

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

SPEKTROSKOPIYA ASOSLARI

**5140200 – «Fizika» bakalavr va 5A140202 – «Fizika
(yoʻnalishlar boʻyicha)» magistratura mutaxassisligi
talabalari uchun oʻquv qoʻllanma**

TOSHKENT-2015

Murodov G'., Xushvaqto'v H. Spektroskopiya asoslari.

Oliy o'quv yurtlari talabalari uchun o'quv qo'llanma. – 2015-yil. – 192-b.

«Spektroskopiya asoslari» nomli o'quv qo'llanmada spektroskopiya va uning ahamiyati, energetik sathlar va spektral chiziqlar haqida tushunchalar, atomlar sistemasining simmetriyasi, simmetriya elementlari, molekulalarning elektr xossalari, qutblanuvchanlik va uning xossalari, molekulalarning harakat turlari va ularga mos keluvchi spektral chiziqlar, molekulalararo o'zaro ta'sirlar, vodorod bog'lanish, molekulalarning spektroskopik parametrlarini aniqlash usullari, savollar, testlar masalalar va boshqa ushbu fanni o'zlashtirish uchun zarur bo'lgan ma'lumotlar keltirilgan.

Ushbu o'quv qo'llanma amaldagi o'quv dasturi asosida 5140200 – «Fizika» bakalavr va 5A140202 – «Fizika (yo'nalishlar bo'yicha)» magistratura mutaxassisligi bo'yicha o'qiyotgan talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, undan shu sohada ilmiy ish olib borayotgan tadqiqotchilar ham foydalanishlari mumkin.

Taqrizchilar: **A.Jumabayev**, Samarqand davlat universiteti optika va spektroskopiya kafedrası mudiri, fizika-matematika fanlari doktori, professor.
B.Eshjanov, O'zbekiston Milliy universiteti, «Optika va lazerli fizika» kafedrası dotsenti, fizika-matematika fanlari nomzodi.

MUNDARIJA

Kirish	6
1-§. Spektroskopiya va uning ahamiyati	8
2-§. O'z-o'zidan va majburiy o'tish ehtimoliyatlari. Eynshteyn ko'effitsiyentlari	15
3-§. Energetik sathlar va spektral chiziqlarning doplercha va tabiiy kengligi	20
4-§. Spektral chiziqlarning intensivligi. Yutilish ko'effitsiyenti bilan Eynshteyn ko'effitsiyentlari orasidagi bog'lanish	27
5-§. Atomlar sistemasining simmetriyasi. Simmetriya elementlari	33
6-§. Molekulalarning elektr xossalari. Dipol momenti	40
7-§. Qutblanuvchanlik tenzori va uning xossalari. Molekulyar qutblanish	42
8-§. Yutilish va nurlanish spektrining intensivligi	47
9-§. Kombinatsion sochilish spektrining intensivligi	50
10-§. Molekulaning to'liq energiyasi. Molekula energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligi	55
11-§. Molekulaning aylanma harakati va chiziqli molekulalarning aylanma spektri	62
12-§. Sferik pildiroq tipidagi molekulalarning aylanish spektri	68
13-§. Simmetrik pildiroq tipidagi molekulalarning aylanish spektri	70
14-§. Simmetrik va assimetrik tipdagi molekulalarning inersiya momenti va aylanish doimiyliklari	76
15-§. Molekulalarning tebranma harakati va ikki atomli molekulalarning tebranish energiyasi	78
16-§. Ikki atomli molekulalarning aylanma tebranma spektri	84
17-§. Tebranma aylanma polosalarning aylanma strukturasi	88
18-§. Ko'p atomli molekulalar normal tebranishining umumiy xarakteristikasi	93
19-§. Molekulalarning normal tebranishlarini hisoblashning umumiy usuli	97
20-§. Ko'p atomli molekulalarning tebranish spektri, molekula tebranishining angarmonikligi	102

21-§. Ko'p atomli molekulalarda alternativ taqiq. Fermi rezonansi	107
22-§. Ikki atomli molekulalarda elektron holatlar va kimyoviy bog'lanishlar	112
23-§. Ikki atomli molekulalarning elektron spektri	117
24-§. Elektron tebranma polosalar aylanma strukturasi umumiy xarakteristikasi	122
25-§. Molekulalararo o'zaro ta'sir va uning tebranish spektrida namoyon bo'lishi	125
26-§. Vodorod bog'lanish va uning tebranish spektrida namoyon bo'lishi	136
27-§. Vodorod bog'lanishli komplekslarining umumiy xarakteristikasi	141
28-§. Vodorod bog'lanish energiyasini o'lchash	145
29-§. Molekulalarning spektroskopik parametrlarini aniqlash usullari (noempirik hisoblashlar)	152
Test savollari	163
Amaliy topshiriqlar	182
Ilovalar	187
Foydalanilgan adabiyotlar	190

SO'ZBOSHI

Mamalakatimizning har tomonlama rivojlanishi ko'p jihatdan oliy ta'lim muassasalari yetishtirib beradigan mutaxassislarining bilimi va saviyasi bilan chambarchas bog'liq, chunki bu kadrlar yosh avlodni o'qitishdan tortib to turli texnologik jarayonlarni boshqarishgacha bo'lgan murakkab va mas'uliyatli vazifalarni bajaradilar. Shu jumladan, tayyorlanadigan magistrlarımız bugungi kunda fanning barcha sohalaridan xabardor bo'lishlari zarur.

O'zbekiston Respublikasining «Ta'lim to'g'risida»gi qonuni va Kadrlar tayyorlash Milliy dasturida belgilangan vazifalardan kelib chiqqan holda bugungi kunda mukammal yangi avlod o'quv adabiyotlarini yaratish eng muhim masalalardan biri hisoblanadi. Shu jihatdan yuqori malakali mutaxassislar, ayniqsa magistrларni tayyorlashda o'zbek tilida yaratilgan o'quv adabiyotlari juda muhim o'rin tutadi.

Samarqand Davlat universiteti «Fizika» fakulteti «Optika va spektroskopiya» kafedrasida dotsenti G'.Murodov va H.Xushvaqto'vlar tomonidan amaldagi o'quv dasturiga moslab, 5140200 – «Fizika» bakalavr va 5A140202 – «Fizika (yo'nalishlar bo'yicha)» magistratura mutaxassisligi bo'yicha o'qiyotgan talabalar uchun mo'ljallangan «Spektroskopiya asoslari» nomli o'quv qo'llanmasi barcha talablar asosida tayyorlangan bo'lib, respublikamizdagi oliy ta'lim muassasalarida fizika yo'nalishida tahsil olayotgan bakalavrlar va magistrantlar uchun muhim o'quv qo'llanma hisoblanadi. Qo'llanmadan shu sohada ilmiy ish olib borayotgan tadqiqotchilar ham foydalanishlari mumkin.

Mazkur o'quv qo'llanma birinchi marta chop etilmoqda. Spektroskopiya fanining ahamiyati beqiyos bo'lib, bu fan oliy o'quv yurtlarining fizika va kimyo yo'nalishlarida tahsil olayotgan talabalar va magistrantlar uchun mutaxassislik fani sifatida o'qitiladi. Spektroskopiya bag'ishlangan rus va ingliz tillaridagi o'quv adabiyotlari yetarli, lekin o'zbek tilida bunday adabiyotlar deyarli yo'q. Ushbu o'quv qo'llanma mualliflarning Samarqand davlat universiteti «Fizika» fakultetida qator yillar davomida bakalavr va magistrantlar uchun o'qigan ma'ruzalari asosida tayyorlangan bo'lib, kamchiliklardan xoli bo'lmasligi mumkin. Mualliflar har qanday beg'araz tanqidiy fikrlarni mamnuniyat bilan qabul qiladi.

KIRISH

Yorug'likning tabiati, yorug'lik hodisalaridagi qonuniyatlar va yorug'lik bilan moddalarning o'zaro ta'siri insonlarni juda qadimdan qiziqtirib kelgan, jumladan, yorug'likning modda bilan o'zaro ta'siri natijasida sodir bo'ladigan fizik jarayonlar ham doimo fiziklarning diqqat markazida bo'lgan. Yorug'likning nurlanish jarayoni, har xil muhitlarda tarqalishi va yorug'likning moddalar bilan ta'sir jarayonlari fizikaning optika bo'limida o'rganiladi. Optikaning rivojlanishi bilan fizikada spektroskopiya yo'nalishi paydo bo'ldi.

Spektroskopiya – elektromagnit nurlanishning hamda akustik to'lqinlarning modda bilan o'zaro ta'sirini o'rganadigan fan bo'lib, spektroskopik usullardan bu o'zaro ta'sirlarning xususiyatlarini o'rganishda keng foydalaniladi. Bu fanning vazifasi moddaning tuzilishi, tarkibi va xossalarini ularning spektrlari orqali aniqlashdan iborat.

Moddalarning xossalari uning qanday molekulalardan tuzilganligiga va bu molekulalarning o'zaro qanday joylashganligiga bog'liq. Fizika, kimyo va biologiya fanlaridagi ko'pgina fundamental masalalarni hal qilishda moddadagi molekulalarning miqdori, ularning tuzilishi va ular orasidagi o'zaro ta'sirlarni keng temperatura, bosim va konsentratsiya intervalida hamda turli holatlarda bilish talab etiladi. Bunday talablarga javob bera oladigan universal usullardan biri molekulyar spektroskopiyadir. Ushbu qo'llanmada molekulyar spektroskopiyaning asosiy muhim qirralari, spektroskopiya turlari bu fanni o'rganish uchun zarur ma'lumotlar yoritib berilgan. Qo'llanma fizika yo'nalishi bakalavriatura va magistraturasida tahsil olayotgan talabalar va spektroskopiya sohasida ilmiy ish olib borayotgan tadqiqotchilar uchun mo'ljallangan.

Molekulyar spektroskopiya – spektroskopiyaning bir bo'limi bo'lib, elektromagnit nurlanishning molekula va uning birikmalari bilan o'zaro ta'sirini o'rganadi. Uning asosida shartli ravishda alohida

molekulani nazariy va tajriba yo'li bilan o'rganish yotadi. Tajribada alohida molekuladan ma'lumotni o'ta siyraklashtirilgan gaz yoki molekulalar o'zaro deyarli ta'sirlashmaydigan holda olish mumkin. Tabiiyki, erkin molekulalarning spektri spektroskopiyaning nazariy asosini yaratish uchun zarur. Alohida, erkin molekulalar spektroskopiyasiga asoslanib, o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalar spektroskopiyasini, boshqacha aytganda kondensirlangan sistemalar spektroskopiyasini tuzish mumkin. Bunda real gazlar, eritmalar va suyuqliklar, qattiq jismlar va kristallarni o'rganish mumkin. Bu sistemalarda zarrachalarning o'zaro ta'siri natijasida molekulalarning aylanma, tebranma va elektron spektrlari (chastotalar, intensivliklar, spektral chiziqlarning kengligi) o'zgaradi. Gazlardan suyuqliklarga o'tish tufayli real sistemalarning spektri alohida molekulalar spektridan ko'proq farq qila boradi.

Molekulalararo o'zaro ta'sir natijasida molekulyar komplekslar hosil bo'ladi. Bu komplekslarni yangi murakkab molekulalar deb qarash mumkin. O'zaro ta'sir tufayli yangi hosil bo'lgan molekulalarning yashash davri juda qisqa bo'ladi, ular o'zlarining spektral xarakteristikalariga ega. Ularda yangi tebranma sathlar paydo bo'ladi, aylanish doimiyliklari va energetik sathlar orasida o'tishlar ehtimoliyatlarini o'zgaradi. Alohida ajratilgan molekulalarning spektri oddiyroq bo'ladi, real sistemalar, ya'ni gazlar va suyuqliklarning spektri molekulalararo o'zaro ta'sir tufayli ancha murakkab bo'ladi.

Molekulyar komplekslar spektroskopiyasining nazariy asosini yaratish uchun dastlab oddiy, o'zaro ta'sir juda kam bo'lgan holdagi molekulalar haqida to'liqroq ma'lumotga ega bo'lish kerak. Keyingi yillarda molekulyar komplekslarni nazariy hisoblashlarga ham katta e'tibor berilmoqda va bu yerda ancha qiyinchiliklarga duch kelinmoqda. Shunga qaramasdan molekulyar komplekslarni noempirik hisoblash borasida izlanishlar davom etmoqda. Alohida molekula spektridan real gaz yoki suyuqlik spektriga o'tganda molekulalararo o'zaro ta'sir tufayli spektral parametrlarning o'zgarish sabablari o'rganiladi. Buning uchun avvalo, moddaning gaz holatidagi spektrini qarash lozim. Chunki u suyuqlikning spektriga nisbatan oddiyroq bo'ladi, lekin molekula va molekulalararo o'zaro ta'sir haqidagi ma'lumotlar bunday spektrda mavjud bo'ladi.

1-§. Spektroskopiya va uning ahamiyati

Spektroskopiya, jumladan, molekulyar spektroskopiya – elektromagnit to‘lqinlarning moddada yutilishi, qaytishi va sochilishi jarayonlari vositasida moddani tashkil etgan molekulalarning tuzilishi va xossalari o‘rganuvchi fandir.

Spektroskopik tadqiqotlarning obyekti sifatida turli agregat holatida bo‘lgan turli-tuman moddalardan foydalanish mumkin. Bunday obyektlarning eng oddiy holi molekulalari bir-biridan, ularni mustaqil deb hisoblash mumkin bo‘lgan masofada joylashgan siyraklashgan gazlardir. Eng murakkab holi esa har bir zarrachasi molekulalararo o‘zaro ta’sirda ishtirok etuvchi kondensirlangan muhit hisoblanadi. Spektroskopik ma’lumotlardan nafaqat molekulaning tuzilishi va xossalari, shuningdek, molekulalar orasidagi o‘zaro ta’sir kuchlari haqida, modda tuzilishi bo‘yicha ham ma’lumotga ega bo‘lish mumkin.

Ma’lumki, elektromagnit nurlanish energiyasining to‘lqin uzunligi bo‘yicha taqsimlanishi *spektr* deyiladi. Nurlanishning modda bilan ta’siriga qarab nurlanish spektri, yutilish spektri, sochilish spektri va qaytish spektriga ajraladi. Spektroskopiya umumiy holda atom-yadro spektroskopiya, molekulyar spektroskopiya va kristallar spektroskopiya bo‘lib o‘rganiladi.

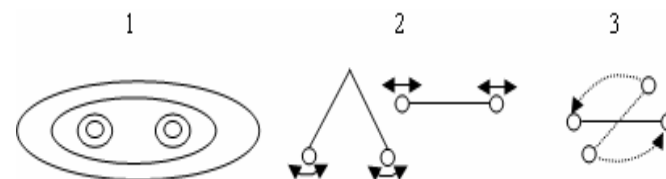
Kogerent yorug‘lik manbalari – lazerlar kashf qilinganidan keyin spektroskopiya yana kogerent nurlar spektroskopiya, ya’ni lazerlar spektroskopiya, kogerent bo‘lmagan nurlar spektroskopiya – klassik spektroskopiya bo‘lindi.

Elektromagnit nurlanishning sohasiga qarab spektroskopiya ***γ-nurlar spektroskopiya*** (to‘lqin uzunligi 10^{-10} – 10^{-11} m yoki chastotasi $3 \cdot 10^{18}$ – $3 \cdot 10^{20}$ Gs), rentgen nurlari spektroskopiya (to‘lqin uzunligi $\lambda = 10^{-8}$ – 10^{-10} m yoki chastotasi $\nu = 3 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{18}$ Gs), ***optik spektroskopiya*** (to‘lqin uzunligi $\lambda = 10^{-3}$ – 10^{-8} m yoki chastotasi $\nu = 3 \cdot 10^{12}$ – $3 \cdot 10^{16}$ Gs, bu sohaning o‘zi yana infraqizil, ko‘rish sohasi va ultrabinafsha sohalarga bo‘linadi), ***radiospektroskopiya*** (to‘lqin uzunligi $\lambda = 10^{-4}$ – 10^{-2} m yoki chastotasi $\nu = 3 \cdot 10^6$ – $3 \cdot 10^{12}$ Gs (bunga mikroto‘lqin spektroskopiya, EPR va YAMR ham kiradi) sohalarga bo‘linadi. Har

bir soha molekulyar sistema harakatining ma’lum bir turi haqida ma’lumot beradi. Masalan, ko‘rish va ultrabinafsha sohada elektron o‘tishlar haqida ma’lumot olinsa, infraqizil sohada molekula atomlarining muvozanat vaziyati atrofida tebranishi haqida ma’lumot olish mumkin.

Molekulaning spektri moddaning xususiyatlari haqida to‘liq ma’lumot beradi. Molekulaning spektriga qarab nafaqat modda qanday molekulalardan tashkil topganligi haqida, hatto molekuladagi atomlarning o‘zaro joylashishi, molekulalarning izomerlari haqida ham ma’lumot olish mumkin. Misol uchun, AlCl_3 , Al_2Cl_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ va hokazo moddalarning tuzilishini keltirib o‘tish mumkin. Molekulyar spektroskopiyaning muhim ustunliklaridan biri tajriba paytida modda holati va xususiyatlari o‘zgarmay qoladi, ya’ni moddaning barcha xususiyatlari saqlanib qoladi. Molekulalarning spektri atomning spektriga nisbatan ancha murakkab.

Molekulalarda elektronlarning harakati bilan birgalikda atom yadrolarining bir-biriga nisbatan tebranma harakati va fazodagi holatining davriy o‘zgarishi aylanma harakati mavjud. Shuning uchun spektrni hosil qiladigan energetik sathlarning holatiga qarab aylanma, tebranma-aylanma, elektron-tebranma-aylanma spektrlar mavjud (1-rasm).

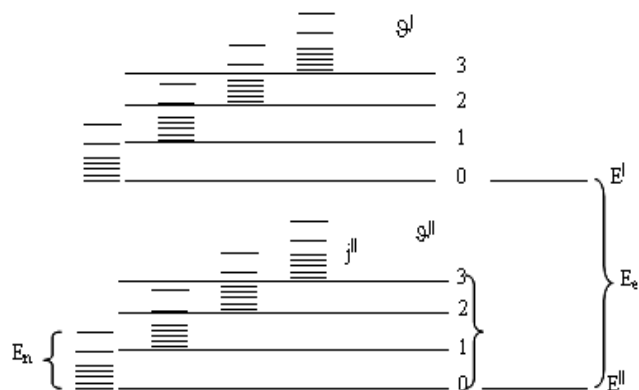


1-rasm. Molekulada (1) ko‘rish va ultrabinafsha sohada elektronlar harakati (elektronning holati $\lambda = 1$ mkm– 10 nm; $\nu = 10^4$ – 10^6 sm $^{-1}$ gacha o‘zgaradi). Molekuladagi atomlarning (2) infraqizil sohada tebranma harakati (tebranma holati $\lambda = 100$ – 1 mkm; $\nu = 100$ – 10^4 sm $^{-1}$ gacha o‘zgaradi). Molekulaning aylanma harakati (3) uzoq infraqizil va mikroto‘lqin sohada kuzatiladi ($\lambda = 1$ sm– 100 mkm; $\nu = 1$ – 100 sm $^{-1}$).

Molekulaning to‘liq energiyasi

$$E = E_{el} + E_{teb} + E_{ayl} + E_{el}E_{teb} + E_{el}E_{ayl} + E_{teb}E_{ayl} \quad (1)$$

ga teng bo‘lib, energetik sathlarning spektral taqsimoti 2-rasmda keltirilgandek tasvirlanadi (2-rasm).



2-rasm. Energetik sathlarning spektral taqsimoti.

Molekulyar spektroskopiya amaliy fan hisoblanadi, uning fan va texnikada qo'llanilishiga bir necha misol keltiramiz:

1. Moddalarni qanday molekulalardan tuzilganligini aniqlash, identifikatsiya qilish; har bir molekula faqat o'ziga xos bo'lgan spektrga ega bo'lib, bir molekulaning spektri ikkinchi molekula spektridan farq qiladi. Bu xususiyatdan moddalarni sifatli tahlil qilishda foydalaniladi.

2. Molekulalar spektrining intensivligiga qarab har qanday agregat holatidagi moddaning miqdori, shuningdek aralashmadagi har bir moddaning miqdorini aniqlash mumkin, ya'ni moddalarning miqdoriy tahlilini o'tkazishda qo'llaniladi.

3. Molekulalardagi O-H, CH₃, C=O, N-H va hokazo guruhlar o'zlarining xarakteristik tebranish polosasiga ega. Ana shu xarakteristik polosalarga qarab modda tarkibidagi molekulalarning u yoki bu funksional guruhi borligi to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

4. Molekulalarning energetik holatlarini aniqlash bilan bog'liq bo'lgan doimiyliklar, yadrolar orasidagi masofa, tebranish chastotasi, dissotsiatsiyaning energiyasi va hokazolarni topish mumkin.

5. Modda molekulalarining tuzilishi va molekulalarning fazodagi vaziyati to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

6. O'las masofadan turib har qanday temperatura va bosimdagi moddalarning sifati va miqdorini aniqlash.

7. Molekulalararo o'zaro ta'sirni o'rganish mumkin va hokazolar.

Kogerent yorug'lik manbalari – lazerlarning kashf qilinishi molekulyar spektroskopiyani imkoniyatlarini yanada kengaytirdi. Endi elektromagnit to'lqin tebranishi bilan molekula harakati orasida bog'lanishni qaraylik. Ma'lum chastota bilan tarqalayotgan to'lqin harakatining tenglamasi:

$$x = A \sin \omega \cdot t \quad (2)$$

(2) funksiyani grafigi sinusoida ko'rinishida bo'ladi. Bu yerda A – amplituda, ω – siklik chastota, t – vaqt, $\omega = 2\pi\nu$ ekanligini hisobga olsak, (2) ni quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

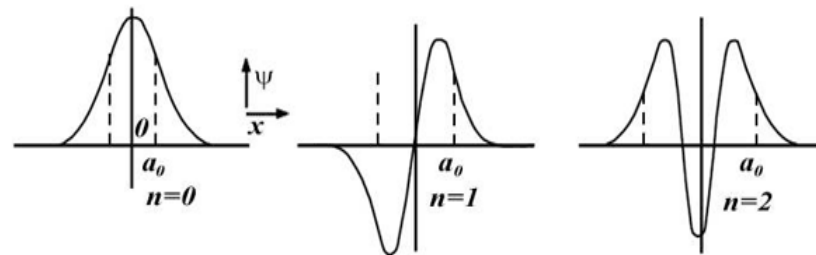
$$x = A \sin(2\pi\nu t) \quad (3)$$

Agar ma'lum yo'nalish bo'yicha tarqalayotgan to'lqinni qarasak, unda to'lqin t vaqtda l masofani o'tadi.

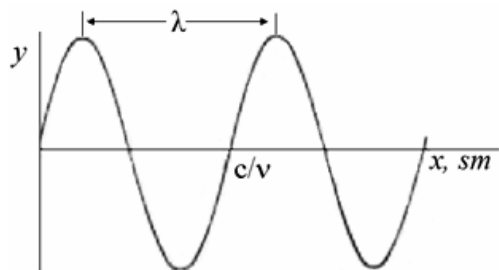
$$l = ct \text{ bundan } t = \frac{l}{c} \text{ va } x = A \sin\left(\frac{2\pi\nu l}{c}\right)$$

Bu ma'lum ν -chastota bilan tarqalayotgan to'lqin funksiyasi sinusoidadan iborat ekanligini bildiradi (3-rasm). To'lqin tebranish chastotasidan tashqari, yana to'lqin uzunligi bilan ham xarakterlanadi. Agar yorug'lik tezligi $c = m/s$ larda, chastota $\nu = 1/\text{sek}$ larda o'lchansa, to'lqin uzunligining o'lchov birligi $\lambda = c/\nu$ metr bo'ladi.

Aytaylik, ikki atomli HCl molekulasi elektromagnit to'lqin tushmoqda. Bunday molekulani dipol deb qarash mumkin. Bu molekulaning aylanma harakati haqidagi ma'lumotni mikroto'lqin sohasida ko'rish mumkin.



3-rasm. To'lqin funksiyasining grafigi.



4-rasm. Elektromagnit to‘lqin parametrlari.

Molekula aylanma harakatining har bir paytdagi fazasi elektromagnit to‘lqin fazasi bilan mos tushadi (4-rasm). Xuddi shunday molekulaning tebranma harakati bilan elektromagnit to‘lqin tebranishi mos tushsa, unda tebranma harakatdan ma’lumot olamiz. Tabiiyki molekuladagi bu harakatlar elektromagnit to‘lqin uzunligining turli sohalariga to‘g‘ri keladi.

Spektroskopiyada to‘lqin uzunligini o‘lchash uchun turlicha birliklardan foydalaniladi. Masalan, mikroto‘lqin sohada λ [sm] yoki [mm] larda, IQ sohada mikronlarda o‘lchanadi ($1 \text{ mkm} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ sm}$). Ko‘rish va ultrabinafsha sohada Å ishlatiladi ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ sm}$). Xalqaro birliklar sistemasi (SI)da nanometr qo‘llaniladi ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 \text{ Å}$). Spektroskopiyada to‘lqin uzunligidan tashqari to‘lqin soni, ya’ni to‘lqin uzunligiga teskari bo‘lgan kattalik ishlatiladi, o‘lchov birligi [sm^{-1}]. $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\text{sm}^{-1})$. To‘lqin sonining fizik ma’nosi ma’lum uzunlikdagi to‘lqindan bir santimetrda joylashgan to‘lqinlar sonini bildiradi. Amaliy spektroskopiyada to‘lqin soni ishlatilishining qulayligi u energiyaga proporsionaldir, ya’ni $E = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$ bo‘ladi.

To‘lqin uzunligi, to‘lqin soni va chastotalarning o‘zaro bog‘lanishi haqidagi ma’lumotlar quyidagi 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

To‘lqin uzunligi, to‘lqin soni va chastotalarning o‘zaro bog‘lanishi

	m	10^{-10}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-4}	1
λ	nm	10^{-1}	10	10^3	10^5	10^9
	Å	1	10^2	10^4	10^6	10^{10}
$\tilde{\nu}$	sm^{-1}	10^8	10^6	10^4	10^2	10^{-2}
ν	Gs	10^{+18}	10^{16}	10^{14}	10^{12}	10^8

Bundan tashqari, spektroskopik o‘lchov birligi sifatida erg va elektron voltlardan ham foydalaniladi. Chunki energiya $E = h\nu = kT = eV$, temperaturani o‘lchasak K° larda, kuchlanishni elektron voltlar (ev) da o‘lchash mumkin. Shuningdek, ko‘pchilik hollarda kal/mol – o‘lchov biriligidan ham foydalaniladi.

$$1\text{ev} \approx 8000\text{sm}^{-1} \approx 23000 \frac{\text{kal}}{\text{mоль}} \approx 12000\text{K} \approx 10^{-12} \text{ erg.}$$

Turli birliklarda o‘lchangan spektroskopik kattaliklar orasidagi munosabat quyidagi 2-jadvalda keltirildi.

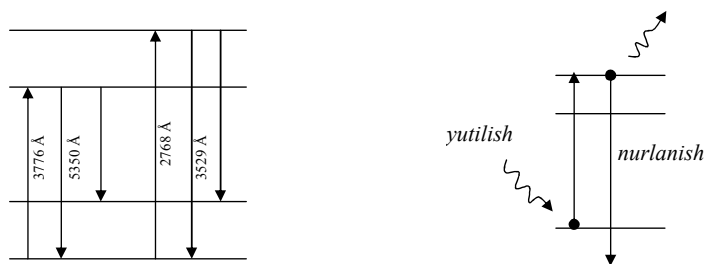
2-jadval

Spektroskopik kattaliklarning turli o‘lchov birliklariga o‘tkazish uchun zarur ko‘paytuvchilar to‘g‘risida ma’lumot

O‘lchov birligi	sm^{-1}	$\text{sek}^{-1} (\text{gs})$	erg	ev	°K	kal/mol
1 sm^{-1}	1	$2,99793 \cdot 10^{-10}$	$1,98618 \cdot 10^{-16}$	$1,23977 \cdot 10^{-4}$	1,4388	2,8584
1 sek^{-1}	$3,3356 \cdot 10^{-11}$	1	$6,6252 \cdot 10^{-16}$	$4,13541 \cdot 10^{-11}$	$4,7994 \cdot 10^{-11}$	$0,95447 \cdot 10^{-10}$
erg	$5,0348 \cdot 10^{-15}$	$1,50940 \cdot 10^{-26}$	1	$6,2414 \cdot 10^{-11}$	$7,2440 \cdot 10^{15}$	$1,4407 \cdot 10^{16}$
ev	8066,0	$2,41814 \cdot 10^{-14}$	$1,60221 \cdot 10^{-12}$	1	11605,4	23082
°K	0,69502	$2,0836 \cdot 10^{-10}$	$1,38044 \cdot 10^{-16}$	$0,86167 \cdot 10^{-11}$	1	1,9888
kal/mol	0,34947	$1,0477 \cdot 10^{-10}$	$6,9412 \cdot 10^{-17}$	$4,3323 \cdot 10^{-11}$	0,50282	1

Nurlanish yoki yutilishning kvant nazariyasi bo'yicha asosiy qonuni $E_i - E_j = h\nu = E$ hisoblanadi. Bu yerda E_i va E_j lar i -chi va j -chi energetik sathlarning energiyasini bildiradi.

Energetik sathlar diskret, uzlukli va uzluksiz bo'ladi. Misol uchun oddiy vodorod atomida elektronning proton bilan bog'langan holati diskret sathga to'g'ri keladi.



5-rasm. Sathlar orasidagi o'tishlar.

Elektron yadrodan uzoqlasha borib ionlanish darajasiga, ya'ni yadrodan ajralib erkin bo'lish darajasiga yetganda energetik sath uzluksiz holatga keladi. Sathning energiyasi quyidagi Nils Bor formulasidan topiladi:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} = hcR \frac{1}{n^2} \quad (4)$$

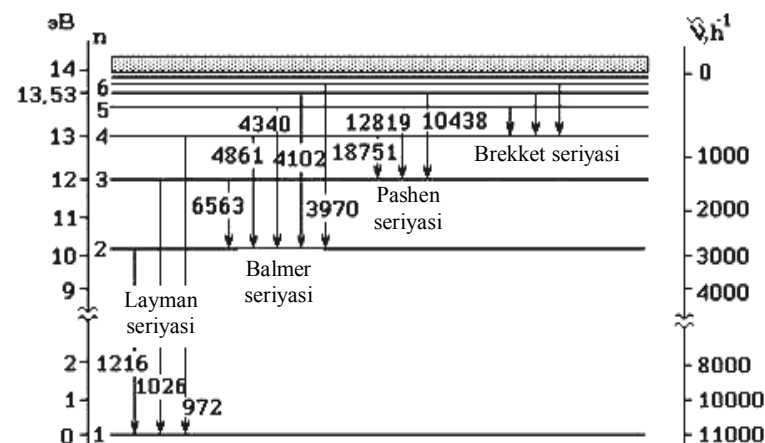
$n = 1, 2, \dots$ bosh kvant soni.

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} = 109678 \text{ sm}^{-1}$$

R ga Ridberg doimiysi deyiladi. $W = hcR$ – doimiy vodorod atomining ionlanish energiyasiga teng ($W_{ion} = hcR = 13,6 \text{ eV}$). n -sathning energiyasini $E_n = -\frac{R}{n^2}$ deb belgilasak, diskret spektral chiziqlar, energetik sathlari orasidagi o'tishlar tufayli vujudga keladi:

$$\nu = \frac{E_{n_2}}{hc} - \frac{E_{n_1}}{hc} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad n_1 < n_2 \quad (5)$$

Bu sathlar orasidagi o'tishlar seriyalarni hosil qiladi (6-rasm).



6-rasm. Vodorod atomi energetik sathlari va nurlanish o'tishlari diagrammasi.

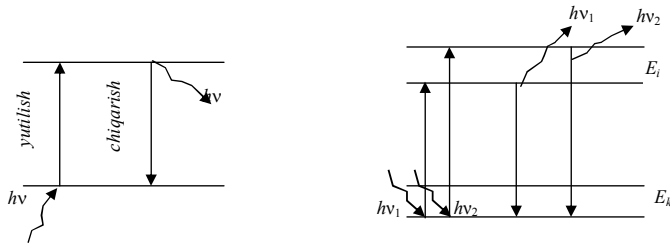
Nazorat savollari

1. Spektroskopiya fani nimani o'rganadi?
2. Spektroskopiya qanday o'lchov birliklaridan foydalaniladi?
3. Molekulalardagi harakatlar elektromagnit to'lqinlar shkalasining qaysi sohalarida yotadi?
4. Energetik sathlarda yutilish va nurlanish jarayonlari qanday sodir bo'ladi?

2-§. O'z-o'zidan va majburiy o'tish ehtimoliyatlari. Eynshteyn koeffitsiyentlari

Energetik sathlarda o'tishlar ehtimoliyati nurlanish va yutilishning muhim kvantomexanik xarakteristikasi hisoblanadi. Nurlanish, o'z-o'zidan (spontan) va majburiy bo'lishi mumkin. Tashqi fotonlar ta'sirisiz bo'ladigan nurlanish *spontan nurlanish* deyiladi. Tashqaridan tushadigan energiya hisobiga bo'ladigan nurlanish *majburiy nurlanish* deyiladi (7-rasm).

Yutilish nurlanishdan farqli faqat majburiy bo'ladi. Shuning uchun berilgan E_i – yuqori va E_k – pastki energetik sathlar orasidagi o'tishlar spontan nurlanish ehtimoliyati, majburiy nurlanish ehtimoliyati va yutilish ehtimoliyati bilan xarakterlanadi.



7-rasm. Sathlar orasidagi o'tishlar.

Ma'lum o'tishlar ehtimoliyati tushunchasi sistema energiyasining o'zgarishi juda qisqa vaqtda va boshqa jarayonlarga bog'liq bo'lmagan holda o'zgaradi deb qaralgandagina aniqlanishi mumkin.

Aytaylik, ν -chastotali fotonlarni nurlantiradigan yoki yutadigan bir xil zarrachalar (atomlar yoki molekulalar) to'plami bo'lsin, u holda:

$$\nu = \nu_{ik} = \frac{1}{h}(E_i - E_k) \quad (1)$$

vaqt birligi ichida spontan nurlangan fotonlar soni yuqori E_i energetik sathdagi zarrachalarning soni N_i ga proporsional bo'ladi:

$$Z_{ik}^{(sp)} = A_{ik} N_i \quad (2)$$

Proporsionallik koeffitsiyenti A_{ik}

$$A_{ik} = \frac{Z_{ik}^{(sp)}}{N_i} \quad (3)$$

A_{ik} vaqt birligi ichida ν -chastota bilan chiquvchi zarrachalar soniga teng. Bunga spontan nurlanish ehtimoliyati yoki spontan nurlanish uchun Eynshteyn koeffitsiyenti deyiladi. Bu kattalikning o'lchov birligi [sek^{-1}] bilan ifodalanadi.

