

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akademik H.M. Abdullayev adına FİZİKA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**SƏKİNƏ BƏHMƏN qızı KAZIMOVA**

**BƏZİ BİRHİDROKSİLLİ SPİRTLƏRİN FİRLANMA  
SPEKTRLƏRİNDƏ YÜKSƏK TƏRTİBLİ EFFEKTlər**

(2203.01 –Elektronika)

Fizika üzrə elmlər doktoru elmi  
dərəcəsi almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiyasının

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKİ 2017**

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik H.M.Abdullayev adına Fizika İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

**Elmi məsləhətçi:** **Ç.O. Qacar**  
*akademik, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru*

**Rəsmi opponentlər:** **Abdinov C.Ş.**  
*AMEA-nın həqiqi üzvü, f.-r. e.d.*

**Qocayev N.M.**  
*fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor*

**Mehdiyev N.M.**  
*fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor*

**Aparıcı təşkilat:** **Azərbaycan Texniki Universiteti,**  
**“Elektronika” kafedrası**

Dissertasiyanın müdafiəsi «\_\_» may 2017-ci il tarixində saat \_\_\_\_da Azərbaycan MEA akademik H.M. Abdullayev adına Fizika İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D01.011 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcəkdir.

Ünvan: Bakı ş., Az-1143, H.Cavid prospekti, 131  
e-mail: [director@physics.ab.az](mailto:director@physics.ab.az)

Dissertasiya ilə Azərbaycan MEA Fizika İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar

Avtoreferat «\_\_» aprel 2017-ci ildə göndərilmişdir

D.01.011 Dissertasiya Şurasının elmi katibi,  
fizika-riyaziyyat elmləri doktoru,  
professor

**D.H. ARASLI**

## İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

**Mövzunun aktuallığı.** Müasir zamanda molekulların fırlanma spektrlərinin təhlillərinin və tədqiqlərinin nəticələrindən bir sıra elmi və tətbiqi məsələlərin həllində geniş istifadə olunur. Molekulların spektral xətlərinin eksperimental olaraq təyin olunmuş parametrləri onların struktur sabitləri, qüvvə sabitləri, molekullararası potensiallar, elektrik və maqnit momentləri kimi mühüm xarakteristikaları haqqında məlumatların daşıyıcısıdır. Spektral xətlərin tezliklərinin təcrübi ölçülməsinin dəqiqliyini artırmaqla molekulların yüksək incə quruluş strukturlarını da tədqiq etməyə nail olmaq olar, başqa sözlə, molekulların elektron strukturları haqqında informasiya əldə etməyə imkan yaranır. Mikrodalğa spektroskopiyasında spektral xətlərin tezliyinin böyük dəqiqliklə təyin olunması atomlararası məsafələrin (rabitə uzunluqlarının), valent bucaqlarının digər metodlar üçün mümkün olmayan dəqiqliklə təyin edilməsinə imkan yaradır. Mikrodalğa spektroskopiyaya metodu vasitəsi ilə (elektrik və maqnit sahələri təsir edən zaman) molekulların dipol momentləri, polyarlaşma əmsalları, maqnit nüfuzluluqları təyin olunur. Molekulların fırlanma spektrlərinin incə quruluş strukturlarını tədqiq etməklə molekulda daxili sahələr haqqında məlumat əldə etmək mümkündür. Molekulların toqquşması hesabına spektral xətlərin eninin genişlənməsinin və xətlərin yerdəyişməsinin tədqiqi ilə zərrəciklərin qarşılıqlı təsirləri haqqında məlumat əldə etmək olar. Mikrodalğa spektrometrlərinin həssaslığının artırılması hesabına qeyri-stabil və az yaşayan molekulların spektrlərini tədqiq etmək, deməli bu cür molekulların fiziki və kimyəvi xarakteristikaları haqqında məlumatlar əldə etmək, molekulların qadağan olunmuş spektrlərini tədqiq etmək mümkündür. Bəzi atom və molekulların spektral xətlərinin kosmik fəzada radioteleskoplar vasitəsilə müşahidə edilməsi ilə kosmik fəzanın və ulduzlararası fəzanın tərkibi və orada baş verən kimyəvi və fiziki proseslər haqqında məlumat almaq olar. Kosmik boşluğun əslində mütləq olmaması da mikrodalğa spektroskopiyasının köməyi ilə kosmosda atom və molekulların olduğu aşkar edilərək müəyyən edilmişdir. Xüsusilə qeyd etmək lazımdır ki, ilk dəfə Azərbaycan MEA-nın Fizika İnstitutunun “Molekulyar spektroskopiyaya” laboratoriyasında tədqiq edilən etanol molekulunun fırlanma spektrləri 1975-ci ildə Oxatan (Srg-Oxatan)

bürçündə müşahidə olunmuş və deməli mikrodalğa spektroskopiyasının köməyi ilə kosmosda etanol molekulunun mövcudluğu aşkar edilmişdir. Həmçinin 2013-cü ildə Çilinin Atakama Səhrasında alimlər günəşdən 27 işıq ili məsafəsində yerləşən Oxatan B2 bürçünün ulduzvari qaz-toz buludunda İzopropil sianid ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$ ) molekulunu aşkar etmişlər. Bu hadisə birhidroksilli spirt molekullarının, onların müxtəlif konformerlərinin və izotopomerlərinin fırlanma spektrlərinin tədqiqinin, onların struktur parametrlərinin və spektroskopik sabitlərinin dəqiqləşdirilməsinin, çox geniş tezliklər diapazonunda (radiotezliklərdən tutmuş ifrat yüksək tezliklərə qədər) fırlanma spektrlərinin tezliklərini əhatə edən kataloqlarının tərtib olunmasının nə dərəcədə aktual olduğunu göstərir. Mikrodalğa spektroskopiyasının koherent radiofizika metodu bir çox məhsuldar ideyalar doğurmuşdur ki, bu da yeni cihazların və tədqiqat oblastlarının yaranmasına təkan vermişdir. Bunlara misal olaraq lazerləri və kvant elektronikasını, tezliklərin kvant standartlarını və s. göstərmək olar. Sadə kvant sistemlərində molekullar arasındakı qarşılıqlı təsirin çox kiçik olması və keçidlərin tezliklərinin dəqiq ölçülməsi fundamental nəzəriyyələrin dəqiqliyini qiymətləndirməyə və onların təsirini son dərəcə əyani təsvir etməyə imkan verir. Spektrometrlərin ayırd etmə qabiliyyətlərini yüksəltməklə tezlik və zaman standartlarının dəqiqliyini artırmaq mümkün olmuşdur ki, bu da öz növbəsində müasir texnologiyaların tələblərini ödəyən sadə və kompakt, yüksək dəqiqliyə malik spektrometrlərin və tezlik standartlarının yaradılmasına təkan vermişdir. Belə cihazlardan metrologiyada, naviqasiya texnikasında, peyklə aparılan ölçmələrdə, qoloqrafiyada və s. istifadə olunur.

Atmosferin ekologiyasında və kosmosun tədqiqində maraq kəsb edən molekulların (o cümlədən də, birhidroksilli spirtlərin, onların müxtəlif konformerlərinin və izotopomerlərinin, deuterium əvəzləməli analoqlarının, o cümlədən birhidroksilli merkaptanların və s.) fırlanma spektrlərində meydana çıxan fotofiziki xüsusiyyətlərin, molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərin mikrodalğa spektroskopiyası, yüksək və ifrat yüksək ayırdedimli elektron spektroskopiyasının metodlarından birgə istifadə edilməklə aydınlaşdırılması, uzaq kosmosdan tutmuş yaxın atmosferədək geniş temperatur və təzyiq diapazonlarında molekulların və atmosfer çirkləndiricilərinin aşkar edilməsinə xidmət edir. Mikrodalğa spektroskopiyaya metodlarının inkişafı öz növbəsində molekulların mərkəzə qaçma həyəcanlaşmasının təsiri ilə təhrif olunmuş fırlanma spektrlərini yüksək dəqiqliklə ifadə etməyə imkan verən hamiltonianların

qurulması və bu hamiltonianlarda müxtəlif molekulların nəzəri tədqiqi prosesində mərkəzəqaçma hədlərinin hansı tərtibdə və hansı hədlərinin saxlanması məsələlərinin aydınlaşdırılması tələblərini doğurur. Bu molekulların fırlanma spektrlərini yüksək dəqiqliklə ifadə etməyə imkan verən spektroskopik parametrlərin dəqiqləşdirilməsinə xidmət edir. Bu dəqiqləşdirilmiş spektroskopik parametrlər isə öz növbəsində birhidroksilli spirt molekullarının struktur parametrlərinin dəqiqləşdirilməsində, molekul daxili potensial funksiyaların təyin edilməsində, molekulların elektrik və relaksasiya xüsusiyyətlərinin müəyyən olunmasında, hər hansı səbəbdən təcrübi olaraq müşahidə edilməyən spektral keçidlərin əvvəlcədən dəqiq hesablanmasında mühüm rol oynayır. Dəqiqləşdirilmiş spektroskopik parametrlərlə hesablanmış tezliklər atmosferin və kosmik fəzanın lokal və distansion zondlanmasında olduqca böyük əhəmiyyətə malikdir.

Astrofiziki araşdırmaların sürətlə artması və həmçinin qadağan olunmuş keçidlərdə lazerlərin tədqiqi qadağan olunmuş spektrlərin öyrənilməsinə təkan verdi. Qadağan olunmuş spektrlərin nəzəriyyəsi C.Vatsonun, M.Əliyevin və K.Foksun işlərində təqdim edilmişdir. Qadağan olunmuş spektrlərin tədqiqinin nəticələri həm ümumi fiziki nöqteyi nəzərdən (adiabatik modelin tətbiqinin mümkün olma sərhədlərini dəqiqləşdirmək, molekulların quruluşu haqqında məlumat əldə etmək, molekullar arasında qarşılıqlı təsirləri öyrənmək), həm də praktiki cəhətdən (ulduzlararası mühitin və planetlərarası atmosfer spektrlərinin identifikasiyası, molekulların yaranma və parçalanma mexanizmlərinin aydınlaşdırılması və s.), molekulların rəqsi-qarşılıqlı təsirlərinin öyrənilməsində olduqca mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Bütün bu deyilənlər qadağan olunmuş spektrlərin öyrənilməsinin nə dərəcədə əhəmiyyətli olduğunu göstərir. Qadağan olunmuş fırlanma spektrlərinin tədqiqinin nəticələrinə əsasən molekulların quruluşu və elektrooptik xüsusiyyətləri haqqında unikal məlumatlar əldə etmək olar. Xüsusən də simmetrik fırfırların qadağan olunmuş keçidlərinin tezlikləri əsasında onların mümkün keçidlərinin tezlikləri əsasında təyin edilməsi mümkün olmayan fırlanma sabitlərini  $A(C)$ ,  $D_k$  və s. kimi bəzi mərkəzəqaçma sabitlərini təyin etmək olar. Qadağan olunmuş keçidlərin intensivliklərinə əsasən elektrooptik parametrlərin nisbi işarələrini müəyyən etmək olar.

Yer atmosferinin və kosmik fəzanın müxtəlif qatlarında bir və çoxkomponentli qazfazlı birləşmələrin kompleks monitorinqinin həyata

keçirilməsində, o cümlədən müxtəlif birləşmələrin molekulyar tərkibinin təyin edilməsi və onların həcmi paylanması xüsusiyyətlərinin müəyyən edilməsində məsafədən zondlama çox perspektivli istiqamətdir. Kosmik fəzanın və Yer atmosferinin tədqiq edilən müxtəlif oblastlarının distansion zondlanması prosesi spektroskopıyanın yüksəkayırdedimli və aşağıayırdedimli spektroskopiya metodlarından istifadə edilməsinə əsaslanır. Bu da öz növbəsində yüksəkayırdedimli və aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərinin modelləşdirilməsinin metodikalarının işlənilməsi və proqramlaşdırılması zərurətini doğurur.

Molekulların fırlanma spektrlərinin tədqiqində ən mühüm mərhələ onların fırlanma spektrlərinin təhlil edilməsi prosesidir. Bu proses tərs spektroskopik məsələnin həllini (fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin fırlanma keçidlərinin təcrübi təyin edilmiş tezlikləri əsasında ən kiçik kvadratlar metodu ilə təyin edilməsi məsələsinin) və spektral xətlərin interpretasiya məsələlərini əhatə edir. Bu məsələlərin dəqiq və korrekt həlləri isə hər bir molekul üçün fırlanma Hamiltonianının korrekt modelinin dəqiq və düzgün seçilməsindən birbaşa asılıdır. Bu halda tərs spektroskopik məsələnin dəqiq həlli prinsipial əhəmiyyət kəsb edir. Odur ki, dissertasiya işində qarşıya qoyulan məsələlərdən biri də müxtəlif asimmetriya dərəcələrinə malik olan asimmetrik fırfıra tipli molekulların fırlanma spektrlərinin tədqiqi prosesində fırlanma Hamiltonianının tədqiq edilən molekulun fırlanma keçidlərinin tezliklərini müfəssəl ifadə edən dəqiq və korrekt modelinin seçilməsi məsələsi olmuşdur.

Bütün bu deyilənləri əsas tutaraq təqdim olunan iş müxtəlif asimmetriya dərəcələrinə malik olan asimmetrik fırfıra tipli bəzi biratomlu spirt molekullarının yüksək effektlər hesabına mürəkkəbləşən yüksəkayırdedimli və aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərinin yüksək dəqiqliklə tədqiq edilməsinə, fırlanma hamiltonianının bu molekulların fırlanma tezliklərini dəqiq ifadə edən korrekt modellərinin seçilməsi ilə onların fırlanma spektrlərində fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin yüksək qiymətlərinə uyğun effektlərin axtarışlarının və interpretasiyasının həyata keçirilməsinə, molekulların fırlanma spektrlərini yüksək dəqiqliklə ifadə etməyə imkan verən və molekulyar sistemlərin distansion zondlanmasında optimal aşağıayırdedimli spektrlərin nəzəri hesablanmasını təmin edən və həmçinin molekulların spektral xətlərinin tezliklərinin təyin edilməsi prosesində mühüm rol oynayan fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin qiymətlərinin dəqiqləşdirilməsinə və

molekullarının struktur parametrlərinin dəqiqliklərinin yüksəldilməsinə həsr olunub.

