishtirilgan emas. Shuning uchun ham, lazer nurlanishi ta'sirida ($\lambda = 532 \text{ nm}$) quyi chastotalarda sodir bo'ladigan YOKS spektrining tarkibidagi molekulaning aylanma-chayqalma harakati bilan bog'liq bo'lgan spektrlarning namoyon bo'lishiga alohida e'tibor qaratildi.

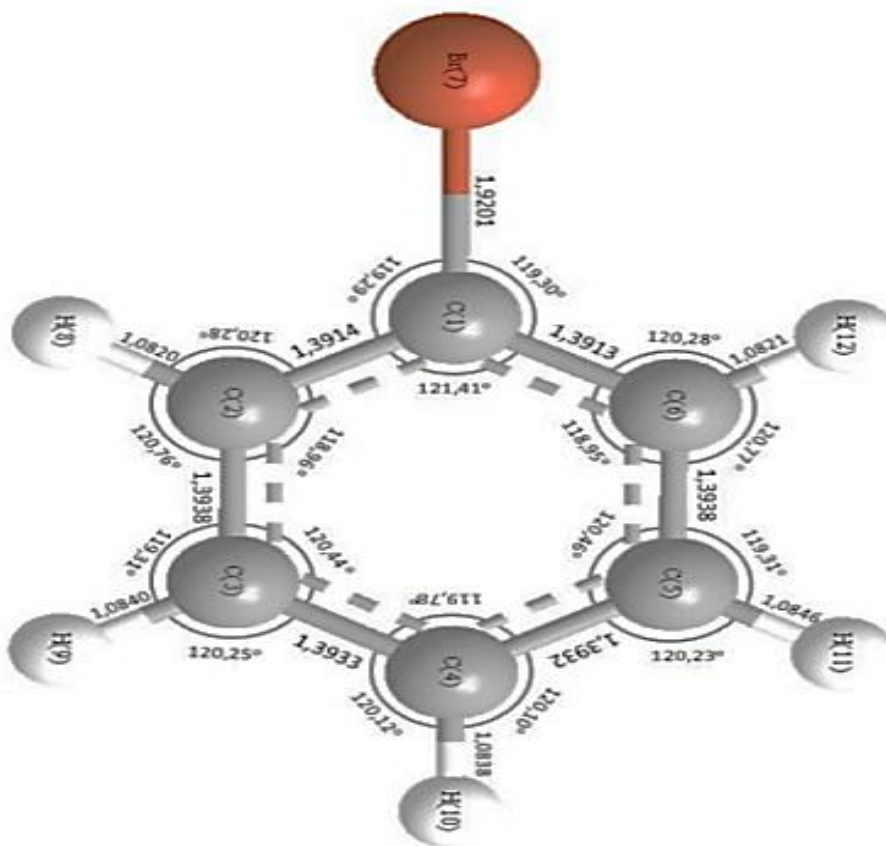
Eksperiment yordamida olingan YOKS spektrini tahlil qilishda xususan, ba'zi spektrlarni molekulaning aylanma – chayqalma harakatlariga bog'lashni, nazariy tahlilsiz to'g'ri deb bo'lmaydi, chunki quyi chastotalar oralig'ining o'zida ham turli intensivliklarga ega bo'lgan spektrlar mavjud. Bu shuni anglatadiki, qo'shimcha hosil bo'lgan spektrning namoyon bo'lish mexanizmiga nafaqat molekulaning aylanma – chayqalma tebranishi balki, deformatsion tebranishlari ham sabab bo'ladi.



3-rasm. Brombenzolning xona temperaturasida $0\div 3500 \text{ cm}^{-1}$ chastota sohasidagi YOKS spektri.

Quyi chastota sohasida joylashgan spektrlar og'irroq atom guruhlarini o'z ichiga olgan molekullarning, bizning holatimizda brombenzol molekulasi tarkibidagi bromning aylanma – chayqalma harakatlariga tegishli bo'lishi mumkin. Agar aylanma – chayqalma tebranishlar potensial chuqurligining balandligi ma'lum bo'lsa, aylanma – chayqalma tebranishga mos keladigan chastotani ($\nu \sim \sqrt{U}$) nazariy hisoblash orqali aniqlash mumkin.

Potensial chuqurlikni hisoblash [11,17] metodikasi yordamida amalga oshirildi. Potensial chuqurliklarning balandligini aniqlash uchun esa molekula tarkibidagi atomlarning bog'lanish uzunligi va ular orasidagi burchaklar va boshqa kattaliklar ma'lum bo'lishi lozim. Ushbu kattaliklarni aniqlash bo'yicha HF/6-31G Xartri Fok metodi asosida ishlaydigan ORCA maxsus dasturi yordamida kvant - kimyoviy hisoblash natijalari 4-rasmda ko'rsatilgan. Kvant - kimyoviy hisoblash natijalariga ko'ra masalan uglerod(2) va vodorod(8) atomlari orasidagi bog'lanish uzunligi $1,0820 \text{ \AA}$ ga, uglerod(1) va brom atomlari orasidagi bog'lanish uzunligi esa $1,9201 \text{ \AA}$ ga teng. Uglerod(2), uglerod(1) va uglerod(6) atomlari bog'lanishi orasidagi burchak $121,410$ ga teng.



4-rasm. Brombenzolning kvant - kimyoviy hisoblash usuli bilan aniqlangan strukturasi.

Potensial chuqurlikni hisoblash natijalari, brombenzol molekulasining aylanma – chayqalma harakatlariga tegishli intensivligi yuqori bo'lgan YOKS spektri uchun chastotalarning nazariy hisoblangan va eksperiment yordamida olingan qiymatlari 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval.