Vaqt birligi ichida yutilgan fotonlar soni $Z_{ki}^{(yut)}$ pastki energetik sathdagi E_k zarrachalar soniga proporsional bo'ladi. Yutilish majburiy jarayon bo'lganligi uchun $Z_{ki}^{(yut)}$ nurlanishning zichligiga $\rho(\nu)$, ya'ni hajm birligidagi ma'lum chastotali fotonlarning energiyasiga ham proporsionaldir, ya'ni

$$\rho(\nu) = n(\nu)h\nu \quad (4)$$

U holda $Z_{ki}^{(yut)}$ yutilgan fotonlar soni

$$Z_{ki}^{(yut)} = B_{ki} \cdot N_k \rho(\nu) \quad (5)$$

proporsionallik koeffitsiyenti

$$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ki}^{(yut)}}{N_k} \quad (6)$$

vaqt birligi ichida E_k energiyali bitta zarracha hisoblangan $\nu = \nu_{ki}$ chastotali fotonlar soniga va nurlanishning birlik zichligiga tengdir. U yutilish uchun Eynshteyn koeffitsiyenti deyiladi.

$B_{ki} \rho(\nu)$ kattalik xuddi A_{ik} koeffitsiyent kabi [sek^{-1}] bilan o'lchanib, vaqt birligi ichida $\nu = \nu_{ki}$ chastotali yutiluvchi fotonlar sonini bildiradi va yutilish ehtimoliyati deyiladi. Shuning uchun $B_{ki} \rho(\nu)$ nurlanish zichlik birligiga to'g'ri keluvchi yutilish ehtimoliyatidir.

Yuqoridagilardan kelib chiqqan holda, $\nu = \nu_{ik}$ chastotali $Z_{ik}^{(maj)}$ majburiy nurlangan fotonlar soni quyidagiga teng bo'ladi:

$$Z_{ik}^{(maj)} = B_{ik} N_i \rho(\nu) \quad (7)$$

Bu yerda N_i uyg'ongan energetik sathning to'ldirilganligini, ya'ni hajm birligidagi zarrachalar soni, $\rho(\nu)$ tushayotgan yorug'lik nurlanishining zichligini ifodalaydi. Bundan

$$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ik}^{(maj)}}{N_i} \quad (8)$$

B_{ik} ga majburiy nurlanish uchun Eynshteyn koeffitsiyenti deyiladi.

$$B_{ik} \rho(\nu) = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ik}^{(maj)}}{N_i} \quad (9)$$

esa majburiy o'tishlar ehtimoliyatidir. Shuni aytish kerakki, majburiy o'tishlarning spontan o'tishdan muhim farqi, majburiy nurlanishning yo'nalishi va boshqa xossalari tushayotgan nurning (fotonning) xossalari bog'liq. Agar tushayotgan nurlanish qutblangan bo'lsa, majburiy nurlanishning qutblanganligi tushayotgan nurning qutblanganligi bilan mos tushadi.

Majburiy nurlanish yutilishga teskari bo'lgan jarayondir, uni manfiy yutilish deyish ham mumkin. Spontan nurlanish esa yutilish

jarayonidan tubdan farq qiladi, chunki u tushayotgan nurlanishga, ya'ni uning ta'siriga bog'liq emas.

Kvant nazariyasiga asosan majburiy nurlanish koeffitsiyenti B_{ik} va yutilish koeffitsiyenti B_{ki} o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$g_k B_{ki} = g_i B_{ik} \quad (10)$$

Bu yerda g_k va g_i lar E_k va E_i sathlarning aynish darajasi yoki statistik og'irligi deyiladi. $g_i = g_{ki} = 1$ bo'lganda, $B_{ki} = B_{ik}$ bo'ladi. Bu xususiy hol bo'lib, ikki energetik sathlar orasidagi bir-biriga teng bo'lgan o'tishlar ehtimoliyatini bildiradi. A_{ik} va B_{ki} Eynshteyn koeffitsiyentlari orasida quyidagi muhim bog'lanish mavjud:

$$A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki} \quad (11)$$

Bu munosabat agar yutilish ehtimoliyati ma'lum bo'lsa spontan nurlanish ehtimoliyatining qiymatini topish imkonini beradi. O'tishlar ehtimoliyati bilan bog'liq bo'lgan uyg'ongan holatning muhim xarakteristikalaridan biri uning yashash vaqtidir. Uyg'ongan holatda zarrachaning yashash vaqti spontan nurlanish ehtimoliyati bilan uzviy bog'liqdir. Bu bog'liqlikni (1) munosabatdan keltirib chiqarish mumkin.

Aytaylik, E_i uyg'ongan energetik sathdagi N_i zarrachalar soni $t=0$ vaqtda N_{i0} bo'lsin, vaqt o'tishi bilan $t+\Delta t$ vaqt oralig'ida spontan nurlanish hisobiga ular sonining kamayishi quyidagiga teng bo'ladi:

$$-(dN_i)_k = Z_{ik}^{sp} dt = A_{ik} N_i dt \quad (12)$$

Bundan

$$A_{ik} = -\frac{1}{N_i} \frac{(dN_i)_k}{dt}, \quad (13)$$

ya'ni spontan o'tishlar ehtimoliyati vaqt birligi ichida uyg'ongan holatdagi zarrachalar sonining shu o'tishlar hisobiga nisbiy kamayishiga teng. Uyg'ongan holatdagi zarrachalarni statsionar desak, ya'ni vaqt o'tishi bilan nurlanish bo'lmaganda o'zgarmaydi deb hisoblasak, ya'ni faqat nurlanish hisobiga kamayadi deb qarab, quyidagi tenglamani hosil qilishimiz mumkin:

$$-dN_i = A_i N_i dt \quad (14)$$

Bundan

$$N_i = N_{i0} e^{-A_i t} \quad (15)$$

Shunday qilib, uyg'ongan energetik sathdagi zarrachalar soni vaqt o'tishi bilan eksponensial qonun bo'yicha kamayadi. Har xil zarrachalarning uyg'ongan holatdagi yashash vaqti turlicha bo'ladi. Shuning uchun uning o'rtacha qiymatini topish mumkin. Yashash vaqti A_i orqali quyidagicha ifodalanadi:

$$\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum A_{ik}}, \quad (16)$$

ya'ni uyg'ongan holatdagi zarrachalarning yashash vaqti spontan o'tishlarning to'liq ehtimoliyatiga teskari bo'lgan kattalikdir, bundan

$$A_i = \sum_k A_{ik} = \frac{1}{\tau_i}, \quad (17)$$

τ_i – zarrachaning uyg'ongan holatda yashashining o'rtacha vaqti, ya'ni shuncha vaqtdan keyin zarracha fotonni chiqaradi. A_i esa zarracha tomonidan vaqt birligi ichida chiqariladigan fotonlar soni, τ_i juda kichkina bo'lganda, bu juda katta son bo'lishi mumkin. Misol uchun, atom va molekulalarda elektron holatlarning uyg'otish energiyasi bir necha elektronvolt bo'lgandagi yashash vaqti (bu ko'rish va ultrabinafsha sohada) $\sim 10^{-8}$ sek, ya'ni $A_i = 10^8$ sek⁻¹ ga teng bo'ladi.

Nazorat savollari

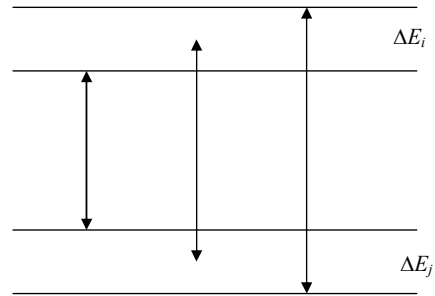
1. Energetik sathlar orasidagi o'tishlar ehtimoliyati nimalarga bog'liq?
2. Eynshteyn koeffitsiyentlarining fizik ma'nosi nima?
3. Majburiy nurlanish bilan spontan nurlanishning farqi nimada?
4. Zarrachalarning uyg'ongan holatda yashash vaqti nimalarga bog'liq?

3-§. Energetik sathlar va spektral chiziqlarning doplercha va tabiiy kengligi

Odatda biz energetik sathlarni aniq qiymatga ega deb, ular orasidagi o'tishlarni ham yagona chastotadan iborat deb qaraymiz. Haqiqatda esa har bir energetik sath ma'lum energiya intervali ΔE_i sath kengligi bilan xarakterlanadi:

$$\nu_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h} \quad (1)$$

Shuning uchun, $\Delta E_i - \Delta E_j$ energetik sathlar orasidagi o'tishlar ham ma'lum ΔE_{ij} energiya intervali chiziq kengligi bilan xarakterlanadi. Chiziq kengligi har ikkala sath kengliklari yig'indisiga teng (8-rasm).

$$\Delta E_{ij} = \Delta E_i + \Delta E_j \quad (2)$$


8-rasm. Energetik sathlar kengligi.

Tinch atom sistemasi uchun sath kengligi va chiziq kengligi tabiiy kenglik deyiladi. Bu kattalik faqat spontan nurlanish ehtimoliyati bilan bog'liq.

Avvalambor, energetik sath tabiiy kengligining qancha bo'lishini bilib olaylik. Shundan keyin spektral chiziq konturi haqida, ya'ni konturda intensivliklarning taqsimlanishi haqida fikr yuritish va tabiiy kenglikning ta'rifini berish mumkin. Buning uchun vaqt va energiyani bog'lovchi kvantomexanik munosabatdan foydalanamiz. Agar biror bir sistemaning yashash payti Δt bo'lsa, unda shu holat energiyasining aniqligi ΔE bo'ladi, ya'ni Geyzenbergning noaniqlik munosabatiga asosan

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \approx 10^{-34} \text{ j}\cdot\text{s}, \quad (3)$$

bu yerda:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi},$$

ΔE – kattalik sathning kengligini bildiradi. Agar shu sathda sistemaning yashash vaqti cheksiz katta bo'lganda sathning kengligi cheksiz kichik bo'lar edi. Bu normal, ya'ni zarralarning yashash payti

cheksiz bo'lgan sathlar uchun o'rinli. Aksincha yashash payti kichik bo'lgan sathning kengligi katta bo'ladi. Sistemaning uyg'ongan E_i holatdagi yashash payti $\Delta t = \tau_i$ deb, (3) dan

$$\Delta E_i \sim \frac{\hbar}{\tau_i} \quad (4)$$

ni hosil qilamiz. Chastota birliklarida

$$\Delta \nu_i = \frac{\Delta E_i}{h} \sim \frac{1}{2\pi\tau_i}. \quad (5)$$

Bu formula yashash vaqti orqali chastotadagi noaniqlikni ifodalaydi. Oddiy uyg'ongan elektron holatlarning yashash davri 10^{-8} sek bo'lganligi tufayli quyidagi kattalikni hosil qilamiz:

$$\Delta \nu \sim \frac{1}{2\pi \cdot 10^{-8}} \text{ sek}^{-1} \sim 10^7 \text{ sek}^{-1} \quad (6)$$

Bu aytaylik, $\nu = 10^{15} \text{ sek}^{-1}$ ($\lambda = 3000 \text{ \AA}$) da $\Delta \nu/\nu$ nisbat 10^{-8} ni beradi yoki energiya birligida $10^{-34}/10^{-8} = 10^{-26} \text{ j}\cdot\text{s}$. Bu sathning kengligini va spektral chiziqning juda ingichka, ya'ni kichkinaligini ko'rsatadi. Haqiqatda esa spektral chiziqning kengligi ancha katta bo'ladi (vazifa: $\lambda = 25000 \text{ \AA}$ bo'lganda tabiiy kengligi qancha bo'lishini toping). Shuni qayd etib o'tish lozimki, $\Delta \nu$ chiziq kengligi ν chastotaga bog'liq emas, E_i va E_j energetik sathlarning ma'lum τ_i va τ_j yashash vaqtlarida (1) va (5) ga asosan quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\Delta \nu_{ij} = \Delta \nu_i + \Delta \nu_j \sim \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right). \quad (7)$$

$\Delta \nu_{ij}$ faqat shu vaqtlar bilan aniqlanadi. (5) formuladagi yashash vaqti τ_i ni E_i sathdan barcha quyi sathlarga to'liq spontan o'tish ehtimoliyati A_i bilan almashtirishimiz mumkin, u holda:

$$\Delta \nu_i \sim \frac{1}{2\pi} A_i, \quad (8)$$

ya'ni sathning kengligi berilgan sathdan pastki energetik sathlarga spontan o'tishlarning to'liq ehtimoliyatiga proporsional bo'lib, taqriban shunday qiymatga ega bo'ladi. Agar $\omega = 2\pi\nu$ ekanligini hisobga olsak, $\Delta \omega_i \sim A_i$ bo'ladi. U holda E_i sathdan E_j pastki sathga o'tishga mos keluvchi spektral chiziq uchun

$$\Delta \nu_{ij} = \Delta \nu_i + \Delta \nu_j \sim \frac{1}{2\pi} (A_i + A_j) \quad (9)$$

Agar pastki sath asosiy sath bo'lsa, u holda asosiy sath uchun $\tau=\infty$ va $A_j=0$ bo'ladi va spektral chiziqlarning kengligi yuqorigi energetik sathning kengligi bilan mos tushadi.

Shuni aytish kerakki, hatto $A_j=0$ bo'lgan taqdirda ham spektral chiziqlarning kengligi A_{ij} o'tishlar ehtimoliyati bilan emas, balki barcha $A_i = \sum_k A_{ik}$ yuqorigi sathlardan o'tish ehtimoliyati bilan belgilanadi.

Agar yuqori energetik sathdan pastki $A_j=0$ bo'lgan energetik sathga o'tishning yagona imkoniyati bo'lsa, u holda

$$A_i = A_{ij}, \quad \Delta v_{ij} \sim \frac{1}{2\pi} A_{ij}, \quad (10)$$

bunday hol birinchi uyg'ongan holatdan E_2 dan asosiy holatga o'tganda sodir bo'lishi mumkin. Bu keltirilgan xulosalar spektral konturning tabiiy kengligini topish imkonini bermaydi. Spektral konturning tabiiy kengligini topish uchun kvant elektrodinamikasi usullaridan foydalanish mumkin.

Agar klassik nuqtayi nazardan erkin tebranayotgan klassik ossillyatorning so'nish tenglamasini qarasak, u eksponensial qonun bilan so'nishini ko'ramiz:

$$q = a \cos 2\pi v_0 t = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \cos 2\pi v_0 t, \quad (11)$$

a – tebranish amplitudasi, γ_0 – so'nish koeffitsiyenti. Bundan tebranish amplitudasi

$$a = a_0 e^{-\frac{\gamma_0}{2}t} \quad (12)$$

eksponensial qonun bo'yicha kamayadi

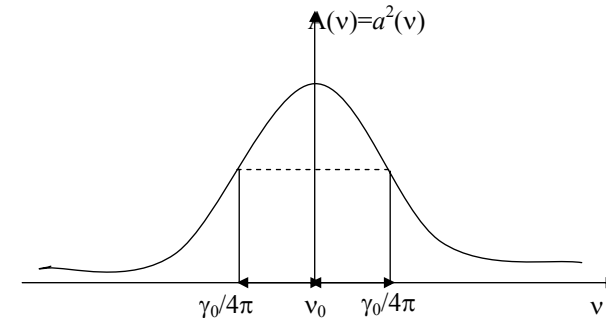
$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3},$$

bu yerda e – elektron zaryadi, m_e – elektronning massasi, c – yorug'lik tezligi.

So'nuvchi tebranish monoxromatik bo'lmasdan, balki chastotalar farqi $(v - v_0)$ orta borishi bilan uning amplitudasi kamayib boradi. Amplitudaning kvadrati chastotaning funksiyasi sifatida quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$a^2(v) = a^2(v_0) \left(\frac{\gamma_0}{2} \right)^2 \frac{1}{4\pi^2 (v - v_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2} \right)^2} \quad (13)$$

Bunday amplituda va chastota bilan tebranayotgan ossillyator 9-rasmda tasvirlangan konturni beradi.



9-rasm. Ossilyatorning tebranish konturi.

So'nuvchi ossillyator uchun amplituda kvadratining chastota bo'yicha taqsimlanishi nurlanish energiyasining chastota bo'yicha taqsimlanishiga mos tushadi: $a^2(v) \sim W(v)$. Shuning uchun

$$W(v) = W(v_0) \left(\frac{\gamma_0}{2} \right)^2 \frac{1}{4\pi^2 (v - v_0)^2 + \left(\frac{\gamma_0}{2} \right)^2}, \quad (14)$$

bunda

$$4\pi^2 (v - v_0)^2 = \left(\frac{\gamma_0}{2} \right)^2 \quad (15)$$

bo'lganda $W(v)$ $W(v_0)$ ga nisbatan ikki marta kamayadi, ya'ni $v - v_0 = \pm \frac{\gamma_0}{4\pi}$ bo'lganda quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta v_0 = 2 \cdot \frac{\gamma_0}{4\pi} = \frac{\gamma_0}{2\pi}.$$

Bu kattalik spektral chiziqlarning kengligini xarakterlaydi va yarim kenglik deyiladi. Kvant nazariyasiga asosan $\gamma_0=A_0$, ya'ni so'nish koeffitsiyenti spontan o'tishlar ehtimoliyatiga teng.

Shunday qilib, spektral chiziqlarning kengligi

$$\Delta\nu_0 = \frac{\gamma_0}{2\pi} = \frac{A_0}{2\pi}.$$

Agar soʻnash koeffitsiyenti

$$\gamma_0 = \frac{8\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3} \quad (16)$$

ekanligini hisobga olsak, u holda quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\Delta\nu_0 = \frac{4\pi^2 e^2 v^2}{3m_e c^3} \quad (17)$$

Agar chastotadan toʻlqin uzunligiga oʻtsak, u holda

$$\Delta\lambda = \Delta\frac{c}{\nu} = -\frac{c}{\nu^2} \Delta\nu. \quad (18)$$

(18) ifodani diffirensiallasak,

$$\Delta\lambda = \Delta\frac{c}{\nu} = \Delta c \nu^{-1} = -1c\nu^{-2} \Delta\nu = -\frac{c}{\nu^2} \Delta\nu$$

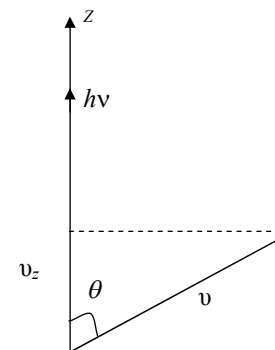
$$\Delta\lambda_0 = \frac{4\pi^2 e^2}{3m_e c^2} \quad (19)$$

ekanligi kelib chiqadi. Koʻrinib turibdiki, bu yerda hamma kattaliklar doimiydir. Demak, klassik nazariyaga asosan spektral chiziqlarning toʻlqin uzunliklarida ifodalangan kengligi toʻlqin uzunligiga bogʻliq emas ekan.

$\Delta\lambda_0$ esa nihoyatda kichkina son boʻlib, $\sim 10^{-12}$ sm ni tashkil qiladi. Haqiqatda amaliy spektroskopiyada spektral chiziqlarni qaraganimizda, u maʼlum kenglikka ega ekanligini koʻramiz. Spektral chiziqlarning bunday keng boʻlishining sabablaridan biri zarrachalarning issiqlik harakati va zarrachalarning bir-biri bilan oʻzaro taʼsiridir. Zarrachalarning issiqlik harakati spektral chiziqlarni Dopler effekti bilan bogʻliq boʻlgan kengayishiga olib keladi, yaʼni nurlanayotgan yoki yutilayotgan zarrachalar chastotasi ularning ilgarilanma harakatining tezligiga qarab bir-biridan farq qiladi. Agar zarracha v tezlik bilan nurlanishning yoʻnalishiga nisbatan θ burchak ostida harakat qilayotgan boʻlsa, u holda chastotaning Doplercha oʻzgarishi quyidagiga teng boʻladi (10-rasm):

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \theta = \nu_0 \frac{v}{c}, \quad (20)$$

ν_0 – tinch holatdagi zarracha chiqaradigan chastota. Zarrachalar turli yoʻnalish va turlicha tezlik bilan harakat qilayotganini eʼtiborga olsak, u holda ν_0 chastotadan tashqari bir qancha chastotalar toʻplami hosil boʻladi, yaʼni spektral chiziqlar Doplercha kengayadi.



10-rasm. Chastotaning Doplercha oʻzgarishi.

Sistemada issiqlik muvozanati boʻlgan paytda zarrachalarning ularning tezliklariga qarab taqsimlanishi Maksvell qonuniga asosan aniqlanadi:

$$I(\nu) = I(\nu_0) e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2}, \quad (21)$$

$$\beta = \frac{mc^2}{2kT} \frac{1}{\nu_0^2}. \quad (22)$$

Shunday qilib, intensivlik spektral chiziqlarning chetlarida eksponensial qonun bilan kamayadi. $\Delta\nu$ esa $e^{-\beta(\nu - \nu_0)^2} = \frac{1}{2}$ shartdan aniqlanadi. Bu esa $\beta (\nu - \nu_0) = \ln 2$ ni beradi va bundan:

$$\Delta\nu = 2|\nu - \nu_0| = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}} = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2kT}{mc^2} \ln 2} \quad (23)$$

Koʻrinib turibdiki, spektral chiziqlarning Doplercha kengligi absolut temperaturadan chiqarilgan kvadrat ildiziga toʻgʻri proporsional, zarrachaning massasidan chiqarilgan kvadrat ildiziga teskari proporsional. Agar massaning oʻrniga $\mu = Nm$ molekulyar ogʻirlikni kiritsak va barcha doimiyliklarni son qiymatini qoʻysak, u holda:

$$\Delta v = v_0 \frac{2}{c} \sqrt{2kN \ln 2} \sqrt{\frac{T}{\mu}} = 0,71 \cdot 10^{-6} v_0 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ sek}^{-1} \quad (24)$$

$$\frac{\Delta v}{c} = 0,71 \cdot 10^{-6} \frac{v_0}{c} \sqrt{\frac{T}{\mu}} \text{ sm}^{-1} \quad (25)$$

Masalan, oddiy uy temperaturasida $T=300\text{K}$ natriyning D chizig'i uchun ($\mu=23$) $\left(\frac{\Delta v}{c}\right)_{Na} = 0,044 \text{ sm}^{-1}$, ya'ni taqriban $\frac{1}{20} \text{ sm}^{-1}$. Shu

chiziqning tabiiy spektral kengligi $\Delta v_i \sim \frac{1}{2\pi\tau}$ ga asosan $\tau=1,6 \cdot 10^{-8} \text{ sek}$,

$$\frac{\Delta v}{c} = \frac{1}{2\pi c\tau} = 0,00033 \text{ sm}^{-1} \text{ taqriban } 100 \text{ marta kichik.}$$

Doplercha kengayish siyraklashtirilgan gazlarda, ya'ni zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sir kam bo'lib, bu ta'sir tufayli kengayishni hisobga olmasa ham bo'ladigan holda muhim ahamiyatga ega bo'ladi.

Bunday sharoit, masalan, simobli lampalarda bo'lishi mumkin. Simobli lampalardan to lazerlar kashf qilingunga qadar spektroskopiyada eng asosiy yorug'lik manbalari sifatida foydalanilgan. Dopler effekti hisobiga kengayishni kamaytirish uchun yorug'lik manbayi va signal qabul qiluvchi qurilma sovitiladi.

Yengil atomlar uchun Dopler effekti hisobiga kengayish ancha katta. Masalan H vodorod atomi uchun simob atomiga nisbatan bu kattalik 200 marta katta $\mu_H = 1$, $\mu_{\text{simob}} = 200 \sqrt{\frac{T}{\mu}}$ ga asosan chiziq

kengligi bir xil temperaturada atom yoki molekulaning molekulyar massasiga bog'liq. Spektral chiziqlarning Doplercha kengayishi ham atomlar, ham molekulalarga tegishlidir. Spektral chiziqlarning kengayishida Dopler effektidan tashqari, zarrachalarning o'zaro ta'siri ham katta rol o'ynaydi. Spektral chiziqlarning kengayishini asosan ana shu o'zaro ta'sir belgilaydi.

Nazorat savollari

1. Spektral chiziqning tabiiy kengligi nima?
2. Spektral chiziqning kengligi qanday omillarga bog'liq?
3. Dopler effekti tufayli spektral chiziqning kengayishi atom yoki molekulalarning turiga qanday bog'liq?

4-§. Spektral chiziqlarning intensivligi. Yutilish koeffitsiyenti bilan Eynshteyn koeffitsiyentlari orasidagi bog'lanish

Atom va molekular spektrlarining asosiy eksperimental xarakteristikasi chastota bilan birgalikda spektral chiziqning yoki polosaning intensivligidir.

Nurlanish spektrining intensivligi nurlanish manbayidan chiqayotgan uyg'ongan zarrachalarning energiyasi bilan bevosita bog'liqdir. Yutilish spektrining intensivligi esa o'rganilayotgan moddaning yutilish koeffitsiyentiga, u esa o'z navbatida shu modda zarrachalari yutayotgan energiyaga bog'liq.

Yuqorida aytib o'tganimizdek, chiqarilayotgan va yutilayotgan turli chastotadagi nurlanishning energiyasi o'tishlar sodir bo'layotgan energetik sathlarning to'ldirilganligiga va o'tishlar ehtimoliyatiga bog'liq.

O'tgan mavzularda qaralganidek, spontan nurlangan, yutilgan va majburiy nurlangan zarrachalar soni quyidagiga teng:

$$Z_{ik}^{(sp)} = A_{ik}, \quad Z_{ki}^{(yut)} = B_{ki}\rho(v)n_k, \quad Z_{ik}^{(maj)} = B_{ik}\rho(v)n_i \quad (1)$$

(1)ni nurlanayotgan fotonning energiyasi $h\nu = E_i - E_k$ ga ko'paytirib, har bir jarayon uchun energiya quvvatini olamiz:

$$U_{in}^{(sp)} = h\nu A_{ik}n,$$

$$U_{ki}^{(yut)} = h\nu B_{ki}\rho(v)n_k.$$

$$U_{ik}^{(maj)} = B_{ik}\rho(v)n_i. \quad (2)$$

Yutilish va majburiy nurlanish bir-biriga teskari bo'lgan jarayonligidan ana shu majburiy o'tishlar hisobiga fotonlar sonining kamayishi

$$Z_{ki}^{(yut)} = Z_{ki}^{(yut)} - Z_{ik}^{(maj)} = \rho(v) (n_k B_{ki} - n_i B_{ik}), \quad (3)$$

qavs ichidagi ifodani $g_k B_{ki} = g_i B_{ik}$ dan foydalanib quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$n_k B_{ki} - n_i B_{ik} = n_k B_{ki} \left(1 - \frac{n_i B_{ik}}{n_k B_{ki}}\right) = n_k B_{ki} \left(1 - \frac{n_i g_k}{n_k g_i}\right) \quad (4)$$

va

$$U_{ki}^{(yut)} = U_{ki}^{(yut)} - U_{ik}^{(maj)} = h\nu (n_k B_{ki} - n_i B_{ik}) \rho(v) \quad (5)$$

ekanligini hisobga olib,

$$Z_{ki}^{(yut)r} = \rho(v) n_k B_{ki} \left(1 - \frac{n_i g_k}{n_k g_i} \right) = Z_{ki}^{(yut)} \left(1 - \frac{n_i g_i}{n_k g_i} \right);$$

$$U_{ki}^{(yut)} = U_{ki}^{(yut)} \left(1 - \frac{n_i g_k}{n_k g_i} \right) \quad (6)$$

ni olamiz. Shunday qilib, majburiy nurlanish tufayli yutilishning $\frac{n_i g_k}{n_k g_i}$ ga teng bo'lgan nisbiy kamayishi sodir bo'ladi.

Yuqoridagi ifodalardagi n_i va n_k kattaliklar zarrachalarning sathlarda energiyalari bo'yicha taqsimlanishiga bog'liq. Berilgan E_j energiyali sathning n_j to'ldirilganligi hajm birligidagi zarrachalarning umumiy soni n_0 ga va g_j proporsionaldir. Shuning uchun

$$n_j = g_j n_0 \phi_j \quad (7)$$

$$\phi_j = \frac{1}{g_j} \frac{n_j}{n_0} \quad (8)$$

– diskret sathlar bo'yicha zarrachalarning taqsimlanish funksiyasi. Bu alohida zarracha uchun shu zarrachaning energiyasi E_j bo'lgan har bir energetik sathda bo'lish ehtimoliyatini bildiradi, $g_j \phi_j$ esa zarrachaning g_j marta ifodalangan E_j sathda bo'lish ehtimoliyatini bildiradi. Zarrachalarning umumiy soni:

$$n_0 = \sum_j n_j = \sum_j g_j \phi_j \quad (9)$$

Bu yerda $\sum_j g_j \phi_j = 1$, ya'ni zarrachalarning barcha mumkin bo'lgan kvant holatlarida bo'lish ehtimoliyatlarining yig'indisi birga teng.

Sathlarning to'ldirilganligi va taqsimlanish funksiyasi, avvalambor, moddaning termodinamik muvozanat holatiga bog'liq.

Biz sathlar to'ldirilganligi termodinamik muvozanatda bo'lgan holda, ya'ni sathning to'ldirilganligi to'lig'icha moddaning temperaturasi bilan bog'liq holni mufassal qaraymiz. Bu bizga yutilish va chiqarish spektrlarining intensivliklarini muvozanat bo'lgan va muvozanat buzilgan paytda aniqlash imkonini beradi.

Termodinamik muvozanatda bo'lgan modda uchun zarrachalarning sathlar bo'yicha taqsimlanishi Maksvell-Bolsman qonuniga asosan aniqlanadi:

$$n_j = g_j n_0 A l^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad (10)$$

bu yerda A – hamma sathlar uchun bir xil bo'lgan va T – absolut temperaturaga bog'liq bo'lgan ko'paytuvchi. Bu formula termodinamik muvozanat bo'lganda E_j sathning absolut to'ldirilganligini aniqlaydi. Absolut to'ldirilganlikdan nisbiy to'ldirilganlikka osongina o'tish mumkin. Ikkita E_j va E_k sathlar uchun to'ldirilganlik nisbati:

$$\frac{n_j}{n_k} = \frac{g_j}{g_k} e^{-\frac{E_j - E_k}{kT}} \quad (11)$$

Bu zarrachalarning umumiy soniga va A ko'paytuvchiga bog'liq bo'lmasdan, g_j/g_k (qaralayotgan sathlar statistik og'irliklarining nisbati) aniqlik bilan aniqlanadi. Bu formulaga asosan E_j sathning asosiy E_1 sathga nisbatan to'ldirilganligi

$$\frac{n_j}{n_1} = \frac{g_j}{g_1} e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}} \quad (12)$$

bo'lganda, bundan

$$n_j = \frac{g_j}{g_1} n_1 e^{-\frac{E_j - E_1}{kT}}. \quad (13)$$

Bu formula E_j sathning absolut to'ldirilganligini birinchi asosiy sathning to'ldirilganligi orqali ifodalaydi. Agar bu ifodalarda eksponenta

$$\frac{\Delta E}{kT} \ll 1 \quad (14)$$

bo'lsa, u holda $e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT}$ bo'ladi va to'ldirilganlik temperaturaga bog'liq bo'lmaydi. Agar

$$\frac{\Delta E}{kT} \gg 1 \quad (15)$$

bo'lsa, u holda eksponenta temperaturaga bog'liq. Temperatura 2 marta ortganda eksponenta

$$\frac{e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}}{e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} = e^{\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (16)$$

marta ortadi. Bu (15) shart bajarilganda juda katta son bo'ladi:

$$k = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ erg} = 0,86 \cdot 10^{-4} \text{ ev}.$$

$$1 \text{ ev} \approx 8000 \text{ sm}^{-1} \approx 23000 \text{ kal/mol} \approx 12000^\circ \text{ K}.$$

$T = 10000^\circ \text{ K}$ bo'lganda $kT \approx 1 \text{ ev} \approx 8000 \text{ sm}^{-1}$ bo'ladi. Xona temperaturasi $T \approx 300^\circ \text{ K}$ da $kT \approx 0,025 \text{ ev} \approx 200 \text{ sm}^{-1}$.