**Mövzunun aktuallığı.** Asimmetrik fırfıra tipli molekulların, o cümlədən birhidroksilli spirt molekullarının müxtəlif təsirlər hesabına mürəkkəbləşən fırlanma spektrlərinin interpretasiyası bir çox çətinliklərlə müşayiət olunur. Bu cür mürəkkəb spektrlərin interpretasiyasının bəzi nəzəri və praktiki məsələlərinin həlli bu günədək öz aktuallığını saxlayır. Bu səbəbdən də bəzi birhidroksilli spirt molekullarının fırlanma spektrlərinin tədqiqinin davam etdirilməsi, onların mümkün və “qadağan olunmuş” keçidlərinin identifikasiyasının fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin yüksək qiymətlərinədək aparılması, bu molekulların fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin dəqiqləşdirilməsi və struktur parametrlərinin dəqiqliklərinin yüksəldilməsi istər onların struktur, konformasiya, elektrik xüsusiyyətlərinin təyini baxımından, istərsə də asimmetrik fırfıra tipli molekulların yüksək effektlər hesabına mürəkkəbləşən fırlanma spektrlərinin araşdırılması və interpretasiyası ilə əlaqəli bir çox nəzəri və təcrübi məsələlərin aydınlaşdırılması nöqtəyi-nəzərindən böyük əhəmiyyətə malikdir. Bundan əlavə kosmik fəzada qazvari birləşmələrin diaqnostikasına, stratosferin, yaxın kosmosun və yerətrafi atmosferin çirklənməsinə nəzarətin, yaxın kosmosun tərkibinin tədqiqinə tələbatların artması ilə əlaqədar olaraq bəzi birhidroksilli spirt molekullarının fırlanma keçidlərinin dolğun kataloqlarının tərtib olunmasına, spirtlərin distansion və lokal zondlanması üçün optimal diapazonlarda onların aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərinin nəzəri hesablanmasına zərurət yaranır.

Bütün bu deyilənlər mövzunun aktuallığını təmin edən məsələlərdəndir.

**İşin məqsədi** bəzi birhidroksilli spirt molekullarının yüksək effektlər hesabına mürəkkəbləşən yüksəkayırdedimli və aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərinin böyük dəqiqliklə tədqiq edilməsi, onların fırlanma spektrlərində mümkün və “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarışları və interpretasiyası, uyğun olaraq onların struktur parametrlərinin dəqiqliklərinin yüksəldilməsidir.

**Tədqiqat obyektləri** müxtəlif asimmetriya dərəcələrinə malik olan birhidroksilli etanol, propanol, izopropanol, deuteriumlu izopropanol molekullarıdır.

**Qarşıya qoyulan məqsədlərə çatmaq üçün aşağıdakı məsələlərin həll edilməsi zəruri idi:**

1. Molekulların fırlanma spektrlərinin identifikasiyasının bir sıra nəzəri və metodiki problemlərinin həllərini modelləşdirmək və kompüter proqramları tərtib etmək.
2. Molekulların yüksəkayırdedimli və aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərinin modelləşdirilməsinin metodikalarını işləmək və proqramlaşdırmaq.
3. Fırlanma hamiltonianının müxtəlif asimmetriya dərəcələrinə malik olan etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının fırlanma spektrlərini yüksək dəqiqliklə ifadə etməyə imkan verən korrekt modellərinin seçilməsi ilə bu molekulların fırlanma spektrlərində mümkün keçidlərin identifikasiyasını fırlanma kvant ədədi  $J$  –nin yüksək qiymətlərinədək davam etdirmək.
4. Etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarırlarını və interpretasiyasını aparmaq.
5. Bu molekulların fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərini dəqiqləşdirmək.
6. Molekulların həndəsi quruluşlarının onların fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təsiri ilə meydana çıxan təhriflərin qiymətlərinə təsirini aydınlaşdırmaq.
7. İzopropanol molekuluğunun struktur parametrlərinin dəqiqliyini yüksəltmək.
8. Etanol və deyteriumlu izopropanol molekullarının aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərini hesablamaq.

### **İşin elmi yenilikləri:**

1. İlk dəfə olaraq etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının fırlanma spektrlərində **“qadağan olunmuş” keçidlərin mövcudluğu aşkar edilmiş və bu keçidlər müəyyən edilmişdir.**
2. Vatsonun A- reduksiyaçı fırlanma hamiltonianının etanol- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , propanol- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , izopropanol- $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ , deyteriumlu izopropanol -  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molekullarının hər biri üçün fırlanma spektrlərini yüksək dəqiqliklə ifadə edən **korrekt modelləri təklif olunmuşdur.**



3. İlk dəfə olaraq etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının fırlanma spektrlərində **yüksək tərtibli effektlərin axtarışları və interpretasiyaları həyata keçirilmişdir.**
4. İlk dəfə olaraq, **molekulların həndəsi quruluşlarının** onların fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təsiri ilə meydana çıxan **təhriflərin qiymətlərinə təsiri aşkarlanmış və müəyyən edilmişdir ki, fırlanma kvant ədədi  $J$  – nin yüksək qiymətlərinə uyğun olan fırlanma keçidlərinin identifikasiyası sıxılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan asimmetrik fırfıra tipli molekullarda dərtilmiş simmetrik fırfıraya yaxın olan asimmetrik fırfıra tipli molekullara nisbətən daha asan olur.**
5. irhidroksilli spirt molekullarında metil qruplarının sayı artdıqca  $r(C - C)$  rabitə uzunluğunun və  $\angle CCO$  valent bucağının qiymətlərinin artması müəyyən olunaraq təsdiq edilmişdir.
6. **Müəyyən olunmuşdur ki, molekulların xüsusi çəkiliəri artdıqca onların aşağıayırddimli fırlanma spektrlərində intensivliyinin maksimumu kiçik tezliklərə doğru sürüşür.**
7. Mövcud proqramlar əsasında molekulların yüksək tərtibli mərkəzəqaçma əmsallarının və struktur parametrlərinin təyin edilməsi, həmçinin aşağıayırddimli fırlanma spektrlərinin hesablanması üçün kompüter proqramları tərtib edilmişdir.

B

**İşin praktiki əhəmiyyəti.** Etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının dəqiqləşdirilmiş fırlanma və mərkəzəqaçma sabitləri atmosferin lokal və məsafədən zondlanmasında, onların ulduzlararası fəzada axtarışlarında və həmçinin müxtəlif texnoloji proseslərin monitorinqində, çox az miqdarda olan maddələrin keyfiyyətə və kəmiyyətə təhlil edilməsində istifadə oluna bilərlər. Həmçinin, bu molekulların dəqiqləşdirilmiş spektroskopik parametrləri, onların elektrik, konformasiya, relaksasiya xüsusiyyətlərinin müəyyən olunmasında, molekul daxili potensial funksiyaların təyin edilməsində, hər hansı səbəb üzündən təcrübə olaraq hələ müşahidə oluna bilməyən spektral xəttlərinin tezliklərinin əvvəlcədən dəqiq hesablanmasında, struktur parametrlərinin dəqiqləşdirilməsində istifadə oluna bilərlər. Molekulların yüksək ayırddimli mikrodalğa spektrləri əsasında onların aşağıayırddimli mikrodalğa spektrlərinin modelləşdirilməsinin additiv

metodikasından atmosferin və kosmosun məsafədən zondlanmasında, kainatın tərkibinin öyrənilməsində, kosmosda az yaşayan (stabil olmayan) molekulların aşkar edilməsində, həyatın yaranma mexanizminin tədqiqində, ətraf mühitin ekoloji problemlərinin həllində və s. istifadə oluna bilər. Son illər Yer kürəsində baş verən global iqlim dəyişmələrinin tədqiqində məsafədən zondlanmanın nəticələri çox böyük əhəmiyyətə malikdir. Yerin və kosmosun məsafədən zondlanması prosesində Yerin və kosmosun müxtəlif təbiətli obyektlərinin əks etdirdiyi və ya şüalandırdığı sahələr haqqında pilotsuz və ya məsafədən idarə olunan hava gəmilərində, yaxud da kosmik platformalarda quraşdırılmış cihazlar vasitəsi ilə alınan məlumatların təhlil edilərək araşdırılması sayəsində əldə olunan bilgiler müstəsna əhəmiyyət kəsb edir.

#### **Müdafiəyə çıxarılan əsas elmi müddəalar:**

1. Etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının dəqiqləşdirilmiş fırlanma və mərkəzəqaçma sabitləri.
2. Etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının identifikasiya edilmiş mümkün və “qadağan olunmuş” fırlanma keçidləri.
3. Etanol və izopropanol molekullarının dəqiqləşdirilmiş struktur parametrləri.
4. Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) və deyteriumlu izopropanol ( $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ ) molekullarının nəzəri olaraq hesablanmış aşağıyırdeyimli fırlanma spektrləri.
5. Molekulların fırlanma spektrlərinin identifikasiyasının bir sıra nəzəri və metodiki problemlərinin həlli üçün tərtib edilmiş kompyüter proqramları.

**Dissertasiya işinin aprobasiyası.** İşin əsas nəticələri akademik A.M.Paşayevin anadan olmasının 75-illiyinə həsr edilmiş Beynəlxalq Elmi Konfransda (Bakı,2004), 1-ci Azərbaycan-Belarus Beynəlxalq Elmi Konfransında (Bakı, 21 – 22 oktyabr 2014); «Hayka современности – 2015» Beynəlxalq Elmi Konfransda (Rusiya, Moskva, 29-30 yanvar 2015); Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun elmi seminarlarında məruzə olunmuşdur.

**Nəşrlər.** Dissertasiya işinin əsas nəticələri və məzmunu üzrə Respublika jurnallarında, Beynəlxalq jurnallarda və konfrans

materiallarında 36 iş, o cümlədən, 21 məqalə, 9 konfrans materialı, 4 preprint, 2 monoqrafiya dərc olunmuşdur.

**Dissertasiya işinin strukturu və həcmi:** Dissertasiya işi girişdən, beş fəsildən, əsas nəticələrin qısa şərhindən və istifadə olunmuş 231 adda elmi ədəbiyyatın biblioqrafik siyahısından ibarət olub, 262 çap vərəqində, o cümlədən 37 cədvəl, 27 şəkildə şərh olunmuşdur.

## DİSSERTASIYA İŞİNİN QISA MƏZMUNU

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Fizika İnstitutunun “Molekulyar spektroskopiya” laboratoriyasında aparılan elmi-tədqiqat işlərinin çərçivəsi daxilində və Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun dəstəyi ilə aparılmışdır.

**Girişdə** dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı qeyd olunub, tədqiqat işinin məqsədi, işin aparılması ərəfəsində həll olunan əsas məsələlər, işin elmi yenilikləri və alınmış nəticələrin praktiki əhəmiyyəti, müdafiə üçün təqdim olunan əsas elmi müddəalar şərh olunub və dissertasiya işinin əsas məzmunu qısa olaraq şərh edilmişdir.

**Dissertasiya işinin birinci fəsl**i molekulların fırlanma spektrlərində yüksək tərtibli mərkəzəqaçma həyəcanlaşmalarının araşdırılmasına həsr olunmuşdur.

Bu fəslin birinci yarımfəslində molekulların fırlanma spektrlərinin və fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının nəzəri öyrənilməsinə həsr olunmuş elmi işlərin geniş xülasəsi verilmişdir. Burada “sərt fırfıra” tipli molekulların fırlanma spektrlərinin nəzəri əsaslarına həsr olunmuş işlərin qısa icmalı işıqlandırılmış, “sərt fırfıranın” fırlanma hamiltonianının, ətalət momenti tenzorunun ifadələri verilmişdir. Qeyd edilmişdir ki, molekulun baş ətalət momentinin qiymətləri onun quruluşundan asılı olduğuna görə, molekulların klassifikasiyası onların qiymətlərinə görə aparılır. Bu yarımfəsildə göstərilmişdir ki, səviyyələrin simmetriyasına görə seçmə qaydasına əsasən müxtəlif simmetriyalı səviyyələr arasında keçid mümkündür və simmetriyaya görə seçmə qaydası kvant ədədinə görə seçmə qaydasına gətirir, başqa sözlə deyildikdə  $k$  kvant ədədinə görə seçmə qaydası ödənildikdə simmetriyaya görə seçmə qaydası da avtomatik ödənilir. Həmçinin göstərilmişdir ki, simmetriyaya görə seçmə qaydasına əsasən,

fırlanma keçidlərini dipol momentinin komponentlərinə görə də növlərə ayırmaq olar.

Qeyd olunmuşdur ki, molekulların real fırlanma spektrləri “sərt fırlanma” yaxınlaşması ilə hesablanmış spektrlərdən çox fərqlənir və bu fərqləri meydana çıxaran bir çox faktorlar var. “Sərt fırlanmanın” spektrini təhrif edən faktorlardan biri və ən mühümü mərkəzəqaçma həyəcanlanmasıdır. Sözü gedən paraqrafda “sərt” olmayan molekulun fırlanma hamiltonianının (mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təsirinin nəzərə alınması ilə) ifadəsi, onun kontakt çevrilməsi və real molekulların fırlanma və rəqsi-fırlanma spektrlərinin araşdırmalarında istifadə olunan hamiltonianın ümumi ifadəsi verilmişdir. Burada, həmçinin asimmetrik fırlanma tipli molekulların fırlanma spektrlərinin nəzəri hesablanmasında ən çox istifadə olunan  $A-$  reduksiya  $H_{\text{rot}}$  fırlanma hamiltonianının əmsalları ilə “təyin olunmalı” sabitlər arasında əlaqələrin ifadələri də təqdim edilmişdir.

Birinci fəslin ikinci yarımfəslində tədqiq edilən birhidroksilli spirt molekullarının fırlanma spektrlərində yüksək tərtib mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının tədqiqi təqdim olunmuşdur.

Molekulların fırlanma spektrlərinin tədqiqi prosesi iki ən mühüm mərhələni əhatə edir:

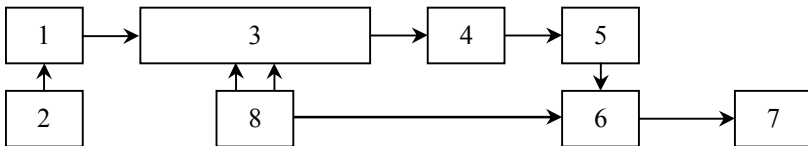
- 1) Molekulların spektral xətlərinin tezliklərinin təcrübi ölçülməsi;
- 2) Molekulların spektral xətlərinin interpretasiyasının yerinə yetirilməsi.