Muhit	U, kal/mol (nazariy)	ν , sm^{-1}	
		nazariy	eksperiment
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5500	240	266

Jadvalni tahlil qilish shuni ko'rsatadiki, amalga oshirilgan hisoblashlarga ko'ra, potensial chuqurlikni aniqligi 26 sm^{-1} dan oshmaydi.

Brombenzol molekulasi uchun quyi chastotalar oralig'idagi YOKS spektrlariga tegishli olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, spektr tarkibida atom guruhlarining aylanma – chayqalma harakatlarining namoyon bo'lishiga to'la asosimiz bor. Atom guruhlarining aylanma – chayqalma harakatlaridan hosil bo'ladigan YOKS spektrlarini quyi chastotalar oralig'iga to'g'ri kelishi va ularning intensivliklarining nisbatan kichik qiymatga ega bo'lishi boshqa muhitlarda o'tkazilgan oldingi ilmiy tadqiqot ishlarimizda ham o'z aksini topgan.

Xulosa. Spektroskopik tadqiqotlar asosida jumladan, YOKS spektrlari $0\div 3500 \text{ sm}^{-1}$ chastotalar oralig'ida qayd qilingan bo'lib, quyi chastotalar oralig'ida hosil bo'lgan YOKS spektri brombenzol molekulasi tarkibidagi atomlar guruhining aylanma – chayqalma harakatlari bilan bog'liqligi aniqlandi. Eksperimentda olingan va nazariy hisoblash natijalariga solishtirilgan ma'lumotlarga asoslanib, molekulaning aylanma – chayqalma harakatidan tashqari YOKS spektrining hosil bo'lishiga deformatsion tebranishlar ham o'z ta'sirini ko'rsatishi aniqlandi. Bu esa spektrlarning qaysi ko'rinishidagi tebranishlar bilan bog'liqligini aniqlash imkoniyatini yaratadi. Eng muhimi bizning tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, molekulalarning aylanma – chayqalma harakatidan hosil bo'ladigan spektrlar $\sim 150 \text{ sm}^{-1}$ chastotalar oralig'ida namoyon bo'lib, ularni eksperiment yo'li bilan qayd qilish o'ta yuqori sezgirlikka ega bo'lgan eksperimental qurilmalarda tadqiqot olib borishni taqozo etadi.

ADABIYOTLAR

- Kirillov S.A., Morresi A., Paoltoni M. Recovery of the depolarization ratio of single lines from overlapping isotropic and anisotropic Raman profiles and assignment of molecular vibrations, with special reference to toluene and toluene-d8 //J. Raman Spectrosc. 2007. V.38. P.383-388
- Pogorelov V., Bulavin L., Doroshenko J., Fesjin O., Veretennikov O. The structure of liquid alcohols and the temperature dependence of vibrational bandwidth //J. Molec. Stuc. 2004. V. 708. V1-3. P.61-65
- Ka B.J., Geva E. Vibrational Energy Relaxation of Polyatomic Molecules in Liquid Solution via the Linearized Semiclassical Method //J. Phys. Chem. A 2006, V.110. P. 9555-9567.
- Wang D., Mittauer K., Reynolds N. Raman scattering of carbon disulfide: The temperature effect // Am. J. Phys., 2009. V. 77. N. 12. P. 1130-1134.
- Lindner J., Vohringer P., Pshenichnikov M.S., Cringus D., Wiersma D.A., Mostovoy M. Vibrational relaxation of pure liquid water // Chemical Physics Letters 2006. V. 421 P. 329–333.
- Bakker H.J., Lock A.J., Madsen D. Strong feedback effect in the vibrational relaxation of liquid water // Chemical Physics Letters. 2004. V. 384. P. 236–241.
- Eshchanov B., Otajonov Sh., Isamatov A. Study of Molecular Dynamics of Condensed States of a Substance by Spectroscopy //Ukraine Journal of Physics, 2014, vol.9, No.3, pp.254–256.
- Eshchanov B., Otajonov Sh., Isamatov A., Babajanov D. Dynamics of Relaxation Processes in Liquids: Analysis of Oscillation and Orientation Spectra //Journal of Molecular Liquids, 2015, vol.202, pp.148–152.
- Takasu Y., Matsumoto S., Fujii Y., Nishio I. Raman study of the low temperature behavior of tetrahydrofuran molecule in the cage of clathrate hydrate // Chemical Physics Letters. 2015. V. 627. P. 39–43.
- Vasylieva A., Doroshenko I., Vaskivskiy Y., Chernolevska Y., Pogorelov V. FTIR study of condensed water structure // J. Mol. Struct., 2018, V. 1167, P.232-238.
- Eshchanov, B., Otajonov, S., Xudoyberdiyeva, D. Dynamics of rotational oscillations in molecules xylene by the low frequencies spectrum of the raman scattering of light //Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems, 2020, 12 (6 Special Issue), pp. 713–718
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М. МИР. 1976. 443 стр.
- Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. -М: Наука. -1972.-720 стр.
- Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.Н. Колебательные спектры многоатомных молекул. М: Наука. 1970.
- Вейсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М: Изд-во иностр. лит. 1958. 419 стр.
- Вульфсон Н.С. Препаративная органическая химия. М: Хим. лит-ра. 1959. 88 стр.
- Eshchanov B., Otajonov Sh., Mukhamedov G., Doroshenko I., Karpova O., Allakulieva Sh. Experimental study of raman spectra of some aromatic hydrocarbons //Ukraine Journal of Physics, 2020, vol.65, No.4, pp.284–290.
- Tanabe K., Hiraichi J. Truncation effects on second moments of vibrational bands //Spektroscop feta 1980, V.36, P. 341