Energiyalar farqi $0,5 \text{ ev} \approx 4000 \text{ sm}^{-1}$ ($\lambda = 2,5 \text{ mkm}$) bo'lganda, oddiy temperatura uchun $\alpha = \frac{\Delta E}{kT} \approx 20$, ya'ni asosiy sathdan $0,5 \text{ eV}$ yuqoridagi uyg'ongan sathdagi zarrachalar soni e^α ga asosan asosiy sathdagi zarrachalarning $2 \cdot 10^{-9}$ tasini tashkil qilar ekan. Ma'lumki, normal sharoitdagi gaz uchun 1 sm^3 hajmdagi zarrachalar soni (Loshmid soni)

$$L = \frac{N_0}{V} = \frac{\text{Avagadro soni}}{1 \text{ mol gaz hajmi}} = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{2,24 \cdot 10^4 \text{ sm}^3},$$

$L = 2,7 \cdot 10^{19}$. Shuning uchun 1 sm^3 dagi uyg'ongan holatdagi zarralar soni $\sim 5 \cdot 10^{10}$ ta bo'ladi. Energiyalar farqi $\Delta E = 1 \text{ ev} \approx 8000 \text{ sm}^{-1}$ ($\lambda = 1,25 \text{ mkm}$) bo'lganda $\alpha = 40$ bo'ladi va uyg'ongan holatdagi zarrachalar soni $2 \cdot 7 \cdot 10^{19} - 4 \cdot 10^{-18} \approx 10^2$, ya'ni 1 sm^3 dagi zarrachalar soni atigi 100 ta 6000° K da $kT \approx 0,5 \approx 4000 \text{ sm}^{-1}$. Hatto $\Delta E = 5 \text{ ev} \approx 40000 \text{ sm}^{-1}$ ($\lambda = 2500 \text{ \AA}$) bo'lganda ham $\alpha = 10$, $e^{-\alpha} = \frac{1}{20000}$ va uyg'ongan holatdagi zarralar soni atmosfera bosimida

$$\frac{1}{20} \cdot 2,7 \cdot 10^{19} \frac{1}{20000} \approx 10^{14}.$$

Molekulalarning yutish xossalari bilan Eynshteyn koeffitsiyentlari orasidagi munosabatni qarab chiqamiz. Agar yorug'lik nuri biror muhit orqali o'tsa, o'tgan nurning intensivligi tushayotgan nurning intensivligiga nisbatan quyidagi eksponensial qonun bo'yicha kamayadi.

$$I = I_0 e^{-\chi x}, \quad (17)$$

bu yerda x – yutuvchi qatlamning qalinligi, χ – yutilish koeffitsiyenti. Bu kattalik nurlanish oqimining yutilish hisobiga susayishini xarakterlaydi. Bu kattalikning ma'nosini tushunish uchun hajmiy yutilish qobiliyati degan tushuncha kiritiladi.

$$a_v = \frac{U_v^{(yut)}}{\rho(v)} = \frac{h\nu n_k B_{ki}(v) \rho_v}{\rho(v)} = h\nu n_k B_{ki}(v) \quad (18)$$

$$a'_v = \frac{U_v^{(yut)'} }{\rho(v)} = \frac{h\nu(n_k B_{ki}(v) - n_i B_{ik}(v)) \rho_v}{\rho(v)} = h\nu(n_k B_{ki}(v) - n_i B_{ik}(v)) \quad (19)$$

yutilish koeffitsiyenti bilan hajmiy yutilish qobiliyati orasida quyidagi munosabat mavjud:

$$\chi_v = \frac{a_v}{c} = \frac{h\nu n_k B_{ki}(v)}{c} \quad (20)$$

$$\chi'_v = \frac{a'_v}{c} = \frac{h\nu(n_k B_{ki}(v) - n_i B_{ik}(v))}{c} \quad (21)$$

(20) ifoda majburiy nurlanishni hisobga olmagan hol uchun, (21) esa majburiy nurlanishni hisobga olgan hol uchun o'rinlidir. Real sharoit uchun, albatta, majburiy nurlanish hisobga olinadi. (21)ni quyidagi ko'rinishda ham yozish mumkin:

$$\chi_v = \frac{1}{c} h\nu n_k \left(1 - \frac{n_i}{n_k} \frac{g_k}{g_i}\right) B_{ki}(v). \quad (22)$$

Endi yutilish koeffitsiyentining qanday omillarga bog'liq ekanligini qaraylik. (22) da n_k ni $n_k - n_0 g_k \phi_k$ bilan solishtirsak va $n_i g_k / n_k g_i$ ning o'rniga ϕ_i / ϕ_k ni qo'ysak, u holda quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\chi_v = \frac{1}{c} h\nu n_k \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_k}\right) B_{ki}(v) = \frac{1}{c} h\nu n_0 g_k \phi_k \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_k}\right) B_{ki}(v) \quad (23)$$

Bu formuladan ko'rinadiki, yutilish koeffitsiyenti χ yutuvchi zarrachalar soni n_0 ga proporsional ekan. Bu ifodani

$$\chi_v = \sigma_v n_0 \quad (24)$$

deb yozish mumkin.

$$\sigma_v = \frac{1}{c} h\nu g_k \phi_k \left(1 - \frac{\phi_i}{\phi_k}\right) B_{ki}(v) \quad (25)$$

U holda yutilish qonuni

$$I_v = I_0 e^{-\sigma_v n_0 x} \quad (26)$$

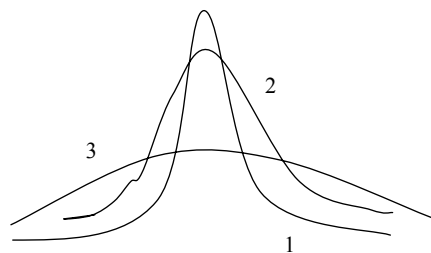
bo'ladi. Taqsimlanish funksiyasi $\phi_k = A l^{-\frac{E_k}{kT}}$ ekanligidan

$$\frac{\varphi_i}{\varphi_k} = e^{-\frac{E_i - E_k}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (27)$$

u holda yutilish koeffitsiyenti quyidagicha bo'ladi:

$$\chi_v = \frac{1}{c} h\nu n_k \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}} \right) B_{ki}(\nu) \quad (28)$$

Yutilish koeffitsiyentining temperaturaga bog'liqligi 11-rasmda keltirilgan.



11-rasm. Turli temperaturalarda molekulaning yutilish polosasi ko'rinishi ($T_1 < T_2 < T_3$).

Bundan ko'rinadiki, temperatura ortishi bilan yuqori energetik sathlardan yutilish orta boradi. Agar real molekula misolida qarasak, T_1 temperaturada yutilish polosasi ingichka bo'lsa, T_2 temperaturada u polosa kengayganini ko'ramiz (11-rasm). Agar $T_1 < T_2 < T_3$ bo'lsa, bunda barcha polosalarning yuzasi bir xil bo'ladi, chunki yutuvchi zarrachalarning umumiy soni doimiy qoladi. Temperatura ortishi bilan yuqori energetik sathlardagi zarrachalarning soni ortib boradi.

Nazorat savollari

1. Spektral plosaning intensivligi qanday omillarga bog'liq?
2. Termodinamik muvozanat nima?
3. Energetik sathlardagi zarrachalar soni nimalarga bog'liq?
4. Aynish darajasi nima?
5. Yutilish koeffitsiyenti qanday faktorlarga bog'liq?

5-§. Atomlar sistemasining simmetriyasi. Simmetriya elementlari

Energetik sathlar va ularning holatini tasniflashda, qarayotgan atom yoki molekularlar sistemasining simmetriyasi muhim rol o'ynaydi. Turli atom sistemalari, molekularlar turlicha simmetriya xossasiga ega bo'ladi. Molekulalarning xususiy tebranishlari, ba'zi bir chastotalarning bir-biriga teng bo'lib qolishi ularning simmetriyasiga bog'liqdir. Simmetriya markazi, simmetriya tekisligi, simmetriya o'qi molekulalarning simmetriya elementlari hisoblanadi.

Agar molekula simmetriya markaziga ega bo'lsa, u holda molekuladagi har bir atomning xuddi o'ziga o'xshagan sherigi bo'ladi va bu sherigi simmetriya markazidan o'tgan to'g'ri chiziqli yotadi, xuddi shu chiziqli, lekin markazning boshqa tomonida o'sha atom yotadi.

Erkin sistema uchun fazoda barcha yo'nalishlar bir xil. Bunday sistemaning simmetriyasi umumiy holda sferik simmetriya bo'ladi. Bunga alohida atomlarni misol keltirish mumkin.

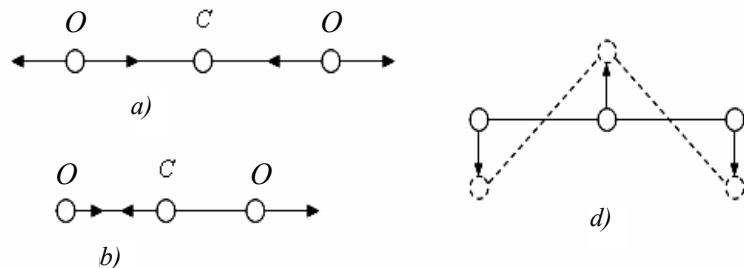
Agar sistema bir jinsli maydonda joylashgan bo'lsa, u holda shu maydon yo'nalishi bo'yicha ajratilgan yo'nalish o'qi bo'lib, qolgan shu o'qqa, maydon yo'nalishiga perpendikular bo'lgan barcha yo'nalishlar teng huquqlidir. Sistemaning bir jinsli maydondagi simmetriyasi aksial simmetriya deyiladi.

Aksial va sferik simmetriyalar fazoviy simmetriyaning xususiy holidir. Bir xil zarrachali sistemalar, masalan, bir xil atomlardan tashkil topgan molekularlar uchun o'rin almashtirish simmetriyasi bo'ladi. Masalan, suv molekulasidagi vodorod atomlarining o'рни almashganda uning xossalari o'zgarmaydi. Buning uchun maxsus simmetriya elementlari degan tushuncha kiritiladi. Bular simmetriya o'qi, simmetriya tekisligi va simmetriya markazidir.

Agar molekula biror bir simmetriya elementiga ega bo'lsa, shu elementga nisbatan molekulaning tebranishi simmetrik yoki antisimmetrik bo'lishi mumkin.

Simmetrik tebranishda molekulaning simmetriyasi shu simmetriya elementiga nisbatan o'zgarmaydi, antisimmetrik tebranishda esa o'zgaradi, bunga misol CO_2 molekulasida (12-rasm): a) holatda sim-

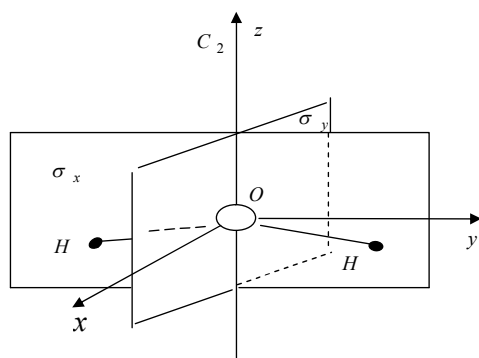
metrik tebranish simmetriya saqlanadi; b) holatda antisimmetrik tebranish bo'lgani uchun simmetriya saqlanmaydi; d) holatda molekula deformatsiyalanadi, shuning uchun deformatsion tebranish deyiladi.



12-rasm. CO₂ molekulasida tebranishlari.

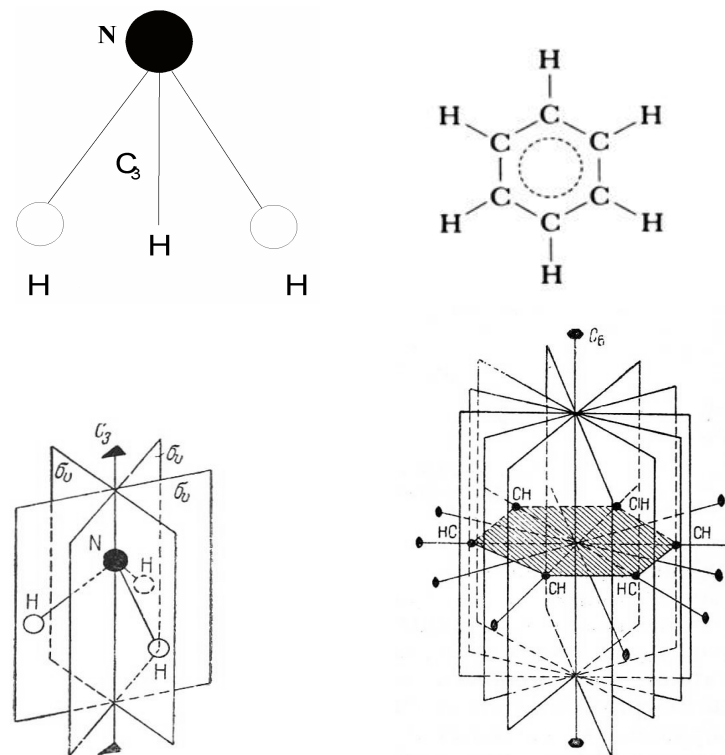
Bitta kislorod va uglerod atomlari bir-biriga yaqinlashib, molekulaning og'irlik markazi shu tomonga siljiydi. Simmetriya tekisligi yoki simmetriya markazida atomlar aks ettirilganda yoki simmetriya o'qi atrofida buralganda molekula o'zining muvozanat vaziyatini, ya'ni dastlabki holatini saqlaydi.

Masalan, suv molekulasida simmetriya tekisligida aks ettirilganda kislorod atomi o'z o'rnida qoladi, vodorod atomlari esa o'z o'rnini almashtiradi (13-rasm).



13-rasm. Suv molekulasining simmetriya tekisliklari σ_x va σ_y , simmetriya o'qi C_2 .

Shuningdek, ammiak molekulasida azot atomi o'z o'rnida turadi, vodorod atomlari esa o'rinlarini almashtiradi yoki benzol molekulasining simmetriya markazida aks ettirganda uglerod va vodorod atomlari o'z o'rinlarini almashtiradi (14-rasm).



14-rasm. Ammiak va benzol molekulasida strukturalari va simmetriyasi.

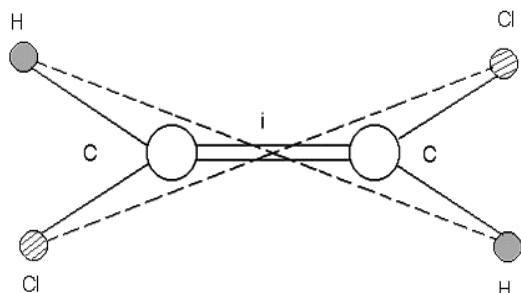
Har bir molekulaning normal konfiguratsiyasi fazoviy simmetriyaning ma'lum bir guruhiga tegishli bo'ladi.

1. C_n – simmetriya o'qi deyiladi, n – simmetriya tartib raqami bo'lib, bu sistemaning shu o'q atrofida n marta 2π burchakka burish mumkinligini ko'rsatadi. Uchburchak uchun C_3 , to'rtburchak uchun C_4 , benzol uchun C_6 . Agar C_1 bo'lsa, u holda hech qanaqa simmetriyaga ega emas. Simmetriya o'qi C_7 gacha uchraydi va C_∞ bo'-

ladi. Bu silindrik figura barcha bir xil atomli molekular va chiziqli molekular CO_2 , C_2H_2 , HCN va hokazolar uchun C_∞ bo'ladi.

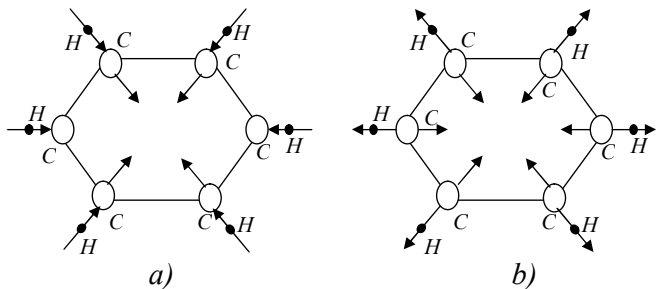
2. Sistemaning barcha koordinatalari aks ettirilgan tekislik simmetriya tekisligi deyiladi. Bu tekislik vertikal hamda gorizonttal ko'rinishda bo'ladi. Sistemaning bosh simmetriya o'qi vertikal tekislikda joylashadi (14-rasm).

3. Simmetriya markazi. Barcha bir xil atomdan tashkil topgan ikki atomli molekular hamda sferik molekular simmetriya markaziga ega. Bir xil molekulaning ikki izomeridan biri simmetriya markaziga ega bo'lishi mumkin, biri esa ega bo'lmagligi mumkin. Masalan, cis va transdixloretilen $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{H}_2$ (15-rasm).



15-rasm. Transdixloretilen molekulasida simmetriya markazi.

Molekulaning tebranishi shu molekulaning hamma simmetriya elementlariga nisbatan simmetrik bo'lsa, bu tebranish to'la simmetrik deyiladi. To'la simmetrik tebranishda molekulaning simmetriyasi o'zgarmay qolaveradi. Misol sifatida benzol molekulasida C_6H_6 ni keltirish mumkin (16-rasm).



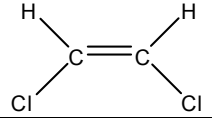
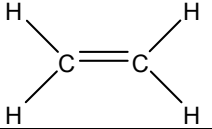
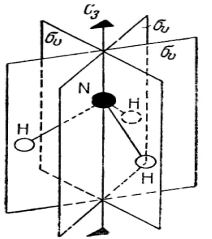
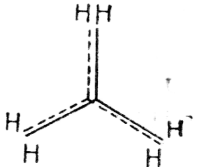
16-rasm. Benzol molekulasining to'la simmetrik tebranishi.

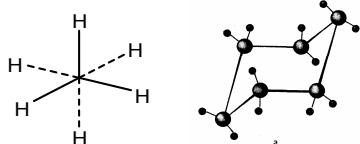
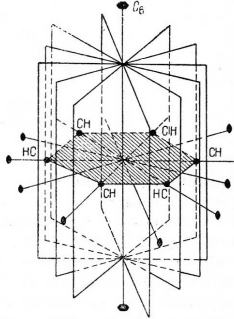
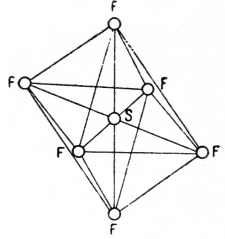
Benzol molekulasida ikki xil to'la simmetrik tebranish bo'ladi. To'la simmetrik tebranishlar kombinatsion sochilish spektrida intensiv namoyon bo'ladi. Antisimmetrik tebranishlar infraqizil yutilishida yaxshi namoyon bo'ladi. Quyidagi 3-jadvalda oddiy simmetriya elementlariga ega bo'lgan molekula guruhlari keltirilgan.

3-jadval

Molekula simmetriya elementlari guruhlari

Guruhning belgilanishi	Simmetriya elementlari	Molekulalarga misollar va ularning tuzilishi
C_1	Birinchi tartibli simmetriya o'qi, simmetriya mavjud emasligini bildiradi	Ikkilamchi butil spirti
i yoki C_i	Simmetriya markazi $i=C_2$	Mizovini kislotasi
C_2	Ikkinchi tartibli simmetriya o'qi	Vodorod peroksid- H_2O_2
C_s	Simmetriya tekisligi σ	HOCl -nochiziqli molekula
C_{2h}	S_2 o'q, gorizont tekislik, σ_h perpendikular o'q, simmetriya markazi	Yassi molekula, trans-dixloretilen

$D_2 \equiv V$	Uchta o'zaro perpendikular C_2 o'q	Etilenning qisman buralgan formasi
C_{2v}	C_2 o'q va bu o'q orqali o'tuvchi ikkita σ_v tekislik	H_2O , $COCl_2$, sisdixloretilen CH_2Cl_2 
$D_{2h} \equiv V_h$	Uchta o'zaro perpendikular S_2 ikkinchi tartibli 3 ta o'q bilan kesishuvchi σ tekislik, simmetriya markazi	Yassi molekulalar, tetraxloretilen, etilen 
$D_{2d} \equiv V_d$	C_4 ko'zguli buraluvchi o'q, unga perpendikular ikkita C_2 o'q va ikkita C_4 bilan kesishuvchi tekislik	Allen $CH_2=C=CH_3$
C_{3v}	C_3 o'q, uchta σ_v ekvivalent simmetriya tekisligi	NH_3 , $CHCl_3$ trigonal piramidalar 
D_{3h}	C_3 o'q, unga perpendikular bo'lgan uchta S_2 o'q, uchta ekvivalent σ_v tekislik, bitta σ_h tekislik	BCl_3 , ionlar NO_3^- , CO_3^{2-} 1, 3, 5-uchxlorbenzol, etanning sis konfiguratsiyasi 

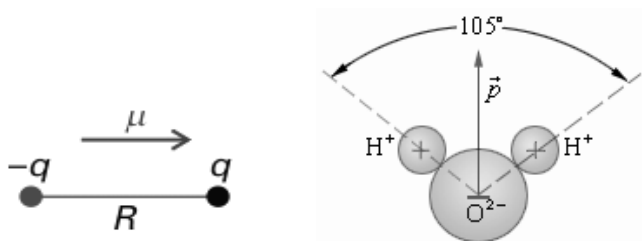
D_{3d}	C_6 o'q, uchta C_2 o'q, C_2 va C_6 o'qlar o'rtasidan o'tuvchi uchta ekvivalent σ_d tekislik, simmetriya markazi.	Trans-etan va siklogeksan (kreslo) 
D_{6h}	C_6 o'q, uchta C_2 ekvivalent o'q, yana uchta C_2 ekvivalent o'q, uchta σ_v ekvivalent tekislik	Benzol, geksaxlorbenzol 
T_d	Uchta 3-tartibli ekvivalent o'q, uchta S_4 ekvivalent o'q, 6 ta ekvivalent σ tekislik	Tetraedrik molekulalar: CH_4 , $SiCl_4$, $C(CH_3)_4$, ionlar: SO_4^{2-} , ClO_4^-
O_h	To'rtta S_6 ekvivalent o'q, uchta S_4 ekvivalent o'q, 6 ta ekvivalent tekislik, yana uchta ekvivalent tekislik, simmetriya markazi	SF_6 , $PiClO_6^{2-}$ -ion va boshqa kompleksli birikmalar 
$C_{\infty v}$	C_{∞} simmetriya o'qi, cheksiz sonli σ tekisliklar	Simmetrik bo'lmagan chiziqli molekulalar HCl , HCN , $HC \equiv CCl$
$D_{\infty h}$	C_{∞} simmetriya o'qi, cheksiz sonli σ_v tekisliklar, σ_h tekisligi, cheksiz sonli C_2 o'qlari, simmetriya markazi	Simmetrik chiziqli molekulalar: H_2 , Cl_2 , CO_2 , C_2H_2 , C_3O_2

1. Molekulalardagi simmetriya elementlariga nimalar kiradi?
2. Qanday molekulalar sferik simmetriyaga ega bo'ladi?
3. Simmetriya markaziga ega bo'lgan molekulalarga misollar keltiring.

6-§. Molekulalarning elektr xossalari. Dipol moment

Bir biridan R-masofada turgan bir xil miqdordagi musbat va manfiy zaryadlardan tashkil topgan sistema elektrik dipol deb ataladi. Elektrik dipol ma'lum bir yo'nalishdagi dipol momenti bilan xarakterlanadi (17-rasm):

$$\vec{\mu} = e\vec{r} \quad (1)$$



17-rasm. Elektrik dipol (suv molekulasini dipol momenti).

Agar tinch holdagi ikki atomli molekula orasidagi masofa $\sim 1\text{\AA}$ bo'lsa va elektron zaryadini $\sim 10^{-10}$ SGSE zaryad birligiga teng deb olsak, u holda

$$q = 10^{-10} \text{ SGSE} \cdot 10^{-8} \text{ sm} = 1 \text{ D (debay)} = 10^{-18} \text{ SGSE}$$

dipol momenti bir debayga teng. Deyarli barcha molekulalar 0 dan to 10 debaygacha bo'lgan dipol momentiga ega bo'ladi. Simmetriya markaziga ega bo'lgan molekulalarning dipol momenti 0 ga teng bo'ladi. Bunga barcha bir xil atomlardan tuzilgan ikki atomli molekulalar misol bo'la oladi (H_2 , O_2 , N_2 ...). Quyidagi 4-jadvalda ayrim molekulalarning dipol momentlari keltirilgan.

Molekulalarning dipol momentlari

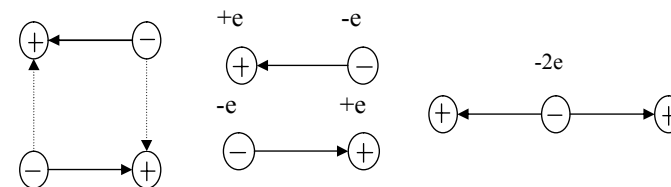
Modda	Dipol momenti (D)	Modda	Dipol momenti (D)
HF	1,91	KBr	10,41
HCl	1,1085	CH_3Cl	1,87
DCI	1,1033	CH_2Cl_2	1,62
HB_2	0,79	CHCl_3	1,20
HI	0,38	CH_4	0
CO	0,12	CH_3D	0,01127
C_5F	7,87	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	2,81

Shuningdek, molekulalar magnit dipol momentiga ham ega bo'lishi mumkin:

$$\frac{A_{ik}^{(mag)}}{A_{ik}^{(dip)}} \sim 4 \cdot 10^{-6}$$

tartibda bo'ladi. A_{ik} – spontan o'tishlar ehtimoliyati.

Molekula dipol momentiga ega bo'lmasa, u holda kvadrupol momentiga ega bo'lishi mumkin. Kvadrupolni ikkita dipoldan iborat sistema deb qarash mumkin (18-rasm).



18-rasm. Molekulaning kvadrupol momenti.

$$Q_{ij} = \sum_a l_a (3r_{ai}r_{aj} - r_a^2 b_{ij}) \quad (2)$$

$$\frac{Q^{(kvd)}}{\mu^{(dip)}} \approx 10^{-7} \text{ bo'ladi. } \lambda = 5 \cdot 10^{-5} \text{ sm da kvadrupolning qiymati.}$$

$[Q] \sim er^2 \sim 10^{-10} \cdot 10^{-16} = 10^{-26} \text{ SGSE zaryad birligida o'lchanadi.}$
Ko'rinib turibdiki, sistemaning kvadrupol momenti dipol momentiga

nisbatan (10^{-18} - 10^{-26}) juda ham kichkina. Masalan: H_2 uchun $0,63 \cdot 10^{-26}$, N_2 uchun $0,5 \cdot 10^{-26}$; O_2 uchun $0,5 \cdot 10^{-26}$; CO_2 uchun $4,1 \cdot 10^{-26}$ ga teng bo'ladi. Sistemaning dipol momenti bilan spontan o'tishlar orasida quyidagi munosabat mavjud:

$$A_{ik} = \frac{W_{ik}}{h\nu} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu |\mu_{ik}|^2, \quad (3)$$

yutilish va majburiy nurlanish uchun esa bu munosabat quyidagicha bo'ladi.

$$B_{ki} = B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{ik}|^2, \quad (4)$$

$|\mu_{ik}|^2$ dipol momentining koordinatalar bo'yicha o'zgarishi o'rta qiymatining kvadrati demakdir, ya'ni molekulaning dipol momenti nolga teng bo'lishi mumkin, lekin uning koordinatalar bo'yicha o'zgarishining o'rta qiymati noldan farqli bo'ladi.

Bu ifodalardan ko'rinib turibdiki, molekulaning yutilish va chiqarish spektrining intensivligi dipol momentiga bevosita bog'liq ekan.

Nazorat savollari

1. Dipol momentiga ega bo'lgan molekulalarga misollar ayting.
2. Dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalarga misollar ayting.
3. Kvadrupol nima?

7-§. Qutblanuvchanlik tenzori va uning xossalari.

Molekulyar qutblanish

Moddalarning (dielektriklarning) yana bir elektr xususiyatlaridan biri qutblanuvchanlikdir. Bu kattalik moddaga qo'yilgan elektr maydon kuchlanganligiga proporsional:

$$\vec{p} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E}. \quad (1)$$

Qutblanish, ya'ni qutbsiz molekulalarda musbat va manfiy zaryadlar og'irlik markazlarining siljishi maydon kuchlanganligiga proporsional bo'lib, yo'nalishi maydon kuchlanganligi bilan bir xil bo'ladi. Elektr maydoni ta'sirida har bir molekulada dipol momenti

vujudga keladi. Shuning uchun molekulaning qutblanuvchanligi bilan dipol momenti orasidagi bog'lanishni

$$\vec{p} = N_1 \vec{\mu} \quad (2)$$

deyish mumkin. N_1 – hajm birligidagi molekulalar soni. Molekulada vujudga kelgan dipol momenti maydon kuchlanganligiga proporsional:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}. \quad (3)$$

Proporsionallik koeffitsiyenti α – molekulaning elektr zaryadlarini maydon ta'sirida siljishini xarakterlaydi va molekulaning qutblanuvchanligi deyiladi. Qutblanuvchanlik molekulaning xossalari xarakterlaydi va molekula elektron bulutining o'lchamlariga bog'liq. Agar (3) ifodadan α ni topsak,

$$\alpha = \frac{\mu}{E} = \frac{er}{\frac{e}{r^2}} = r^3. \quad (4)$$

Qutblanuvchanlik hajm birliklarida, ya'ni [sm^3] larda o'lchanadi. Elektr maydoni ta'siri ostida (+) va (–) zaryadlar og'irlik markazlarining ma'lum masofaga siljish hodisasi elektrik qutblanish deyiladi. Qutblanuvchanlik molekula elektron bulutining maydon ta'sirida siljishi, ya'ni shu elektron bulut egallashi mumkin bo'lgan hajmni bildiradi. Shuning uchun ham qutblanuvchanlikning son qiymati molekula elektron buluti, molekulaning o'lchamiga teng bo'ladi.

Agar molekula elektron buluti orbitasini $\sim 1\text{\AA} \cdot 10^{-8}$ sm desak, qutblanuvchanlikning qiymati (4) ifodaga asosan $\alpha \sim 10^{-24} sm^3$ bo'ladi.

Agar molekulaning fazodagi qutblanuvchanligini qaramoqchi bo'lsak, u holda

$$\mu_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j, \quad (5)$$

$$j = x, y, z$$

Dipol momentining barcha o'qlardagi proyeksiyalari bo'yicha (5) ni ochib yozsak,

$$\left. \begin{aligned} \mu_x &= \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \mu_y &= \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \mu_z &= \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Bundan ko‘rinadiki, α_{ij} – qutblanuvchanlik tenzor kattalikdir. Bu molekulaning maydon kuchlanganligining turli yo‘nalishlarida turlicha qutublanishini xarakterlaydi. Bu simmetrik tenzor bo‘lib, $\alpha_{xy}=\alpha_{yx}$ va hokazo. $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$ tenzorning diogonal tashkil etuvchilaridir. Hamisha molekula bilan bog‘liq bo‘lgan o‘qlarni shunday tanlab olish mumkinki, tenzorning diogonalda bo‘lmagan tashkil etuvchilari nolga teng bo‘lsin, u holda

$$\mu_x = \alpha_x E_x, \quad \mu_y = \alpha_y E_y, \quad \mu_z = \alpha_z E_z \quad (7)$$

deb yozish mumkin yoki qutblanuvchanlik tenzori laboratoriya koordinata sistemasidan molekulyar koordinata sistemasiga o‘tganda quyidagicha bo‘ladi:

$$(\alpha_{ik}) = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (8)$$

Buni geometrik shakl sifatida ellipsoida deb qarash mumkin. Agar $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}=\alpha_{zz}$ bo‘lsa, u holda sfera bo‘ladi. Bunday molekular izotrop molekula deyiladi. Tabiatda butunlay sferik bo‘lgan molekula yo‘q, lekin sferaga yaqin bo‘lgan molekulyar mavjud. Jumladan, CCl_4 , CH_4 , SF_6 , C_6H_6 larni sferik molekula deb qarash mumkin. Agar molekula C_n ($n \geq 3$) o‘qqa ega bo‘lsa, u holda $\alpha_{xx}=\alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$ bo‘ladi. Agar $\alpha_{xx} \neq \alpha_{yy} \neq \alpha_{zz}$ bo‘lsa, u holda bunday molekula anizotrop molekula bo‘ladi. Barcha chiziqli ikki atomli molekular anizotrop molekularlarga misol bo‘ladi.

Inert gazlar izotrop molekularlarga aynan misol bo‘la oladi. Ayrim molekularlarning qutblanuvchanliklarini quyidagi 5-jadvalda keltiramiz:

5-jadval

Molekularlarning qutblanuvchanligi qiymatlari

He	$0,20 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$
Ne	$0,39 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$
Ar	$1,65 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$
Kr	$2,54 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$
CH_4	$2,60 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3$

	α_x	α_y	α_z
H_2	0,33	0,71	0,71
HCN	3,92	1,92	1,92
C_6H_6	6,35	12,31	12,31
H_2S	3,91	4,21	3,21

Endi qutblanuvchanlik bilan molekulaning boshqa parametrlari orasidagi bog‘lanishni qaraylik. (1), (2), (3) ifodalardan, ya‘ni (1), (2) va (4)lardan

$$\vec{p} = N_1 \vec{\mu} = N_1 \alpha \vec{E} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (9)$$

bundan

$$\varepsilon = 1 + 4\pi N_1 \alpha. \quad (10)$$

Molekulaning dielektrik kirituvchanligi hajm birligidagi molekular soniga va qutblanuvchanlikka proporsional ekan. Shuni esda tutish kerakki, molekulaga tashqi maydon ta‘siridan tashqari har bir qo‘shni molekulaning elektr maydoni ham ta‘sir qiladi. Shuning uchun har bir molekulaga ta‘sir qilayotgan effektiv maydon:

$$\vec{E}_{ef} = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{p} \quad (11)$$

shuning uchun

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_{ef} = \alpha \left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{p} \right) \quad (12)$$

$$\vec{p} = N_1 \vec{\mu} \text{ va } \vec{p} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \text{ larning o‘ng tomonlarini tenglashtirib}$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{4\pi N_1} \vec{E} = \alpha \left(\vec{E} + \frac{\varepsilon - 1}{3} \vec{E} \right) \quad (13)$$

ni hosil qilamiz. Bundan:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha. \quad (14)$$

Biz ε bilan N_1 va α ni bog‘lovchi ifodani topdik. Bu Klauzius-Mosotti formulasi deyiladi. Agar $\varepsilon \sim 1$ bo‘lsa, u holda (10) ifodaga kelimiz va bu ifoda gazlar (siyraklashtirilgan gazlar) uchun o‘rinli bo‘ladi. Agar (14) ifodaning har ikkala tomonini molekulyar og‘ir-

likning zichlikka nisbatiga ko'paytirsak, $N_1 \frac{\mu}{\rho} = N_A = 6,02 \cdot 10^{24}$ ekanligi kelib chiqadi, u holda:

$$\bar{p} = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \cdot \frac{\bar{\mu}}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (15)$$

bunga molekulyar qutblanish deyiladi.

Agar molekulani bir jinsli elektr maydoniga joylashtirsak, masalan kondensator qoplamlari oralig'iga joylashtirsak, u holda musbat zaryadlar manfiy plastinka, manfiy zaryadlar musbat plastinka tomonga siljiydi, bu elektron qutblanish deyiladi.

Elektr maydoni ta'sirida molekulaning konfiguratsiyasi o'zgarishi mumkin, ya'ni yadrolar bir-biriga nisbatan siljishi mumkin. Bu atom qutblanish yoki tebranish qutblanishi deyiladi. Xususiyl dipol momentiga ega bo'lgan molekularlar elektr maydoni ta'sirida oriyentatsiyalanadi, ya'ni yo'nalishini maydon kuch chiziqlari bo'yicha o'zgartiradi. Bu oriyentatsion qutblanish deyiladi. Oriyentatsion qutblanuvchanlik dipol momenti orqali quyidagicha bog'lanadi:

$$\alpha_{or} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (16)$$

Agar qutblanuvchanlikni to'liq yozsak, u holda

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \left[\alpha_{el} + \alpha_{at} + \frac{\mu^2}{3kT} \right] \quad (17)$$

– bu Debay formulasi. Ko'rsatish mumkinki, $\frac{\mu^2}{kT}$ ning birligi $[sm^3]$.

$$[\mu] = e \cdot r = \sqrt{r} \cdot \sqrt{sm^3} \cdot sek^{-1} \cdot sm \quad [kT] = r \cdot sm^2 \cdot sek^{-2}, \quad \left[\frac{\mu^2}{kT} \right] = sm^3$$

son qiymati $\frac{\mu^2}{kT} \approx \frac{10^{-36}}{1,38 \cdot 10^{-16} \cdot 300} \approx 10^{-23} sm^3$. Demak, oriyentatsion qutblanuvchanlik molekulaning qutblanuvchanligidan bir tartibga yuqori ekan, ya'ni $P_{or} > P_{el} > P_{at}$ bo'ladi.

Molekulaning elektrostatistik maydondagi va elektromagnit maydondagi holati bir-biridan tubdan farq qiladi. Ma'lumki, molekulaning yutilish sohasidan uzoq bo'lgan to'liq uzunliklari uchun $n = \sqrt{\varepsilon}$ bo'ladi. U holda Klauzius-Mosotti formulasida ε ni n^2 bilan almash-

tirsak, Lorents-Lorens formulasi hosil bo'ladi: $\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha$ yoki bu formulani $\frac{\mu}{\rho}$ ga ko'paytirsak, quyidagini hosil qilamiz:

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha \quad (18)$$

R – ga molekulyar refraksiya deyiladi.