Fırlanma spektrlərinin tədqiq olunma prosesi tərs spektroskopik məsələnin həllini (fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin fırlanma keçidlərinin təcrübi təyin edilmiş tezlikləri əsasında ən kiçik kvadratlar metodu ilə təyin edilməsi məsələsini) və spektral xətlərin identifikasiya məsələlərini əhatə edir. Fırlanma xətlərinin identifikasiyası aralarında keçid baş verən və müşahidə olunan hər bir spektral xətt üçün fırlanma səviyyələrinin kvant ədədlərinin təyin edilməsidir. Molekulların fırlanma spektrlərindəki keçidlərin tezliklərinin nəzəri hesablanmış qiymətlərinin onların təcrübi təyin edilmiş qiymətlərinə uyğunlaşdırılması məsələsinin, yəni tərs spektroskopik məsələnin dəqiq və korrekt həlli hər bir molekul üçün fırlanma Hamiltonianının uyğun modelinin dəqiq və düzgün seçilməsindən asılıdır. Odur ki, dissertasiya işində qarşıya qoyulan məsələlərdən biri də müxtəlif asimmetriya dərəcələrinə malik olan asimmetrik fırlanma tipli molekulların fırlanma spektrlərinin tədqiqi

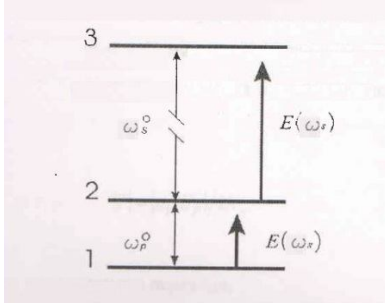
prosesində fırlanma Hamiltonianının tədqiq edilən molekulun fırlanma keçidlərinin tezliklərini müfəssəl ifadə edən dəqiq və korrekt modelinin seçilməsi məsələsi olmuşdur.

Birinci fəslin ikinci yarım fəslinin birinci bəndi təcrübi tədqiqat metodlarının şərhinə həsr olunmuşdur. Burada AMEA Fizika İnstitutunun “Molekulyar spektroskopiyaya” laboratoriyasında quraşdırılmış, mikrodalğa spektroskopiyasının bütün müasir və yüksək tələblərinə cavab verən yüksək həssaslığa malik, geniş diapazonlu, molekulyar ştark modulyasiyalı və ikiqat MD-MD və RD-MD kvant rezonanslı, tezlik sintezatoru ilə təhciz olunmuş, proqramla idarə edilən hibrid radiospektrometrin blok- sxemi təqdim edilmişdir (şəkil 1). Qeyd edilmişdir ki, novşəkili dalğaötürücü uducu qutuya malik olan hibrid radiospektrometr həm ştark modulyasiyasını, həm də ikiqat RD –MD kvant rezonans modulyasiyalarını (şəkil 2) həyata keçirməyə imkan verir; Ştark modulyasiyasının tətbiq edilməsi radiospektrometrin həssaslığının artırılmasına səbəb olur ki, bu da daha zəif spektral xəttlərin müşahidə olunmasına və onların tədqiq olunmasına imkan yaradır.

Birinci fəslin ikinci yarım fəslinin ikinci, üçüncü, dördüncü və beşinci bəndləri uyğun olaraq, Vatsonun A-reduksiyalı fırlanma hamiltonianının uyğun olaraq etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), normal propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), izopropanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) və deyterium əvəzləməli izopropanol ( $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ ) molekullarının trans-konformerlərinin fırlanma spektrlərini böyük dəqiqliklə ifadə etməyə imkan verən korrekt modellərinin seçilməsi ilə onların fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təqdim olunan işdə həyata keçirilmiş tədqiqatlarına və mümkün keçidlərinin identifikasiyasının fırlanma kvant ədədi  $J$  –nin yüksək qiymətlərinədək davam etdirilməsinə həsr olunmuşdur.



Şəkil 1. Hibrid radiospektrometrin ümumi blok-sxemi. (1- ifrat yüksək tezlikli (İYT) generator, 2- tezliyi idarə edən blok, 3- novşəkili dalğa ötürücü, 4- İYT-şualanma detektor, 5- gücləndirici, 6 - sinxron detektor, 7-qeydedici və 8-modulyasiyaedici impulslar generatoru (Ştark-generatoru)).

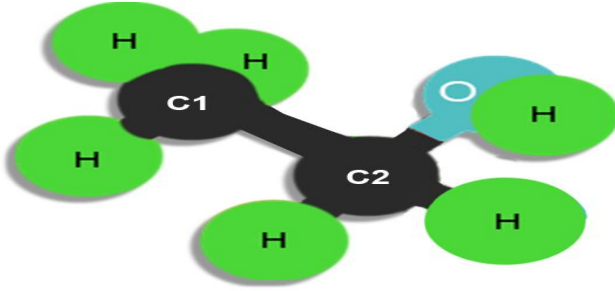


Şəkil 2. Üçsəviyyəli kvant sistemi. İkiqat kvant rezonansı siqnalının qeydiyyatında tətbiq edilən doldurma və siqnal sahələrinin əsas sxemi.

Novşəkilli dalğaötürücü uducu qutuya malik olan hibrid radiospektrometr həm ştark modulyasiyasını, həm də ikiqat RD –MD kvant rezonans modulyasiyalarını həyata keçirməyə imkan verir. Ştark modulyasiyasının tətbiq edilməsi radiospektrometrin həssaslığının artırılmasına səbəb olur ki, bu da daha zəif spektral xəttlərin müşahidə olunmasına və onların tədqiq olunmasına imkan yaradır. Yuxarıda qeyd etdiyimiz kimi, yeni spektral xətlərin, əsasən də fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin nisbətən yüksək qiymətlərinə uyğun spektral xətlərin və intensivlikləri mümkün keçidlərin intensivliklərindən bir neçə tərtib kiçik olan **qadağan olunmuş keçidlərin spektral xətlərinin axtarıları və müşahidə edilməsi** üçün araşdırmaların yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə və yüksək həssaslığa malik olan hibrid radiospektrometrlərdə aparılması zərurətini doğurur. Hibrid radiospektrometrin yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə və yüksək həssaslığa malik olmasına nail olmaq üçün siqnalların güclənməsi modulyasiya tezliyində, impulsların amplitudlarının böyük qiymətlərində və sinxron detektordan istifadə olunmaqla həyata keçirilir.

Birinci fəslin ikinci yarımfəslinin ikinci bəndində etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində molekulun əsas rəqs halında millimetrik və submillimetrik tezliklər diapazonunda mümkün keçidlərinin identifikasiyasının fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin yüksək qiymətlərinədək davam edilməsindən bəhs olunur. Bildirilir ki, etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulu bir metil, bir metin və bir hidrosil qrupundan ibarətdir. Bu molekul dartılmış simmetrik fırfıraya çox yaxın olub,  $\chi = -0.909148$  asimetriya əmsalına malik olan asimetrik fırfıra tipli molekuldur. Molekulun “a” oxu simmetriya oxuna çox yaxın yerləşir, “c” oxu isə dipol momentinin  $\mu_b$  (1.44 D) və  $\mu_a$  (0.046

D) komponentlərinin yerləşmiş olduğu simmetriya müstəvisinə perpendikulyardır (şəkil 3).



Şəkil 3. Etil spirti molekulunun vizual təsvirləri.

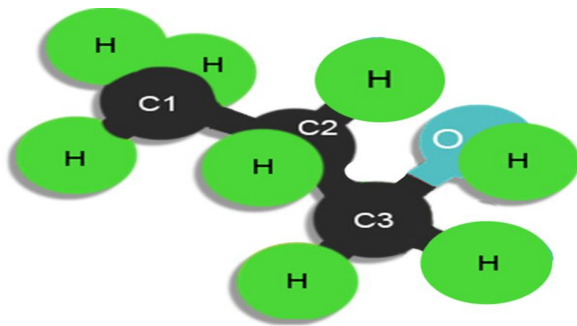
**Burada qeyd edilmişdir ki, təqdim olunan işdə molekulun tədqiq olunan diapazonlara daxil olan və fırlanma kvant ədədi  $J \leq 34$  qiymətləri üçün 31 mümkün fırlanma keçidi identifikasiya edilmişdir.**

Burada, həmçinin etil spirti -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun trans – konformerinin təqdim olunan işdə identifikasiya edilmiş mümkün keçidləri və bu keçidlərdə kvartik, sekstik, oktik mərkəzəqaçma termlərinin hər birinin ayrı-ayrılıqda meydana gətirdikləri əlavələrin qiymətləri təqdim edilmişdir. Molekulun identifikasiya edilmiş mümkün keçidlərinin tərs spektroskopik məsələnin həllinə daxil edilməsi nəticəsində onun fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsalları böyük dəqiqliklə təyin olunmuşdur, bu parametrlərin təyin olunma xətalı və onlar arasında korrelyasiya nəzərəcərpacaq dərəcədə azalmışdır. Bu bəndin sonunda etil spirti -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun trans –konformerinin fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının hər üç koordinat təsvirində təyin edilmiş qiymətləri və bu fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsalları əsasında hesablanmış spektroskopik sabitlərinin təyinedilməli kombinasiyaları təqdim olunmuşdur.

Birinci fəslin ikinci yarımfəslinin üçüncü bəndində normal propil-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  spirti molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində molekulun əsas rəqs halında 37.0 – 78.0 QHs mikrodalğa

tezliklər diapazonunda mümkün keçidlərinin fırlanma kvant ədədinin  $J \leq 37$  qiymətləri çərçivəsində həyata keçirilmiş identifikasiyasından bəhs olunur. Bildirilir ki, propil spirti -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molekulu bir metil, iki metilen və bir hidroksil qrupundan ibarətdir. Molekulun “a” oxu simmetriya oxuna çox yaxın yerləşir, “c” oxu isə dipol momentinin  $\mu_b$  (1.54 D) və  $\mu_a$  (0.21 D) komponentlərinin yerləşmiş olduğu simmetriya müstəvisinə perpendikulyardır (şəkil 4).

Qeyd olunur ki, normal propanol molekulunun beş müxtəlif konformerinin mövcuddur və bu səbəbdən də onun onsuz da mürəkkəb olan fırlanma spektri daha da mürəkkəbləşir və olduqca dolğundur. Bu da onun fırlanma spektrinin araşdırılmasının çətinliyinə və deməli, nəticə etibarlı ilə onun fırlanma keçidlərinin identifikasiyasının mürəkkəbliyinə səbəb olur. Normal propanol molekulunun C – C və C – O rabitələri ətrafında müxtəlif konfigurasiyalara uyğun olan beş müxtəlif mümkün konformerinin vizual təsviri işdə təqdim edilmişdir. Hesablamalar göstərmişdir ki, bu molekulun fırlanma spektrinin daha mükəmməl ifadə edilə bilinməsi üçün Vatsonun A-reduksiyaçı fırlanma hamiltonianına kvartik və sekstik mərkəzəqəçmə həyəcanlaşma əmsallarından əlavə bütün oktik:  $L_J, L_{JK}, L_{JJK}, L_{KKJ}, L_{K,JJ}, I_{JK}, I_{KJ}, I_K$  və beş destik (onluq) :  $P_J, P_{J4K}, P_{J3K}, P_{J2K}$  və  $P_K$  mərkəzəqəçmə əmsallarını da daxil etmək zəruridir.



Şəkil 4. Propil spirti molekulunun vizual təsviri.



**Təqdim olunan işdə bu molekulun mikrodalğa tezliklər diapazonunda 70 yeni mümkün keçidi identifikasiya edilmişdir.**

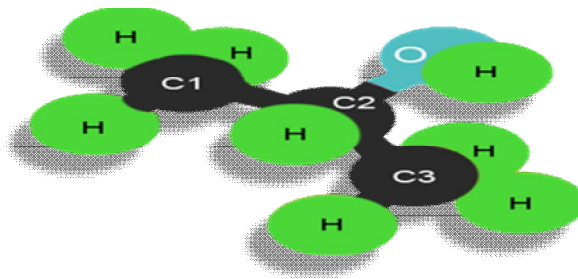
Bu bəndin sonunda normal propil spirti -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun, təqdim olunan işdə identifikasiya edilmiş mümkün keçidləri cədvəl şəklində təqdim olunmuşdur. Burada həmçinin, normal propil spirti -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının təyin edilmiş qiymətləri, bu parametrlərin hesablanma xətalı və korrelyasiya matrisi də təqdim edilmişdir.

Birinci fəslin ikinci yarım fəslinin dördüncü bəndində izopropil spirti -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində molekulun əsas rəqs halında mümkün fırlanma keçidlərinin identifikasiya edilməsindən bəhs edilmişdir. Burada qeyd olunmuşdur ki, izopropil spirti -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molekulu uyğun olaraq birqat C – C və C – O rabitələri ətrafında daxili fırlanmaya məruz qalan iki metil və bir hidrosil qrupundan ibarətdir. Molekulda metil qrupu ilə OH qrupu təxminən eyni kütləyə malik olduğuna görə bu molekul sıxılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan asimmetrik fırfıradır və o  $\chi = 0.7599$  asimmetriya əmsalına malikdir.

İzopropil spirti molekulunun bir trans – və iki energetik ekvivalent qoş– konformerlərinin mövcudluğuna aydınlıq gətirilmişdir. Qeyd edilmişdir ki, molekulun qoş – konformerləri simmetriya müstəvisinə malik deyil və quruluşları bir-birinin güzgü əksi olan iki ekvivalent rotomer halında mövcuddur. Bu rotomerlər hidrosil qrupunun C-O rabitəsi ətrafında trans-konformerin simmetriya müstəvisindən hər iki tərəfə təxminən  $120^\circ$  fırlanmasıyla alınrlar. Molekulun “c” oxu simmetriya oxuna çox yaxın yerləşir, “a” oxu isə dipol momentinin  $\mu_b$  (1.4 D) və  $\mu_c$  (0.73 D) komponentlərinin yerləşmiş olduğu simmetriya müstəvisinə perpendikulyardır. İzopropanol molekulunun vizual təsviri Şəkil 5 - də verilmişdir.

**Təqdim olunan işdə izopropil spirti -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molekulunun trans-konformerinin mikrodalğa fırlanma spektrinin tədqiqi 25900-78100 MHz tezliklər diapazonunda davam etdirilmiş və tədqiq edilən tezliklər diapazonuna daxil olan və fırlanma kvant ədədi J-nin  $J \leq 40$  qiymətlərinə uyğun 36 yeni mümkün**

**fırlanma keçidi identifikasiya edilmişdir.** İdentifikasiya edilən keçidlərin tezlikləri bu bəndin sonunda cədvəl şəklində təqdim edilmişdir. Burada həmçinin, izopropil spirti -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molekulunun trans-konformerinin təyin olunmuş və dəqiqlikləri kifayət qədər artırılmış fırlanma sabitləri, kvartik, sekstik və oktik mərkəzəqaçma parametrləri, bu parametrlərin hesablanma xətaləri, həmçinin onların korrelyasiya matrisi də verilmişdir.