Nazorat savollari

1. Qutblanuvchanlikning ma'nosi nimadan iborat?
2. Molekulalarning elektr va optik xossalari orasida qanday munosabat bor?
3. Nima uchun qutblanuvchanlik tenzor kattalik deyiladi?

8-§. Yutilish va nurlanish spektrining intensivligi

Molekula energetik sathlari orasidagi o'tishlar ehtimoliyati dipol nurlanish, magnit dipol nurlanish va kvadropol nurlanishlar orqali ifodalanishi yuqoridagi mavzularda aytib o'tildi.

Atomlardagi kabi molekulalarda ham dipol nurlanishi muhimdir, lekin bu holda molekula dipol momentiga ega yoki ega emasligi ahamiyatli bo'ladi. Ma'lumki, atomlarning dipol momenti har qanday statsionar holatda nolgacha teng, lekin atomning bir elektron holatidan boshqa elektron holatga o'tishdagi dipol momenti noldan farqli bo'lishi mumkin.

Molekulalar atomdan farqli ravishda dipol momentiga ega bo'lishi mumkin. Elektron o'tishlar uchun statsionar holatlarda molekularlar dipol momentiga ega bo'lishi muhim emas, chunki atomlardagi elektron o'tishlar ehtimoliyati dipol momentining o'zgarishi μ_{ik} bilan aniqlanadi.

Bu holda elektron o'tish, dipol momentining miqdori qo'zg'almas yadroda elektronlarning harakatiga bog'liq bo'ladi. Molekulalarning tebranma va aylanma harakati esa unga katta ta'sir ko'rsatmaydi.

Tebranma va aylanma energetik sathlar orasida o'tishlarda esa vaziyat boshqacha. Bu holda berilgan elektron holatda molekula dipol

momentiga ega bo'lishi muhimdir. Agar molekulaning dipol momenti noldan farqli bo'lsa, $\mu \neq 0$, u holda ham aylanma, ham tebranma harakat bo'lganda, bu moment o'zgarib turadi va sathlar orasidagi o'tishlar mumkin bo'ladi:

$$B_{ki} = B_{ik} = \frac{8\pi^2}{3h^2} |\mu_{ik}|^2.$$

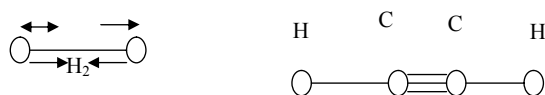
Ma'lumki, tebranma harakat paytida molekulada atom yadrolarining konfiguratsiyasi, ya'ni bir-biriga nisbatan joylashishi o'zgarib turadi. Bu esa dipol momentining o'zgarishiga olib keladi. Dipol momenti tebranish koordinatalarining funksiyasidir.

$$\mu = \mu(\rho). \quad (1)$$

Molekulaning aylanma harakati paytida esa dipol momentining tashkil etuvchi ($\mu_\xi, \mu_\eta, \mu_\zeta$)lari o'zgarib turadi. Bu tashkil etuvchilar o'z navbatida aylanish burchagi koordinatalarining funksiyasi bo'ladi:

$$\mu_\xi = \mu_\xi(Q), \quad \mu_\eta = \mu_\eta(Q), \quad \mu_\zeta = \mu_\zeta(Q) \quad (2)$$

Agar molekulaning dipol momenti nolga teng bo'lsa va molekuladagi atomlar muvozanat vaziyatlari atrofida tebranma paytda uning simmetriyasi o'zgarmasa, u holda bunday o'tishlar taqiqlangan bo'lmaydi. Simmetriya markaziga ega bo'lgan ikki atomli molekular IQ yutilish va chiqarish spektriga ega bo'lmaydi, lekin simmetriya markaziga ega bo'lgan ko'p atomli molekularlarda tebranish paytida dipol momenti vujudga keladi. Masalan, C_2H_2 molekulasi simmetrik, antisimmetrik va deformatsion tebranishlar mavjud. Molekulaning antisimmetrik va deformatsion tebranishlari paytida dipol momenti paydo bo'ladi, ya'ni zaryadlarning og'irlik markazlari siljiydi (19-rasm). Shuning uchun bu tebranishlarga mos IQ yutilish va chiqarish spektrlari kuzatiladi.



19-rasm. H_2 va C_2H_2 molekulasi tebranma holatlari.

Barcha ko'p atomli molekular simmetriya markaziga ega bo'lishiga qaramasdan IQ tebranish spektriga ega bo'ladi, chunki molekuladagi atomlar tebranma paytda uning simmetriyasining o'zgarishi natijasida noldan farqli bo'lgan dipol momenti vujudga keladi.

Molekulaning aylanma harakatida esa molekulaning simmetriyasi va dipol momenti o'zgarmaydi. Agar molekula dipol momentiga ega bo'lmasa, aylanma yutilish va chiqarish spektri ham bo'lmaydi. Shuning uchun ham barcha dipol momenti nolga teng bo'lgan molekular aylanma yutilish va chiqarish spektriga ega emas. Xuddi shunday holatni CO_2 yoki CH_4 molekulari misolida ham ko'rish mumkin.

Biz molekulaning elektron tebranma va aylanma harakatida dipol nurlanishini aniq molekular misolida qaradik. Bu hodisani molekulaning kvantomexanik nazariyasi asosida ham tushuntirish mumkin. Buning uchun spontan nurlanish, yutilish va majburiy nurlanish uchun o'tishlar ehtimoliyatining dipol momenti μ_{ik} ni barcha energetik sathlar (elektron, tebranma, aylanma) molekula bilan bog'liq bo'lgan koordinatalar ξ, η, ζ va kvant sonlar n, v, j lar orqali ifodalab, integrallasak umumiy dipol momentining o'zgarishini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\begin{aligned} (\mu_\lambda)_{ik} &= (\mu_\lambda)_{n'v'j',n''v''j''} = \int \psi_i^* \mu_\lambda \psi_k'' dx d\rho d\theta = \\ &= \int \int \psi_{el}^*(xp) \psi_{kol}^*(\rho) \psi_{vr}'(\theta) \mu_\lambda \psi_{el}''(xp) \psi_{kol}''(\rho) \psi_{vr}''(\theta) dx d\rho d\theta \end{aligned}$$

Bu ifodani integrallab, har bir o'tishlar uchun dipol momentining noldan farqli qiymatlarini topish mumkin.

Molekula uchun dipol nurlanishidan tashqari magnit dipol nurlanishi va kvadrupol nurlanishi ham bo'lishi mumkin. Yuqorida keltirib o'tganimizdek, dipol nurlanishiga qaraganda bu o'tishlar ehtimoliyati juda ham kichik. Bunday o'tishlarni molekulada elektronlar o'tishlarini qaraganda agar dipol o'tishlar taqiqlangan bo'lsa hisobga olish mumkin.

Molekulada kvant sonlari uchun tanlash qoidasi o'rinlidir. Ayniqsa, molekulaning aylanma sathlarda o'tishlarni qaraganda tanlash qoidasi muhim rol o'ynaydi. Masalan, aylanma sathlarni qarab chiqadigan bo'lsak, aylanish kvant soni j qanday qiymatlarni qabul qila oladi, degan savol tug'iladi. Bunda agar o'tishlar nolinch sathdan

birinchi sathga bo'lsa, u holda $\Delta j=1$, agar o'tishlar nolinch sathdan ikkinchi sathga bo'lgan bo'lsa, $\Delta j=2$ bo'ladi va hokazo.

Elektron va tebranma sathlardagi o'tishlarda esa molekulaning simmetriyasi bilan bog'liq bo'lgan tanlash qoidasi muhim rol o'ynaydi.

Shuni aytish kerakki, molekulyar spektroskopiyada tebranma va aylanma sathlarning to'ldirilganligi, ya'ni shu sathlardagi zarrachalar soni bu o'tishlarning intensivligini belgilaydi.

Bu to'ldirilganlik, ayniqsa, aylanma sathlarning to'ldirilganligi temperaturaga katta darajada bog'liq, chunki aylanma sathlar orasidagi masofa kichik bo'lgani uchun temperaturaning o'zgarishi bu sathlarning to'ldirilganligiga tez ta'sir qiladi.

Bu hodisani keyingi mavzularda aniq misollar bilan ko'rib chiqamiz. Umuman, energetik sathlar orasidagi o'tishlar ehtimoliyati Eynshteyn koeffitsiyentlari orqali aniqlanadi:

$$A_{ik} = \frac{64\pi^4\nu^3}{3hc^3} |\mu_{ik}|^2, \quad B_{ki} = B_{ik} = \frac{8\pi^3}{3h^3} |\mu_{ki}|^2.$$

Ushbu ifodalar sathlar orasidagi o'tishlar ehtimoliyatini molekulaning elektr xossasi bilan bog'laydi.

Nazorat savollari

1. Nurlanish yoki yutilish spektrida intensivlik atom va molekularning simmetrikligiga qanday bog'liq?
2. Yutilish spektrida spektral chiziq yoki polosaning intensivligi molekularning elektr xossasiga qanday bog'liq?

9-§. Kombinatsion sochilish spektrining intensivligi

Kombinatsion sochilish spektri (KSS) yordamida o'rganiladigan tebranma va aylanma sathlar orasidagi o'tishlar molekulaning qutblanuvchanligining o'zgarishi bilan bog'liq. Molekulaning qutblanuvchanligi uning elektr maydoni ta'sirida qutblanish qobiliyatini belgilaydi, ya'ni ma'lum bir yo'nalishdagi dipol momentining vujudga kelishini belgilaydi va molekulaning muhim xarakteristikasi hisoblanadi. Yorug'likning moddadan sochilishida bunday induksiya-

moment tushayotgan yorug'lik ta'sirida, ya'ni elektromagnit to'lqin ta'sirida vujudga keladi. Tushayotgan elektromagnit to'lqin elektr maydonining tebranish energiyasi

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (1)$$

(ε_0 – elektr maydon kuchlanganligining amplituda qiymati)

Atom va simmetriya markaziga ega bo'lgan molekular uchun induksiya-

$$\bar{\mu} = \alpha \bar{\varepsilon} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\mu}{\varepsilon} = \frac{er}{e/r^2} = r^3 = (10^{-8})^3 = 10^{-24} \text{ sm}^3.$$

α sistemaning qutblanuvchanligi maydon kuchlanganligining yo'nalishiga bog'liq emas. Agar α doimiy bo'lsa, $\alpha = \alpha_0$ (α_0 vaqtga bog'liq emas) (1) va (2) ga asosan

$$\mu = \alpha_0 \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (3)$$

Shunday qilib, sistemaning (atom yoki molekula) induksiya-

$$W_{\nu_0} = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2\mu}{dt^2} \right|^2 = \frac{32\pi^4\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \varepsilon_0^2 \cos^2 2\pi\nu_0 t. \quad (4)$$

Biz o'zgarmas chastota va faza bilan sochilayotgan yorug'likni olamiz. Agar W_{ν_0} energiyani vaqt bo'yicha o'rta qiymatini olsak,

$$\overline{W}_{\nu_0} = \frac{32\pi^4\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \varepsilon_0^2 \overline{\cos^2 2\pi\nu_0 t} = \frac{16\pi^4\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \varepsilon_0^2$$

chunki

$$\overline{\cos^2(\alpha + \beta)} = \frac{1}{2}. \quad (5)$$

Bu ifoda alohida zarracha tomonidan sochilish intensivligini belgilaydi va u tushayotgan yorug'lik to'lqini amplitudasining kvadratiga, chastotaning to'rtinchi darajasiga hamda qutblanuvchanlikning kvadratiga proporsional bo'ladi. Bu yorug'likning Reyleycha sochilishini beradi.

Elektromagnit to'liqin nurlanishi energiyasining zichligi $\rho(\nu) = \frac{\varepsilon_0^2}{8\pi}$ ekanligidan

$$\bar{W}\nu_0 = \frac{128\pi^5\nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \rho(\nu_0) \quad (6)$$

vaqt birligi ichida atom yoki molekula tomonidan sochilgan fotonlar soni

$$Z^{(Pos)} = \frac{W\nu_0}{h\nu_0} = \frac{128\pi^5\nu_0^3}{3hc^3} |\alpha_0|^2 \rho(\nu_0) \quad (7)$$

va nihoyat sochilish ehtimoliyati degan tushunchani kiritish mumkin:

$$C = \frac{1}{\rho(\nu_0)} \frac{W(\nu_0)}{h\nu_0} = \frac{128\pi^5\nu_0^3}{3hc^3} |\alpha_0|^2. \quad (8)$$

Sochilish ehtimoliyati Eynshteyn koeffitsiyentlariga o'xshash katalik bo'lib, nurlanishning zichlik birligiga mos keluvchi sochilish ehtimoliyatini xarakterlaydi. Shuni nazarda tutish kerakki, Releycha sochilishda N ta zarracha tomonidan vaqt birligi ichida sochilgan kvantlar sonini aniqlab bo'lmaydi, chunki Releycha sochilish turli xil fluktuatsiyalar tufayli paydo bo'ladi. Jumladan, quyosh nurining havoda sochilishi (6) ifodaga asosan kichik to'liqin uzunliklarning sochilish intensivligi kattaroq bo'ladi. Sochilish ehtimoliyati chastota-ning kubiga va qutblanuvchanlikning kvadratiga proporsional bo'ladi. Endi qutblanuvchanlik doimiy bo'lmagan holni qaraylik. Harakatlanayotgan molekula uchun α -qutblanuvchanlik davriy ravishda o'zgarib turadi. Shuning uchun qutblanuvchanlik ikki qismdan iborat bo'ladi:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_\nu \cos 2\pi\nu t, \quad (9)$$

ya'ni α_0 doimiy qismdan tashqari, α qutblanuvchanlik ν chastota bilan davriy ravishda o'zgarib turuvchi qismga ham ega bo'ladi, u holda (3) ifoda o'rniga quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\mu = \alpha_0\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \alpha_\nu\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu t \cdot \cos 2\pi\nu_0 t. \quad (10)$$

Bu ifodaning ikkinchi qismi amplitudasi ν -chastota bilan o'zgarayotgan ν_0 -chastotali tebranishga mos keladi.

$\nu < \nu_0$ amplituda modulatsiyasi, ν_0 - tushayotgan yorug'lik to'liqinining chastotasi, ν esa molekuladagi atomlarning tebranish

chastotasi. Molekuladagi atomlarning tebranish chastotasi elektromagnit to'liqlar shkalasining IQ sohasiga to'g'ri keladi. Yorug'lik to'liqini esa ko'rinadigan sohada, shuning uchun hamisha $\nu \ll \nu_0$ bo'ladi. Agar

$$\cos 2\pi\nu t \cos 2\pi\nu_0 t = \frac{1}{2} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t$$

ekanligidan foydalansak, (10) ifodani quyidagi ko'rinishda ifodalaymiz:

$$\mu = \alpha_0\varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_\nu\varepsilon_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu)t + \frac{1}{2} \alpha_\nu\varepsilon_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu)t, \quad (11)$$

ya'ni induksiyalangan dipol momenti ν_0 chastotali μ_{ν_0} haddan tashqari, $\nu_0 - \nu$ va $\nu_0 + \nu$ chastota bilan o'zgaradigan $\mu(\nu_0 - \nu)$ va $\mu(\nu_0 + \nu)$ hadlarga ham ega bo'ladi. Bu hadlar $\nu' = \nu_0 - \nu < \nu_0$ (stoks chiziqlari), $\nu'' = \nu_0 + \nu > \nu_0$ (antistoks chiziqlari) chastotali kombinatsion sochilishni ifodalaydi. Kombinatsion sochilish spektral chiziqlar intensivligi (4) ifodadagidek, stoks chizig'i uchun quyidagicha

$$\bar{W}\nu_0 - \nu = \frac{4\pi^4(\nu_0 - \nu)^4}{3c^2} |\alpha_\nu|^2 \varepsilon_0^2, \quad (12)$$

antistoks chizig'i uchun esa quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$\bar{W}\nu_0 + \nu = \frac{4\pi^4(\nu_0 + \nu)^4}{3c^3} |\alpha_\nu|^2 \varepsilon_0^2. \quad (13)$$

Kombinatsion sochilishning kvant nazariyasiga asosan $\nu_0 - \nu$ stoks chizig'i E_k pastki energetik sathdan E_i yuqorigi energetik sathga o'tishlarga mos keladi, $\nu_0 + \nu$ esa E_i - yuqorigi sathidan E_k pastgi sathga o'tishga mos keladi:

$$h\nu = h\nu_{ik} = E_i - E_k, \quad E_i > E_k.$$

Bu ifodadan stoks sochilishda moddaga tushayotgan foton energiyasining bir qismini sochuvchi moddaga beradi va kichik chastota bilan sochiladi, deb xulosa qilish mumkin va teskarisi.

$$E_k - E_i = h\nu_{soch} = h\nu_k - h\nu.$$

Agar (12) va (13) ifodalarda qutblanuvchanlik α_ν ning o'rniga kombinatsiyalanuvchi sathlarni xarakterlovchi $2\alpha_{ki}$ va $2\alpha_{ik}$ larni

qo'ysak, $(\alpha_{ki}, \alpha_{ik} - \text{o'tish qutblanuvchanligi})$ u holda quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\left. \begin{aligned} \bar{W}_{v_0-v} &= \frac{16\pi^4(v_0-v)^4}{3c^3} |\alpha_{ki}|^2 \varepsilon_0^2 \\ \bar{W}_{v_0+v} &= \frac{16\pi^4(v_0+v)^4}{3c^3} |\alpha_{ik}|^2 \varepsilon_0^2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

μ_{ki} va μ_{ik} lar yutilish spektrining intensivligini belgilagani kabi α_{ki} va α_{ik} o'tish qutblanuvchanliklari kombinatsion sochilish chiziqlarining intensivliklarini belgilaydi. Bu ifodalar aynish bo'lmagan hollar uchun o'rindir. Sathlarda aynish bo'lgan holda esa spektral chiziqlarning intensivligi quyidagicha bo'ladi:

$$\left. \begin{aligned} \bar{W}_{v_0-v} &= \frac{16\pi^4(v_0-v)^4}{3c^3} \varepsilon_0^2 \frac{1}{g_k} \sum_{\delta\varepsilon} |\alpha_{i\delta, k\varepsilon}|^2 \\ \bar{W}_{v_0+v} &= \frac{16\pi^4(v_0+v)^4}{3c^3} \varepsilon_0^2 \frac{1}{g_i} \sum_{\delta\varepsilon} |\alpha_{i\delta, k\varepsilon}|^2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Modda termodinamik muvozanatda bo'lganda, ya'ni energetik sathlar bo'yicha zarrachalarning taqsimlanishi Maksvell va Bolsman qoidasiga bo'ysinganda bu taqsimlanishlar nisbati quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i-E_k}{kT}} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}}, \quad (16)$$

ko'rsatish mumkinki, antistoks chizig'i intensivligining stoks chizig'i intensivligiga nisbati

$$\frac{I_{antis}}{I_{stoks}} = \frac{U_{ik}^{(soch)}}{U_{ki}^{(soch)}} = \frac{(v_0+v_{ik})^4}{(v_0-v_{ik})^4} e^{-\frac{h\nu_{ik}}{kT}} \quad (17)$$

$v_{ik} \ll v_0$ bo'lganligi uchun $h\nu_{ik} \gg kT$ bo'lganda, bu nisbat kichik bo'ladi, $h\nu_{ik} \ll kT$ bo'lganda esa bu nisbat 1 ga yaqin bo'ladi.

Yuqorida keltirib o'tganimizdek, qutblanuvchanlik 2-rangli tenzor kattaligidir va bu tenzor 6 ta tashkil etuvchidan iborat. Kombinatsion sochilishda har bir $E_k \rightarrow E_i$ o'tishlar $(\alpha_{xx})_{ki}, (\alpha_{yy})_{ki}, (\alpha_{zz})_{ki}, (\alpha_{xy})_{ki}, (\alpha_{yz})_{ki}, (\alpha_{zx})_{ki}$ miqdorlarning yig'indisi bilan xarakterlanadi. Moddadan yorug'likning kombinatsion sochilishida energetik sathlar

orasida o'tishlar bo'lishi uchun mana shu kattaliklardan birortasi noldan farqli bo'lishi shart.

Qutblanuvchanlik tenzori $\alpha_{\lambda\mu}$ ning qo'zg'almas sistemadagi tashkil etuvchisi molekulaning aylanma harakati paytida davriy o'zgarib turadi. Shuning uchun agar molekulaning aylanma harakati paytida qutblanuvchanlik tenzorining 6 ta qiymatidan birortasi noldan farqli bo'lsa, u holda kombinatsion sochilishda bu harakatga tegishli o'tishlar faol bo'ladi.

Shunday qilib, molekularning spektral parametrlari ularning elektr xossalariga bog'liq bo'ladi. Biz infraqizil yutilish (IQ) spektrida molekulaning biror tur harakatiga tegishli o'tishlarni ko'rishimiz uchun molekulaning dipol momenti davriy o'zgarishi kerak. Kombinatsion sochilish (KS) spektrida esa intensivlik qutblanuvchanlik tenzorining davriy ravishda o'zgarishiga to'g'ri proporsional bo'ladi.

Nazorat savollari

1. Yorug'likning kombinatsion sochilish chizig'i intensivligi nima?
2. Yorug'likning kombinatsion sochilish chizig'i intensivligi molekularning elektr xossalariga qanday bog'liq?
3. Qutblanuvchanlikning fizik ma'nosi nima?
4. Stoks va antistoks chiziqlarining intensivligi nimaga bog'liq?

10-§. Molekulaning to'liq energiyasi. Molekula energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligi

Yuqorida keltirib o'tganimizdek, molekular to'liq energiyasini undagi elektronlarning harakat energiyasi, atomlarning muvozanat vaziyati atrofidagi tebranish energiyasi va molekulaning butunligicha ma'lum o'qlar atrofidagi aylanish energiyalarining yig'indisidan iborat deb qarash mumkin:

$$E_{to'l} = E_{el} + E_{teb} + E_{ay}. \quad (1)$$

Molekuladagi elektron o'tishlar spektrining ko'rish va ultrabinafsha sohasiga to'g'ri kelib, bu o'tishlar paytida molekulaning ham tebranma, ham aylanma harakati ishtirok etadi. Bu o'tishlar asosan yutilish va chiqarish spektrlari yordamida o'rganiladi.

Molekuladagi atomlarning tebranma harakati spektrning infraqizil sohasiga to'g'ri kelib, bu harakat paytida molekulaning aylanma harakat energiyasi ham ishtirok etadi. Shuning uchun ham elektron spektrlarni to'liq elektron-tebranma-aylanma spektr deb, tebranma spektrlarni esa tebranma-aylanma spektr deb ataydilar.

Molekulaning aylanma harakatiga tegishli spektr esa elektromagnit to'lqinlar nurlanishining uzoq IQ va mikroto'lqin sohasida kuzatiladi.

Molekulaning tebranma va aylanma harakatiga tegishli o'tishlar IQ yutilish, chiqarish va KS usullari bilan o'rganiladi. Yana bir bor ta'kidlash mumkinki, molekulaning elektron, tebranma va aylanma energiyalari qiymati bo'yicha mos ravishda kamayib boradi, ya'ni,

$$E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{ay}. \quad (2)$$

Oddiy molekula uchun bu energiyaning qiymatlarini hisoblash mumkin. Ma'lumki,

$$E'_{el} - E''_{el} = h\nu_{el} \quad (3)$$

$$\nu_{el} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_{el}}{m_e}}, \quad (4)$$

m_e – elektronning massasi, K – kuch doimiyligi yoki mexanikadagidek elastiklik bog'lanish doimiyligi, aniqrog'i elektronni yadro atrofida ushlab turuvchi kuch deyiladi. Molekulaning tebranma harakat chastotasi esa quyidagiga teng bo'ladi:

$$\nu_{teb} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_{teb}}{M}} \quad (5)$$

M – keltirilgan massa 2 atomli molekula uchun quyidagicha:

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2}$$

K – yadrolar orasidagi masofaning o'zgarishini xarakterlovchi kvazielastik kuch doimiysi deyiladi. Molekuladagi elektronlarning harakati ham, tebranma harakat ham elektrostistik kuchlar (Kulon kuchlari) ta'sirida bo'lganligi uchun $K_{teb} \approx K_{el}$ deyish mumkin, u holda

$$\frac{\nu_{teb}}{\nu_{el}} = \frac{E_{teb}}{E_{el}} = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \quad (6)$$

Oddiy vodorod (H_2) molekulasida uchun $E_{el} \approx 10$ eV deyish mumkin ($n=1$ holatdan $n=2$ holatga o'tishga to'g'ri keladigan Layman seriyasining birinchi hadiga to'g'ri keladigan energiya). Qo'shni tebranma energetik sathlar energiyalarining farqi $\sim 0,5$ eV. Bundan $\frac{E_{teb}}{E_{el}} \approx \frac{1}{20}$

kelib chiqadi. Massalar farqini hisoblasak, quyidagiga ega bo'lamiz:

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M_H}{2} = \frac{1836 m_e}{2} = 918 m_e, \quad \sqrt{\frac{m_e}{M}} = \sqrt{\frac{1}{918}} \approx \frac{1}{30}$$

ko'rinib turibdiki, massalar nisbati ham energiyalar nisbati bilan bir xil tartibdagi son, ya'ni tebranish energiyasi elektron energiyasiga nisbatan $\sim 20-30$ marta kichik ekan.

Endi elektron energiyasi bilan molekulaning aylanish energiyasini taqqoslaylik. Elektron energiyasini elektronning yadro atrofida aylanish kinetik energiyasiga teng deb qarash mumkin.

$$E_{ay} \approx T = \frac{M_p^{(orb)^2}}{2m_e a^2} \quad (7)$$

$M_p^{(orb)}$ – elektronning harakat miqdori momenti, a – yadrodan elektrongacha bo'lgan masofa. Molekulaning aylanish energiyasi esa quyidagiga teng bo'ladi:

$$E_{ay} = \frac{M_p^{(ay)^2}}{2I} = \frac{M_p^{(ay)^2}}{2M \rho^2}. \quad (8)$$

$M_p^{(ay)}$ – molekula harakat miqdorining aylanish momenti, ρ – molekulaning o'lchami (yadrolar orasidagi masofa). Ma'lumki, harakat miqdori momentining kvadrati kvantlangan bo'ladi, ya'ni $M_p^2 = \hbar^2 j(j+1)$ ga tengdir. Shuning uchun kichik kvant sonlari uchun elektronning harakat miqdori momenti bilan molekulaning aylanish harakat miqdori momentini taqriban teng deyish mumkin, ya'ni $M_p^{(orb)^2} \approx M_p^{(ay)^2}$, agar $a \approx \rho$ desak,

$$\frac{E_{ay}}{E_{el}} \approx \frac{m_e}{M} \quad (9)$$

ekanligi kelib chiqadi. Vodorod molekulasida uchun 1- ($j=0$) va 2- ($j=1$) aylanma energetik sathlar orasidagi masofa, ya'ni energiyalar farqi

$120 \text{ sm}^{-1} \sim 0,015 \text{ eV}$. $\frac{E_{ay}}{E_{el}} \approx \frac{0,015}{10} \approx \frac{1}{700}$, massalar farqi $\frac{m_e}{M} \approx \frac{1}{918}$ bir xil tartibdagi sonlar.

Bu esa aylanish energiyasi elektron energiyasidan 700-900 marta kichikligini ko'rsatadi. Yuqoridagi ifodalarni taqqoslab elektron o'tishlar energiyasini 1 ga teng deb faraz qilsak, u holda tebranish va aylanish energiyalari uchun quyidagini olamiz.

$$\begin{array}{ccc} E_{el} & E_{teb} & E_{ay} \\ 1 & \gamma = \sqrt{\frac{m_e}{M}} & \frac{m_e}{M} \end{array} \quad (10)$$

Elektron, tebranma va aylanma o'tishlar energiyalarini kvantomexanik hisoblash birinchi bo'lib Born va Oppengeymerlar tomonidan bajarilgan. Ular energiya operatorini $\beta = \sqrt[4]{\frac{m_e}{M}}$ parametr bo'yicha qatorga yoyib,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{H}_1 + \beta^2 \hat{H}_2 + \beta^3 \hat{H}_3 + \dots \quad (11)$$

molekulaning energiyasi

$$E = E_0 + \beta^2 E_2 + \beta^4 E_4 + \dots \quad (12)$$

ga teng bo'lishini ko'rsatdi (qatorga yoyishda β ning toq daraja ko'rsatkichli hadlari nolga aylanib ketadi). Nolinchi tartibli had elektron energiyasini, 2-tartibli had tebranish energiyasini va 4-tartibli had aylanish energiyasini beradi. Undan yuqori tartibli hadlar esa ularning o'zaro ta'siriga mos keladi. Agar bu ifodadagi birinchi hadni 1 ga teng deb olsak, u holda

$$\beta^2 = \sqrt{\frac{m_e}{M}}, \quad \beta^4 = \frac{m_e}{M}$$

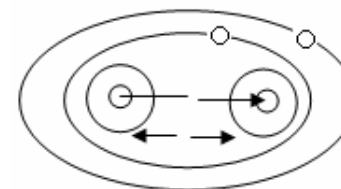
kelib chiqadi ya'ni, $\gamma = \beta^2$.

Bu ifodalardan nafaqat aylanma va tebranma harakat energiyalarining elektron energiyasidan kichikligi kelib chiqadi, bundan tashqari, molekulaning massasi orta borishi bilan aylanma va tebranma harakat energiyalarining kamayib borishi ham ko'rinadi.

Elektron o'tishlar energiyasi atomlarning massasiga bog'liq bo'lmaydi. Tebranma harakat energiyasi esa massaga bog'liq bo'ladi. Molekulaning o'lchamlari orta borishi bilan $\rho > a$ bo'lganda, aylanish energiyasining kamayishiga olib keladi.

Elektronning massasi yadro massasidan kichik bo'lganligi tufayli elektron yadroga nisbatan ancha tez harakat qiladi. Molekulaning butunligicha aylanish tezligi esa yadrolarning tebranish tezligidan kichik bo'ladi. Aynan shu narsa aylanma va tebranma harakat energiyasining elektron energiyasidan kichikligini belgilaydi.

Elektronlar harakati yadrolarning tebranma harakatiga nisbatan tez bo'lganligi uchun molekuladagi elektronlarni qisqa va qo'zg'almas yadrolar atrofida harakat qilyapti deb qarash mumkin (20-rasm).



20-rasm. Elektronlarning yadro atrofida harakati

Yadrolar orasidagi masofa o'zgarib turganligi uchun molekulaning elektron energiyasini molekula koordinatalarining (yadrolar orasidagi masofaning) funksiyasi deb qarash mumkin:

$$\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho_1, \rho_2, \dots) \quad (13)$$

ρ – atom yadrolari orasidagi masofa. ρ ni cheksiz oshira borganimizda molekula ikkita atomga ajraladi. $\rho \rightarrow 0$ da elektron energiyasi cheksiz oshib, yadrolar bir-biridan itarisha boshlaydi. Yadrolar holati qo'zg'almas bo'lgan paytda elektron energiyasi molekulaning ilgarilanma va aylanma harakatiga bog'liq bo'lmaydi. Masalan, ikki atomli molekula uchun elektron energiyasini $\varepsilon_{el} = \varepsilon_{el}(\rho)$ deb qarash mumkin.

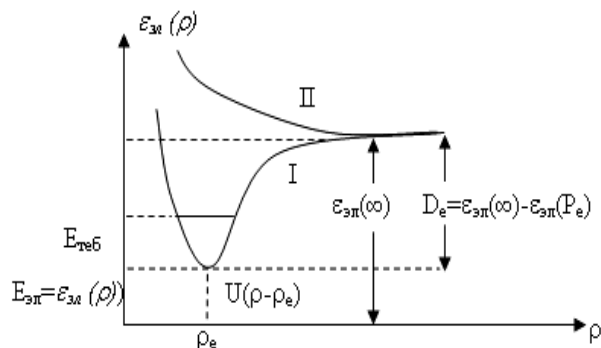
Barqaror molekula bo'lishi uchun ($0 < \rho < \infty$) $\varepsilon_{el}(\rho)$ minimumga ega bo'lgan ρ noldan katta cheksizlikdan kichik qiymatga ega bo'lishi kerak (21-rasm, I chizma).

Agar $\varepsilon_{el}(\rho)$ minimumga ega bo'lmasa u holda barqaror molekula hosil bo'lmaydi (21-rasm, II chizma). Molekulaning elektron energiyasi minimumga ega bo'lgan ρ_e masofa yadrolar orasidagi muvozanat masofani bildiradi:

$$D_e = \varepsilon_{el}(\infty) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \quad (14)$$

bu ayirma molekulaning dissotsiatsiyalanish energiyasidir.

Yadrolar orasidagi masofaga bog'liq bo'lgan $\varepsilon_{el}(\rho)$ energiya molekulaning potensial energiyasini tashkil qiladi. ρ -masofaning muvozanat vaziyati ρ_e dan farq qilib turishi molekulaning tebranma harakatini bildiradi.



21-rasm. Molekula potensial energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqlik grafigi.

Shuning uchun $\varepsilon_{el}(\rho)$ ni ρ_e minimum qiymat atrofida qatorga yoyish mumkin.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{el}(\rho) = & \varepsilon_{el}(\rho_e) + \left(\frac{d\varepsilon_{el}}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon_{el}}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 + \\ & + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3\varepsilon_{el}}{d\rho^3} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4\varepsilon_{el}}{d\rho^4} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^4 + \dots \end{aligned} \quad (15)$$

muvozanat shartiga ko'ra $\rho = \rho_e$ da $\varepsilon_{el}(\rho)$ ning birinchi hosilasi nolga teng bo'ladi. $\rho - \rho_e$ masofaning o'zgarishi juda kichkina son bo'lganligi uchun buni uchinchi darajasidan boshlab, hisobga olmasa ham bo'ladi. U holda

$$\varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\varepsilon_{el}}{d\rho^2} \right)_{\rho=\rho_e} (\rho - \rho_e)^2 \quad (16)$$

$$\frac{d^2\varepsilon_{el}(\rho)}{d\rho^2} = k \text{ belgilab, } \rho - \rho_e = q \text{ desak, } \varepsilon_{el}(\rho) = \varepsilon_{el}(\rho_e) + \frac{1}{2}kq^2 \text{ yoki}$$

$$U(q) = \varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \text{ va}$$

$$U(q) = \frac{1}{2}kq^2 \quad (17)$$

shunday qilib, elektron energiyasi minimum atrofida q -koordinataning kvadratik funksiyasi bo'ladi, bu munosabat yadrolar harakati uchun potensial energiyani ifodalaydi. Yadrolar nisbiy harakatining kinetik energiyasi esa quyidagiga teng bo'ladi:

$$T(\dot{q}) = \frac{1}{2}M \left(\frac{d\rho}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2}M \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2}M\dot{q}^2 \quad (18)$$

bu yerda M – keltirilgan massa. (17) va (18) formulalar $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$

chastotali garmonik tebranishning potensial va kinetik energiyalarini ifodalaydi:

$$U(q) = U(\rho - \rho_e) = \varepsilon_{el}(\rho) - \varepsilon_{el}(\rho_e) \quad (19)$$

potensial energiya egrisi (egri chizig'i) deyiladi (21-rasm). (I) egri chiziqda $\rho > \rho_e$ bo'lganda atomlar orasida tortishish kuchlari paydo bo'ladi, $\rho < \rho_e$ bo'lganda itarishish kuchlari paydo bo'ladi. Atomlar bir-biridan uncha uzoq bo'lmagan masofalarda bir-biriga tortishadi va yaqinlashganda molekula hosil qiladi. Shuning uchun I egri chiziq tortishish egri chizig'i deyiladi. (II) egri chiziq hoida esa ρ ning har qanday qiymatlarida atomlar bir-biridan faqat itarishadi. Shuning uchun u itarishish egri chizig'i deyiladi.