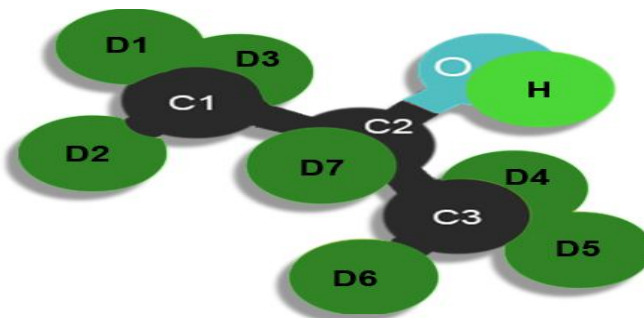


Şəkil 5. İzopropil spirti molekulunun -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  vizual təsviri

Birinci fəslin ikinci yarımfəslinin beşinci bəndində deuterium əvəzləməli izopropil -  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  spirti molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində molekulun əsas rəqs halında mikrodalğa tezliklər diapazonunda mümkün keçidlərinin fırlanma kvant ədədinin  $J \leq 35$  qiymətləri çərçivəsində həyata keçirilmiş identifikasiyasından bəhs olunmuşdur. Deuterium əvəzləməli izopropil spirti -  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molekulu uyğun olaraq birqat C – C və C – O rabitələri ətrafında daxili fırlanmaya məruz qalan iki metil, bir metin və bir hidrosil qrupundan ibarətdir. O,  $\chi = 0.340$  asimetriya əmsalına malik olan asimetrik fırfıra tipli molekuldur. Molekulun “c” oxu simmetriya oxuna çox yaxın yerləşir, “a” oxu isə dipol momentinin  $\mu_b$  (1.51 D) və  $\mu_c$  (0.464 D) komponentlərinin yerləşmiş olduğu simmetriya müstəvisinə perpendikulyardır. Bu molekulun vizual təsviri şəkil 6 - da verilmişdir.

**Molekulun təqdim olunan işdə, 17030 – 79030 MHz tezliklər diapazonunda fırlanma kvant ədədi  $J \leq 35$  qiymətləri daxilində 105 mümkün fırlanma keçidi identifikasiya edilmişdir.** İdentifikasiya edilmiş keçidlərin tezlikləri bu bəndin sonunda cədvəl şəklində təqdim edilmişdir. Sonda həm də spektral keçidlərin tezliklərinin təcrübi təyin

olunmuş və nəzəri olaraq hesablanmış qiymətləri və həmçinin, onlar arasındakı fərqlər də təqdim edilmişdir. Bəndin sonunda fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin, tezliklərin Vatsonun A-reduksiyaalı fırlanma hamiltonianı ilə  $\Pi'$  koordinat təsvirində hesablanmış qiymətlərinin ən kiçik kvadratlar üsulu ilə santimetrik və millimetrik dalğa uzunluğu diapazonunda təcrübi ölçülmüş qiymətlərinə yaxınlaşdırılması üsulu ilə təyin olunmuş qiymətləri və müqayisə üçün bu sabitlərin bizdən əvvəlki işdə təyin olunmuş qiymətləri də verilmişdir. Burada göstərilmişdir ki, tərs spektroskopik məsələnin həllinə fırlanma kvant ədədi  $J$  –nin yüksək qiymətlərinə uyğun yeni keçidlərin daxil edilməsi nəticəsində fırlanma sabitlərinin təyin olunma xətaləri təxminən 3-4 dəfə, mərkəzəqaçma sabitlərinin xətaləri isə demək olar ki, bir tərtib kiçilmişdir.



Şəkil 6.  $(CD_3)_2CDOH$  molekulunun trans-konformerinin vizual təsviri

Burada, həmçinin hər üç koordinat təsvirində fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin təyin olunmuş qiymətləri və onların xətaləri təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin identifikasiya edilmiş fırlanma keçidləri əsasında ən kiçik kvadratlar üsulu ilə təyin edilməsi məsələsinin hər üç koordinat təsvirində alınmış həlləri bir-birinə çox yaxındır. Bu fakt spektrin identifikasiyasının düzgün aparılmasını təsdiq edir.

Bu bəndin sonunda isə  $(CD_3)_2CDOH$  molekulunun “təyin olunmalı” sabitlərinin hər üç koordinat təsvirində hesablanmış qiymətləri verilmişdir. Bu cədvəldən molekulun “təyin olunmalı” sabitlərinin hər üç koordinat təsvirində hesablanmış qiymətlərinin, demək olar ki, üst-üstə

düşdüyü görünür. Bu bir daha identifikasiyasının düzgün aparılmasını göstərir.

**Dissertasiya işinin ikinci fəsl**i molekulların həndəsi quruluşlarının onların fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlanmasının təsiri nəticəsində meydana çıxan təhriflərin qiymətlərinə təsirinin aydınlaşdırılmasına həsr edilmişdir. Qeyd edilmişdir ki, molekulların, o cümlədən, birhidroksilli spirt molekullarının fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təsiri nəticəsində meydana çıxan təhriflərin qiyməti bir çox faktorlardan asılıdır. Bu faktorlardan biri və ən mühümü də onların həndəsi quruluşlarıdır. Dissertasiya işinin bu fəslində məqsəd molekulların həndəsi quruluşlarının onların fırlanma spektrlərində mərkəzdənqaçma həyəcanlaşmasının təsiri nəticəsində meydana çıxan təhriflərin qiymətlərinə təsirinin aydınlaşdırılması olmuşdur.

Tədqiqat obyektı olaraq normal – propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun Tt – konformeri və izopropanol ( $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ ) molekulunun trans – konformeri seçilmişlər. Belə ki, hər iki molekul eyni atom tərkibinə malik olsalar da fəza quruluşlarına görə kəskin fərqlənirlər: normal – propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun Tt – konformeri dartılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan ( $\chi=-0.978$ ) asimmetrik fırfıradır, izopropanol ( $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ ) molekulunun trans – konformeri isə sıxılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan ( $\chi=0.7599$ ) asimmetrik fırfıradır. Təqdim olunan işdə molekulların həndəsi quruluşlarının onların fırlanma spektrlərində mərkəzdənqaçma həyəcanlaşmasının təsiri nəticəsində meydana çıxan təhriflərin qiymətlərinə təsirinin aydınlaşdırılması məqsədi ilə ilk öncə izopropanol molekulunun fırlanma spektrinin nəzəri təhlili kvartik, sekstik və oktik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərinin müxtəlif kombinasiyalarının daxil edildiyi fırlanma hamiltonianları ilə aparılmışdır. İzopropanol ( $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$ ) molekulunun trans – konformerinin fırlanma spektrinin təhlilindən belə nəticə alındı ki, mikrodalğa diapazonunda oktik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərinin fırlanma tezliklərinin qiymətlərinə verdikləri əlavələrin qiymətləri nəzərəçarpacaq dərəcədə deyil və onları nəzərə almamaq olar.

Bundan sonra normal – propanol -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun Tt – konformerinin fırlanma spektrinin nəzəri təhlili kvartik, sekstik və oktik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərinin müxtəlif kombinasiyalarının daxil edildiyi fırlanma hamiltonianları ilə

aparılmışdır. Aydın olmuşdur ki, bu molekulun fırlanma spektrini müfəssəl ifadə etmək üçün fırlanma Hamiltonianına daha yüksək tərtibli mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərini daxil etmək lazımdır və Vatsonun A – reduksiyaçı fırlanma Hamiltonianının ifadəsinə bütün kvartik, sekstik və oktik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərindən əlavə beş destik (onluq):  $P_J$ ,  $P_{J4K}$ ,  $P_{J3K}$ ,  $P_{J2K}$  və  $P_K$  mərkəzəqaçma əmsallarına uyğun olan mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termləri də daxil edilmişdir.

Hər iki molekul üçün fırlanma Hamiltonianının preçizion və korrekt modelləri seçildikdən sonra onların fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşması əmsalları tərs spektroskopik məsələlərin həlli ilə dəqiqləşdirilmişdir.

İzopropanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) molekulunun trans – konformerinin və normal – propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun Tt – konformerinin fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının müqayisəli təhlilini aparmaq üçün Cədvəl 2.1. - də hər iki molekulun təqdim olunan işdə təyin edilmiş fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşması əmsalları və həmçinin bu parametrlərin hesablanma xətaları verilmişdir.

Bu cədvəldən də göründüyü kimi izopropil spirti molekulunun ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) trans – konformerinin fırlanma spektrinin tədqiq edilən tezliklər diapazonunda fırlanma kvant ədədi  $J$  – nin 36-dan böyük olmayan qiymətlərinə uyğun keçidlərinin tezliklərinin hesablanmasında Vatsonun A – reduksiyaçı fırlanma hamiltonianının ifadəsinə yalnız kvartik və sekstik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının daxil edilməsi kifayət etdiyi halda, normal – propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun Tt – konformerinin fırlanma spektrinin eyni dərəcədə ifadə olunmasına nail olmaq üçün onun spektrinin hesablanmasında kvartik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarından əlavə, nəinki sekstik , həmçinin bütün oktik və beş destik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarını da nəzərə almaq lazım gəldi və bu halda izopropil spirti molekulunun sekstik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının qiymətlərinin normal – propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun Tt – konformerinin sekstik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının qiymətləri ilə müqayisədə çox kiçikdir. Cədvəl 1-dən aydın görünür ki, ümumiyyətlə, tədqiq edilən molekulların mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının qiymətləri çox kəskin fərqlənirlər: normal – propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun kvartik mərkəzəqaçma parametrləri izopropanol molekulunun uyğun parametrlərindən iki tərtibədək ( $\Delta_{JK}$

üçün 90.33 dəfə), sekstik mərkəzəqaçma parametrləri altı tərtibədək ( $H_{KI}$  üçün 310876.67 dəfə) böyükdür.

İkinci fəslin ikinci yarımfəslində izopropil spirti molekulunun spektral keçidlərinin tezliklərinin qiymətlərinə kvartik və sekstik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərinin verdikləri əlavələrin qiymətləri və normal – propanol molekulunun spektral keçidlərinin tezliklərinin qiymətlərinə bütün kvartik, sekstik, oktik və beş destik mərkəzəqaçma həyəcanlaşma termlərinin verdikləri əlavələrin qiymətləri təqdim edilmişdir. Müəyyən olmuşdur ki, tədqiq edilən molekulların mərkəzəqaçma həyəcanlaşma əmsallarının qiymətlərinin bu cür kəskin fərqlənməsinə baxmayaraq, bu əmsalların uyğun molekulların fırlanma keçidlərinin tezliklərinin qiymətlərində doğurduqları sürüşmələrin qiymətləri hər iki molekul üçün bir-birinə çox yaxındır (bir MHS-dən 180 MHS-ədək). **Bu araşdırmalar sonucunda belə bir nəticə alınmışdır ki, fırlanma kvant ədədi  $J$  – nin yüksək qiymətlərinə uyğun olan fırlanma keçidlərinin identifikasiyası sıxılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan asimmetrik fırfıra tipli molekularda dartılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan asimmetrik fırfıra tipli molekulara nisbətən daha asan olur.** Bunu bilmək, əlbəttə ki, analoji molekulların mikrodalğa spektrlərində fırlanma və rəqsi-fırlanma keçidlərinin interpretasiya edilməsi əməliyyatlarında çox faydalıdır. Buradan da belə nəticəyə gəlmək olar ki, fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” (qazanılmış dipol momentinə görə) keçidlərin aşkarlanması sıxılmış simmetrik fırfıraya yaxın olan asimmetrik fırfıra tipli molekularda daha asandır. Bu tədqiq olunan molekulların fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarışlarına həsr olunmuş işlərimizdə də bu mülahizə təsdiq edilmişdir.

**Dissertasiya işinin üçüncü fəslində** molekulların fırlanma və rəqsi-fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin nəzəri əsaslarının araşdırılmasına həsr olunmuş elmi işlərin qısa xülasəsi işıqlandırılmışdır və etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), normal propanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), izopropanol ( $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ) və deuterium əvəzləməli izopropanol ( $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ ) molekullarının trans konformerlərinin fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin təqdim olunan işdə aparılan axtarışlarından və identifikasiyalarından bəhs edilmişdir.

## Cədvəl 1

İzopropanol  $-(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molekulunun trans – konformerinin və normal – propanol -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun Tt – konformerinin fırlanma sabitləri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşması əmsalları

Fırlanma və mərkəzəqaçma parametrləri	Fırlanma və mərkəzəqaçma parametrlərinin qiymətləri	
	İzopropanol	Propanol
1	2	3
A (MHs)	8489.004 (8)	26401.536(6)
B (MHs)	8041.904(8)	3801.992(1)
C (MHs)	4765.221(8)	3549.613(2)
$\Delta_J$ (kHs)	4.134 (309)	87.915(60)
$\Delta_{JK}$ (kHs)	-2.920 (43)	- 263.753(162)
$\Delta_K$ (kHs)	5.608 (30)	177.558(108)
$\delta_J$ (kHs)	-1.748 (7)	-42.987(29)
$\delta_K$ (kHs)	-1.553 (12)	84.803(50)
$H_J$ (Hs)	-5.355 (3510)	271.253(379)
$H_{JK}$ (Hs)	0.011 (377)	-1388.466(1693)
$H_{KJ}$ (Hs)	0.006 (500)	1865.260(2234)
$H_K$ (Hs)	0.032 (197)	-746.890(941)
$h_J$ (Hs)	0.002 (37)	- 136.159(190)
$h_{JK}$ (Hs)	-0.012 (143)	568.869(666)
$h_K$ (Hs)	-0.012 (93)	-393.871(444)
$L_J$ (mHs)	-	-0.028(19)
$L_{JK}$ (mHs)	-	-1536.453(4334)
$L_{JK}$ (mHs)	-	5791.809(15807)
$L_{KKJ}$ (mHs)	-	-6881.074(18322)
$L_K$ (mHs)	-	2625.632(6834)
$L_{LJ}$ (mHs)	-	-0.005(1)
$l_{JK}$ (mHs)	-	768.463(2151)
$l_{LKJ}$ (mHs)	-	-2122.140(5719)
$l_K$ (mHs)	-	1307.925(3408)
$P_J$ (mkHs)	-	0.006(7)
$P_{J4K}$ (mkHs)	-	-0.60(63)
$P_{J3K}$ (mkHs)	-	0.144(141)
$P_{J2K}$ (mkHs)	-	-0.127(99)
$P_K$ (mkHs)	-	0.098(15)

Bu fəslin birinci yarımfəslində molekulların fırlanma və rəqsi-fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin nəzəri əsaslarının araşdırılmasına həsr olunmuş elmi işlərin qısa xülasəsi verilmişdir. Bu paraqraf icmal xarakteri daşıyır və burada həmçinin mərkəzəqaçma keçidlərindən bəhs olunur. Burada polyar və qeyri-polyar molekullarda mərkəzəqaçma keçidlərinin əmələgəlmə mexanizmi şərh olunmuşdur. Qeyd olunmuşdur ki, polyar molekullarda “mərkəzəqaçma” keçidlərinin qeyri-polyar molekullardakı “mərkəzəqaçma” keçidlərindən əsas fərqi budur ki, polyar molekullarda  $\Delta k > 0$  keçidləri ( $C_{3v}$  simmetriya qrupuna daxil olan molekullar üçün  $\Delta k = \pm 3$ ,  $C_{4v}$  simmetriya qrupuna daxil olan molekullar üçün  $\Delta k = \pm 4$ ), təkcə əsas hal ilə həyəcanlaşmış rəqs halların fırlanma dalğa funksiyalarının qarışması hesabına deyil, həm də, eyni rəqs halına aid fırlanma dalğa funksiyalarının qarışması hesabına baş verir.