N atomli molekuladagi bir-biriga bog'liq bo'lmagan koordinatalar soni $3N$ ta bo'ladi. Agar uchta o'q bo'yicha molekulaning ilgarilanma harakatini ajratib tashlasak, u holda tebranma aylanma koordinatalar soni $3N-3$ ta qoladi. Agar yana 3 o'q bo'yicha molekulaning aylanma harakatini ham ajratib tashlasak, faqat tebranma koordinatalar soni $3N-6$ ta bo'ladi. Agar molekula chiziqli bo'lsa, u holda molekula o'qi bo'yicha aylanish energiyasi nolga teng, shuning uchun chiziqli molekula uchun tebranish koordinatalarining soni $3N-5$ ga teng bo'ladi. Masalan, chiziqli bo'lmagan uch atomli H_2O molekulasida normal tebranishlar soni 3 ta, chiziqli bo'lgan uch atomli CO_2 molekulasida normal tebranishlar soni esa 4 ta va hokazo.

Nazorat savollari

1. Nima uchun elektron energiyasi tebranish va aylanish energiyalaridan katta?
2. Molekuladagi elektronlar harakati, atomlarning tebranma harakati va molekulaning aylanma harakati elektromagnit to'liqlar shkalasining qaysi sohasida kuzatiladi?
3. Born-Oppenheimer munosabatining ma'nosi nima?
4. Dissotsiatsiya energiyasi nima?
5. Molekulaning to'liq energiyasi yadrolar orasidagi masofaga qanday bog'liq?

11-§. Molekulaning aylanma harakati va chiziqli molekulalarning aylanma spektri

Aylanma harakat qilayotgan sistemaning asosiy xarakteristikasi sistema bilan bog'liq bo'lgan koordinata sistemasiga nisbatan inersiya momentidir. Agar molekulalarni qattiq jism deb faraz qilsak, u holda N atomli molekulaning x , y va z bosh o'qlarga nisbatan J_x , J_y va J_z inersiya momentlari quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$\left. \begin{aligned} J_x &= \sum_{i=1}^N M_i (Y_i^2 + Z_i^2) \\ J_y &= \sum_{i=1}^N M_i (Z_i^2 + X_i^2) \\ J_z &= \sum_{i=1}^N M_i (X_i^2 + Y_i^2) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

bunda M_i – yadrolar massalari. Ikki atomli molekula uchun bu ifodani quyidagi oddiy ko'rinishda yozish mumkin:

$$I = M\rho^2, \quad (2)$$

bunda M – keltirilgan massa, ρ – yadrolar orasidagi masofa. Erkin molekulaning aylanma harakati paytida (uni qattiq jism deb faraz qilamiz) harakat miqdorining aylanish momenti va aylanish energiyalarining qiymati doimiy saqlanadi. Kvant mexanikasi nazariyasiga asosan aylanish energiyasi ham harakat miqdorining aylanish momenti ham kvantlangan bo'ladi:

$$E = h\nu, \quad M_\rho^2 = \hbar^2 j(j+1), \quad j = 1, 2, 3, \dots, \quad (3)$$

j – aylanish kvant soni butun qiymatlar oladi.

Shuningdek, harakat miqdori momentining proyeksiyasi ham kvantlanadi:

$$M_\rho = \hbar m_j \quad (4)$$

$j_0 = j, j-1, \dots, -j$ bo'lgan $2j+1$ ta qiymat oladi.

Ma'lumki, chiziqli molekulalar ikkita aylanish erkinlik darajasiga ega va molekulaning aylanma harakati molekula o'qiga perpendikular bo'lgan o'qlar atrofida sodir bo'ladi. Agar molekula z o'qi bo'ylab joylashgan desak, u holda bu o'qqa nisbatan molekulaning inersiya momenti nolga teng, qolgan o'qlarga nisbatan inersiya momentlari esa bir-biriga teng: $I_x = I_y = 1, I_z = 0$.

Chiziqli bo'lmagan molekulalar aylanma harakati esa uchta erkinlik darajasiga ega. Shuning uchun molekulaning aylanma harakati molekula og'irlik markazi orqali o'tuvchi har qanday o'q atrofida bo'lishi mumkin va har uchala o'qqa nisbatan inersiya momenti noldan farqli. Molekulaning formasiga qarab inersiya momenti turlicha bo'lishi mumkin, jumladan:

1. Molekula sferik pildiroq (shar) shaklida bo'lsa, u holda har uchala inersiya momenti bir-biriga teng bo'ladi:

$$I_x = I_y = I_z.$$

2. Molekula simmetrik pildiroq tipida bo'lishi mumkin, u holda uchala o'q bo'yicha inersiya momentidan ikkitasi bir-biriga teng bo'ladi:

$$I_x = I_y \neq I_z.$$

3. Molekula assimetrik pildiroq tipida bo'lishi mumkin, u holda har uchala inersiya momenti bir-biridan farqli bo'ladi:

$$I_x \neq I_y \neq I_z.$$

Uchdan yuqori simmetriya o'qiga ega bo'lgan molekulalar sferik pildiroq tipida bo'ladi. Masalan CH_4 , CCl_4 , SF_6 . Agar molekula ajralgan $n \geq 3$ o'qqa ega bo'lsa, u holda bu o'q molekulaning bosh inersiya o'qi deyiladi. Qolgan o'qlar bo'yicha inersiya momentlari bir-biriga teng bo'ladi. Bunday molekulalar simmetrik pildiroqqa misol bo'ladi. Masalan, NH_3 , PH_3 , C_6H_6 va boshqalar.

Uchtadan katta o'qqa ega bo'lmagan molekulalarda, ya'ni $n \leq 2$ bo'lgan molekulalarda har uchala inersiya momenti bir-biridan farq qiladi. Bunday molekulalar asimmetrik «pildiroq» tipidagi molekulalarga misol bo'ladi, masalan, H_2O , H_2CO larni misol sifatida keltirish mumkin.

Chiziqli molekulaning aylanma harakatini qaraylik. Bu harakat molekula o'qiga perpendikular bo'lgan va molekulaning og'irlik markazidan o'tgan o'q atrofida bo'ladi. Uning aylanish energiyasi quyidagiga teng:

$$E = \frac{M_p^2}{2I} \quad (5)$$

Mexanika kursidan ma'lumki, aylanma harakat qilayotgan qattiq jism uchun quyidagilar o'rinli bo'ladi.

$$\left(E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i v_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i R_i^2 \omega^2 = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^N M_i R_i^2 \right) \omega^2 = \frac{1}{2} I \omega^2 \right)$$

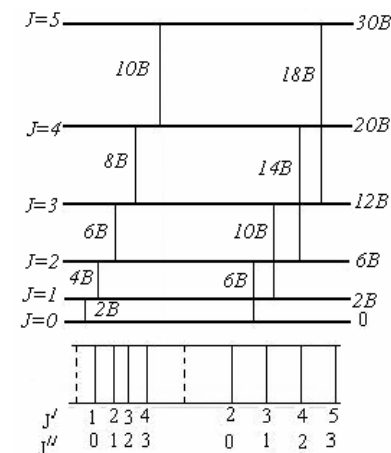
$$M_p = \sum_{i=1}^N M R_i M_i v_i = \left(\sum_{i=1}^N M_i R_i^2 \right) \omega = I \omega. \quad \omega = \frac{M_p}{I}$$

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \left(\frac{M_p}{I} \right)^2 = \frac{M_p^2}{2I}$$

(5) ifodadan ko'rinadiki, aylanma harakat energiyasi mexanik moment kvadrati bilan o'zaro bog'langan. Agar harakat miqdori momentining (3) ifodadagi qiymatini (5)ga qo'ysak, u holda ma'lum bir j energetik sathning energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$E_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) = B j(j+1), \quad (6)$$

$B = \frac{\hbar^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \text{ erg} = \frac{h}{8\pi^2 I} \text{ sek}^{-1} = \frac{h}{8\pi^2 I c} \text{ sm}^{-1}$ larda ifodalanib, aylanish doimiysi deyiladi va chiziqli molekulalar aylanish energiyasining absolut qiymatini aniqlaydi. Uning son qiymati agar $[\text{sm}^{-1}]$ larda o'lchanganda, $B = \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{I} \text{ sm}^{-1}$ ga teng. (6) formula molekula aylanma harakatini xarakterlovchi asosiy formulalardan biri bo'lib, aylanma sathlar energiyasini aniqlaydi. Bunda j kvant sonining ortishi bilan qo'shni energetik sathlar orasidagi masofa ortib boradi (22-rasm).



J=0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
E=0	2B	6B	12B	20B	30B	42B	56B	72B	90B	110B

22-rasm. Energetik sathlar orasidagi masofa.

Qo'shni energetik sathlar orasidagi masofa quyidagi ifoda orqali aniqlanadi:

$$E_{j+1} - E_j = B(j+1)(j+2) - B j(j+1) = 2B(j+1) \quad (7)$$

Aylanma energetik sathlar orasidagi masofani xarakterlovchi kattalik B aylanish doimiysi molekulaning inersiya momentiga teskari proporsionaldir. Shuning uchun, molekulalarning massasi qancha katta bo'lib, o'lchamlari ham qanchalik katta bo'lsa, energetik sathlar orasidagi masofa, ya'ni sathlar energiyalarining farqi ham shunchaluk kichik bo'ladi va aksincha.

Oddiy ikki atomli vodorod molekulasi misolida energetik sathlar qiymatini qaraylik (22-rasm). Vodorod molekulasi (H_2) ning inersiya momenti $I = M \rho^2$ ga teng bo'ladi. Bu yerda $M = \frac{M_H}{2} = 0,84 \cdot 10^{-24}$ gram – vodorod molekulasi keltirilgan massasi, $\rho = 0,74 \text{ \AA} = 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$ – vodorod atomlari orasidagi masofa.

$$J = 0,84 \cdot 10^{-24} \cdot 0,74^2 \cdot 10^{-16} = 0,46 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2$$

$$B = \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{0,46 \cdot 10^{-40}} \approx 60 \text{ sm}^{-1}$$

Demak, (7) ifodaga asosan, $j=0$ va $j=1$ sathlar orasida masofa 120 sm^{-1} ga teng ekan. Bu ifodani [erg] larda yoki [eV] larda ham hisoblash mumkin.

$$1 \text{ sm}^{-1} = 1,986 \cdot 10^{-16} \text{ erg} = 1,239 \cdot 10^{-4} \text{ eV}.$$

Agar H_2 molekulasini o'rniga og'irroq, masalan iod J_2 molekulasini olsak, u holda

$$\begin{aligned} \rho &= 2,667 \text{ \AA} = 2,667 \cdot 10^{-8} \text{ sm} \\ M &= \frac{M_1}{2} = \frac{127}{2} M_H = 63,5 \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} = 1,06 \cdot 10^{-22} \text{ g} \\ I &= 1,06 \cdot 10^{-22} \cdot 2,667^2 \cdot 10^{-16} = 0,75 \cdot 10^{-37} \text{ g} \cdot \text{sm}^2 \text{ va} \\ B &= \frac{2,80 \cdot 10^{-39}}{0,75 \cdot 10^{-37}} = 0,037 \text{ sm}^{-1} \end{aligned}$$

H_2 molekulasiga nisbatan J_2 molekulasining inersiya momenti 3 tartibga katta va aylanish doimiysi 3 tartibga kichkina. Aylanma energetik sathlarning aynish darajasi, ya'ni statistik og'irligi $g_j = 2j+1$.

Issiqlik muvozanati bo'lgan paytda aylanma energetik sathlardagi molekular soni quyidagicha bo'ladi:

$$n_j = (2j+1)n_0 e^{-\frac{E_j}{kT}} = (2j+1)n_0 e^{-\frac{Bj(j+1)}{kT}} \quad (8)$$

n_0 asosiy energetik sathdagi molekular soni, bunda $g_0=1$ va $E_0=0$ bo'ladi.

Xususiy dipol momentiga ega bo'lgan barcha chiziqli molekular aylanish spektriga ega bo'ladi. Aylanma energetik sathlar orasidagi o'tishlar dipol nurlanish uchun tanlash qoidasiga binoan aniqlanadi. $\Delta j = \pm 1$, ya'ni faqat qo'shni energetik sathlar orasida o'tishlar bo'lishi mumkin. (7) ifodaga asosan mumkin bo'lgan o'tishlar qiymatini keltiramiz:

$j''-j'$	0-1	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6
$\Delta E_{j,j+1}$	2B	4B	6B	8B	10B	12B

Bu bir-biridan ma'lum masofada joylashgan chiziqlardan iborat spektrni beradi.

Kombinatsion sochilish spektrida esa aylanish kvant soni j uchun tanlash qoidasi boshqacha, ya'ni $\Delta j = \pm 2$ energetik sathlar orasidagi o'tishlar kvant soni 2 ga farq qilgan sathlar orasidagina bo'ladi, (7) ifodaga asosan

$$E_{j+2} - E_j = B(j+2)(j+3) - Bj(j+1) = 4B\left(j + \frac{3}{2}\right) \quad (9)$$

mumkin bo'lgan o'tishlar chastotasi esa quyidagicha bo'ladi:

$j''-j'$	0-2	1-3	2-4	3-5	4-6
$\Delta E_{j,j+2}$	6B	10B	14B	18B	22B

Bu holda ham bir-biridan 4B masofada turgan chiziqlardan iborat spektrni olamiz. Yorug'likning kombinatsion sochilish usuli yordamida barcha dipol momentiga ega bo'lgan va bo'lmagan chiziqli molekularning aylanish spektrini kuzatish mumkin.

Molekulalarning aylanma harakatini o'rganishda uni qattiq jismga taqqosladik. Haqiqatda esa molekula aylanma harakat qilganda yadrolar orasidagi masofa markazdan qochma kuch hisobiga ortishi mumkin. Burchak tezlik qancha katta bo'lsa, bu effekt shuncha katta bo'lishi kerak, ya'ni j katta bo'lganda. Agar yadrolar orasidagi masofa oshsa, B kichrayishi kerak, u holda aylanish energiyasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$E_j = Bj(j+1) - D[j(j+1)]^2, \quad (10)$$

bu ifodani $E_j = [B - Dj(j+1)]j(j+1) = B_j j(j+1)$ ko'rinishda yozish mumkin. $B_j = B - Dj(j+1)$ – bu kattalik qat'iy doimiy bo'lmagan, j kvant sonining orta borishi bilan kamayib boradi. Real molekularlarda chiziqlar orasidagi masofa teng bo'lmagan, balki kamayib boradi. D doimiylikning qiymati juda kichkina bo'lib, $10^{-4} B$ dan ortmaydi.

Aylanish spektrini o'rganishning muhim ahamiyati tajribada topilgan molekulaning aylanish doimiysidan uning formasi va o'lchamlari aniqlanadi. Masalan, ikki atomli molekula uchun aylanish doimiysidan yuqori aniqlik bilan yadrolar orasidagi masofalarni topish mumkin. Shuningdek, ko'p atomli molekularlarda ham har bir o'qlarga nisbatan aylanish doimiyliklaridan yadrolar orasidagi masofalar va bog'lanishlar orasidagi burchaklarni aniqlash mumkin.

Nazorat savollari

1. Ikki atomli molekulaning inersiya momenti qanday hisoblanadi?
2. Chiziqli va seferik molekular bir-biridan qanday farq qiladi? Misollar keltiring.
3. Aylanish doimiysi qanday birlikda o'lchanadi?

- Ikki atomli molekulalarda aylanma energetik sathlar orasidagi masofa qanday hisoblanadi?
- Aylanish kvant soni qabul qiladigan son qiymatlari atomlar orasidagi masofaga bog'liqmi?

12-§. Sferik «pildiroq» tipidagi molekulalarning aylanish spektri

Chiziqli bo'lmagan ko'p atomli molekulalar aylanma harakatining oddiy turlaridan biri sferik pildiroq tipidagi molekulalarning aylanishidir. Yuqorida aytilganidek bu tipdagi molekulalarda har uchala o'q bo'yicha inersiya momentlari bir-biriga teng bo'ladi. Bunga CH_4 , CCl_4 kabi molekulalar misol bo'ladi. Bunday molekulalar uchun aylanish energiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{M_{px}^2}{I_x} + \frac{M_{py}^2}{I_y} + \frac{M_{pz}^2}{I_z} \right) \quad (1)$$

yoki

$$\left(E = T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N M_i [\omega R_i]^2 = M_i \omega [R_i (\omega R_i)] = \frac{1}{2} \omega \vec{M}_p = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} I'_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta \right)$$

Bu ifoda $J_x = J_y = J_z = J$ bo'lganda quyidagi ko'rinishni oladi:

$$E = \frac{1}{2I} (M_{px}^2 + M_{py}^2 + M_{pz}^2) = \frac{M_p^2}{2I} \quad (2)$$

Xuddi chiziqli molekula holidagidek energiya bilan harakat miqdori orasidagi bog'lanish saqlanadi. Agar bu ifodaga harakat miqdori momentining qiymatini qo'ysak,

$$E_j = \frac{h^2}{2I} j(j+1) = B j(j+1) \quad (3)$$

teng ekanligi kelib chiqadi.

Shunday qilib, sferik pildiroq tipidagi molekulalarning energetik sathlari xuddi chiziqli molekulalar energetik sathlaridek topiladi. Bu energetik sathlar bir-biridan aynish darajasida muhim farqi borligi bilan ajralib turadi.

Ma'lumki, chiziqli molekulalarda 2 ta erkinlik darajasi mavjud va ularning aylanma harakatini xarakterlash uchun ikkita kvant soni j hamda m_j yetarli bo'ladi. Bulardan biri harakat miqdori momentining

kvadratini aniqlaydi, ikkinchisi esa harakat miqdori momentining proyeksiyasini xarakterlaydi.

Sferik pildiroq tipidagi molekulada esa har qanday ko'p atomli molekuladagi kabi erkinlik darajasining soni uchta va bunday molekulalar aylanma harakatini to'la xarakterlash uchun uchta kvant soni bo'lishi zarur. Mavjud j va m_j kvant sonlari bilan birga uchunchi K kvant sonini kiritamiz, bu harakat miqdori aylanish momentining molekula o'qlaridan (harakatlanayotgan o'qlardan) biriga proyeksiyasi bo'ladi. Bu o'qni ixtiyoriy tanlab olish mumkin. Faqat u molekula bilan birgalikda harakatlanayotgan bo'lishi shart. Molekula o'qlaridan Z o'qini tanlab olsak, u holda,

$$M_{pz} = \hbar K, \quad (4)$$

ya'ni xuddi harakat miqdori momentining qo'zg'almas o'qdagi proyeksiyasi kabi bu ham kvantlangan va $K=j, j-1, \dots, -j$ bo'lgan $2j+1$ qiymatlar qabul qiladi. Energiya K kvant soniga bog'liq bo'lmaganligi tufayli sathning qo'shimcha $2j+1$ marta aynishi vujudga keladi. m_j va K kvant sonlari bo'yicha umumiy aynish darajasi quyidagicha bo'ladi:

$$g_j = (2j+1)(2j+1) = (2j+1)^2, \quad (5)$$

ya'ni, j ning har bir qiymatida qo'zg'almas o'qqa nisbatan $2j+1$ oriyentatsiya va molekulaning qo'zg'aluvchan o'qqa nisbatan $2j+1$ oriyentatsiyasi bo'lishi mumkin. Bu holda aylanma energetik sathlardagi molekulalar soni quyidagicha aniqlanadi:

$$n_j = (2j+1)^2 n_0 e^{-\frac{E_j}{kT}} = (2j+1)^2 n_0 e^{-\frac{B j(j+1)}{kT}}. \quad (6)$$

Bu ifodani chiziqli molekulalar energetik sathlarida zarrachalarning taqsimlanishi bilan solishtirsak, u holda sferik pildiroq tipidagi molekulalarda molekulalarning ko'p qismi yuqori energetik sathlarda bo'lishi ko'rinadi (ayanish doimiysi B va temperatura T ning bir xil qiymatlarida). Quyidagi 6-jadvalda chiziqli va sferik molekulalar statistik og'irliklarini taqqoslash mumkin.

6-jadval

Chiziqli va sferik molekulalar statistik og'irliklari

J	0	1	2	3	4
$2j+1$	1	3	5	7	9
$(2j+1)^2$	1	9	25	49	81

Sferik pildiroq tipidagi molekulalar yuqori simmetriyaga ega bo'lganligi uchun dipol momentiga ega emas. Shuning uchun aylanma yutilish va chiqarish spektriga ega emas. Shuningdek, yuqori simmetriyaga ega bo'lganligi tufayli aylanma kombinatsion sochilish spektriga ham ega emas, ya'ni sferik molekulalarning aylanma harakati paytida ularning qutblanuvchanligi ham o'zgarmaydi.

Nazorat savollari

1. Sferik molekulalar aylanish energiyasi chiziqli molekulalar aylanish energiyasidan qanday farq qiladi?
2. Aylanish kvant soni uchun aynish darajasi nimani bildiradi?
3. Molekulalarning statistik og'irligi nimani bildiradi?
4. Sferik molekulalarning spektriga molekulaning elektr xossasi qanday ta'sir ko'rsatadi?

13-§. Simmetrik «pildiroq» tipidagi molekulalarning aylanish spektri

Bu tipdagi molekulalarda inersiya momenti $J_x=J_y \neq J_z$ bo'ladi va energiyasi quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$E = \frac{1}{2J_y}(M_{px}^2 + M_{py}^2) + \frac{1}{2I_z}M_{pz}^2 \quad (1)$$

Bu ifodani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$E = \frac{1}{2I_y}(M_{px}^2 + M_{py}^2 + M_{pz}^2) + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right)M_{pz}^2 =$$

$$= \frac{1}{2I_y}M_p^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y}\right)M_{pz}^2 \quad (2)$$

Bu ifoda kvant nazariyasi bo'yicha ham o'rinli, bu ifodada birinchi hadga harakat miqdorining to'liq momenti kiradi, ikkinchi hadga esa harakat miqdori momentining Z ajratilgan o'qdagi proyeksiyasi kiradi, har ikkalasi kvantlangan bo'ladi, ya'ni birinchisi $M_p^2 = \hbar^2 j(j+1)$, ikkinchisi $M_{pz} = \hbar K$. Shuning uchun energiyaning qiymati quyidagicha bo'ladi:

$$E_{jk} = \frac{\hbar^2}{2I_y}j(j+1) + \left(\frac{\hbar^2}{2I_z} - \frac{\hbar^2}{2I_y}\right)K^2. \quad (3)$$

Molekulaning x, y va z o'qlardan qaysi biri uzun yoki qisqaligiga qarab, shartli ravishda «cho'ziq pildiroq» va «yalpoq pildiroq» tushunchasi kiritiladi.

Cho'ziq pildiroq uchun Z o'qi eng kichik inersiya momentli J_a ga mos keluvchi o'q bo'ladi:

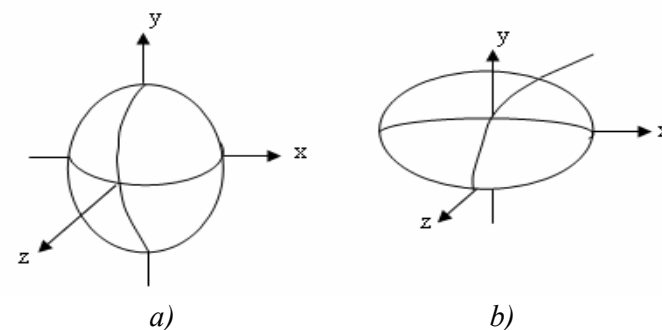
$$E_{jk} = Bj(j+1) + (A-B)K^2 \quad (A > B) \left\{ \begin{array}{l} (j = 0, 1, 2, \dots; K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{array} \right. \quad (4)$$

Yalpoq pildiroq uchun esa Z eng katta inersiya momentining o'qi bo'ladi, ya'ni J_c

$$E_{jk} = Bj(j+1) + (C-B)K^2 \quad (C < B) \left\{ \begin{array}{l} (j = 0, 1, 2, \dots; K = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \end{array} \right. \quad (5)$$

(4) va (5) ifodalarning birinchi hadi faqat j kvant soniga bog'liq bo'lib, chiziqli va sferik pildiroq tipidagi molekulalar energiyasiga o'xshaydi. Birinchi hadga faqat aylanish doimiysi B kiradi. Bu ifodalarning ikkinchi hadi esa kvant soni K ning birinchi qiymatiga bog'liq.

Har bir berilgan j sath $j+1$ ta tashkil etuvchiga ajraladi va $|K| = 0, 1, \dots, j$ qiymatlar oladi. K ning turli qiymatiga to'g'ri keluvchi sathlar orasidagi masofa cho'ziq pildiroq uchun $A-B$ ning miqdoriga yalpoq pildiroq uchun $C-B$ ning qiymatiga bog'liq (23-rasm).



23-rasm. Simmetrik va assimmetrik, a) cho'ziq va b) yalpoq pildiroq tipdagi molekulalar shakli.

Cho'ziq «pildiroq» uchun K qancha katta bo'lsa, sathlar shuncha baland joylashgan, yalpoq pildiroq uchun esa K qancha katta bo'lsa, sathlar shuncha past joylashgan bo'ladi.

Simmetrik pildiroq (23-rasm) aylanish spektri uchun tanlash qoidasi $\Delta j = \pm 1$ dan tashqari K ga ham bog'liq. K uchun tanlash qoidasi $\Delta K = 0$ (1), ya'ni sathlar oralig'ida o'tishlar bo'lganda, harakat miqdori momentining proyeksiyasi o'zgarmasligi kerak. Bu tanlash qoidasi ham yutilish spektri uchun ham kombinatsion sochilish spektri uchun o'rinlidir.

Energetik sathlar orasida o'tishlar bo'lganda, K kvant soni o'zgarmaganligi uchun (4) va (5) ifodalarning ikkinchi qismi o'tishlar bo'lganda qisqarib ketadi, ya'ni

$$\Delta E = E_{j'k} - E_{j''k} = [Bj'(j'+1) + (C-B)K^2] - [Bj''(j''+1) + (C-B)K^2] = B[j'(j'+1) - j''(j''+1)] \quad (7)$$

Simmetrik molekullarda ham chiziqli molekullardagi kabi tanlash qoidasi $\Delta j = \pm 1$ bilan aniqlanadi va

$$\Delta E = E_{j+1,K} - E_{jk} = 2B(j+1) \quad (8)$$

($j' = j'' + 1 > j''$, $j'' = j$), $\Delta j = 1$ bo'lganda, chiziqli molekula uchun quyidagicha bo'ladi:

$$E_{j+1} - E_j = B(j+1)(j+2) - Bj(j+1) = 2B(j+1)$$

Shunday qilib, yutilish va nurlanish spektrida chiziqli molekullardagi kabi bir-biridan $2B$ masofada joylashgan chiziqlar paydo bo'ladi. Kombinatsion sochilish spektrida esa mumkin bo'lgan o'tishlar tanlash qoidasiga asosan $\Delta j = \pm 1$, ± 2 bilan aniqlanadi, ya'ni ($j' = j'' + 1$, $j'' + 2 > j''$, $j'' = j$), $\Delta j = 2$ bo'lganda,

$$\Delta E = E_{j+2,K} - E_{jk} = 4B\left(j + \frac{3}{2}\right) \quad (9)$$

bo'ladi, ($j=0,1,\dots$) $\Delta j = 1$ bo'lganda esa

$$\Delta E = E_{j+2,K} - E_{jk} = 2B(j+1) \quad (10)$$

bo'ladi, bu yerda $j=1,2,\dots$ qiymatlarni qabul qiladi.

Shunday qilib, kombinatsion sochilishda ikki seriyadagi chiziqlarni olamiz, ulardan biri (8) bilan mos tushadi. Ikkinchi seriyadagi chiziqlar, ya'ni (10) ga mos tushuvchi chiziqlar (9) ga mos tushuvchi

chiziqlarga nisbatan ikki marta zichroq bo'ladi, ya'ni (10) uchun $\Delta E = 4B, 6B, 8B, \dots$ (9) uchun esa $\Delta E = 6B, 10B, 14B, \dots$ bo'ladi va intensivliklarning navbatlashishiga olib keladi.

(7)-(10) ifodalarga faqat bitta aylanish doimiysi kiradi. Shuning uchun aylanish spektrida chiziqlar orasidagi masofadan A va C orqali ifodalanadigan inersiya momentini hisoblab bo'lmaydi.

Simmetrik tipdagi hamma molekullar ham yutilish va chiqarish aylanma spektriga ega bo'lavermaydi, balki faqat noldan farqli dipol momentiga ega bo'lganlarigina yutilish va nurlanish spektriga ega bo'ladi. Masalan, C_6H_6 molekulasida yutilish va nurlanish aylanma spektriga ega emas. Simmetrik pildiroq tipidagi hamma molekullar esa kombinatsion sochilish spektriga ega bo'ladi.

Simmetrik pildiroq tipidagi molekullarda molekullarning aylanma harakati tufayli markazdan qochma uzayish hisobiga chastotalarning o'zgarishi kattaroq bo'ladi, chunki bu holda markazdan qochma uzayish j dan tashqari K ga ham bog'liq. Shuning uchun yuqori aylanma sathlarda energetik sathlarning ajralishi kuzatilishi mumkin:

$$\Delta E = E_{j+1,k} - E_{jk} = 2Bj(j+1) - 4Dj(j+1)^3 - 2D_{jk}(j+1)K^2$$

Assimetrik pildiroq tipidagi molekullarning aylanish spektri simmetrik pildiroq tipidagi molekullar aylanish spektridan farq qiladi. Assimetrik pildiroqda molekula bilan birgalikda harakatlanayotgan o'q bo'lmaydi. Demak, harakat miqdori momentining bu o'qdagi proyeksiyasi ham yo'q. Bu holda j kvant soni A , B va C aylanish doimiylariga bog'liq bo'ladi va algebraik tenglamalar sistemasini yechish yo'li bilan topiladi.

Chiziqli va simmetrik molekullardan farqli ravishda assimetrik pildiroq tipidagi molekullarda sathlar orasidagi o'tishlar tanlash qoidasi $\Delta j = 0, \pm 1$ dan tashqari sathlarning simmetriyasiga ham bog'liq. Aylanma sathlarning simmetriya xossalriga qarab dipol nurlanishi uchun hamda kombinatsion sochilish spektri uchun tanlash qoidasini aniqlash mumkin.

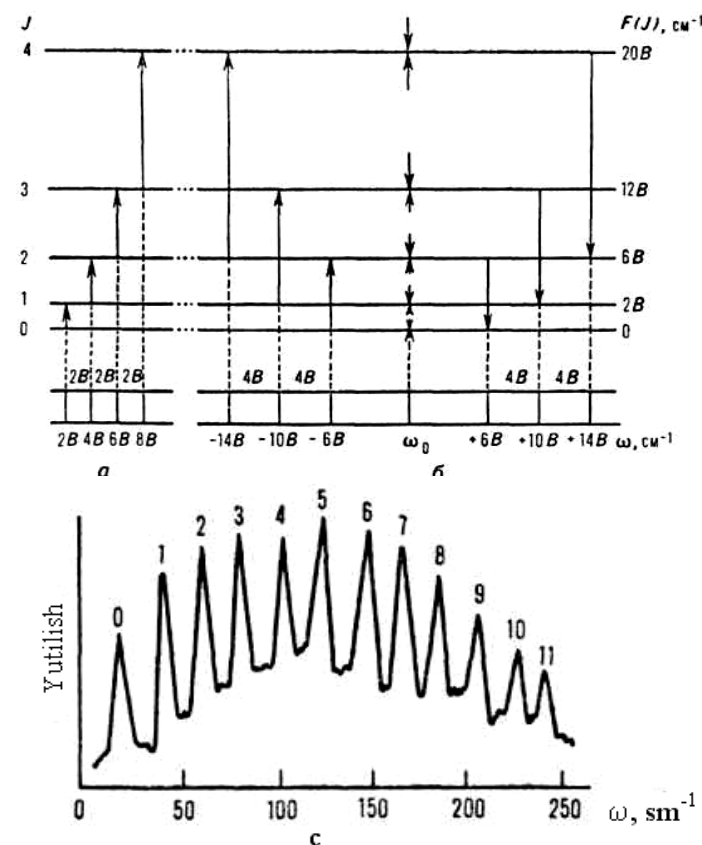
Yutilish va chiqarish aylanma spektriga faqat dipol momentiga ega bo'lgan molekullarigina ega. Bunday molekullardan biri,

masalan, suv (H_2O) molekulasida, bu molekulada yengil vodorod atomlari bo'lganligi, uning inersiya momenti nisbatan kichik va aylanish doimiylari esa katta bo'lganligi uchun bu molekulaning aylanish spektri uzoq IQ sohada yotadi. Suv molekulasida aylanma sathlarining energiyasi esa 1933-yilda suv molekulasining aylanma tebranma spektrini o'rganish natijasida aniqlangan. Bu assimetrik pildiroq tipidagi molekular aylanish strukturasini o'rganish bo'yicha qilingan birinchi ish edi. Assimetrik tipidagi barcha molekular aylanma kombinatsion sohilish spektriga egadir.

Hozirgi vaqtda aylanma spektrlarni o'rganish bo'yicha juda katta tajriba natijalari to'plangan. Keyingi yillarda aylanish spektrini o'rganishda mikroto'lqin spektroskopiyasi keng qo'llanilmoqda. Bu usul juda katta sezgirlikka va aniqlikka ega bo'lganligidan dipol momentiga ega bo'lgan ko'pgina molekularning tuzilishi yuqori aniqlik bilan topildi. Hozirgi vaqtda eng yaxshi IQ spektrograflarning ajrata olish qobiliyati 10^{-4} ga teng bo'lsa, mikroto'lqin spektrograflarning ajrata olish qobiliyati 10^{-6} ga teng.