Bu fəslin ikinci yarımfəslində etanol ( $CH_3CH_2OH$ ) molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarıları və identifikasiyasından danışılır. Burada qeyd edilmişdir ki, təqdim olunan işdə, ilk dəfə olaraq, bu molekulun trans-konformerinin fırlanma spektrində millimetrlük və submillimetrlük dalğa uzunluqları diapazonlarında dipol momentinin rəqs-fırlanma qarşılıqlı təsiri və mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təsiri nəticəsində

yarlanmış  $\mu_c$  komponenti hesabına meydana çıxan “qadağan olunmuş” keçidlər müşahidə edilmişdir Şəkil 7 - də “qadağan olunmuş”  $8_{17-7_{25}}$  (76577.318 MHs) keçidinə uyğun olan spektral xəttin yazılışı verilmişdir.

**Təqdim olunan işdə, ilk dəfə olaraq, bu molekulun əsas rəqs halında fırlanma kvant ədədi  $J \leq 32$  qiymətləri üçün 59 “qadağan olunmuş” mərkəzəqaçma keçidi identifikasiya edilmişdir.** Yarımfəslin sonunda identifikasiya edilmiş “qadağan olunmuş” keçidlər, onların tezliklərinin təcrübi ölçülmüş və hesablanmış qiymətləri cədvəl şəklində verilmişdir.

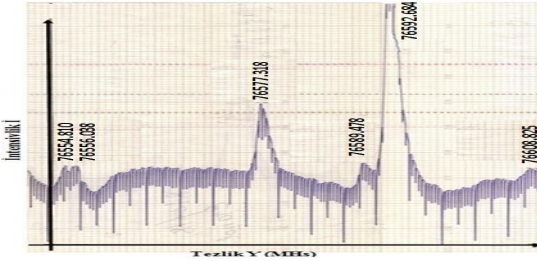
Üçüncü yarımfəsildə normal propil-  $CH_3CH_2CH_2OH$  spirti molekulunun trans- konformerinin fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarılarının aparılmasından və identifikasiyalarından bəhs edilmişdir. Göstərilmişdir ki, normal propanol ( $CH_3CH_2CH_2OH$ ) molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində də, digər molekullarda olduğu kimi “qadağan olunmuş”  $\mu_c$  və mümkün  $\mu_b$  dublet keçidləri müşahidə olunmuşdur.



Molekulun fırlanma spektrində müşahidə olunan, tezlikləri bir-birindən çox

az fərqlənən mümkün və qadağan olunmuş keçidlərdən ibarət olan  $\mu_c$  və  $\mu_b$  dublet keçidlərin identifikasiyası normal propanol molekulunun Tt-konformerinin çox mürəkkəb və dolğun olan fırlanma spektrində mövcud olan və fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin nisbətən yüksək qiymətlərinə uyğun olan “qadağan olunmuş” fırlanma keçidlərinin interpretasiyasını nisbətən asanlaşdırdı. Şəkil 8 - də “qadağan olunmuş”  $8_{36}-9_{28}$  (47616.770 MHz) və mümkün  $8_{35}-9_{28}$  (47621.854 MHz) keçidlərinə uyğun olan spektral xətlərin yazılışları verilmişdir.

Göstərilmişdir ki, fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin yüksək qiymətlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin intensivlikləri mümkün keçidlərin intensivlikləri ilə müqayisə olunacaq dərəcədə olur və bunu şəkil 9- da “qadağan olunmuş”  $34_{3,32} - 34_{2,32}$  (67079.158 MHz) keçidinin spektral xəttinin yazılışından da görmək olar.



Şəkil 7. Etil spirti -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun “qadağan olunmuş”  $8_{17}-7_{25}$  (76577.318 MHz) keçidinə uyğun olan spektral xəttin yazılışı

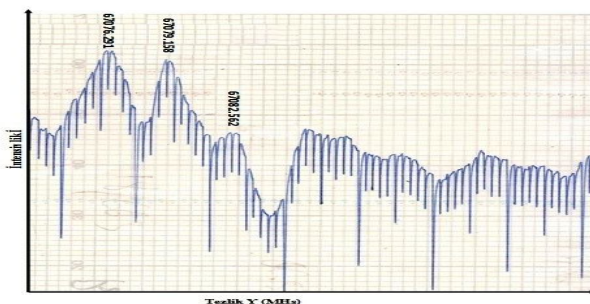


Şəkil 8. Normal propanol -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun “qadağan olunmuş”  $8_{36}-9_{28}$  (47616.770 MHz) və mümkün  $8_{35}-9_{28}$  (47621.854 MHz) keçidlərinə uyğun spektral xətlərin yazılışı.

Təqdim olunan işdə əsas rəqs halında, ilk dəfə olaraq, normal propanol molekulunun Tt-konformerinin fırlanma spektrində bu molekulun dipol momentinin mərkəzəqaçma həyəcanlaşması hesabına qazanılmış olan  $\mu_c$  komponentinə uyğun olan 60 “qadağan olunmuş” mərkəzəqaçma keçidi identifikasiya edilmişdir. Yarımfəslin sonunda identifikasiya edilmiş “qadağan olunmuş” keçidlər, onların tezliklərinin təcrübi ölçülmüş və hesablanmış qiymətləri və həmçinin bu keçidlərin ölçülmüş və hesablanmış qiymətləri arasındakı fərqlər cədvəl şəklində təqdim edilmişdir.

Dördüncü yarımfəsildə izopropil spirti ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarışları və onların interpretasiya edilmələrindən bəhs olunmuşdur.

İzopropil spirti molekulunun ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) trans-konformerinin mikrodalğalı fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarışları 25900-78060 MHs tezliklər diapazonunda aparılmışdır. Spektrin nəzəri hesablanması kvartik və sekstik mərkəzəqaçma termlərinin daxil olduğu Vatsonun A- reduksiyaçı fırlanma hamiltonianı ilə həyata keçirilmişdir.



Şəkil 9. Normal propanol - CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH molekulunun “qadağan olunmuş” 34<sub>3,32</sub> - 34<sub>2,32</sub> (67079.158 MHs) keçidinin spektral xəttinin yazılışı.

Hesablamalar uyğun fırlanma enerji səviyyələrində inversiya parçalanması effektinin təsirinin mümkün təzahürlərini nəzərə almadan aparılmışdır. Müşahidə olunan “qadağan olunmuş” keçidlərin hesablanmış qiymətləri onların həssaslığı artırılmış və ayırd etmə qabiliyyəti

yüksəldilmiş, texniki cəhətdən təkmilləşdirilmiş hibrid radiospektrometrdə təcrübi olaraq ölçülmüş qiymətlərinə ən kiçik kvadratlar metodu ilə yaxınlaşdırılmışdır. Bütün hesablamalar  $\Pi'$  koordinat təsvirində aparılmışdır.

Tədqiq edilən mikrodalğa diapazonunda “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarışlarını fırlanma kvant ədədi  $J \leq 35$  qiymətləri üçün aparılmışdır. İzopropil spirti molekulunun  $((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})$  trans-konformerinin fırlanma spektrinin tədqiq olunan tezliklər diapazonunda, hesablanması yerinə yetirilərkən, bu molekulun da fırlanma spektrində, tezlikləri bir-birindən fərqlənən bir çox  $\mu_b$  və  $\mu_a$  dublet keçidlərinin mövcud olduğu məlum oldu. Hətta bu cür dublet keçidlərin seriyaları aşkarlandı ( $J_{J-6,6} - J_{J-6,7} (Q_a) - J_{J-5,6} - J_{J-6,7} (Q_b)$  və bu kimi s.). Hesablamalar göstərdi ki, bu dubletlərin tezlikləri arasındakı fərq  $J$  - fırlanma kvant ədədi artdıqca azalır və  $J$  - fırlanma kvant ədədinin müəyyən qiymətində isə bu dubletlər arasında fərq çox kiçik olur. Mərkəzəqaçma keçidlərinin interpretasiyasına məhz bu dubletlərin identifikasiyası ilə başlandı Bu fəslin üçüncü və dördüncü yarım fəsillərində də qeyd etdiyimiz kimi, öz aralarında dublet olan keçidlərin identifikasiyası, mövcudluğu nəzəri olaraq M.R. Əliyev tərəfindən söylənilmiş mərkəzəqaçma keçidlərinin izopropanol molekulunun trans - konformerinin müşahidə olunan fırlanma spektrində varlığını təcrübi olaraq təsdiq edən faktlardan biri və ən mühümüdür. Bu keçidlərin interpretasiya olunması izopropanol molekulunun trans - konformerinin çox mürəkkəb və sıx olan fırlanma spektrində mövcud olan və fırlanma kvant ədədi  $J$ -nin nisbətən yüksək qiymətlərinə uyğun olan “qadağan olunmuş” fırlanma keçidlərinin identifikasiya edilməsini nisbətən asanlaşdırdı. Şəkil 10– da  $12_{6,6} - 12_{6,7}$  45074.545 ( $^aQ$  –budaq) və  $12_{7,6} - 12_{6,7}$  45078.54 ( $^bQ$  – budaq) dublet keçidlərin spektral xəttlərinin yazılışları təqdim edilmişdir.

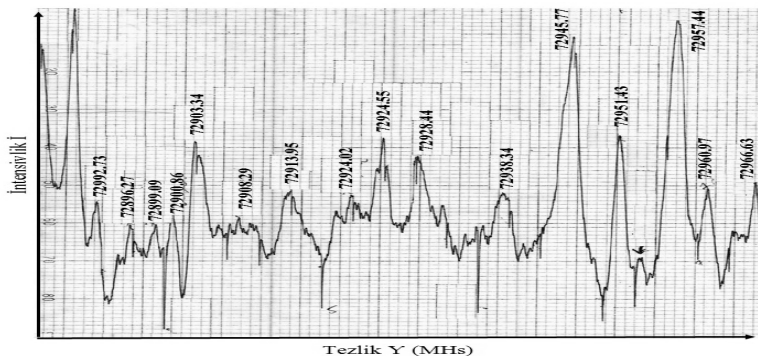
**Bu molekulun təqdim olunmuş işdə, tədqiq olunan tezliklər diapazonunda, ilk dəfə olaraq, 66 “qadağan olunmuş” –  $\mu_a$  keçidi identifikasiya edilmişdir.** Yarım fəslin sonunda identifikasiya edilmiş “qadağan olunmuş” keçidlərin tezliklərinin təcrübi ölçülmüş qiymətləri, nəzəri olaraq hesablanmış qiymətləri və onlar arasındakı fərqlər verilmişdir.

Beşinci yarım fəsildə deuterium əvəzləməli izopropanol  $((\text{CD}_3)_2\text{CDOH})$  molekulunun trans konformerinin fırlanma spektrlərində “qadağan olunmuş” keçidlərin axtarışlarından və onların identifikasiya edilmələrindən bəhs olunmuşdur. Fırlanma və mərkəzəqaçma sabitlərinin



xəttlərin əksəriyyəti arasındakı məsafə 1 MHS-ə çatırdı) təyin etdiyimiz “qadağan olunmuş” keçidlərin tezliklərə uyğunluğunda təsədüflərin olması ehtimalı ola bilərdi. Odur ki, tezliklərin məhz “qadağan olunmuş” keçidlərə uyğun olduğuna əmin olmaq üçün belə bir yoxlama aparmağı qərara aldığımız: təyin etdiyimiz “qadağan olunmuş” keçidin hər birinin tezliyini təklidə ardıcıl olaraq, zəif spektral xətlərin ölçmə dəqiqliyindən təqribən 2 dəfə böyük, yəni -  $\pm 0,5$  MHS dəyişərək tərs spektroskopik məsələni həll etdik. Məlum oldu ki, tezliyin cüzi olaraq dəyişməsi (azalması, yaxud artması) tərs spektroskopik məsələyə kəskin təsir edir və bu keçidlər dəyişdirilmiş tezliklərlə tərs spektroskopik məsələnin həllinin dağılmasına gətirir və orta standart kənaraçıxma hətta, bir tərtibə qədər artır. Alınan nəticələr tezliklərin “qadağan olunmuş” keçidlərə təsadüfi uyğun olması ehtimalını aradan qaldırdı və “qadağan olunmuş” keçidlərin identifikasiyasının düzgün aparıldığını bir daha təsdiq etmiş oldu. Nəticə etibarlı ilə  $(CD_3)_2CDOH$  molekuluğunun trans-konformerinin fırlanma spektrində “qadağan olunmuş” keçidlərinin varlığı təsdiq edilmiş oldu.

Şəkil 11 -də “qadağan olunmuş”  $9_{73} - 9_{36}$  (72913.95 MHS) keçidinə uyğun spektral xəttin yazılışı verilmişdir.



Şək 11. Deyteriumlu izopropil spirti -  $(CD_3)_2CDOH$  molekuluğunun “qadağan olunmuş”  $9_{73} - 9_{36}$  (72913.95 MHS) keçidinə uyğun spektral xəttin yazılışı

**Dissertasiya işinin dördüncü fəsl**i asimmetrik fırfıra tipli molekulların struktur parametrlərinin dəqiqləşdirilməsinə həsr olunmuşdur. Bu fəsilə qeyd edilmişdir ki, molekulların fırlanma

spektrlərindən mikrodalğa spektroskopiyası metodu ilə onların struktur parametrləri haqqında əldə olunan məlumatlar molekulların ümumi quruluş nəzəriyyəsinin inkişaf etdirilməsi nöqtəyi-nəzərindən mühüm əhəmiyyətə malikdir və bu məlumatları almaq üçün tədqiq olunan molekulların fırlanma sabitlərinin dəqiqləşdirilmiş qiymətlərini bilmək zəruridir. Fırlanma sabitlərinin dəqiqləşdirilmiş qiymətləri isə ya təcrübi olaraq molekulların fırlanma spektrlərindən təyin edilə bilər, ya da onların struktur parametrlərinə əsasən müəyyən oluna bilər. Molekulların fırlanma sabitlərinin molekulların struktur parametrlərinə əsasən müəyyən olunmasına daha çox üstünlük verilir, çünki bu üsul istənilən molekulun, hətta təcrübi olaraq əvvəllər tədqiq edilməmiş molekulların, yaxud da tədqiq olunan molekulun müxtəlif izotopəvəzləməli analoglarının fırlanma sabitlərinin təyin olunan struktur parametrlərinə əsasən hesablanmasına imkan yaradır.