Shuni aytish kerakki, yutilish va mikroto'lqin usullari yordamida dipol momentiga ega bo'lmagan molekularning aylanish spektrini o'rganib bo'lmaydi. Lekin mikroto'lqin spektrograflarning o'ta sezgirligi tufayli dipol momentiga ega bo'lmagan ko'p atomli molekularning tebranma harakati natijasida simmetriyasining buzilishi hisobiga vujudga keladigan kichik dipol momenti hisobiga aylanma spektrini kuzatish imkoniyatiga ega bo'lindi. Aylanish spektrini o'rganishning muhim ahamiyati tajribada topilgan molekulaning aylanish doimiysidan uning formasi va o'lchamlari aniqlanadi. Masalan, ikki atomli molekula uchun aylanish doimiysidan yuqori aniqlik bilan yadrolar orasidagi masofalar topiladi. Misol sifatida, 24-rasmda ikki atomli molekularning aylanma spektrlari hosil bo'lish jarayoni va ikki atomli molekulaning aylanma yutilish spektri keltirilgan. Simmetrik uch atomli molekularlarda tajribada aniqlangan A , B , C aylanish doimiylari yordamida yadrolar orasidagi masofalar va bog'lanishlar orasidagi burchaklar aniqlanadi. Masalan, CO_2 molekulasida A , B , C lardan J_a , J_b , J_s lar hisoblanib, ulardan $\rho_{\text{CO}} = 1,432 \text{ \AA}$ va $\alpha_{\text{OCO}} = 119^\circ 32'$ teng ekanligi hisoblab topilgan.

Agar chiziqli bo'lmagan ko'p atomli molekularning barcha parametrlarini A , B , C lar yordamida aniqlab bo'lmasa, u holda molekularning izotoplaridan foydalaniladi, chunki molekulaning turli izotoplari olinganda uning formasi va o'lchamlari o'zgarmaydi, lekin massa o'zgarishi hisobiga inersiya momentlari o'zgaradi.



24-rasm. Ikki atomli molekular aylanma termlari:

a) toza aylanma yutilish spektrlarining; b) kombinatsion sohilish spektrlarining hosil bo'lish sxemasi; c) HCl molekulasining aylanma yutilish spektri (piklar ustida o'tishlar mos ravishda sathlarga to'g'ri keluvchi J kvant sonlar) keltirilgan.

Aylanma sathlar va aylanma spektral chiziqlarga tashqi maydonning ta'sirini, yadro momentining aylanma sathlar va chiziqlarga ta'sirini qo'shimcha adabiyotlardan qarash tavsiya qilinadi.

Nazorat savollari

1. Simmetrik molekullarning aylanish energiyasi molekulaning qanday parametrlariga bog'liq?
2. Cho'ziq va yalpoq tipdagi molekullarga misollar keltiring.
3. Simmetrik tipdagi molekullarning aylanish spektrida intensivlik molekulaning elektr xossaligiga qanday bog'liq?
4. Simmetrik tipdagi molekullarning aylanish spektrida tanlash qoidasi qanday bo'ladi?

14-§. Simmetrik va assimmetrik tipidagi molekullarning inersiya momenti va aylanish doimiyligi

Simmetrik va assimmetrik tipidagi molekullar ikkita yoki uchta inersiya momenti bilan xarakterlanadi. Bunday molekullar uchun umumiy belgili inersiya momentlarini kiritamiz. A va C bilan eng kichik va eng katta inersiya momentlarini belgilaymiz. B orqali esa o'rtacha inersiya momentini belgilaymiz. U holda quyidagiga ega bo'lamiz:

$$I_a \leq I_b \leq I_c \quad (1)$$

Assimmetrik pildiroq uchun $I_a < I_b < I_c$ bo'ladi. Simmetrik pildiroq tipidagi molekullarning formasi asosan ikki xil bo'ladi, ya'ni simmetrik pildiroq cho'ziq yoki yalpoq bo'lishi mumkin. Cho'ziq pildiroq uchun $I_a = I_b = I_c$, yalpoq pildiroq uchun esa $I_a = I_b < I_c$ bo'ladi.

Shunday qilib, cho'ziq pildiroq uchun A eng kichik inersiya momenti va yalpoq pildiroq uchun C eng katta inersiya momenti ajratilgan o'q bo'ladi. Uchta inersiya momentiga uchta aylanish doimiysi to'g'ri keladi:

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_a}, B = \frac{\hbar^2}{2I_b}, C = \frac{\hbar^2}{2I_c} \quad (2)$$

Inersiya momentiga mos ravishda aylanish doimiylari kichik yoki katta bo'lishi mumkin. Simmetrik pildiroq uchun $A > B > C$, cho'ziq

simmetrik pildiroq uchun $A > B = C$ va yalpoq simmetrik pildiroq uchun $A = B > C$ bo'ladi.

Bu ifodalarga asoslanib, assimmetrik pildiroqlarni cho'ziq va yalpoq simmetrik pildiroqlar o'rtaligi deb qarash mumkin. Agar B , C yoki A dan qancha kam farq qilsa, assimmetrik pildiroqni simmetrik pildiroqqa shuncha yaqin deb qarash mumkin. Pildiroqning assimmetriyasini xarakterlash uchun

$$\chi = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (3)$$

parametr kiritiladi. Cho'ziq pildiroq uchun $\chi = -1$ ga, yalpoq pildiroq uchun $\chi = 1$ ga va $B = \frac{A+C}{2}$ bo'lgan o'ta assimmetrik pildiroq uchun $\chi = 0$ bo'ladi.

Yuqorida aytilganidek, suv molekulasini assimmetrik pildiroqqa misol bo'ladi. Agar $\rho_{OH} = 0,9884 \text{ \AA}$ va $\alpha_{HOH} = 104^\circ 27'$ deb hisoblasak, u holda H_2O uchun

$$\begin{aligned} I_x = I_A &= 1,024 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2, \quad I_y = I_B = 1,921 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2 \\ I_z &= I_C = 2,947 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2 \\ A &= \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_a} = 27,33 \text{ sm}^{-1}, \quad B = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_b} = 14,57 \text{ sm}^{-1}, \quad C = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 I_c} = 9,50 \text{ sm}^{-1} \\ \chi &= \frac{29,14 - 27,33 - 9,50}{27,33 - 9,50} = -\frac{7,69}{17,83} = -0,430 \end{aligned}$$

χ ning -1 ga yaqin qiymatlarida cho'ziq simmetrik pildiroqqa yaqin assimmetrik pildiroq bo'ladi. $+1$ ga yaqin qiymatlarida esa yalpoq simmetrik pildiroqqa yaqin assimmetrik pildiroq bo'ladi. Bundan tashqari, A ning C dan qanchalik farq qilishini xarakterlovchi quyidagi kattalik ham muhimdir:

$$\lambda = \frac{A - C}{A} \quad (4)$$

Bu kattalik 0 dan 1 gacha o'zgarishi mumkin. $A = C$ bo'lganda $\lambda = 0$ bo'ladi. Bu simmetrik pildiroq bo'ladi. $A = \infty$ bo'lganda $\lambda = 1$ bu chiziqli molekula holiga to'g'ri keladi.

Yassi molekullar uchun inersiya momentlari oraliqida muhim bog'lanish mavjud. Bu holda molekula tekisligiga perpendikular bo'lgan o'qqa nisbatan olingan inersiya momenti I_C (bu o'q mole-

kulaning asosiy o'qlaridan biri bo'ladi) qolgan asosiy o'qlarga nisbatan olingan inersiya momentlarining yig'indisiga teng bo'ladi:

$$I_C = I_A + I_B \quad (5)$$

Simmetrik pildiroq holida $I_a = I_b$ bo'lganligi uchun

$$I_C = 2I_B \quad (6)$$

bo'ladi. Bundan aylanish doimiysi uchun quyidagi tenglik kelib chiqadi:

$$C = \frac{B}{2}, \quad (7)$$

ya'ni bu ifodalardan yalpoq pildiroq o'qiga nisbatan olingan inersiya momenti qolgan har qanday o'qqa nisbatan olingan inersiya momentidan ikki marta katta. (5) ifodaga asosan inersiya momentlari yig'indisini hisoblashga suv molekulasini misol bo'lishi mumkin, chunki

$$I_x + I_y = 2,945 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2 \text{ va } I_z = 2,947 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2$$

(6) ga esa benzol molekulasini misol bo'lishi mumkin.

Nazorat savollari

1. Cho'ziq va yalpoq pildiroq uchun aylanish doimiyliklari qanday bo'ladi?
2. Cho'ziq va yalpoq pildiroqlar asimmetriyasi qanday hisoblanadi?
3. Yassi va cho'ziq pildiroqlarning inersiya momentlari orasida qanday bog'lanish bor?

15-§. Molekulalarning tebranma harakati va ikki atomli molekulalarning tebranish energiyasi

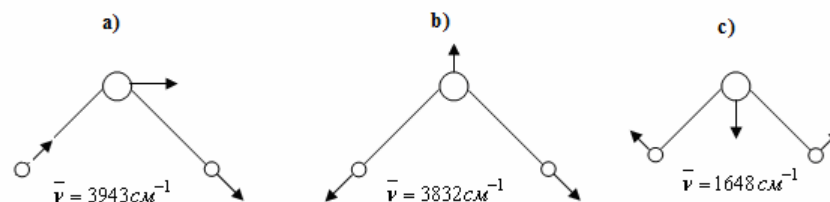
Ikki atomli molekulalarning tebranishini qarash uning spektroskopiyadagi ahamiyatidan tashqari ko'p atomli molekulalarning xususiy holi sifatida ham muhimdir. Ko'p atomli molekulalar tebranishini turli chastotali alohida normal tebranishlar to'plamidan iborat deb qarash mumkin. Bularning har biri yadroning muvozanat vaziyati atrofida o'zgarib turishini xarakterlab, ikki atomli molekulalarning tebranishiga o'xshashdir va yadrolar orasidagi masofaning davriy ravishda o'zgarib turishini bildiradi. Ko'p atomli molekulalarda

simmetriya nuqtayi nazaridan tebranish to'liq simmetrik va nosimmetrik sinflarga bo'linadi.

Molekulaning to'liq simmetrik tebranma harakati paytida uning simmetriyasi o'zgarmaydi, ya'ni tebranma harakat tufayli olingan, yangi konfiguratsiyaning simmetriyasi molekulaning muvozanat vaziyati paytidagi simmetriyasi bilan bir xil bo'ladi.

Nosimmetrik tebranishda esa molekulaning yangi konfiguratsiyaning simmetriyasi uning muvozanat holatidagi simmetriyasiga mos tushmaydi, ya'ni molekulaning simmetriyasi buziladi. Masalan, H_2O molekulasining to'liq simmetrik tebranishda O-H masofalarning har ikkalasi bir xilda uzayishi yoki qisqarishi mumkin. Bu simmetrik tebranish bo'lib, bu tebranishda molekulaning simmetriyasi o'zgarmaydi (25-b rasm).

Shuningdek, HOH burchakning o'zgarishiga mos keluvchi tebranishda ham molekulaning simmetriyasi o'zgarmaydi. Nosimmetrik (to'liq bo'lmagan simmetrik) tebranishda OH masofalardan biri uzaysa, ikkinchisi qisqaradi. Bunday tebranishga antisimmetrik tebranish deyiladi (25-a rasm). Simmetrik tebranishda molekulaning C_{2v} simmetriyasi saqlanadi. Asimmetrik tebranishda esa u yangi C_c simmetriyaga ega bo'ladi.



25-rasm. Suv molekulasining uchta tebranish chastotasi.

Shuningdek, ko'p atomli chiziqli CO_2 yoki C_2H_2 molekulasini ham qarashimiz mumkin. Bunda molekulalarning simmetrik tebranishi to'liq simmetrik tebranish bo'lib, antisimmetrik va deformatsion tebranishi esa nosimmetrik tebranish bo'ladi. Birinchi holda molekulaning $D_{\infty h}$ simmetriyasi saqlansa, deformatsion tebranishda u C_{2v} simmetriyaga, antisimmetrik tebranishda esa $C_{\infty v}$ simmetriyaga ega bo'ladi.

Ikki atomli molekullarning tebranma harakati paytida uning simmetriyasi buzilmaydi.

Ikki atomli hamda ko'p atomli molekullarning tebranishini mexanik nuqtayi nazardan garmonik tebranish deb qarash mumkin, ya'ni sinusoidal qonunga bo'ysinuvchi tebranish deb qarash mumkin.

Ikki atomli molekullar elektron energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligini qaraganimizda bu energiya ρ ning funksiyasi sifatida yadro harakati uchun potensial energiya rolini o'ynashini ko'rgan edik. Uning qiymati quyidagiga teng:

$$U(q) = \frac{1}{2} kq^2, \quad (1)$$

bu yerda $q = \rho - \rho_e$ tebranish koordinatasi, k – yadrolar muvozanat vaziyatidan chiqqan paytda vujudga keladigan kvazielastik kuchni xarakterlovchi kuch doimiysi. Bu funksiyaning grafigi parabola bo'ladi. Tebranayotgan molekulaning kinetik energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$T = \frac{1}{2} M \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = T(\dot{q}), \quad (2)$$

M – keltirilgan massa. Shunday qilib, biz garmonik ossilator haqidagi klassik mexanik masalaga kelimiz. Uning yechimi:

$$q = q_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

garmonik tebranishni beradi. q_0 – tebranish amplitudasi, φ – boshlang'ich fazasi, ω – siklik chastota:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{K}{M}}. \quad (4)$$

(3) ga asosan tebranayotgan molekulaning potensial energiyasi:

$$U = \frac{1}{2} kq^2 = \frac{1}{2} kq_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi). \quad (5)$$

Kinetik energiya esa (3) dan vaqt bo'yicha hosila olsak,

$$\dot{q} = \frac{dq}{dt} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi) \quad (6)$$

bo'ladi. Buni (2) ga qo'ysak va $M\omega^2 = K$ ekanligini inobatga olsak, u holda quyidagiga ega bo'lamiz:

$$T = \frac{1}{2} M \dot{q}^2 = \frac{1}{2} M q_0^2 \omega^2 \cos^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} K q_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) \quad (7)$$

Tebranayotgan molekulaning to'liq energiyasi potensial va kinetik energiyalar yig'indisiga teng bo'lib, tebranish paytida doimiy qoladi:

$$E = T + U = \frac{1}{2} kq_0^2 \cos^2(\omega t + \varphi) + \frac{1}{2} kq_0^2 \sin^2(\omega t + \varphi) = \frac{1}{2} kq_0^2 \quad (8)$$

$q = q_0$ va $q = -q_0$ bo'lganda to'liq energiya potensial energiyaga teng bo'ladi (26-rasmda A va C nuqtalar), tezlik quyidagiga teng bo'ladi:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = q_0 \omega \cos(\omega t + \varphi)$$

Kinetik energiya esa nolga teng bo'ladi. $\sin(\omega t + \varphi) = \pm 1$, $\cos(\omega t + \varphi) = 0$, $q = 0$ bo'lganda esa, ya'ni muvozanat vaziyatidan o'tayotganda tezlikning absolut qiymati eng yuqori qiymatga ega bo'ladi (26-rasmda B nuqta).

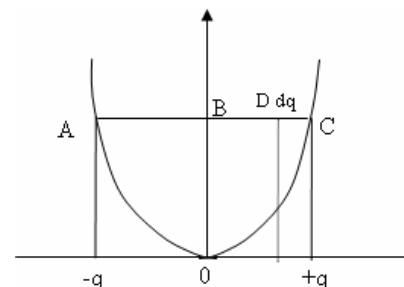
$$[\sin(\omega t + \varphi) = 0, \cos(\omega t \pm \varphi) = \pm 1]$$

to'liq energiya kinetik energiyaga teng bo'ladi, potensial energiya esa nolga teng bo'ladi. D nuqta AC kesma bo'yicha $v = 1/T$ chastota bilan tebranib turadi (26-rasm). (4) ga asosan D ning qiymati ikkita, ulardan biri kvazielastik kuch, ikkinchisi keltirilgan massa doimiyliklarning ko'paytmasidan iborat bo'ladi.

$$\omega^2 = D = \frac{1}{M} K \quad (9)$$

Kvant mexanikasida garmonik ossilatorning tebranish energiyasi

$$E_9 = h\nu \left(9 + \frac{1}{2} \right) \quad (10)$$



26-rasm. Garmonik ossilatorning tebranish energiyasi grafigi.

Bu yerda ν – klassik chastota, $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$, ϑ – tebranish kvant soni, $\vartheta = 0, 1, 2, \dots$ qiymatlar oladi. Tebranish energiyasining sathlari bir-biriga teng masofada joylashgan va aynimagan bo‘lib, energiyalar farqi (10) ga asosan quyidagicha bo‘ladi:

$$E_{\vartheta+1} - E_{\vartheta} = h\nu \quad (11)$$

Bundan, ν chastota quyidagiga teng bo‘ladi:

$$\nu = \frac{E_{\vartheta+1} - E_{\vartheta}}{h} \quad (12)$$

Shunday qilib, kvant va klassik nazariya orasida muhim munosabat mavjud. Qo‘shni tebranma energetik sathlar orasidagi o‘tishlar chastotasi klassik chastota bilan mos tushadi. Klassik nazariyadan farqli bu holda eng kichik energiya nolga teng bo‘lmaydi, balki

$$E_0 = \frac{h\nu}{2} \quad (13)$$

bo‘ladi, ya’ni molekula $\vartheta=0$ bo‘lgan asosiy energetik sathda ham ma’lum energiyaga ega bo‘ladi. Molekulaning tebranish energiyasi bir necha yuzdan bir necha ming sm^{-1} gacha bo‘lganligi tufayli asosiy sath energiyasi ham shu tartibda bo‘ladi. Masalan, vodorod (H_2) molekulasi asosiy elektron holatdagi tebranish chastotasi 4400 sm^{-1} , nolinci tebranma sathning energiyasi 2200 sm^{-1} . (8) va (10) ifodalardan quyidagiga ega bo‘lamiz:

$$E_{\vartheta} = \frac{1}{2} K q_{0\vartheta}^2 = h\nu \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) \quad (14)$$

bundan,

$$q_{0\vartheta} = \sqrt{\frac{2E_{\vartheta}}{K}} = \sqrt{\frac{2h\nu \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)}{M\omega^2}} = \sqrt{\frac{h \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)}{\pi M \omega}} = \sqrt{\frac{h \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)}{2\pi^2 M \nu}} \quad (15)$$

$\omega = \sqrt{\frac{K}{M}}$ ekanligidan.

$$q_{0\vartheta} = \sqrt{\frac{h \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)}{\pi \sqrt{KM}}} = \sqrt{\frac{h}{\pi}} \frac{1}{\sqrt[4]{KM}} \sqrt{\vartheta + \frac{1}{2}}, \quad (16)$$

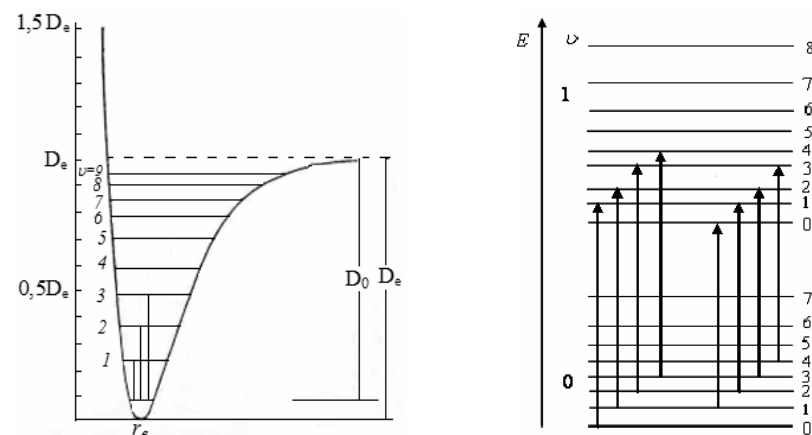
ya’ni, ϑ ning berilgan qiymatlarida tebranish amplitudasi keltirilgan massa va kuch doimiyliklaridan chaqirilgan to‘rtinchi darajali ildizga teskari proporsional ekan. Agar doimiyliklarning son qiymatlarini qo‘yib, birliklarni $\text{\AA}$ ga keltirsak, u holda quyidagini olamiz:

$$q_{0\vartheta} = 8,2 \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\vartheta + \frac{1}{2}}{M \nu}} \text{\AA} \quad (17)$$

Vodorod H_2 molekulasi uchun asosiy sathda $q_0=0,12 \text{\AA}$ chiqadi va $M=M_H/2=1/2$, $\nu=4400 \text{ sm}^{-1}$, $\rho_e=0,74 \text{\AA}$ ga teng bo‘ladi.

Garmonik ossilator energetik sathlari orasidagi tebranma o‘tishlar tanlash qoidasiga asosan $\Delta\vartheta=\pm 1$ ga bo‘ysunadi, ya’ni o‘tishlar faqat qo‘shni tebranma sathlar orasidagina bo‘lishi mumkin. Bu tanlash qoidasi ham yutilish, chiqarish spektri uchun, ham kombinatsion sochilish spektri uchun o‘rinlidir. Bunga asosan $\Delta\vartheta=2,3,4$ o‘tishlar taqiqlangan. Masalan, HCl molekulasi $\vartheta=0,1,2,3$ sathlar quyidagi 27-rasmda tasvirlangan.

Haqiqatda esa molekulaning tebranishi angarmonik bo‘lganligi, ya’ni energiya egrisi paraboladan farq qilganligi uchun ϑ kvant soni orta borishi bilan tebranma energetik sathlar bir-biriga yaqinlashib boradi va ular orasida o‘tishlar $2\nu, 3\nu$ lar ham kuzatiladi.



27-rasm. HCl molekulasi $\vartheta=0,1,2,3$ sathlardagi o‘tishlar.

Nazorat savollari

1. Qanday tebranishlarga valent tebranishlar deyiladi?
2. Qanday tebranishlarga deformatsion tebranishlar deyiladi?
3. Qanday molekulalarda to'liq simmetrik tebranishlar kuzatiladi?
4. Assimmetrik tebranishlar qanday sodir bo'ladi?
5. Molekulaning tebranish energiyasi qanday parametrlarga bog'liq?
6. Molekulaning kinematik va dinamik koeffitsiyentlari qanday hisoblanadi?
7. Molekula tebranishining amplituda qiymati qanday parametrlarga bog'liq?
8. Molekula tebranishining angarmonikligiga nima sabab bo'ladi?

16-§. Ikki atomli molekulalarning tebranma-aylanma spektri

Ikki atomli molekulalarning tebranma-aylanma spektrini qarab chiqamiz. Bunday spektrga infraqizil sohada barcha har xil atomdan tashkil topgan $C_{\infty v}$ simmetriyadagi molekulalar ega bo'ladi. Kombinationsochilish spektrida barcha $C_{\infty v}$ va $D_{\infty h}$ simmetriyadagi molekulalar ega bo'ladi. Tebranma sathlar orasidagi o'tishlar bir vaqtda aylanish energiyasining o'zgarishi bilan kuzatiladi.

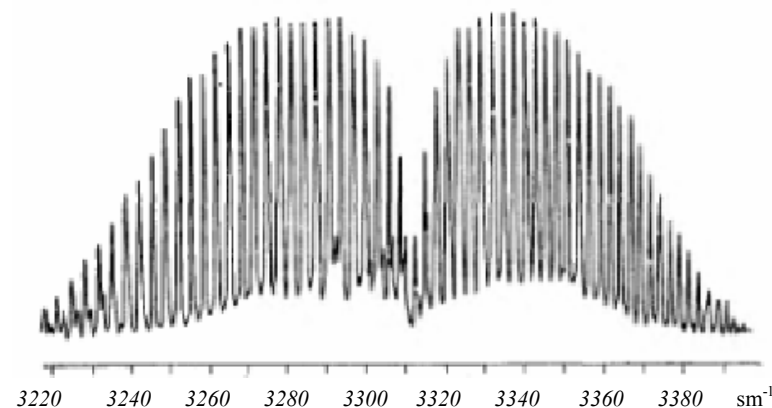
Aylanish energiyasining qiymati tebranish energiyasining qiymatidan kam bo'lganligidan tebranish spektrining polosasi aylanma strukturaga ega bo'ladi, ya'ni agar spektral asbob molekulaning tebranma spektrini kichik dispersiya bilan (kichik ajrata olish qobiliyati bilan) yozganda keng bitta polosa kuzatiladigan bo'lsa, katta dispersiya bilan yozganda, ya'ni ajrata olish qobiliyati yuqori bo'lganda shu bitta polosa alohida chiziqlarga ajraladi (28, 29-rasmlar).

Alohida o'tishlarda energiyaning o'zgarishini $\Delta E = E'' - E'$, desak, E' – pastki va E'' – yuqorigi sath energiyalarining har biri tebranma va aylanma energiyalarning yig'indisiga teng bo'ladi:

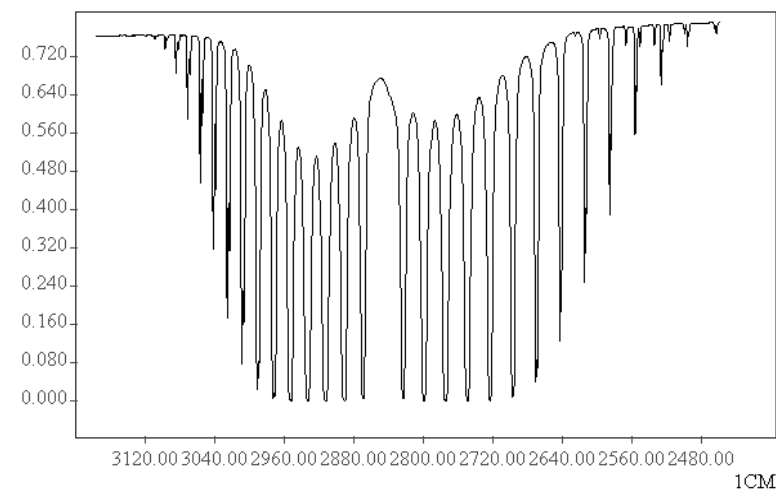
$$E'' = E''_v + B''_v j''(j'' + 1) \quad (1)$$

– yuqori sath energiyasi:

$$E' = E'_v + B'_v j'(j' + 1) \quad (2)$$



28-rasm. HCN molekulasi C-N simmetrik valent tebranishi tebranma-aylanma spektri, P va R qanotlar chiziqlari.



29-rasm. HCl molekulasi tebranma-aylanma spektri, P va R qanotlar chiziqlari.

– pastki sath energiyasi. Bu ifodalarda

$$E_v = v_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - v_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (3)$$

bu ifodaning ikkinchi hadi tebranishning angarmonikligini xarakterlaydi. (1) va (2) ifodalarda aylanish bilan tebranish orasidagi bog'lanish aylanish doimiysi B_9 yordamida hisobga olinadi. B_9 aylanish doimiysi tebranish kvant soni 9 ning funksiyasidir.

$$B_9 = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$

α_e – doimiy son, masalan HCl molekulasida uchun $9=0$, $9=1$ sathlar uchun aylanish doimiysi $B_0=10,440\text{sm}^{-1}$, $B_1=10,137\text{sm}^{-1}$, $\alpha_e=0,303$ ga teng. (4) ifodaga asosan 9 kvant sonining ortishi bilan aylanish doimiysi kamaya boradi. (1) va (2) ga asosan

$$E' - E'' = E'_9 - E''_9 + B'_9 j'(j'+1) - B''_9 j''(j''+1) \quad (5)$$

$E'_9 - E''_9$ ayirma $j' - j'' = 0$ bo'lganda, faqat tebranma o'tishlarga tegishli bo'lgan v_{00} chastotani beradi. 0-0 o'tishlar taqiqlanganligidan bu chiziqli infraqizil yutilish spektrida kuzatilmaydi va u hisoblash yo'li bilan topiladi. Tebranma sathlarda o'tishlar energiyasi aylanma sathlarda o'tishlar energiyasidan katta bo'lganligidan, ya'ni

$$E' - E'' \gg B'_9 j'(j'+1) - B''_9 j''(j''+1) \quad (6)$$

bo'lganligidan spektrda polosaning holati v_{00} chiziqlarning holati bilan aniqlanadi.

Garmonik tebranish uchun tanlash qoidasi $\Delta 9 = \pm 1$, ya'ni $9' - 9'' = 1$, lekin tebranish angarmonik bo'lganligidan $9' - 9'' = K$ bo'lgan o'tishlar ham mumkin bo'ladi.

Tebranma sathlar orasida bunday o'tishlar chastotasi (3) ga asosan

$$\begin{aligned} E'_9 - E''_9 &= E_{9'} - E_{9''} = E_{9''+K} - E_{9''} = v_e \left(9'' + K + \frac{1}{2} \right) - \\ &- v_e x_e \left(9'' + K + \frac{1}{2} \right)^2 - v_e \left(9'' + \frac{1}{2} \right) + v_e x_e \left(9'' + \frac{1}{2} \right)^2 = \\ &= K \left[v_e - v_e x_e (29'' + K + 1) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

Yutilish va kombinatsion sochilishda $9'=0$ bo'lgan nolinch tebranma sathdan $9''=1,2,3$ bo'lgan sathlarga o'tishlar muhimdir, ya'ni

$$v_{0,9'} = \Delta E_{0,v'} = K (v_e - v_e x_e (K + 1)) \quad (8)$$

Odatda $9''=1$ bo'lgan 0-1 asosiy chastotadan tashqari, ya'ni

$$v_{0,1} = \Delta E_{0,1} = v_e - 2v_e x_e \quad (9)$$

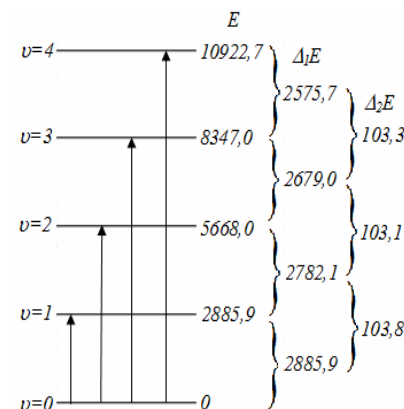
$v_{0,1}$ dan tashqari, tebranishning angarmonikligi tufayli $k=2,3$ bo'lgan obertonlar ham kuzatiladi, $k=2$ bo'lgan oberton chastotasi

$$v_{0,2} = \Delta E_{0,2} = 2(v_e - 3v_e x_e) \quad (10)$$

bo'ladi va $k=3$ bo'lganda 2-oberton kuzatiladi.

$$v_{0,3} = \Delta E_{0,3} = 3(v_e - 4v_e x_e) \quad (11)$$

HCl molekulasida uchun 0-1 o'tishli asosiy chastota 2886 sm^{-1} bo'lsa, undan tashqari 1-2, 3 obertonlar kuzatilishi mumkin (30-rasm). Odatda obertonlar chastotasi x_e noldan farqli bo'lganligi tufayli asosiy chastotadan aniq 2-3 marta katta bo'lmaydi, balki farq kamayib boradi. K ning orta borishi bilan obertonlarning intensivligi keskin kamayib boradi.



30-rasm. HCl molekulasi asosiy chastotasi va obertonlari.

Angarmoniklik qancha kichik bo'lsa, obertonlar intensivligi shunchalik tez kamayadi. Shu narsani esda tutish kerakki, obertonlar intensivligining keskin kamayishi faqat angarmoniklikka bog'liq bo'lmasdan, balki molekulaning elektrooptik parametrlariga ham bog'liq, ya'ni dipol momenti va qutblanuvchanlik bilan tebranish koordinatalari orasidagi bog'lanish chiziqli emasligiga bog'liq. Masalan, dipol momentini tebranish koordinatalari bo'yicha qatorda yoyganda

$$\mu(q) = \mu_0 + q \cdot \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} + q^2 \cdot \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial q^2} \right)_{q=0} + \dots$$

kvadratik va kubik hadlarning qiymatlari kichik bo'lganligidan ober-tonlarning intensivligi ham kamayib boradi. Molekulaning tebranma spektrini o'rganishda izotopik effekt muhim rol o'ynaydi. Ayniqsa bu vodorodni deyteriy (D) bilan almashtirganda, ya'ni massa ikki marta oshganda sezilarli bo'ladi, ya'ni $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$ ga asosan massa 2 marta ortganda chastota $\sqrt{2}=1,41$ marta kamayadi. Shuningdek, $\text{Cl}^{35} \text{Cl}^{37}$, $\text{O}^{16} \text{O}^{18}$ va hokazolarning massalari turlicha bo'lganligi sababli chastotasi bir-biridan farq qiladi.

Nazorat savollari

1. Ikki atomli molekullarning tebranma-aylanma spektrini qanday usul bilan o'rganish mumkin?
2. Ikki atomli molekullarning tebranma-aylanma spektri qaralganda angarmoniklik qanday hisobga olinadi?
3. Ikki atomli molekullar tebranma-aylanma spektrida angarmoniklik tufayli qanday o'zgarish sodir bo'ladi?
4. Ikki atomli molekullar tebranma-aylanma polosalari intensivligiga angarmoniklik qanday ta'sir qiladi?

17-§. Tebranma aylanma polosalarning aylanma strukturasi

Tebranma-aylanma polosalarning aylanma strukturasi quyidagi ifodadagi keyingi ikki had yordamida aniqlanadi:

$$E' - E'' = v_{00} + B'j'(j' + 1) - B''j''(j'' + 1) \quad (1)$$

Molekullarning faqat aylanma harakatiga tegishli bo'lgan o'tishlardan farqli bo'lgan bu holda, aylanish doimiylari, B' va B'' lar turli tebranma holatlarga tegishlidir. Faqat aylanma harakat qaralganda bu doimiyliklar bitta tebranma holatga tegishli bo'ladi va B' hamda B'' larning farqi faqat markazdan qochma uzayish hisobiga bo'ladi, ya'ni yuqorigi energetik sathda atomlar orasidagi masofa kattaroq,

demak molekulaning o'lchami kattaroq bo'ladi. Tebranma aylanma harakat paytida esa B tebranish kvant soniga ham bog'liq, ya'ni

$$B_j = B_e - \alpha_e \left(j + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

Molekullarning tebranma-aylanma harakati paytida Δj ning faqat musbat qiymatlari emas, balki manfiy qiymatlari ham shuningdek ayrim hollarda nolga teng bo'lgan, ya'ni $\Delta j=0$, 0-0 o'tishlar ham mumkin bo'ladi. Faqat aylanma harakat qaralgan paytda aylanma sathlar faqat bitta tebranma holatga tegishli bo'lganligi uchun hamisha yuqorigi aylanma sath energiyasi pastki sath energiyasidan katta bo'ladi va yutilish spektri uchun $j' - j'' = 1$ kombinatsion sochilish uchun esa $j' - j'' = 2$ bo'ladi.