Bu fəslin birinci yarım fəslində Karl üsulu geniş şərh olunmuşdur. Bu üsulda həm də struktur parametrlərinin ən kiçik kvadratlar üsulu ilə təyin olunma prosesində tədqiq olunan molekul ilə qohum olan molekulların da baş ətalət momentlərindən istifadə oluna bilər. Bu üsulda istifadə edilməsi mümkün olan baş ətalət momentlərinin sayının çoxluğu təyin olunan struktur parametrləri əsasında hesablanmış fırlanma sabitlərinin qiymətlərinin onların təcrübi təyin olunmuş qiymətlərindən minimal fərqlərlə seçilməsini həyata keçirməyə imkan verir və təyin olunan parametrlər fırlanma sabitlərinin qiymətlərinin onların təcrübi təyin olunmuş qiymətlərinə minimal fərqlərlə yaxınlaşdırılmasına imkan yaradır.

Təqdim olunan işdə Karl üsulunun imkanlarından bir qədər dəyişdirilmiş və daha müfəssəl formada istifadə etmək üçün araşdırmalar aparılmışdır. Onun tətbiqinin kriteriyaları və bu üsulun daha da təkmilləşdirilməsi yolları araşdırılmışdır. Təklif olunan üsulun alqoritmi tutulmuşdur.

Bu fəslin ikinci yarım fəslində təklif olunan metodun alqoritmi mikrodalğa spektroskopiyası metodu ilə tədqiq edilmiş etil spirti- -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molekulunun struktur parametrlərinin təyin edilməsində həyata keçirilərək test edilmişdir. Burada bildirilir ki, etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunu struktur parametrlərinin Karl metodu ilə təyin olunması üçün çox əlverişlidir. Çünki, bu molekulda molekulun baş oxlarına yaxın ( $0.03\text{Å}^0$ -də yaxın məsafədə) yerləşən atomlar mövcuddur və onun eyni zamanda bir neçə atomunun izotoplarla əvəz olunmuş

müxtəlif izotopomerlərinin fırlanma sabitləri məlumdur ( $\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$  və  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OH}$ ). Molekulun bu izotopomerlərinin baş ətalət momentlərindən Kreyçmən üsulunda istifadə etmək mümkün olmadığı halda, Karl üsulunda etil spirti molekulunun struktur parametrlərinin təyin edilməsində onların da baş ətalət momentlərindən istifadə etmək nəinki mümkündür həm də olduqca əlverişlidir.

Üçüncü yarımfəsil izopropil spirti molekulunun  $-(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  struktur parametrlərinin ən kiçik kvadratlar metodu ilə təyin olunmasına həsr olunub. Cədvəl 2 -də izopropanol molekulunun və onun izotopomerlərinin fırlanma sabitlərinin struktur parametrlərinin, təqdim olunmuş işdə dəqiqləşdirilmiş qiymətləri əsasında hesablanmış və təcrübi olaraq müəyyən edilmiş qiymətləri verilmişdir.

Bu cədvəldən də görüldüyü kimi fırlanma sabitlərinin təcrübi olaraq müəyyən edilmiş və onların struktur parametrlərinin dəqiqləşdirilmiş qiymətləri əsasında hesablanmış qiymətləri arasındakı uyğunluq yaxşıdır.

Cədvəl 2. İzopropanol molekulunun və onun müxtəlif izotopomerlərinin təcrübi təyin olunmuş və müxtəlif struktur parametrlərinə əsasən hesablanmış fırlanma sabitləri

Molekul	Fır.sabitləri	Təc.qiymətlər	Str. par.-lərinə əsasən hes.-miş qiymətlər
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	<i>A</i>	8489,02	8488,96
	<i>B</i>	8041,92	8041,35
	<i>C</i>	4765,22	4765,29
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOD}$	<i>A</i>	8099,07	8098,71
	<i>B</i>	7918,01	7918,39
	<i>C</i>	4680,73	4681,26
$(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$	<i>A</i>	7035,81	7036,17
	<i>B</i>	6006,35	6006,73
	<i>C</i>	3915,43	3914,16

Bu yarımfəslin sonunda, aparılan araşdırmalar sonucunda alınan nəticə təqdim edilmişdir. Nəticə olaraq, qeyd edilmişdir ki, **birhidroksilli**

**spirt molekullarında metil qruplarının sayı artdıqca  $r(C-C)$  rabitə uzunluğunun və  $\angle CCO$  valent bucağının qiymətləri də artır.** Bu nəticəni əvvəllər tədqiq edilməmiş və atomlarının sayı daha çox olan birhidroksilli spirt molekullarının struktur parametrlərinin təyini proseslərində nəzərə almaq lazımdır. Belə bir faktın nəzərə alınması iterasiya prosesinin gedişatını qiymətləndirməyə və iterasiya əməliyyatının sürətli yığılmasına imkan yaradır.

**Dissertasiya işinin beşinci fəsl** Yer atmosferinin ekoloji monitorinqini təmin edən bəzi birhidroksilli spirt molekullarının aşağı ayırdedimli fırlanma spektrlərinin hesablanmasına həsr olunmuşdur.

Fəslin birinci yarımfəslində Yer atmosferinin müxtəlif qatlarında və kosmik fəzada mövcud olan bir və çoxkomponentli qazfazlı birləşmələrin monitorinqinin həyata keçirilməsində, həmçinin müxtəlif birləşmələrin molekulyar tərkibinin öyrənilməsində və bu birləşməyə daxil olan molekulyar komponentlərin konsentrasiyalarının müəyyən edilməsində, onların fəzada paylanma xüsusiyyətlərinin aydınlaşdırılması məsələlərində məsafədən zondlama metodunun olduqca mühüm və perspektivli istiqamət olduğu qeyd edilmişdir.

Bu yarımfəsilə atmosferin çirklənməsinin aşkar edilərək detektə olunmasını təmin edən texniki avadanlıqların işlənilib hazırlanması üçün spektrlərin elektromaqnit şüalanmasının maksimum udulmasının baş verdiyi diapazonlarını müəyyənləşdirməyin, başqa sözlə molekullarının aşağıayırdedimli fırlanma spektrlərinin hesablanmasının əhəmiyyətindən bəhs edilmiş və bunun üçün bu diapazonlarda spektral xətlərin intensivliklərinin təzyiqdən asılılığını bilməyin zəruriliyi əsaslandırılmışdır. Burada molekulların yüksəkayırdedimli fırlanma spektrləri əsasında onların aşağıayırdedimli spektrlərinin nəzəri olaraq modelləşdirilməsinin additiv metodikasının nəzəri ifadələri təqdim edilmişdir. Göstərilmişdir ki, tədqiq edilən molekulyar sistemin müəyyən tezliklər diapazonunda təcrübə olaraq qeyd edilmiş yüksəkayırdedimli fırlanma spektrinin hər bir spektral xəttinin əsas parametrləri haqqında ətraflı məlumata malik olmaqla bu diapazonda uyğun spektrin aşağıayırdedimli fırlanma spektrinin additiv modelini ayrı-ayrı spektral xətlərin qaus profillərinin maksimumlarını qurşayan xətt kimi tərtib etmək olar. Bildirilir ki, genişlənmənin təzyiqdən asılılıq əmsalının qiymətinin artması ilə ayrı-ayrı spektral xətlərin qaus profillərinin maksimumlarını qurşayan xətt genişlənərək Lorens profilinin formasına oxşar olan şəkil alır.



İkinci yarımfəsildə etil -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  və deyterium əvəzləməli izopropil spirti -  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molekullarının təqdim olunmuş işdə hesablanmış aşağıayırddedimli fırlanma spektrlərinin additiv modellərinin işlənməsi şərh olunmuşdur. Etanol molekulunun aşağıayırddedimli fırlanma spektrlərinin additiv modelini hesablamaq üçün onun 0-3 THs tezliklər diapazonuna daxil olan bütün fırlanma keçidlərinin tezlikləri və onların spektral xəttlərinin nisbi intensivlikləri hesablanmışdır. Şəkil 12-də təqdim edilmiş spektroqramlardan görünür ki, etanol molekulunun qoş-konformerinin fırlanma spektrinin intensivliyinin maksimumunun 610-630 Qhs diapazonunda yerləşdiyi halda, onun trans konformerinin intensivliyinin maksimumu 1100-1140 Qhs diapazonunda yerləşir. Bu konformerlərin statistik çəkirlərinin nəzərə alınması ilə yekun əyrinin 740-750 Qhs diapazonunda ekstremuma malik olduğu məlum olur.

Şəkil 13- də deyterium əvəzləməli izopropil spirti -  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molekulunun aşağıayırddedimli fırlanma spektri təqdim edilmişdir. Spektroqramdan görünür ki,  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molekulunun trans-konformerinin optimal tezliklər diapazonu, yəni onun fırlanma spektrinin maksimum intensivliyə malik olduğu diapazon 480-500 Qhs intervalına düşür.

Təqdim olunan işdə etanol, propanol, izopropanol və deyterium əvəzləməli izopropanol molekullarının hər birinin trans-konformerlərinin hesablanmış aşağıayırddedimli fırlanma spektrlərində intensivliklərin maksimumlarına uyğun tezliklərin müqayisəsi aparıldı. **Belə bir nəticə alındı: molekulların xüsusi çəkirləri artdıqca onların aşağıayırddedimli fırlanma spektrində intensivliyinin maksimumu kiçik tezliklərə doğru sürüşür.** Daha dəqiq deyildikdə, aşağıayırddedimli fırlanma spektrlərinin maksimumlarının tezlikləri üçün alınmış qiymətlərin müqayisəsi belə bir nəticə çıxarmağa imkan verdi ki, bu tipli molekulyar obyektlərdə daha ağır birləşmələrə keçid vaxtı aşağıayırddedimli fırlanma spektrinin maksimumlarına uyğun tezliklər kiçik tezliklərə tərəf sürüşür. Baxılan halda, propanol molekulunun aşağıayırddedimli fırlanma spektrinin maksimumlarının tezlikləri etanol molekulunun aşağıayırddedimli fırlanma spektrinin maksimumlarının tezliklərinə nisbətən kiçik tezliklərə tərəf təxminən  $\approx 280$  QHs, analoji sürüşmə izopropanol molekulunda propanol molekuluna nisbətən təxminən  $\approx 280$  QHs, deyterium əvəzləməli izopropanol molekulunda isə izopropanol molekuluna nisbətən təxminən  $\approx 100$  QHs alınır. Bu

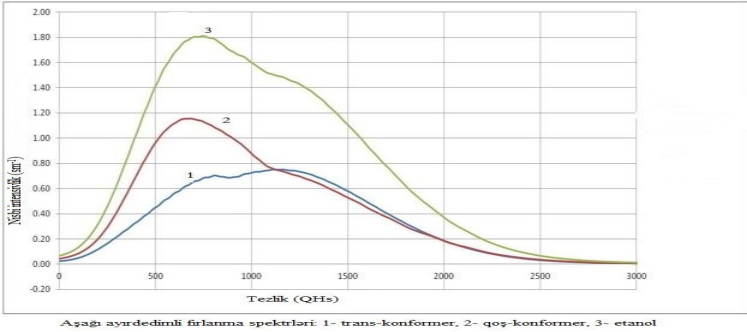
nəticə ekoloji monitorinq məqsədi ilə, həmçinin müəyyən istehsal proseslərinin keyfiyyətinə nəzarətin həyata keçirilməsində onların spektral eyniliyinin aydınlaşdırması prosesində olduqca əhəmiyyətli amildir.

Qeyd etmək vacibdir ki, alınmış nəticələr həm ekoloji monitorinqin həyata keçirilməsində, həm də istehsal proseslərinə nəzarətin həyata keçirilməsiylə bağlı bir sıra məsələlərin həllində istifadə oluna bilər.

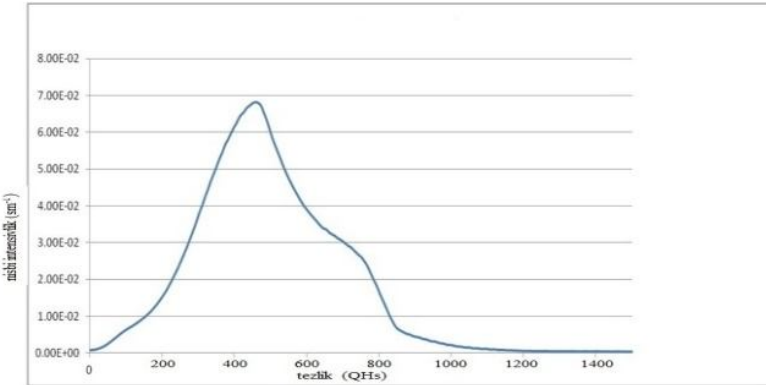
Bu paragrafda əldə edilən nəticələr tədqiq edilən molekulların həm yüksək təzyiqli şəraitində bu və ya digər molekulyar qaz qarışığında mövcudluğunun aşkar edilməsində, həmçinin bu molekulların spektral xətlərinin mütləq vakuuma yaxın təzyiqlərdə (kosmik fəzanın astronomik tədqiqatları zamanı) müşahidə edilə bilməsi üçün əlverişli olan tezliklər diapazonlarının müəyyənləşdirilməsində mühüm əhəmiyyət daşıyır.

Qazfəzal molekulların aşağıyırdeyimli fırlanma spektrlərinin tədqiqi, o cümlədən bu və ya digər molekulyar sistemin maksimal udulmasına uyğun tezliyin qiyməti haqqında məlumatın əldə olunması, həm ətraf mühitin ekoloji problemlərinin həlli nöqtəyi-nəzərindən, həmçinin atmosfer fizikasının müxtəlif təcrübi və fundamental məsələlərinin həlli baxımından çox aktual məsələdir. Bu yolda əsas addımlardan biri də uyğun spektrlərin maksimal dəqiq və effektiv riyazi modellərinin işlənilməsi hazırlanmasıdır. Bu qazfəzal atmosfer əlavələrinin - birləşmələrinin şüalanma spektrlərinin hansı maddəyə aid olmasının müəyyən edilməsində çox önəmli rol oynayır. Digər tərəfdən bu təhlil edilən modelləşdirmə metodikasının, bizim fikrimizcə, çox maraqlı və əhəmiyyətli xüsusiyyətlərindən biri də o faktdır ki, mütəxəssisləri maraqlandıran birləşmələrin əksəriyyətinin yüksəkayırdeyimli fırlanma spektrləri haqqında, spektral xətlərin uyğun kataloqlarında təqdim edilmiş, ətraflı məlumatlar mövcuddur ki, bu da öz növbəsində sözü gedən istiqamətin inkişafı üçün geniş perspektivlər açır. Bundan başqa nəzərə alınsa ki, eyni maddənin molekullarının müxtəlif konformasiyaları çox zaman tezlik şkalasının əhəmiyyətli intervalında bir-birinə qarışmış öz fərdi yüksəkayırdeyimli fırlanma spektrlərinə malikdirlər, təklif olunan metodika nəinki bütövlükdə molekulyar sistemin, həmçinin ona daxil olan konformasiyaların ayrılıqda aşağıyırdeyimli fırlanma spektrləri haqqında informasiya əldə etməyə imkan verir. Bundan əlavə, qeyd etdiyimiz kimi, son illər Yer kürəsində baş verən qlobal iqlim

dəyişmələrinin tədqiqində məsafədən zondlanmanın nəticələri çox böyük əhəmiyyətə malikdir. Yer və kosmosun məsafədən zondlanması prosesində müxtəlif təbiətli obyektlərin əks etdirdiyi və ya şüalandırdığı sahələr haqqında alınan məlumatların təhlil edilərək araşdırılması sayəsində bu obyektlərin tərkibi, onlarda baş verən müxtəlif fiziki və kimyəvi proseslər haqqında məlumat əldə etmək mümkündür .



Şəkil 12. Etanol molekulunun 1- trans-; 2- qoş-konformerlərinin və molekulun bütövlükdə aşağıayırddimli fırlanma spektrləri



Şəkil 13.  $(CD_3)_2CDOH$  molekulunun trans-konformerinin aşağıayırddimli fırlanma spektri

### **İşdə alınan əsas nəticələr:**

- 1. İlk dəfə olaraq bəzi birhidroksilli spirtlərin fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşması nəticəsində yaranan yüksək tərtibli effektlər müəyyən edilmişdir.**
- 2. Bəzi birhidroksilli spirtlərin 17.0-79.0 QHs tezliklər diapazonunda spektral xətlərinin forma və tezlikləri temperatur və təzyiqin müxtəlif qiymətlərində araşdırılmışdır.**
- 3. 17.0-79.0 QHs tezliklər diapazonunda etanol molekulunun 31 ( $J \leq 34$ ), propanol molekulunun 70 ( $J \leq 36$ ), izopropanol molekulunun 36 ( $J \leq 34$ ), deyteriumlu izopropanol molekulunun 105 ( $J \leq 35$ ) (güclü, orta, zəif intensivliyə malik) mümkün keçidləri müəyyən edilmişdir.**
- 4. M.R.Əliyev tərəfindən mövcudluğu söynəlinən, əmələgəlmə səbəbləri və meydana çıxma mexanizmi nəzəri cəhətdən aydınlaşdırılan dipol momentinə görə “qadağan olunmuş” keçidlər ilk dəfə olaraq bəzi birhidroksilli spirtlərin fırlanma spektrlərində aşkarlanmışdır. 17.0-79.0 QHs tezliklər diapazonunda etanol molekulunun 59 ( $J \leq 32$ ), propanol molekulunun 60 ( $J \leq 36$ ), izopropanol molekulunun 65 ( $J \leq 35$ ), deyteriumlu izopropanol molekulunun 78 ( $J \leq 31$ ) “qadağan olunmuş”(intensivlikləri  $10^{-7} \text{sm}^{-1}$ -yədək olan) keçidləri müəyyən edilmişdir.**
- 5. Bəzi birhidroksilli spirtlərin fırlanma spektrlərində dipol momentinə görə “qadağan olunmuş” keçidlərin mövcudluğu bir sıra spektral xətlərin incə quruluş effektlərilə təsdiq edilmişdir.**
- 6. Molekulların həndəsi quruluşlarının fırlanma spektrlərində mərkəzəqaçma həyəcanlaşmasının təsiri ilə meydana çıxan təhriflərin qiymətlərinə təsiri aydınlaşdırılmışdır.**
- 7. Etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının fırlanma, mərkəzəqaçma sabitləri, həmçinin etanol və izopropanol molekullarının struktur parametrləri bir tərtibədək dəqiqləşdirilmişdir.**
- 8. Etanol və deyterium əvəzləməli izopropanol molekullarının aşağıayırddedimli fırlanma spektrlərində intensivliklərin**

**maksimal olduğu optimal tezliklər diapazonları təyin edilmişdir.**

9. Etanol, propanol, izopropanol, deyteriumlu izopropanol molekullarının aşağıyırddedimli fırlanma spektrlərində intensivliklərin maksimal olduğu optimal tezliklər diapazonlarının müqayisəli təhlili aparılmışdır.

## **DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ AŞAĞIDAKI İŞLƏRDƏ NƏŞR OLUNMUŞDUR**

1. Qacar.Ç. O., Musayev S.A., Kazımova S.B., Abdullayev A.A. Əliyev M.E.  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$  molekuluğunun mikrodalğalı santimetrik təcrübi udulma spektrinin kataloqu. Priprint № 001. Bakı: Elm nəşriyyatı. 2004, 14 s.
2. Qacar.Ç. O., Musayev S.A., Kazımova S.B., Abdullayev A.A., Həsənova A.S., Əliyev M.E. Etanol və izopropanol molekullarının submillimetrik təcrübi udulma spektrlərinin kataloqları. İFAN. Priprint № 002. Bakı: Elm nəşriyyatı. 2004, 16 s.
3. Qacar.Ç. O., Musayev S.A., Kazımova S.B., Səidov E.Ç., Abdullayev A.A. Əliyev M.E. Propil spirti molekuluğunun mikrodalğalı santimetrik, millimetrik təcrübi udulma spektrlərinin tezliklərinin kataloqları. İFAN. Priprint № 003. Bakı: Elm nəşriyyatı. 2004, 28 s.
4. Qacar.Ç. O., Musayev S.A., Kazımova S.B., Səidov E.Ç., Abdullayev A.A. Əliyev M.E. Etil spirti molekuluğunun mikrodalğalı santimetrik, millimetrik təcrübi udulma spektrlərinin tezliklərinin kataloqları. İFAN. Priprint № 004. Bakı: Elm nəşriyyatı. 2004, 28 s.
5. Каджар Ч. О., Мусаев С. А., Казымова С.Б., Абдуллаев А. А., Гасанова А. Расчет вращательного спектра низкого разрешения транс–конформера молекулы изопропанола. / Международная Научная Конференция посвященная 60-летию Института Физики НАНА. Сборник трудов. Баку: 2005, с. 885-889.
6. Qajar Ch., Musayev S.A., Kazımova S.B., Abdullayev A.A., Saidov E. Rotation constants and components of dipole moments of *trans-trans-trans* and *trans-trans-gosh* conformers of butyl spirit. // Fizika, 2005, v. X1, N 4, pp. 30-33
7. Qajar Ch., Musayev S.A., Kazımova S.B., Abdullayev A. A. Centrifugal disturbance in spectrum trans- conformer of the molecule of ethyl alcohol. // Fizika, 2006, c.X11, N 1-2, pp. 41-45

8. Алиев М.Е., Кязимова С.Б., Саидов Е.Ч. «Слабые» вращательные переходы транс-конформера молекулы  $(CD_3)_2CDOH$ . // АМЕА, Naxçıvan Bölməsi. XƏBƏRLƏR, 2007, N 4, s. 190-195.
9. Kazımova S.B., Əliyev M.E., Həsənova A.S.  $(CD_3)_2CDOH$  molekulunun trans-konformerinin santimetrik və millimetrik fırlanma spektri. // FIZIKA, 2007, c. XIII, N 4, s. 46-51
10. Кязимова С.Б., Алиев М.Е., Гасанова А.С. Запрещенные «центробежные» переходы во вращательном спектре транс-конформера молекулы  $(CD_3)_2CDOH$ . // XƏBƏRLƏR, 2008, c. XXVII, N 2, s. 91-94
11. Qajar Ch.O., Musayev S.A., Kazımova S.B., Aliyev M.E., Saidov E.Ch. The rotations spectrum of  $(CD_3)_2CDOH$  molecule. The forbidden transitions. // FIZIKA, 2008, c. XIV, N 1, s. 38-42
12. Кязимова С.Б., Джафаров Дж.А., Гасанова А.С. Запрещенные вращательные переходы транс-конформера молекулы нормального пропанола. // XƏBƏRLƏR, 2008, c. XXVII, N 2, s. 109-112
13. Kazımova S.B., Əliyev M.E., Həsənova A.S. Qadağan olunmuş kecidlər. // FIZIKA, 2008, c. XIV, N 3, s. 146-148
14. Kazımova S.B., Əliyev M.E., Həsənova A.S.  $(CD_3)_2CDOH$  molekulunun trans-konformerlərinin “qadağan olunmuş” kecidləri. “Mərkəzəqaçma” kecidləri və “zəif” kecidlər. // FIZIKA, 2008, c. XIV, N 2, s. 88-91
15. Kazımova S.B., Abdullayev A.A. Əliyev M.E. Həsənova A.S. Butil spirti molekulunun trans-qoş-trans və trans-qoş-qoş konformerlərinin fırlanma sabitlərinin və dipol momenti komponentlərinin hesablanması. / Fizika, riyaziyyat və texnika elmləri üzrə beynəlxalq konfransın tezisləri. Naxçıvan: 2008, s.112.
16. Adilov A.A., Djafarov Dj.A. , Kadjar Ç.O. , Musaev S.A., Kəzimova S.B. Millimetrovie i submillimetrovie spektri qoş-konformera molekuli izopropanola. NAN Azerbaydjana İnstitut Fiziki, Baku: 2009, 84s.
17. Kadjar Ç.O., Kəzimova S.B., Djafarov Dj. A., Abdullaev A.A., Aliyev M.E. Millimetroviy i submillimetroviy spektri trans-konformerov molekul gtilovoqo i normalğnoqo propilovoqo spirtov. / Trudı Mejdunarodnoy Konferenüii posvehennoy 75-letio akademika A.M.Paşaeva. Baku: 2009, s.213-215

18. Kadjar Ç.O., Kəzimova S.B., Saidov E.Ç., Qasanova A.S. Zاپrehennیه vrahatelğnیه perexodı vo vrahatelğnیه spektrax odnoatomnیه spirtoy. // Trudı Mejdunarodnoy Konferenüii posvehennoy 75-letiö akademika A.M.Paşaeva. Baku: 2009, s.210-212
19. Kazimova S.B., Gasanova A.S., Saidov E.Ch. Forbidden rotational transitions of trans- conformer of the molecule  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . // FIZIKA, 2011, vol. XVII, N 2, Section: En. pp. 71-74
20. Kazimova S.B. İzopropil spirti molekulasının trans- konformerinin strukturu. // FIZIKA, 2011, vol. XVII, N 4, Section: Az, ss. 5-7
21. Кязимова С. Б. Запрещенные переходы в микроволновом спектре транс-конформера молекулы  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ . // ЖПС, 2013, т.80, № 3, с. 474-477 Kazimova S.B. Forbidden transitions in the microwave spectrum of the trans- conformer of the molecule  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$ . // Journal of Applied Spectroscopy, Springer, 2013, vol.80, Issue 3, pp.464-468
22. Kazimova S.B., Əliyev M.E.  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molekulunun trans-konformerinin mikrodalğa spektri. Bakı: 2013, 124 s.
23. Qacar Ç.O., Kazimova S.B., Həsənova A.S. İzopropil spirti  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molekulunun trans-konformerinin spektroskopik parametrlərinin dəqiqləşdirilməsi. // FİZİKA, 2013, Seriya: Az, vol. XIX, № 2 s. 103-106
24. Исмаилзаде Г.И.\*, Мовсумов И. З., Мензелеев М. Р., Казымова С.Б. Селективное стимулирование конформационных превращений в свободных молекулах. // ЖПС, 2014, т.81, № 5, с.679-682
25. G.I. Ismailzadeh, I.Z. Movsumov, M.R. Menzeleyev, A.S. Qasanova, S.B. Kazimova. Theoretical models of the isobutanol molecule conformations microwave spectra. // FİZİKA, 2014, Seriya: En, vol. XX, № 1, pp. 31-51
26. Н.А. Борисевич, Г.И. Исмаилзаде, Ч.О. Каджар, С.Б. Казымова, А.С. Гасанова, М.Р. Мензелеев, В.А. Поводайло. Моделирование вращательных спектров низкого разрешения газофазных молекул полнотантов атмосферы. / Тезисы докладов 1-ой Азербайджано-Белорусской международной конференции. Баку: 2014, с.15-17
27. Н.А. Борисевич, А.Блохин, Г.И. Исмаилзаде, С.Б. Казымова, В.А. Поводайло, Д.Яковлев. Спектроскопия молекул,

- охлажденных в сверхзвуковой струе для атмосферной экологии. / Тезисы докладов 1-ой Азербайджано-Белорусской международной конференции. Баку: 2014, с. 32-33
28. Кязимова С. Б. Запрещенные переходы в микроволновом спектре транс-конформера молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . // ЖПС, 2015, т.82, № 2, с.305-308 Kazimova S.B. Forbidden transitions in the microwave spectrum of the trans- conformer of the molecule  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . // *Journal of Applied Spectroscopy*, Springer, 2015, Volume 82, Issue 2, Page 298-302
29. Каджар Ч.О., Казымова С. Б. Сравнительный анализ центробежного возмущения во вращательных спектрах молекул  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ . // ЖПС, 2015, т.82, № 3, с. 444-447 Qajar Ch., Kazimova S.B. Comparative Centrifugal Distortion Analysis in Rotational Spectra of Propanol and Isopropanol Molecules. // *Journal of Applied Spectroscopy*, Springer, 2015, Volume 82, Issue 3, Page 460-464
30. Каджар Ч.О., Исмаилзаде Г.И.\*, Мензелеев М. Р., Мовсумов И. З., Казымова С. Б. К вопросу о моделировании МВ спектров низкого разрешения газофазных молекул: н-пропанол. // ЖПС, 2016, т. 83, № 3, с.385-389
31. Исмаилзаде Г.И., Каджар Ч.О., Казымова С.Б., Гасанова А.С., Мензелеев М.Р., Джафаров Дж.А. Оптимизация расчета параметров вероятной структуры газофазных молекул. / Сборник материалов Международной научной конференции «Наука современности – 2015» г. Москва: 2015 г., с.19-22.
32. Исмаилзаде Г.И., Каджар Ч.О., Казымова С.Б., Гасанова А.С., Мензелеев М.Р., Джафаров Дж.А. Микроволновый вращательный спектр молекулы изобутанола и особенности ее пространственного строения. / Сборник материалов Международной научной конференции «Наука современности – 2015» г. Москва: 2015 г., с.15-18.
33. Исмаилзаде Г.И., Каджар Ч.О., Казымова С.Б., Гасанова А.С., Мензелеев М.Р., Джафаров Дж.А. Стимулирование конформационных переходов в гетероизомерных молекулах. / Сборник материалов Международной научной конференции «Наука современности – 2015» г. Москва: 2015 г., с.11-14.
34. Каджар Ч.О., Казымова С. Б. Центробежное возмущение в микроволновом вращательном спектре Tt – конформера



молекулы n-пропанола  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ . // ЖПС, 2015, т.82, № 5, с.777-780

Qajar Ch.,Kazimova S.B. Centrifugal Distortion in the microwave spectrum of the Ttrans- conformer of the n-  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molecule. // Journal of Applied Spectroscopy, Springer, 2015, Volume 82, Issue 5, Page 835-838.