Tebranma-aylanma harakatda esa yuqorigi tebranma sathga tegishli aylanma sathlar pastki tebranma sathga tegishli aylanma sathlardan balandda yotadi, hatto j' ning qiymati j'' dan kichik bo'lganda ham. Shuning uchun turli tebranma sathlarga tegishli bo'lgan aylanma sathlar oralig'ida $\Delta j = j' - j''$ o'tishlar bo'ladi. Hosil bo'lgan chiziqlar to'plami qanotlar deyiladi.

$$\begin{aligned} \Delta j' - j'' &= +2 & S \text{ qanot} \\ \Delta j' - j'' &= +1 & R \text{ qanot} \\ \Delta j' - j'' &= 0 & Q \text{ qanot} \\ \Delta j' - j'' &= -1 & P \text{ qanot} \\ \Delta j' - j'' &= -2 & O \text{ qanot} \end{aligned} \quad (3)$$

Infraqizil yutilish va chiqarish spektrida tebranma-aylanma sathlar uchun tanlash qoidasi dipol momentiga ega bo'lgan molekullar uchun $\Delta j = j' - j'' = \pm 1$ ga teng. Bunday molekullar uchun tebranma-aylanma polosa R va P qanotlardan tashkil topgan bo'ladi.

R qanot uchun $\Delta j = j' - j'' = +1$ bo'lib, $v > v_0$ bo'ladi.

P qanot uchun $\Delta j = j' - j'' = -1$ bo'lib, $v < v_0$ bo'ladi.

v_0 esa $\Delta j = j' - j'' = 0$ bo'lgan o'tishga mos keladi. (1) ifodadan bu o'tishlar chastotasi quyidagicha topiladi, R qanot uchun

$$v_{j'} = v_{00} + B'j'(j' + 1) - B''(j'' - 1)j'' = v_{00} + (B' + B'')j' + (B' - B'')j'^2 \quad (4)$$

$j''j'$ orqali ifodalanganda, P qanot uchun esa

$$v_{j'} = v_{00} + B'j''(j'' - 1) - B''(j'' + 1)j'' = v_{00} - (B' + B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \quad (5)$$

$j'j''$ orqali ifodalangan bo'lsa, R qanotda, agar $B'=B''$ bo'lganda, bir-biridan teng masofada joylashgan chiziqlar kuzatiladi. $B'<B''$ hamda $\nu'>\nu''$ bo'lganligidan bir-biriga yaqinlashib boruvchi chiziqlar hosil bo'ladi, agar $B'>B''$ bo'lgan holda chiziqlar bir-biridan uzoqlashar edi.

P qanotda esa $\nu < \nu_{00}$ bo'lgan bir-biridan uzoqlashib boruvchi chiziqlar paydo bo'ladi. (4) va (5) ifodalarda $j'=m$, $m=1,2,3$ va $j''=-m$, $m=-1,-2,-3, \dots$ Bu ikkala formulani birlashtirib yozish mumkin:

$$\nu_m = \nu_{00} + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (6)$$

m ning ishorasiga qarab ko'p hollarda R qanot musbat qanot, P qanot esa manfiy qanot deyiladi. $m=0$ bo'lgandagi nolinch chiziq uchun (6) ifoda $B'=B''$ desak,

$$\nu_m = \nu_{00} + 2Bm \quad (7)$$

Tanlash qoidasiga binoan bu chiziq spektrda bo'lmaydi, lekin molekulararo o'zaro ta'sir hisobiga bu chiziqning hosil bo'lishini kuzatish mumkin (31-rasm). Shuningdek, agar harakat miqdorining elektron momenti noldan farqli bo'lsa, u holda $\Delta j=0$ bo'lgan Q qanot kuzatiladi (32-rasm). Q qanot uchun $\Delta j = j' - j'' = \pm 1$ tanlash qoidasiga asosan

$$\nu_j = \nu_{00} + (B' - B'')j(j+1) \quad (8)$$

$B' - B''$ $B' + B''$ ga nisbatan kichik bo'lganligi uchun Q qanot chiziqlari bir-biriga juda yaqin joylashadi va spektral asbobning dispersiyasi kichik bo'lganda bitta ingichka chiziq bo'lib ko'rinadi (31-32-rasmlar).

Kombinatsion sochilish spektrida esa tanlash qoidasi $\Delta j=0, \pm 2$ bo'ladi.

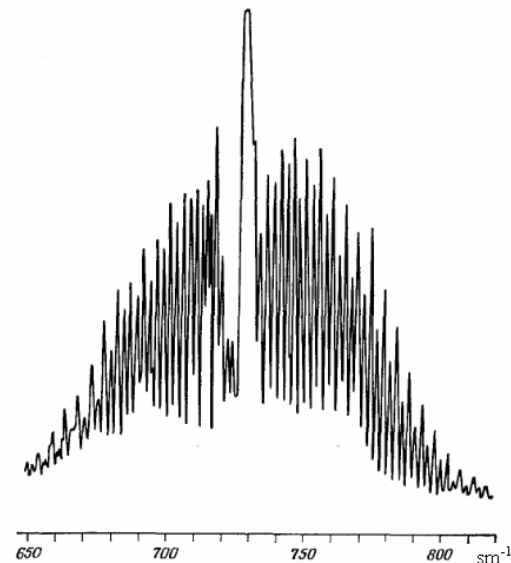
Bu holda bir-biriga juda yaqin joylashgan Q qanot chiziqlaridan tashqari, S va O qanotlar kuzatiladi. $\Delta j = j' - j'' = +2$ bo'lgan S qanot uchun.

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_{00} - 2B'' + (B' + 3B'')j' + (B' - B'')j'^2 = \\ &= \nu_{00} + 6B + (5B' - B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \end{aligned} \quad (9)$$

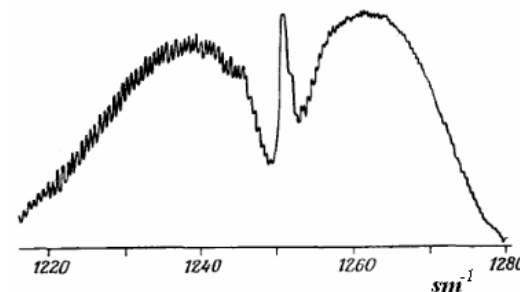
va $\Delta j = j' - j'' = -2$ bo'lgan O qanot uchun

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_{00} + 2B' - (3B' + B'')j'' + (B' - B'')j''^2 = \\ &= \nu_{00} - 6B - (5B'' - B')j' + (B' - B'')j'^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Bu holda $B'=B''$ bo'lganda, bir biridan 4 B masofada joylashgan chiziqlar paydo bo'ladi. Odatda kombinatsion sochilish spektrida bitta intensiv Q chiziq kuzatiladi S va O qanotlar intensivligi past bo'lganligi uchun ularni kuzatish qiyin (33-rasm).



31-rasm. Vodorod atomi yadrosi spinining nozik aylanma tuzilishining intensivliklari ketma-ketligini (kuchli, kuchsiz, kuchli kuchsiz, ...) namoyish qiluvchi atsetilin ($\text{HC}\equiv\text{CH}$)ning deformatsion modalari spektri.



32-rasm. P, Q, R tipik profilga ega bo'lgan, simmetrik pildiroq CH_3I (metiliodid) molekulasiining markazi 1251 cm^{-1} ga yaqin bo'lgan parallel valent tebranishi spektri.



33-rasm. Yutilish polosasining P, Q, R konturi (asbobning ajrata olish qobiliyati past bo'lgan hol uchun).

Infraqizil tebranma polosalar uchun intensivliklarning aylanma sathlarida taqsimlanishi muhimdir. Intensivlik asosan pastki tebranma sathdagi aylanma sathlar to'ldirilganligiga proporsional bo'ladi. Shuning uchun

$$I_{yul} = C(2j'' + 1)e^{\frac{E_j''}{kT}} = C(2j'' + 1)e^{\frac{B''j''(j''+1)}{kT}} \quad (11)$$

C – const, T temperaturaning o'zgarishiga qarab P va R qanotlarda intensivliklarning taqsimlanishi turlicha bo'ladi. P va R qanot maksimumlari orasidagi farq temperaturadan chiqarilgan kvadrat ildiziga proporsional ravishda ortadi, ya'ni $\Delta v \sim \sqrt{T}$ bo'ladi.

Kichik dispersiya bo'lganda aylanma chiziqlar bir-biriga qo'shib ketib, Byerum dubleti deb ataluvchi dublet hosil bo'ladi. Keltirib o'tilgan ayrim molekulalarning tebranma-aylanma spektrlaridan spektral asboblarni graduировка qilishda ham foydalanish mumkin.

Nazorat savollari

1. Tebranma-aylanma polosalarda aylanma strukturaning hosil bo'lishiga sabab nima?
2. Ikki atomli molekulalarda qaysi holda faqat R va Q qanotlar kuzatiladi?
3. Ikki atomli qanday molekulalarda P, Q va R qanotlar kuzatiladi?
4. Qanday ikki atomli molekulalarda S, Q va O qanotlar kuzatiladi?
5. Ikki atomli molekulalar tebranma-aylanma polosalarining intensivligi qanday parametrlarga bog'liq?

18-§. Ko'p atomli molekulalar normal tebranishining umumiy xarakteristikasi

Ko'p atomli molekulalarda ikki atomli molekulalardan farqli tebranma erkinlik darajasining soni atomlar soni N ga qarab $r = 3N - 6$ ta yoki chiziqli molekulalar uchun $r = 3N - 5$ ta bo'lishi mumkin. Bu holda ham ikki atomli molekuladagidek kichik amplitudali tebranishlarni garmonik tebranish deb qarash mumkin. r ta erkinlik darajasiga ega bo'lgan sistema muvozanat vaziyati atrofida r ta normal tebranishga ega bo'ladi. Har bir normal tebranish ma'lum bir ν_i chastotaga ega bo'ladi. Ko'p atomli molekulada erkinlik darajasining soni r ga mos ravishda bir-biriga bog'liq bo'lmagan X_α ta koordinata bo'lib, normal tebranish ν_i chastota bilan quyidagi qonuniyat asosida o'zgaradi:

$$X_\lambda^{(i)} = X_{\lambda 0}^{(i)} \sin 2\pi \nu_i t, \quad (1)$$

bu yerda $X_{\lambda 0}^{(i)}$ – i -normal tebranishning X_λ koordinatasining amplitudasi. Umuman olganda, har bir normal tebranishda molekulaning hamma atomlari ishtirok etadi, lekin ularning amplitudasi turlicha bo'ladi. Amplitudalar nisbati normal tebranish uchun uning formasini aniqlaydi. Masalan, CO_2 molekulasi simmetrik va antisimmetrik tebranishini qaraylik. Bu molekulalarda muvozanat holatda kislorod atomlari uglerod atomidan ρ_0 ga teng masofada joylashgan $\text{C}=\text{O}$ bog'lanishlar uzunligining o'zgarishini q_1 va q_2 bilan belgilasak, u holda simmetrik tebranish uchun $\nu_s = 1337 \text{ sm}^{-1}$.

$$q_1^{(s)} = q_{10}^{(s)} \sin 2\pi \nu_s t, \quad q_2^{(s)} = q_{20}^{(s)} \sin 2\pi \nu_s t, \quad q_{10}^{(\lambda)} = q_{20}^{(\lambda)} = q_0^{(s)} \quad (2)$$

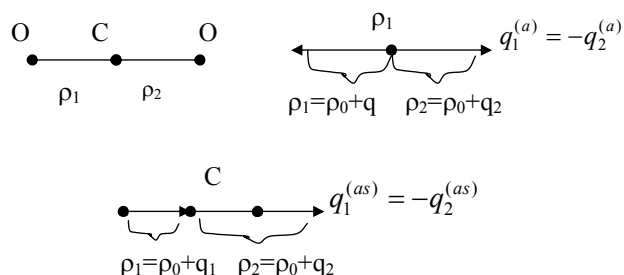
Har ikkala bog'lanish bir vaqtda uzayadi va qisqaradi, ya'ni $q_1 = q_2$ agar $\rho_1 = \rho_0 + q_1$, $\rho_2 = \rho_0 + q_2$ desak, simmetrik tebranishda $\rho_1 = \rho_2$ antisimmetrik tebranishda esa $\nu_a = 2350 \text{ sm}^{-1}$

$$q_1^{(as)} = q_{10}^{(as)} \sin 2\pi \nu_a t, \quad q_2^{(as)} = q_{20}^{(as)} \sin 2\pi \nu_a t, \quad (3)$$

$$q_1^{(as)} = -q_2^{(as)} \text{ va } \rho_1 \neq \rho_2.$$

Bu holda bog'lanishlardan biri qisqarsa, ikkinchisi uzayadi. Tebranish amplitudasi $q_{10}^{(a)}$ va $q_{20}^{(a)}$ bir xil, lekin fazalari qarama-qarshi (34-rasm). r ta normal tebranishni xarakterlash uchun bu tebranishlarning chastotalari shaklini bilish zarur, bu holda, tebranish energiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$E_{9_i} = \nu_i \left(9_i + \frac{1}{2} \right). \quad (4)$$



34-rasm. CO₂ molekulasida bog‘lanish uzunligining o‘zgarishi.

i-normal tebranishning shakli (1) ifodaga asosan amplitudalar o‘zgarishining nisbati bilan aniqlanadi. Agar tebranish koordinatasi sifatida bog‘lanishlar uzunligi va bog‘lanishlar orasidagi burchaklar olinsa, u holda har bir tebranishning formasi shu tebranishlar amplitudalarining nisbati bilan xarakterlanadi. Molekula ma‘lum chastota bilan tebranganda, bu tebranma harakatda molekulaning hamma atomlari qatnashadi va bir vaqtda hamma bog‘lanishlar hamda burchaklar o‘zgaradi, lekin bu har bir tebranishda hamma atom bir xilda ishtirok etadi, degan so‘z emas. Tebranishda qaysi atom, ya‘ni qaysi normal koordinata eng katta amplituda bilan tebransa, o‘sha tebranishning chastotasi tushuniladi.

Molekula tebranishi uning shakliga qarab valent va deformatsion tebranishlarga ajratiladi. Valent tebranish deb bog‘lanishlar orasidagi masofaning o‘zgarishiga aytiladi. Bu tebranishda tebranishlar orasidagi burchak doimiy qoladi, ya‘ni $q_{\lambda}^{(i)} \neq 0$, $\alpha_{\mu}^{(i)} \approx 0$ bo‘ladi. Taqribiylik belgisining ma‘nosi shundaki, valent tebranish paytida ma‘lum miqdorda burchak ham o‘zgarishi mumkin. Masalan, CO₂, CH₄ molekulalarining simmetrik tebranishi (yoki CO₂ antisimmetrik tebranish) paytida burchak doimiy qolishi mumkin.

Deformatsion tebranish deb asosan bog‘lanishlar orasidagi burchaklarning o‘zgarishiga aytiladi, ya‘ni $q_{\lambda}^{(i)} \approx 0$, $\alpha_{\mu}^{(i)} \neq 0$ bo‘ladi, faqat deformatsion tebranishga CO₂ ni misol keltirish mumkin.

Agar molekulada turli massali atomlar o‘zaro bog‘langan bo‘lsa, u holda molekulaning og‘irlik markaziga nisbatan asosan yengil atom

tebranma harakat qiladi. Masalan, HCl molekulasida H atomining massasi Cl atomiga nisbatan 35 marta kichik, shuning uchun og‘irlik markazi asosan Cl atomida bo‘lib, vodorod atomi xlor atomiga nisbatan tebranma harakatda bo‘ladi. Agar tebranishda qatnashayotgan atomlar massasi teng bo‘lsa, u holda har ikkalasi bir xil harakat qiladi.

Tebranma harakatda atomlar massalaridan tashqari, ular orasida ta’sir etuvchi kvazielastik kuch ham muhim ahamiyatga ega. Agar tebranish chastotasini quyidagicha deb olsak,

$$\nu_{\lambda} = 2\pi \sqrt{\frac{K_{\lambda}}{M_{\lambda}}} \quad (5)$$

turli bog‘lanish va burchaklarga tegishli tebranish chastotalarining nisbati esa quyidagicha bo‘ladi:

$$\frac{\nu_{\lambda}}{\nu_{\mu}} = \sqrt{\frac{K_{\lambda} M_{\mu}}{K_{\mu} M_{\lambda}}} \quad (6)$$

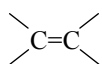
Deformatsion tebranishga tegishli kuch doimiysi valent tebranishga tegishli kuch doimiysidan ancha kichik bo‘ladi, ya‘ni, $K_{def} \ll K_{val}$. Shuning uchun deformatsion tebranish chastotasi valent tebranish chastotasiga nisbatan ancha pastda yotadi. Suv molekulasi uchun IQ spektrdagi chastotalarni misol tariqasida quyida keltirib o‘tamiz:

H ₂ O	D ₂ O	CO ₂	
$\nu_3^{as} = 3756 \text{ sm}^{-1}$	2788	$\nu_3^{as} = 2349 \text{ sm}^{-1}$	IQ
$\nu_2^s = 3656 \text{ sm}^{-1}$	2671	$\nu_1^s = 1388 \text{ sm}^{-1}$	KS
$\nu_2^d = 1595 \text{ sm}^{-1}$	1178	$\nu_2^d = 667 \text{ sm}^{-1}$	IQ

H ni D bilan o‘rni almashtirilganda ham chastotalar pasayadi. Molekuladagi tebranayotgan atomning massasi qancha kichik bo‘lsa, tebranish chastotasi shuncha yuqorida bo‘ladi va aksincha. Agar bir xil massali atomlar o‘zaro turlicha bog‘langan bo‘lsa, masalan C-C, C=C, C≡C u holda ularning tebranish chastotalarining farqi asosan kvazielastik kuchning kattaligi bilan aniqlanadi.

Molekuladagi ma‘lum bog‘lanishlarning tebranish chastotasi ma‘lum sohalarda yotadi. Molekulalarda bunday xarakteristik tebranish chastotalarining bo‘lishi o‘rganilayotgan molekulaning tuzilishi haqida ma‘lumot olish imkonini beradi (7-jadval).

Molekulardagi atomlar tebranishining xarakteristik chastotalari

Bog'lanish	Molekuladagi guruhlar	Chastota, sm ⁻¹	Bog'lanish	Molekuladagi guruhlar	Chastota sm ⁻¹
C-H	R-CH alifatik bog'lanish	2890±10		R-CH ₂ alifatik bog'lanish	2850÷2930
	RCH ₃ alifatik bog'lanish	2870÷2960	C-H	≡C-H C ₂ H ₂ , HCH	3300
O-H	Spirtlar Bog'lanmagan O-H guruh	3650÷3590	O-H	Vodorod bog'lanishli O-H guruh	3570÷2570
P-H	Fosfororganik bog'lanish	2440÷2350	S-H	Oltinugurtli bog'lanish	2600÷2550
Si-H	Kremniyli bog'lanish	2300÷2100	C-F	Ftorli organik bog'lanish	1400÷1000
C-Cl	Xlorli organik bog'lanish	800÷600	C-Cl	Xlorli organik bog'lanish	800÷600
C-j	Yodli organik bog'lanish	~500	C-Br	Bromli organik bog'lanish	600÷500
C-H	Aromatik aminlar	1350÷1250	C-S	Oltinugurtli organik bog'lanish	700÷570
C-C	$\begin{matrix} R \\ \\ R - C - R \\ \\ R \end{matrix}$	1250÷1200	C-O	CH ₃ OH	1034
C≡C	R-C≡C-R	2260÷2190	C=C		1678÷1638
C=O	To'yinmagan aldegidlar	1705÷1660	C=O	To'yingan alif aldegidlar	1740÷1720
C=O	Aromatik karbon kislotalar	1700÷1680	C=O	Ketonlar	1725÷1650
C≡N	Nitrillar -C≡N	2300÷2100	C=N	Ochiq zanjirli bog'lanish	1690÷1630

Nazorat savollari

1. Ko'p atomli molekulalarda tebranishlar soni qanday aniqlanadi?
2. Ko'p atomli molekulalarda valent va deformatsion tebranishlar amplitudasi qanday o'zgaradi?

3. Ko'p atomli molekulalarda valent va deformatsion tebranishlar chastotasi qanday va nima sababdan farq qiladi?
4. Ko'p atomli molekulalar tebranish spektriga izotopik effekt qanday ta'sir qiladi?
5. Ko'p atomli molekulalarda tebranishning xarakteristikligi nima?

19-§. Molekulalarning normal tebranishlarini hisoblashning umumiy usuli

Molekulada tebranish koordinatalarini to'g'ri tanlash ko'p atomli molekulalar uchun tebranma harakat masalasini yechishda muhim rol o'ynaydi. Chunki ko'p atomli molekulalarda erkinlik darajasining soni katta bo'lganligi tufayli har bir tebranishning chastotasini hisoblash uchun murakkab matematik apparatdan foydalanishga to'g'ri keladi.

Molekulaning tebranma harakati deganda yadrolar orasidagi masofa va burchaklarning tebranma harakati tushuniladi. Shuning uchun tebranma harakatga doir masalani yechishda mana shu masofa va burchaklardan foydalaniladi. Bu masofa q_λ va burchak x_μ larning muvozanat vaziyatiga nisbatan o'zgarishi tebranishning tabiiy koordinatasini tashkil qiladi. Normal koordinata har bir tebranish uchun ma'lum bir v_i chastota bilan

$$X_i = X_{i0} \sin 2\pi v_i t \quad (1)$$

qonuniyat asosida bo'ladi.

Tabiiy koordinata yadrolarning orasidagi masofa va burchaklarga bog'liq bo'lganligi uchun tebranishning potensial energiyasi tabiiy koordinatalarning funksiyasi bo'ladi, ya'ni

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad (2)$$

Muvozanat vaziyati atrofida bo'ladigan kichik tebranish uchun

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} X_\lambda X_\mu \quad (3)$$

Ikki atomli molekula uchun potensial energiya

$$U = \frac{1}{2} K q^2 \quad (4)$$

ko'rinishda bo'ladi.

Masalan, uch atomli molekula uchun (3) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + \frac{1}{2} K_{33} \alpha^2 + K_{12} q_1 q_2 + K_{13} q_1 \alpha + K_{23} q_2 \alpha \quad (5)$$

Umumiy holda ko'p atomli molekula uchun potentsial energiyani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} X_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} X_{\lambda} X_{\mu} \quad (K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}) \quad (\mu > \lambda) \quad (6)$$

Xuddi shunday kinetik energiya quyidagiga teng bo'ladi:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{X}_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu} \dot{X}_{\lambda} \dot{X}_{\mu} \quad (\mu > \lambda) \quad (7)$$

Potentsial energiya kvazielastik kuch bilan aniqlanganligi uchun potentsial energiya uchun berilgan ikkinchi had dinamik o'zaro ta'sir deyiladi. Xuddi shunday kinetik energiyadagi ikkinchi had faqat harakat bilan bog'liq bo'lganligi uchun, ya'ni kuchga bog'liq bo'lmaganligi uchun kinematik o'zaro ta'sir deyiladi. Agar diogonal bo'lmagan koeffitsiyentlar nolga teng bo'lsa, ya'ni kinematik va dinamik o'zaro ta'sirlar bo'lmasa, u holda molekulaning to'liq energiyasi:

$$H = T + U = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} \left(M_{\lambda\lambda} \dot{X}_{\lambda}^2 + K_{\lambda\lambda} X_{\lambda}^2 \right) \quad (8)$$

bo'lib, tebranish

$$X_{\lambda} = X_{\lambda 0} \sin \omega_{\lambda} t \quad (9)$$

qonuniyat asosida

$$\omega_{\lambda} = 2\pi\nu_{\lambda} = \sqrt{\frac{K_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}} \quad (10)$$

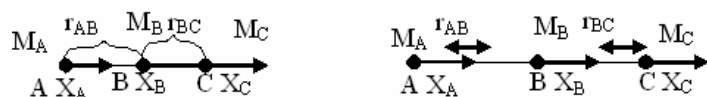
chastota bilan o'zgaradi.

Masalan, shunday masalani yechishni 3 atomli chiziqli molekula misolida umumiy holda qaraylik (35-rasm).

Tebranishning potentsial energiyasi:

$$U = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + K_{12} q_1 q_2 \quad (11)$$

$$q_1 = X_B - X_A, \quad q_2 = X_C - X_B.$$



35-rasm. Uch atomli molekulaning tebranishi.

Kinetik energiyasi esa

$$T = \frac{1}{2} M_{11} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} M_{22} \dot{q}_2^2 + M_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2 \quad (12)$$

$$M_{11} = \frac{M_A(M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C}, \quad M_{22} = \frac{(M_A + M_B)M_C}{M_A + M_B + M_C}, \quad M_{12} = \frac{M_A M_C}{M_A + M_B + M_C}, \quad (13)$$

(12) ifodaning oxirgi hadi AB ning BC bilan kinematik o'zaro ta'sirini xarakterlaydi, bu o'zaro ta'sir B atomi orqali bo'ladi. Agar B ning massasi A va C ga nisbatan ancha katta bo'lsa, u holda tebranma harakatda asosan A va C ishtirok etib, B o'z o'rnida turadi, u holda M_{12} ning o'zaro ta'sirini hisobga olmasa ham bo'ladi. (11) va (12) ifodalar potentsial hamda kinetik energiyaga ega bo'lgan sistema uchun harakat tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$\left. \begin{aligned} M_{11} \ddot{q}_1 + M_{12} \ddot{q}_2 &= -k_{11} q_1 - k_{12} q_2 \\ M_{21} \ddot{q}_1 + M_{22} \ddot{q}_2 &= -k_{21} q_1 - k_{22} q_2 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Bu ifoda (11) va (12) ifodalarni Lagranj formulasiga asosan umumlashgan koordinata bo'yicha differensiallash natijasida hosil qilinadi. (14) ifoda differensial tenglamalar sistemasini birdan yechish ham mumkin, lekin $\ddot{q}$ tezlanishga nisbatan alohida yechish ratsionalroq hisoblanadi, u holda $K_{12}=M_{12}=0$ bo'ladi.

$$\left. \begin{aligned} M_{11} \ddot{q}_1 &= -k_{11} q_1 \\ M_{22} \ddot{q}_2 &= -k_{22} q_2 \end{aligned} \right\} \text{ va } \left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -\frac{k_{11}}{M_{11}} q_1 = -D_{11} q_1 \\ \ddot{q}_2 &= -\frac{k_{22}}{M_{22}} q_2 = -D_{22} q_2 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Bu yerdan nolinchii yaqinlashishda tebranish chastotasini aniqlash mumkin:

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= 2\pi\nu_1 = \sqrt{\frac{k_{11}}{M_{11}}} = \sqrt{D_{11}} \\ \omega_2 &= 2\pi\nu_2 = \sqrt{\frac{k_{22}}{M_{22}}} = \sqrt{D_{22}} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Agar AB va BC ning o'zaro ta'sirini hisobga olgan holda (14) ni yechsak, u holda

$$\left. \begin{aligned} \ddot{q}_1 &= -D_{11} q_1 - D_{12} q_2 \\ \ddot{q}_2 &= -D_{21} q_1 - D_{22} q_2 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

D_{12} va D_{21} koeffitsiyentlar $A-B$ va $B-C$ ning o'zaro ta'sirini xarakterlab ham dinamik doimiylikka va ham kinematik doimiylikka bog'liq hamda to'liq o'zaro ta'sir koeffitsiyenti deyiladi. Bir xil indeksli koeffitsiyentlar diagonal koeffitsiyent har bir koordinataning o'zi bilan o'zining o'zaro ta'sirini xarakterlaydi. Agar

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= q_{10} \sin \omega t \\ q_2 &= q_{20} \sin \omega t \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

desak, (17) va (18) ifodalardan

$$\left. \begin{aligned} (D_{11} - \omega^2)q_{10} + D_{12}q_{20} &= 0 \\ D_{21}q_{10} + (D_{22} - \omega^2)q_{20} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

q_{10} va q_{20} lar – tebranish amplitudalari. Bunday tenglama yechimga ega bo'lishi uchun uning aniqlovchilaridan tashkil topgan koeffitsiyentlari nolga teng bo'lishi kerak:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (20)$$

Agar determinantni ochib yozsak,

$$(D_{11} - \omega^2)(D_{22} - \omega^2) - D_{12}D_{21} = \omega^4 - (D_{11} + D_{22})\omega^2 + D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = 0$$

$\lambda = \omega^2$ deb belgilab olib, kvadrat tenglama sifatida yechsak, $\omega_{1,2} = \sqrt{\lambda}$ ildizlar tebranish chastotasini beradi. Shundan keyin tebranishning formasini aniqlash mumkin, ya'ni amplitudalar nisbati:

$$\omega = \omega^{(1)} \text{ uchun } \frac{q_{10}^{(1)}}{q_{20}^{(1)}} = \frac{D_{12}}{\omega^{(1)2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(1)2} - D_{22}}{D_{21}}$$

$$\omega = \omega^{(2)} \text{ uchun } \frac{q_{10}^{(2)}}{q_{20}^{(2)}} = \frac{D_{12}}{\omega^{(2)2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(2)2} - D_{22}}{D_{21}}$$

Bunday masalani har qanday r ta tebranishga ega bo'lgan molekula uchun yechish mumkin, u holda (19) ifoda quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\sum_r (D_{\lambda\mu} - \delta_{\lambda\mu} \omega^2) q_{v0} = 0$$

bundan quyidagi determinantga ega bo'lamiz:

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Bu determinantning yechimi N atomli molekulaning tebranishlar chastotasini beradi.

Nazorat savollari

1. Molekulalarning normal tebranishi deganda nima tushuniladi?
2. Ko'p atomli molekulalarning normal tebranishini hisoblashda kinetik va potensial energiya qanday hisobga olinadi?
3. Kinematik va dinamik koeffitsiyentlar deganda nima tushuniladi?
4. Ko'p atomli molekulalarning normal tebranishlari bilan chastotasi hisoblanganda, u tajribada olingan natijalar bilan mos tushadimi?
5. Normal tebranishlar chastotalari hisoblanayotganda angarmoniklik qanday hisobga olinadi?

20-§. Ko'p atomli molekulalarning tebranish spektri, molekula tebranishining angarmonikligi

Ma'lumki, molekulalarning tebranish spektri IQ yutilish va KS usullari bilan o'rganiladi, ya'ni molekulaning tebranma harakatiga tegishli bo'lgan energetik sathlar orasidagi o'tishlar elektromagnit to'lqinlar shkalasining IQ sohasida yotadi. Ko'p atomli molekulardagi tebranishlar soni ularning erkinlik darajasiga bog'liq bo'lib, 3N-6 yoki chiziqli molekulalar uchun 3N-5 ta bo'lishi mumkinligini yuqorida keltirilgan mavzularda aytib o'tgan edik.

Ko'p atomli molekulalarda ham tebranishni garmonik deb qaraganda, ikki atomli molekulardagidek tanlash qoidasi $\Delta g = \pm 1$ bo'lib, ya'ni berilgan normal tebranish uchun

$$\Delta g_i = g'_i - g''_i = 1 \quad (1)$$

bo'lib, qolgan tebranishlarning energiyasi o'zgarmaydi. Bunday o'tishlarga mos keluvchi chastota asosiy yoki fundamental chastota

deyiladi. Lekin ko'p atomli molekulalarda (1) tanlash qoidasi birinchidan angarmoniklik tufayli buzilsa, ikkinchidan molekulalarning tebranma harakati paytida vaqtning muayyan paytidagi simmetriyasiga qarab ham o'zgaradi. Avvalambor tanlash qoidasining angarmoniklikka qarab o'zgarishini qaraylik. Ko'p atomli molekulalarda angarmoniklik molekuladagi real kuchlarni kvazielastik kuch K dan farq qilganligi tufayli vujudga keladi.

Agar tebranishni garmonik deb qarasak, u holda ko'p atomli molekula uchun tebranish energiyasi

$$E_{\vartheta_1, \vartheta_2 \dots \vartheta_r} = \sum_{i=1}^r v_i \left(\vartheta_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2)$$

bo'ladi. Ikki atomli molekula uchun bu ifoda

$$E_{\vartheta} = v_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) \quad (3)$$

ko'rinishga ega edi. Ikki atomli molekulalarda angarmoniklikni hisobga olganda (3)

$$E_{\vartheta} = v_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - v_e X_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (4)$$

ko'rinishga ega bo'lgan edi. Ko'p atomli molekulalarda ham angarmoniklik hisobga olinsa, u holda tebranish energiyasi

$$E_{\vartheta_1, \vartheta_2 \dots \vartheta_r} = \sum_{i=1}^r v_i \left(\vartheta_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_{\substack{ik \\ k \geq i}} d_{ik} \left(\vartheta_i + \frac{1}{2} \right) \left(\vartheta_k + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

bo'ladi. Bundan har bir normal tebranish alohida mustaqil bo'lmagan, balki boshqa tebranishlarga ham bog'liq degan xulosa kelib chiqadi. Bu yerda d_{ik} koeffitsiyent v_i ga nisbatan ancha kichik bo'lib, $d_{ik}/v_i \leq 0,01$ atrofida bo'ladi. Angarmoniklik, ayniqsa, yengil atomlar, masalan, vodorod atomi C-H, O-H da tebranishlar qaralayotganda muhim rol o'ynaydi. Shuning uchun bunday molekulalarda tebranma harakatga doir masalalarni yechishda angarmoniklikni hisobga olish maqsadida vodorod atomining spektroskopik massasidan foydalaniladi. $M_H = 1,088$, $M_D = 2,128$. Ko'p atomli molekulalarda angarmoniklik tufayli $\vartheta_i = 0 \rightarrow \vartheta_i = 1$ o'tishlar garmonik chastota bilan mos tushmaydi. Bu holda tebranishning nolinchi energiyasi

$$E_0 = E_{0,0 \dots 0} = \sum_i \frac{1}{2} v_i + \sum_{ik} \frac{1}{4} d_{ik} \quad (6)$$

va $0 \rightarrow 1$ o'tishlar chastotasi

$$v'_i = (v_{0,1})_i = E_{0,0 \dots, 1 \dots 0} - E_0 = v_i + 2d_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} d_{ij} \quad (7)$$

bilan aniqlanadi, bu ifodada d_{ii} koeffitsiyent berilgan normal tebranish uchun angarmoniklikni xarakterlaydi. d_{ij} esa angarmoniklik tufayli vujudga keladigan bog'lanishlar orasidagi o'zaro ta'sirni xarakterlaydi. Masalan, 3 atomli chiziqli bo'lmagan molekula uchun o'tishlar chastotasi

$$\left. \begin{aligned} v'_1 &= v_1 + 2d_{11} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{13} \\ v'_2 &= v_2 + 2d_{22} + \frac{1}{2}d_{12} + \frac{1}{2}d_{23} \\ v'_3 &= v_3 + 2d_{33} + \frac{1}{2}d_{13} + \frac{1}{2}d_{23} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Masalan, suv molekulasida uchun v' va v chastotalar farqi quyidagicha bo'ladi:

$$\begin{aligned} v'_1 &= 3650 \text{ sm}^{-1}; \quad v'_2 = 1595 \text{ sm}^{-1}; \quad v'_3 = 3755 \text{ sm}^{-1}; \\ v_1 &= 3825,3 \text{ sm}^{-1}; \quad v_2 = 1654 \text{ sm}^{-1}; \quad v_3 = 3966 \text{ sm}^{-1}. \end{aligned}$$

Angarmoniklikning muhim ahamiyati angarmoniklik tufayli $\Delta\vartheta = \pm 1$ tanlash qoidasi buzilib, tebranma energetik sathlar orasidagi o'tishlar 2, 3 va hokazolarga ham o'zgarishi mumkin. Natijada asosiy chastotadan tashqari obertonlar va yig'indi chastotalar ham kuzatiladi, ya'ni tebranma kvant sonlarning o'zgarishi, ya'ni $(\vartheta_1 \vartheta_2 \dots \vartheta_i \dots \vartheta_k) \rightarrow (\vartheta_1 \vartheta_2 \dots \vartheta_{i+1} \dots \vartheta_k)$, $\Delta\vartheta = 1$ dan tashqari, $(\vartheta_1 \vartheta_2 \dots \vartheta_i \dots \vartheta_k) \rightarrow (\vartheta_1 \vartheta_2 \dots \vartheta_{i+2} \dots \vartheta_k)$, $\Delta\vartheta_i = 2$ bo'lganda, $(\vartheta_1 \vartheta_2 \dots \vartheta_j \dots \vartheta_k) \rightarrow (\vartheta_1 \vartheta_2 \dots \vartheta_{i+1} \dots \vartheta_{j \pm 1} \dots \vartheta_k)$ bo'ladi, ya'ni $\Delta\vartheta_i + |\Delta\vartheta_j| = 2$ bo'lgan o'tishlar ham kuzatilishi mumkin. Bunga asosan tebranish kvant sonining o'zgarishining absolut qiymati

$$\delta = \sum_{i=1}^K |\Delta\vartheta_i| = 2, 3, 4.$$

natijasida hosil bo'lgan chastotalar $2\nu_i$, $\nu_i+\nu_j$, $3\nu_i$, $\nu_i+\nu_j$, $2\nu_i\pm\nu_j$ bo'lishi mumkin. Buni qanday tushunish kerak? Biz ikki atomli molekulada H-Cl molekulasi misolida asosiy $\nu_0=2886\text{cm}^{-1}$ chastotadan tashqari angarmoniklik tufayli $9_0\rightarrow 0$, $9=2$, $2-5668\text{cm}^{-1}$, $0-3\ 8348\text{cm}^{-1}$, $3-$ va hokazo obertonlarni ham kuzatish mumkinligini ko'rgan edik. Endi ko'p atomli molekullarni qarab chiqamiz. Masalan, chiziqli C_2H_2 asetilen molekulasi $3N-5=7$ ta tebranish bor, bundan 2 ta deformatsion tebranish aynigan (ya'ni ikki marta ifodalangan) 5 ta chastota kuzatilishi kerak. Shulardan ikkitasi IQ yutilish spektrida, uchta KS spektrida kuzatilishi kerak. Bular asetilen molekulasi asosiy chastotalari $\nu_1=3372,5\text{cm}^{-1}$, $\nu_2=1974\text{cm}^{-1}$, $\nu_4=613\text{cm}^{-1}$ KS spektrida kuzatilsa, $\nu_3=3287\text{cm}^{-1}$, $\nu_5=729\text{cm}^{-1}$ IQ yutilish spektrida kuzatiladi. Bundan tashqari, ikki atomli molekulalardagidek obertonlar va ko'p atomli molekullar bo'lganligi uchun yig'indi chastotalar kuzatiladi.