35.Кязимова С. Б. Проявление запрещенных переходов в микроволновом вращательном спектре Tt-конформера молекулы n-пропанола. // ЖПС, 2015, т.82, № 6, с.946-950

Qajar Ch.,Kazimova S.B. Forbidden Transitions in the Microwave Rotational Spectrum of the Tt Conformer of the N-Propanol. // Journal of Applied Spectroscopy, Springer, 2015, Volume 82, Issue 6, Page 1023-1027

36.Qacar Ç.O., Kazımova S.B., Həsənova A.S., Məmmədov F.H. Etanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) molekulunun aşağıyırdeđimli fırlanma spektri. // FİZİKA, 2016, Seriya: Az,vol.XXII, № 2, pp. 3-6

## **КАЗЫМОВА САКИНА БАХМАН КЫЗЫ**

### **Эффекты высокого порядка во вращательных спектрах некоторых одноатомных спиртов**

#### **РЕЗЮМЕ**

Диссертационная работа посвящена высокоточному исследованию вращательных спектров высокого и низкого разрешения ряда молекул одноатомных спиртов, усложненных влиянием высоких эффектов, поиску и интерпретации эффектов высокого порядка во вращательных спектрах этих молекул для высоких значений вращательного квантового числа  $J$  с выбором корректных и прецессионных моделей гамильтониана, повышению точности вращательных и центробежных постоянных этих молекул, а также уточнению структурных параметров. Интерпретация спектров молекул одноатомных спиртов типа асимметричных волчков, усложненных влиянием разных эффектов сопровождается рядом трудностей. Некоторые теоретические и практические вопросы интерпретации таких сложных спектров сохраняет свою актуальность по сей день. По этой причине, продолжение исследования вращательных спектров молекул одноатомных спиртов, проведение идентификации «разрешенных» и «запрещенных» переходов этих молекул для высоких значений вращательного квантового числа  $J$ , уточнение вращательных и центробежных постоянных, повышение точности их структурных параметров имеют важное значение с точки зрения разъяснения многих теоретических и практических вопросов исследования и интерпретации вращательных спектров молекул одноатомных спиртов типа асимметричных волчков, усложненных влиянием высоких эффектов и определении их электрических, структурных, конформационных характеристик. Кроме того в связи с ростом требований к диагностике молекулярных газов космоса, стратосферы и земной атмосферы, к мониторингу загрязняющих атмосферу поллютантов и расчетов вращательных спектров для дистанционного и локального зондирования атмосферы обеспечивают актуальность темы.

Объектами исследований были выбраны транс-конформеры молекул этилового, *n*-пропилового, изопропилового и дейтерозамещанного изопропилового спиртов. На гибридном радиоспектрометре были исследованы микроволновые спектры этих молекул.

Выбраны корректные и прецизионные модели вращательного гамильтониана для каждой молекулы, с высокой точностью описывающего вращательные спектры этих молекул усложненных влияниями эфффектов высоких порядков.

Идентифицированы 31 разрешенных вращательных переходов, спектральных линий молекулы этилового спирта до  $J = 34$ , 70 разрешенных вращательных переходов, спектральных линий молекулы *n*-пропилового спирта до  $J = 36$ , 36 разрешенных вращательных переходов, спектральных линий молекулы изопропилового спирта до  $J = 40$ , 105 разрешенных вращательных переходов, спектральных линий молекулы дейтерозамещанного изопропилового спирта до  $J = 35$  попадающих в исследуемые диапазоны длин волн для каждой молекулы.

Впервые с целью разъяснения влияния геометрической структуры молекул на значения искажений вращательных спектров возникающих в результате центробежного искажения, проведен сравнительный анализ центробежного возмущения во вращательных спектрах молекул имеющих одинаковый химический состав и различные геометрические структуры (молекулы  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ).

Выяснено что, идентификация вращательных переходов с высокими  $J$  сильно упрощается для молекул близких к сплюсненному симметричному волчку по сравнению с молекулами близкими к вытянутому симметричному волчку, что безусловно полезно будет знать при идентификации вращательных и колебательно- вращательных переходов МВ спектров аналогичных молекул. Отсюда же следует, что запрещенные переходы (по наведенному дипольному моменту) легче будет обнаружить у молекул близких к сплюсненному симметричному волчку.

Впервые теоретически, а затем и экспериментально рассмотрен вопрос о возможности существования во вращательных спектрах исследуемых молекул запрещенных переходов.

**Впервые предсказаны и обнаружены** 59 «запрещенных» вращательных переходов, спектральных линий молекулы этилового спирта до  $J = 32$ , 60 «запрещенных» вращательных переходов, спектральных линий молекулы *n*-пропилового спирта до  $J = 36$ , 66 «запрещенных» вращательных переходов, спектральных линий молекулы изопропилового спирта до  $J = 35$ , 79 «запрещенных» вращательных переходов, спектральных линий молекулы

дейтерозамещанного изопропилового спирта до  $J = 31$  попадающих в исследуемые диапазоны длин волн для каждой молекулы.

За счет идентификации новых разрешенных и «запрещенных» вращательных переходов этих молекул для высоких значений вращательного квантового числа  $J$  существенно уточнены вращательные и центробежные постоянные исследуемых молекул, а также значительно уменьшены погрешности определения вращательных постоянных (приблизительно в 3-4 раза) и центробежных постоянных (почти на порядок). Уточненные в диссертационной работе спектроскопические постоянные позволяют с высокой достоверностью описывать вращательный спектр исследуемых молекул. Такое уточнение дает возможность в дальнейшем предсказывать, с высокой точностью, спектральные переходы этих молекул для более высоких  $J$  в любом диапазоне частот.

Заново с большой точностью определены структурные постоянные молекулы этанола. Существенно уточнены структурные постоянные молекулы изопропанола.

Впервые разработана аддитивная модель построения спектров низкого разрешения свободных молекул по их спектрам высокого разрешения. Данный метод может быть широко внедрен в процесс прогнозирования наличия вредных с экологической точки зрения включений в нижних слоях земной атмосферы, а также при локальной и дистанционной зондировании атмосферы, с целью идентификации молекулярного состава газообразных объектов космического пространства.

Произведены расчеты частот спектров низкого разрешения молекулы этилового спирта для транс- и гош- конформаций в диапазоне 0-2ТГц. и молекулы дейтеро высоких замещанного изопропилового спирта в том же диапазоне. Установлены наиболее вероятные диапазоны частот максимумов спектров испускания обеих конформаций молекулы этилового спирта в равновесном состоянии с учетом их статистических весов а также молекулы дейтерозамещанного изопропилового спирта.

Проведен сравнительный анализ частот максимумов спектров низкого разрешения транс-коонформеров молекул этанола, н-пропанола, изопропанола и дейтрированного изопропанола. Сравнение полученных значений частот максимумов спектров НР позволяет заключить, что при переходе к более тяжелым соединениям максимумы спектров НР соответствующих молекул смещаются в сторону более

низких частот, что безусловно является весьма существенным фактором в процессе констатации их спектральной идентичности при проведении необходимого спектрального анализа как с целью экологического мониторинга, так и осуществления контроля качества определенных производственных процессов.

Исследования спектров низкого разрешения газофазных молекул и, в частности, получение информации о значении частот, соответствующих максимальному поглощению той или иной молекулярной системы, представляет собой весьма актуальную задачу с точки зрения решения экологических проблем окружающей среды, а также других практических и фундаментальных задач физики атмосферы. Одним из важнейших шагов на этом пути является возможность формирования максимально прецизионной, а значит и эффективной математической модели соответствующих спектров, что безусловно, может стать краеугольным камнем в вопросе однозначного отнесения спектров испускания газофазных атмосферных включений к конкретному, с экологической точки зрения, перспективному веществу. С другой стороны, отличительной и, на наш взгляд, весьма интересной и полезной чертой анализируемой методики моделирования является тот факт, что по большинству из интересующих соответствующих специалистов соединений имеется исчерпывающая информация об их спектрах высокого разрешения, сведенная в соответствующие каталоги спектральных линий, что открывает широкие перспективы количественного и качественного развития данного направления. Кроме того, учитывая тот факт, что отдельные конформации молекулы одного и того же вещества характеризуются своими, сугубо индивидуальными спектрами высокого разрешения, зачастую смещенные друг относительно друга по шкале частот на весьма значительный интервал, предложенная методика позволяет давать рекомендации по спектрам низкого разрешения не только отдельной молекулярной системы в целом, но и по отдельными, реализующимся здесь конформациям.

Даны рекомендации касающиеся перспектив практического использования полученных результатов.

## KAZIMOVA SAKINA BAHMAN

### The effects of higher order in the rotational spectrums of some monohydroxy alcohols

#### SUMMARY

The thesis presents research of the effects of higher order in the rotational spectrums of some monohydroxy alcohols.

Trans-conformery of ethyl - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , N - propyl -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , isopropyl -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  and  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  isopropyl alcohols molecules were objects of researches.

Correct and precision models of a rotary Hamiltonian for each molecule, with high precision the describing rotary ranges of these molecules complicated by influences of high effects are chosen.

On a hybrid radiospectrometer microwave ranges of these molecules were investigated.

In total, 31 rotational transitions in a microwave spectrum of a  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  molecule have been identified with the rotational quantum numbers up to  $J = 34$ , 70 rotational transitions in a microwave spectrum of a  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  molecule have been identified with the rotational quantum numbers up to  $J = 36$ , 36 rotational transitions in a microwave spectrum of a  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  molecule have been identified with the rotational quantum numbers up to  $J = 40$ , 105 rotational transitions in a microwave spectrum of a  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  molecule have been identified with the rotational quantum numbers up to  $J = 35$ .

For the first time for the purpose of an explanation of influence of geometrical structure of molecules on value of distortions of the rotary ranges resulting from centrifugal distortion the comparative analysis of centrifugal indignation in rotary ranges of the molecules having an identical chemical composition and various geometrical structures (a molecule  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) is carried out

A comparative analysis of an influence of the centrifugal distortion on the rotational spectra of isopropanol and propanol molecules was performed for the microwave frequency range. The comparison

showed that only quartic and sextic terms were sufficient to satisfactorily take into account the centrifugal distortions in the molecule

of isopropanol, whereas the centrifugal distortion coefficients up to decimal had to be included in the calculation of rotational transitions of the propanol molecule. It is found out that, identification of rotary transitions with high J strongly becomes simpler for molecules close to the flattened symmetric top in comparison with molecules close to the extended symmetric top that certainly it will be useful to know at identification of rotary and oscillatory rotary transitions of MV of ranges of similar molecules. From here follows that the forbidden transitions (on the induced dipolar moment) will be easier to be found in molecules close to the flattened symmetric top.

For the first time theoretically, and then also experimentally question of possibility of existence in rotational spectrum of the studied molecules of the forbidden transitions is considered. The "centrifugal" forbidden transitions of the ethyl - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , N - propyl -  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , isopropyl -  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$  and  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  isopropyl alcohols molecules caused by the induced components of the dipole moment have been detected for the first time. In total, 59 "forbidden" rotational transitions, of a molecule of ethyl alcohol up to  $J = 32$ , 60 "forbidden" rotational transitions of a molecule of N - propyl alcohol up to  $J = 36$ , 66 "forbidden" rotational transitions of a molecule of isopropyl alcohol up to  $J = 35$ , 79 "forbidden" rotational transitions of a molecule of  $(\text{CD}_3)_2\text{CDOH}$  up to  $J = 31$  have been identified.

Due to identification of the new allowed and "forbidden" rotary transitions of these molecules for high values of rotary quantum number J rotary, centrifugal constants of the studied molecules have been recalculated with a higher accuracy, and also errors of definition of rotary constants (approximately by 3-4 times). The spectroscopic constants specified in dissertation work allow to describe a rotary range of the studied molecules with high reliability. Such specification gives the chance further to predict, with high precision, spectral transitions of these molecules for higher J in any range of frequencies.

Anew with a big accuracy structural constant molecules of ethanol are defined. Structural constant molecules of isopropanol are significantly specified.

The model of creation of ranges of low resolution of free molecules on their ranges of high resolution is for the first time developed additive. This method can be widely introduced in process of forecasting of existence of inclusions, harmful from the ecological point

of view, in the lower layers of the terrestrial atmosphere, and also at local and remote sounding of the atmosphere, for the purpose of identification of molecular structure of gaseous objects of a space. Researches of ranges of low permission of gas-phase molecules and, in particular, obtaining information on value of the frequencies corresponding to the maximum merger of this or that molecular system represents very actual task from the point of view of the solution of environmental problems of environment, and also other practical and fundamental problems of physics of the atmosphere. One of the major steps on this way is possibility of formation of the most precision, so and effective mathematical model of the corresponding ranges that is unconditional, can become a cornerstone in a question of unambiguous reference of ranges of emission of gas-phase atmospheric inclusions to concrete, from the ecological point of view, to perspective substance. On the other hand, distinctive and, in our opinion, very interesting and useful line of the analyzed technique of modeling is that fact that on the majority of the interesting corresponding experts of connections there is exhaustive information on their ranges of high resolution consolidated in the corresponding catalogs of spectral lines that opens wide prospects of quantitative and high-quality development of this direction. Besides, considering that fact that separate conformations of a molecule of the same substance are characterized by the, especially individual ranges of high resolution, often displaced from each other on a scale of frequencies on very considerable interval, the offered technique allows to make recommendations about ranges of low permission not only separate molecular system in general, but also on separate, to the conformations which are realized here

The calculations of low resolution spectra frequencies at the 0-2THz range for two most stable trans-trans and gauche-trans conformers of n-propyl alcohol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) molecule have been provided. The most probable frequency range of both conformers emission spectra maximums have been determined for the equilibrium condition accordingly to its statistic weights.

The recommendations related to perspectives of achieved results practical use are given.



Tiraj 100. Format 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>

---

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının mətbəəsi  
Bakı ş., H.Cavid pr-ti 115



**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ имени академик Г.Б.Абдуллаева**

---

*На правах рукописи*

**КАЗЫМОВА САКИНА БАХМАН КЫЗЫ**

**ЭФФЕКТЫ ВЫСОКОГО ПОРЯДКА ВО ВРАЩАТЕЛЬНЫХ  
СПЕКТРАХ НЕКОТОРЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ**

2203.01 –Электроника

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора наук по физике

**БАКУ – 2017**