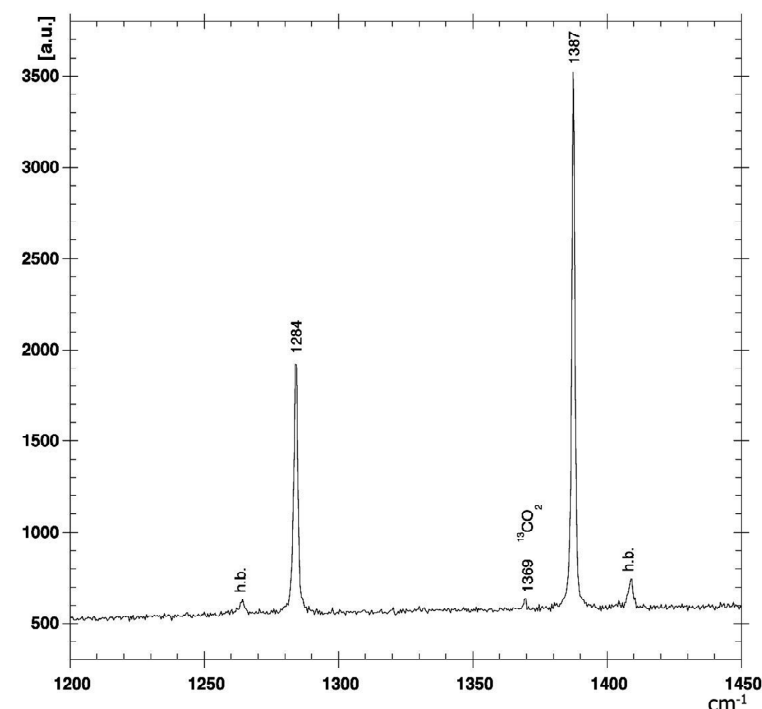
Asetilen molekulasi uchun IQ yutilish spektrida 3287cm^{-1} da bitta polosa emas, dublet kuzatiladi. Buning sababi ν_3 polosaga yaqin bo'lgan $\nu_2+\nu_4+\nu_5=3282$ yig'indi polosa mavjud. Yana bir misol sifatida CO_2 molekulasi keltiramiz. Bu molekulaning kombinatsion sochilish spektrlari 36-rasmda keltirilgan. Bu molekulada to'rtta tebranish bo'lib, deformatsion tebranish ikki marta aynigan. Shuning uchun uchta asosiy chastota kuzatilishi kerak.

$$\nu_1^{\text{sim}} = 1387\text{cm}^{-1} (\text{KS}), \quad \nu_2^{\text{dif}} = 667\text{cm}^{-1} \text{ va } \nu_3^{\text{as}} = 2349\text{cm}^{-1} (\text{IQ})$$

Bu holda ham yig'indi chastotalar va obertonlarni kuzatamiz. Shu narsani eslash kerakki, obertonlarning chastotasi asosiy chastotadan aniq ikki yoki uch marta katta bo'lmasdan, balki kichikroq bo'ladi. Chunki tebranma energetik sathlar orasidagi masofa kamayib boradi. Masalan, $\nu_3=2349\text{cm}^{-1}$ bo'lsa, $3\nu_3=6973\text{cm}^{-1}$ bo'ladi. Obertonlar va yig'indi chastotalar intensivligi asosiy chastota intensivligidan ancha kichik bo'ladi.

Ko'p atomli molekulalarda ma'lum bog'lanishlarga tegishli tebranish chastotalari spektrning ma'lum sohalarida yotadi. Bunday tebranish chastotalari xarakteristik chastotalar deyiladi.

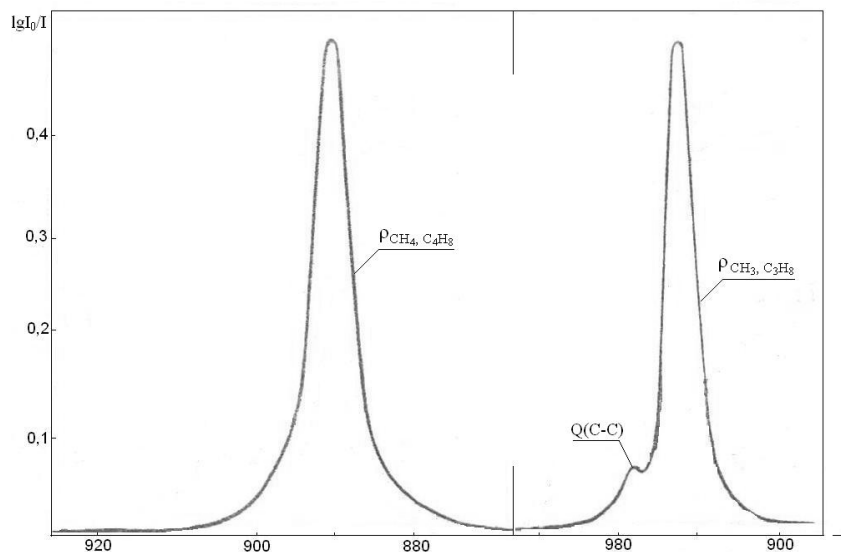
Bunday xarakteristik chastotalarning bo'lishi molekullarning tuzilishi to'g'risida xulosa qilishga imkon beradi va tebranish spektri yordamida moddani sifatli tahlil qilishda muhim ahamiyatga ega. Masalan, etilen (C_2H_4), propilen (C_3H_6), butilen (C_4H_8) (37-rasm).



36-rasm. CO_2 molekulasi kombinatsion sochilish spektrlari, 1284cm^{-1} va 1387cm^{-1} chastotali asosiy chiziqlar, ikkita chiziq (h.b.) «issiq o'tishlar»ga va CO_2 spektrining yuqori intensivlarida namoyon bo'luvchi 1369cm^{-1} chastotali chiziq $^{13}\text{CO}_2$ izotopga tegishli bo'lib, $^{13}\text{CO}_2 : ^{12}\text{CO}_2$ izotoplar nisbatining chiziqlar yuzasini hisoblab topish mumkin.

Tetramiteletilen molekullarida C-H tebranishlar $2900-3000\text{cm}^{-1}$ sohada, C=C tebranishlar $1620-1680\text{cm}^{-1}$ sohada yotadi. Aseton, fosgen, formaldegid molekullarida C=O tebranish $1710-1720\text{cm}^{-1}$ da yotsa, C-H tebranish $2900-3000\text{cm}^{-1}$, C-Cl tebranish $\sim 800\text{cm}^{-1}$ da yotadi. C-C tebranish $\sim 1200\text{cm}^{-1}$ da yotadi. Bu tebranishlarga xarakteristik tebranishlar deyiladi.

Infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektrlarida tebranish chastotasidan tashqari, molekulaning spektral xarakteristik parametrlari intensivlik, polosa yoki chiziqning kengligi muhim rol o'ynaydi.



37-rasm. Etilen va propilen molekularining deformatsion tebranishlar sohasidagi yutilish spektrlari.

Ma'lum atom yoki atomlar guruhi turli molekullarda chastotasi bo'yicha xarakteristik bo'lishi mumkin, ya'ni ma'lum guruhlarining tebranish chastotasi turli molekullarga tegishli bo'lsa ham spektrning bir xil sohasida yotishi mumkin. Bundan tashqari, IQ yutilish polosasi va KS chiziqlarining intensivliklari bo'yicha ham xarakteristik bo'lishi mumkin, ya'ni ma'lum bir tebranishning intensivligi turli molekullarda saqlanishi mumkin. Shuni esda tutish kerakki, IQ yutilish spektrida intensivlik dipol momentining koordinata bo'yicha o'zgarishiga proporsional, KS chizig'ining intensivligi esa qutblanuvchanlikning o'zgarishiga proporsional bo'ladi.

Tebranish polosasining intensivligi chastotaga nisbatan tebranish shakliga ko'proq sezgir bo'ladi. Masalan, aseton va asetofenon (C_6H_5)CO molekullarida $C=O$ tebranishning chastotasi 1708 cm^{-1} dan 1653 cm^{-1} gacha o'zgarsa, shu tebranish kombinatsion sochilish chizig'ining intensivligi 20 marta oshib ketar ekan. Xulosa qilib aytganda, tebranish chastotasining xarakteristikligidan moddalarni identifikatsiya qilishda foydalanilsa, intensivlikning xarakteristikligi moddani miqdoriy tahlil qilishga imkon beradi.

Nazorat savollari

1. Ko'p atomli molekullarning tebranish spektrini qanday usullar bilan kuzatish mumkin?
2. Ko'p atomli molekullar tebranish spektri elektromagnit to'lqinlar shkalasining qaysi sohasida yotadi?
3. Ko'p atomli molekullarning tebranish spektrida angarmoniklik qanday o'zgarishga olib keladi?
4. Ko'p atomli molekullarda obertonlar va yig'indi chastotalar qanday hosil bo'ladi?
5. Ko'p atomli molekullar tebranish polosalarining intensivligi nimalarga bog'liq?

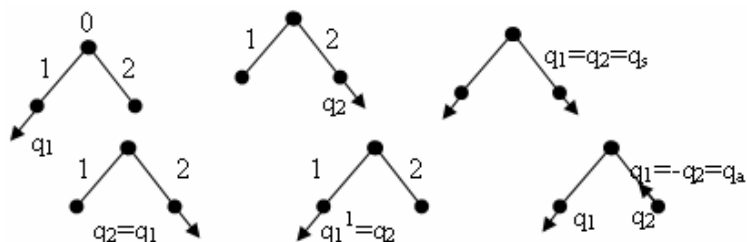
21-§. Ko'p atomli molekullarda alternativ ta'qiq. Fermi rezonansi

Ko'p atomli molekullarda tanlash qoidasi molekulaning simmetriyasiga ham bog'liq bo'ladi. Bu tanlash qoidasi tebranma energetik sathlar simmetriyasi hamda dipol momenti va qutblanuvchanlikning o'zgarishi bilan bog'liq. Dipol momenti yoki qutblanuvchanlik tenzorining simmetriyasi qaralayotgan normal tebranish simmetriyasi bilan mos tushgan paytdagi o'tishlarga ruxsat etilgan bo'ladi.

Ma'lumki, bir energetik sathdan boshqa bir energetik sathga zarracha o'tganda yutilish yoki nurlanish sodir bo'ladi. Kombinatsiyalanuvchi sathlar orasida ana shunday o'tishlar bo'lishi uchun dipol momentining biror o'qdagi tashkil etuvchisining simmetriyasi yoki qutblanuvchanlikning biror o'qdagi tashkil etuvchisining simmetriyasi bilan sathning simmetriyasi mos tushishi lozim. Tanlash qoidasiga binoan ana shunday tebranma sathlar orasidagi o'tishlar ruxsat etilgan bo'lsa, tebranish faol tebranish deyiladi, agar tebranma sathlar orasidagi o'tishlar taqiqlangan bo'lsa passiv tebranish deyiladi.

Molekulaning simmetriyasi bilan bog'liq bo'lgan tanlash qoidasini mufassal qarab chiqaylik. Buning uchun, uch atomli chiziqli bo'lmagan, C_{2v} simmetriyadagi molekulani olamiz. Masalan, suv (H_2O) molekulasini, tabiiy koordinata sifatida q_1 , q_2 va α larni olamiz.

H₂O molekulasida vodorod atomining ikkita ekvivalent muvozanat holati mavjud. Molekulani C₂ o'q atrofida aylantirganda va σ tekislikda aks ettirganda ana shu muvozanat holatlarni egallaydi. q_1 birinchi koordinataning o'zgarishi, q_2 ikkinchi koordinataning o'zgarishi bo'lsa, molekulani C₂ o'q atrofida 180° ga burilganda, $q_2'=q_1$ va $q_1'=q_2$ bo'ladi, bunda $\alpha=\text{const}$ bo'lib, bu molekulaning muvozanat holatiga tegishli. Molekula simmetrik harakat qilganda $q_1=q_2$ saqlanadi (38-rasm).



38-rasm. Suv molekulasining simmetriya elementlari.

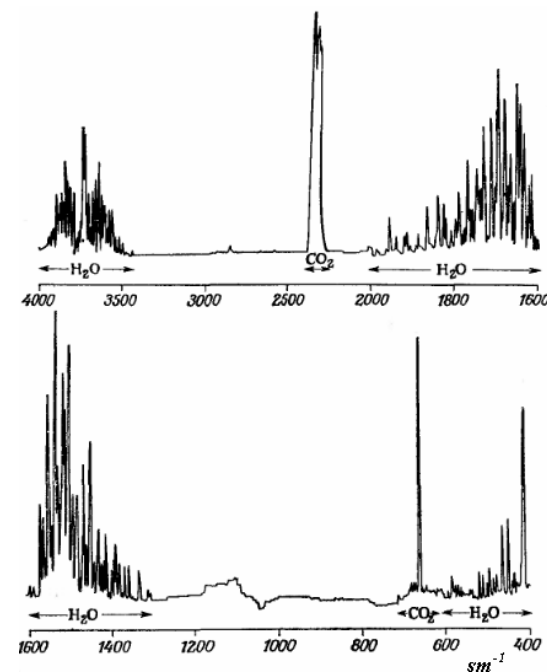
Agar $q_1=-q_2$ bo'lsa, u holda molekulani C₂ o'q atrofida aylantirilganda yoki σ tekisligida aks ettirilganda ishorasini o'zgartiradi, ya'ni $q_1'=q_2=-q_1$, $q_2'=q_1=-q_2$ bo'ladi, bu antisimmetrik tebranish bo'ladi. Agar molekulaning tebranma harakati paytida uning dipol momenti yoki qutblanuvchanligi o'zgarsa, u holda o'tishlar IQ yutilish hamda KS spektrida faol bo'ladi. Molekulaning o'qqa nisbatan simmetrik tebranishini A₁, tekislikka nisbatan simmetrik tebranishini A₂ bilan tekislik va o'qqa nisbatan antisimmetrik tebranishni B₁, B₂ bilan belgilaydilar. Suv molekulasi uchun har uchala chastota ham IQ yutilish spektridam, ham KS spektrida faol bo'ladi.

Molekulaning simmetriyasi o'zgarmaydigan to'liq simmetrik tebranish hamisha KS spektrida faol bo'ladi. IQ yutilish spektrida esa bunday tebranish faqat dipol momentiga ega bo'lgan molekular uchun faoldir. Haqiqatan ham dipol momentiga ega bo'lmagan molekularning har qanday to'liq simmetrik tebranishida $\mu=0$ bo'lib qolaveradi. Dipol momenti 0 dan farqli bo'lgan $\mu \neq 0$ molekularlarda esa to'liq simmetrik tebranish paytida μ dipol momentining koordinata

bo'yicha hosilasi o'zgaradi va bir vaqtda α qutblanuvchanlik ham o'zgaradi, shuning uchun bu holda to'liq simmetrik tebranishda IQ yutilish sohasida ham, KS sohasida ham faol bo'ladi. Misol sifatida karbonat anhidrid gazi va atmosferadagi suv bug'larining infraqizil spektrlarini keltirish mumkin (39-rasm).

Biror bir simmetriya o'zgarishi jarayonida koordinatalar ishorasini saqlash saqlamasligiga qarab simmetriya juft hamda toqqa ham ajratiladi.

Simmetriya markaziga ega bo'lgan molekular uchun dipol momentining tashkil etuvchisi hamisha toq simmetriya tipiga kiradi. Qutblanuvchanlik tenzorining tashkil etuvchisi esa juft simmetriya tipiga kiradi. Natijada, toq tebranishlar IQ yutilish spektrida faol KS spektrida passiv va aksincha juft tebranishlar KS spektrida faol IQ yutilish spektrida passiv. Bu hodisaga alternativ taqiq deyiladi.



39-rasm. Karbonat anhidrid (CO₂) gazi va atmosferadagi suv bug'larining infraqizil yutilish spektrlari.

Bu hodisa $\mu=0$ bo'lgan qutbsiz molekulalarda bir xil asosiy tebranish chastotasining ham IQ yutilish, ham KS spektrida bo'lmashligini ko'rsatadi, lekin bu degan so'z IQ yutilish spektrida passiv bo'lgan tebranish, albatta, KS spektrda faol bo'lishi kerak degan so'z emas. Har ikkala holda ham passiv va passiv bo'lmagan tebranishlar ham bo'lishi mumkin. Masalan, C_2H_4 molekulasidagi tebranishlar soni 12 ta, shundan 5 tasi IQ spektrida faol, 6 tasi KS spektrida faol, 1 tasi esa umuman har ikkalasida ham passiv va hokazo.

Alternativ taqiq obertonlar va yig'indi chastotalar uchun ham taalluqli bo'ladi. Bu holda ham bir xil juft yoki toq tebranma holatlar uchun yig'indi holat juft bo'ladi, u holda KS spektrida faol tebranish IQ yutilish spektrida passiv va har xil tebranma harakat bo'lsa, KS spektrida passiv tebranish IQ yutilish spektrida faol bo'ladi.

Shuni aytish kerakki, alternativ taqiq faqat simmetriya markaziga ega bo'lgan molekulalarga tegishli bo'ladi. Endi chiziqli uch atomli XY_2 molekula misolida molekulaning tebranma harakatini qaraylik. Ma'lumki, asosiy chastotalarning intensivliklari obertonlar va yig'indi chastotalar intensivliklariga nisbatan katta bo'ladi.

$D_{\infty h}$ simmetriyaga ega bo'lgan uch atomli CO_2 molekulaning har uchala asosiy tebranishi 3 xil simmetriyaga ega. Birinchisi, A_{1g} tipdagi simmetrik valent tebranish, ikkinchisi A_{1u} tipdagi antisimmetrik tebranish va uchunchisi E_{1u} tipdagi deformatsion tebranish. Alternativ taqiqqa binon ularning birinchisi KS spektrida faol, qolgan 2 tasi esa IQ da faol bo'ladi. Bu molekulaning IQ yutilish spektrida ikkita juda intensiv 2349 sm^{-1} hamda 667 sm^{-1} polosalar kuzatiladi. KS spektrida esa 1285 sm^{-1} va 1388 sm^{-1} chastotalarda ikkiga ajralgan intensiv chiziqlar kuzatiladi.

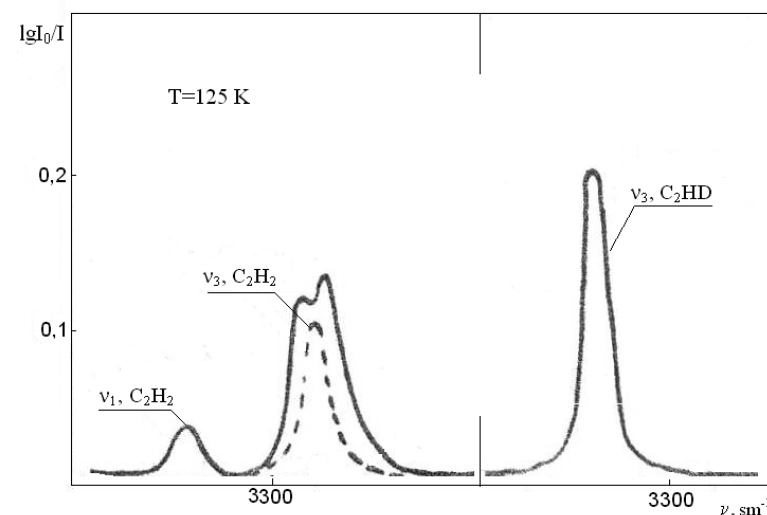
KS spektrida bitta chiziqlar o'rniga ikkita chiziqlar kuzatilishi, Fermi rezonansi deyilib, buning sababi ikkita tebranma sath deyarli bir xil energiyaga ega bo'lib, ularning o'zaro ta'sirlashishi hisobiga chiziqlar ikkita ajraladi.

Bu hodisani tasodifiy aynish deb, sathlarning o'zaro ta'siri hisobiga aynishi kuzatiladi, ya'ni bitta chastota ikkita ajraladi, deyish ham mumkin. Haqiqatda esa, bu holda $\nu_1=1351\text{ sm}^{-1}$ to'liq simmetrik tebranish chastotasi $\nu_2=672\text{ sm}^{-1}$ (hisoblash bo'yicha shunday) deformatsion tebranishining birinchi obertoni chastotasi

$2\nu_2=1344\text{ sm}^{-1}$ bilan deyarli bir xil va angarmoniklikni ham hisobga olgan holda ularning farqi $\sim 16\text{ sm}^{-1}$ ga teng bo'ladi. ν_1 va $2\nu_2$ larning o'zaro ta'siri natijasida esa ular orasidagi farq $1388-1285=103\text{ sm}^{-1}$ ga ortadi va intensiv ν_1 chastota hamda kuchsiz $2\nu_2$ oberton o'rniga ikkita intensiv chastota kuzatiladi.

Bularning har birini ikkita tebranish yig'indisidan iborat deb qarash mumkin. Shuni aytish kerakki, Fermi rezonansi bir xil simmetriyali tebranma sathlar orasidagina kuzatiladi. CO_2 holda ν_2 ning simmetriyasi toq edi, $2\nu_2$ va ν_1 lar juft bo'ladi. Bu hodisa barcha ko'p atomli molekulalarda uchraydi. Bu hodisani CO_2 misolida birinchi bo'lib italiyan olimi Enriko Fermi 1931-yilda tushuntirib berganligi uchun uning sharafiga Fermi rezonansi deyiladi.

CO_2 molekulasida bu intensiv polosalardan tashqari, IQ spektrida ham, KS spektrida ham bir qancha kuchsiz polosalar kuzatiladi. Ular obertonlar va yig'indi chastotalarga tegishli bo'ladi. C_2H_2 molekulasida ham oldingi paragraflarda eslatib o'tilgandek, ν_3 antisimmetrik tebranishga tegishli bo'lgan sohada ikkiga ajralgan polosa kuzatiladi (40-rasm).



40-rasm. C_2H_2 va C_2HD molekulalarining CH sohada yutilish spektrlari.

Bu holda $\nu=3277 \text{ sm}^{-1}$ sohada C_2H_2 ning ν_3 tebranishi bilan $\nu_2+\nu_4+\nu_5$ yig'indi chastotalarning rezonansi tufayli dublet hosil bo'ladi. Gaz holda uning chastotalari bir-biriga yaqin bo'lib, $\nu_3=3294 \text{ sm}^{-1}$ ga, $\sum \nu_2 + \nu_4 + \nu_5 = 3282 \text{ sm}^{-1}$ ga to'g'ri keladi. Agar C_2H_2 molekulasini suyuq N_2 yoki O_2 da eritsak, u holda maksimumlar orasidagi farq $\Delta\nu$ ortishining guvohi bo'lamiz.

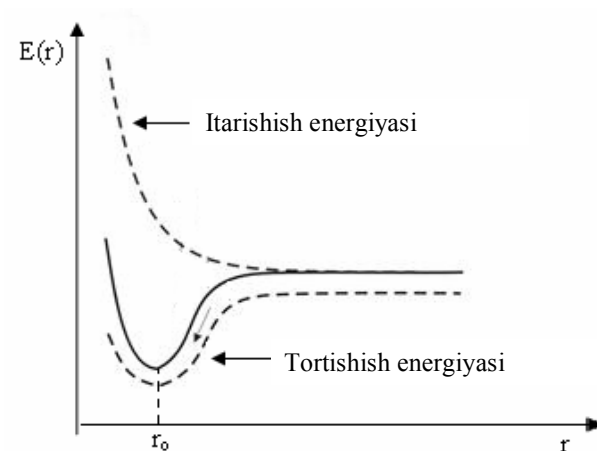
Nazorat savollari

1. Ko'p atomli molekulalarda alternativ taqiq nima?
2. Fermi rezonansining ma'nosi nima?
3. Ko'p atomli molekulalarda energetik sathlar orasidagi o'tishlar uchun tanlash qoidasi molekulaning qanday parametrlariga bog'liq bo'ladi?
4. Yorug'likning kombinatsion sochilish usuli yordamida qanday tebranishlarni kuzatish mumkin?
5. Ko'p atomli molekulalarda asosiy chastotalar va obertonlar intensivliklari qanday o'zgaradi?

22-§. Ikki atomli molekulalarda elektron holatlar va kimyoviy bog'lanishlar

Molekulalarning tebranma harakatidagidek elektron spektrlarni o'rganishni ham ikki atomli molekulalarning elektron spektrini o'rganishdan boshlaymiz. Ikki atomli molekula ikkita yadro va ma'lum sondagi elektronlardan tashkil topgan sistema bo'lib, elektronlar ham yadro bilan ham o'zaro ta'sirlashadi va natijada molekulaning elektron holatining xossasini aniqlaydi. Elektron holatlarni xarakterlash uchun bir tomondan holatning simmetriya xossasi muhim bo'lsa, ikkinchi tomondan elektron energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligi muhim. Agar molekulaning tebranma holati qaralgan paytda faqat tortishish egriligi muhim bo'lgan bo'lsa, elektron holatlar qaralayotgan paytda itarishish egrisi ham muhimdir (41-rasm).

Ikkita o'zaro ta'sirlashuvchi atomlar bir-biriga yaqinlashganda turg'un mustahkam holat va turg'un mustahkam bo'lmagan holatlar sodir bo'lishi mumkin. Birinchi holda kimyoviy bog'lanish bo'ladi, ikkinchi holda bunday bog'lanish bo'lmaydi, lekin ikkinchi holda atomlar yaqinlashgan paytni turg'un mustahkam bo'lmagan molekula deb qarab, uning elektron holatini xarakterlash mumkin.



41-rasm. Molekula hosil bo'lish potensial energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligi.

Molekulaning elektron holatini xarakterlashning ikki usuli bor. Birinchisi molekulani butunligicha qarash mumkin va ikkinchisi molekuladagi alohida elektronlarning xossasidan foydalanib, molekulaning elektron konfiguratsiyasini, elektron bulutini qarash mumkin. Ma'lumki, atom spektroskopiyada asosan ikkinchi usul muhim rol o'ynaydi. Molekula uchun esa ikkinchi usul bilan birga molekulaning turg'un elektron holati va kimyoviy bog'lanishi qaralganda birinchi usul ham muhim rol o'ynaydi.

Umuman, elektron bulutlar to'g'risida tushuncha molekulada atomlardagiga nisbatan qo'polroq, ya'ni aniq bo'lmagan tushuncha bo'lib, u faqat molekula elektron holatini sifat jihatidan xarakterlashi mumkin.

Molekulaning elektron holatini o'rganishda molekuladagi elektronlarni alohida atomlarga tegishli va butun molekulaga tegishli va molekulaning elektron bulutini hosil qiluvchi elektronlarga taqriban ajratish muhim rol o'ynaydi. Bunday ajratish kimyoviy bog'lanishning 2 turini geteropolyar yoki ion bog'lanish va gomeopolyar yoki atom bog'lanishni qaraganda muhimdir.

Ion bog'lanishda elektromanfiy atom o'zining oxirgi elektron qobig'ining ortiqcha elektronini elektromusbat atomning to'lmagan

qobig'iga beradi va natijada har ikkala atomning tashqi elektron qobiqlari to'lib, biri musbat ionga, ikkinchisi manfiy ionga aylanadi. Masalan, Na Cl ni Na^+Cl^- deb qarash mumkin.

Gomeopolyar yoki atom bog'lanishda esa atomning tashqi elektronlari butun molekulaga tegishli bo'ladi. Ya'ni molekulyar elektronlarga aylanadi. Masalan, bir xil atomlardan tashkil topgan H_2 , O_2 , N_2 molekularini qarash mumkin. Kimyoviy bog'lanishning bu turidan tashqari ular orasida alohida bog'lanish turi ham bo'lishi mumkin. Masalan, ulardan biri vodorod bog'lanish bo'lib, bu haqda keyinroq mufassal to'xtalamiz.

Kimyoviy bog'lanish hisobiga hosil bo'ladigan mustahkam molekullardan tashqari, Van-der-Vals o'zaro ta'sir hisobiga yashash vaqti juda qisqa bo'lgan molekullar ham hosil bo'ladi. Agar kimyoviy bog'lanishning energiyasi 40-50 kkal/mol va undan ortiq bo'lsa, Van-der-Vals o'zaro ta'sirining energiyasi 1-2 kkal/mol atrofida bo'ladi. Ma'lumki, atomlarda elektronlarning holatlari n – bosh kvant soni, l – orbital kvant soni, m – magnit kvant soni va s – spin kvant sonlari bilan xarakterlanadi.

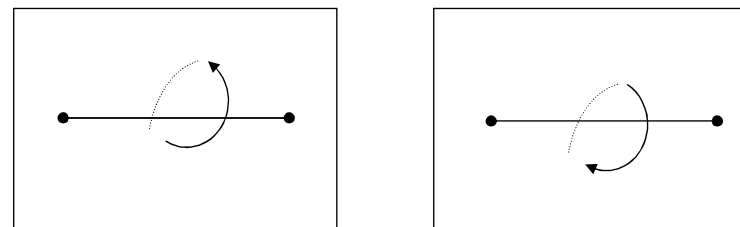
Elektron bulutning holati esa to'lig'icha yig'indi orbital va kvant sonlari bilan xarakterlanadi. Ikki atomli molekullar atomdan farqli sferik simmetriyaga ega emas. Ikki atomli molekullarning simmetriyasi chiziqli bo'ladi. Shuning uchun ikki atomli molekulada yig'indi orbital moment L ma'noga ega emas, balki orbital momentning molekula o'qidagi proyeksiyasi Λ aniq fizik ma'noga ega bo'ladi.

Molekulaning holatini Λ kvant sonining qiymatiga qarab klassifikatsiyalash mumkin. Atomlarda orbital moment $L=0,1,2,3,4,\dots$ qiymatlari S, P, D, F, ... lar bilan ifodalanganidek, molekulada ham $\Lambda=0,1,2,3,4,\dots$ qiymatlari $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi,\dots$ lar bilan ifodalanadi. Bog'lanish o'qi bo'yicha orbital momenti nolga teng bo'lgan molekula Σ holatda bo'ladi. Molekulaning har bir elektron holati molekuladagi elektronlarning yig'indi spini bilan xarakterlanadi. Molekulada ham atomlardagidek multipletlik, ya'ni tashqi maydon ta'sirida ajrashishi mumkin bo'lgan sathlar $\chi=2S+1$ ga teng.

Ikki atomli molekula o'qi bo'yicha o'tuvchi har qanday tekislik uning simmetriya tekisligi bo'ladi. Bunday tekislikda aks ettirilganda

molekulaning energiyasi o'zgarmaydi, lekin elektron bulutning holati o'zgaradi, chunki molekula o'qi orqali o'tuvchi tekislikda aks ettirilganda, harakat miqdori momentining ishorasi o'zgaradi.

Agar ko'rgazmali modeldan foydalansak, tekislikda aks ettirilganda elektronning orbita bo'yicha aylanishining yo'nalishi o'zgaradi (42-rasm). Shuning uchun, $\Lambda \neq 0$ bo'lgan hamma elektron sathlar ikki marta ifodalangan, aynigan bo'ladi.



42-rasm. Elektronning orbita bo'yicha aylanishi yo'nalishining o'zgarishi.

Agar orbital momentning proyeksiyasi $\Lambda=0$ bo'lsa, u holda aynish bo'lmaydi. Lekin Σ holatining to'lqin funksiyasi tekislikda aks ettirilganda, ishorasini o'zgartirgani va ishorasini o'zgartirmaganini farq qilish mumkin. Ular mos ravishda Σ^+ va Σ^- bilan belgilanadi. H_2 molekulasiining asosiy holati $^1\Sigma^+$ bilan ifodalanadi.

Agar molekula simmetriya markaziga ega bo'lsa, u holda elektron bulutining holatini xarakterlovchi to'lqin funksiyasi simmetriya markazida aks ettirilganda ishorasini saqlashi yoki o'zgartirishi mumkin, shunga qarab juft yoki toq deyiladi. Hamda «q» va «u» bilan belgilanadi. H_2 molekulasi uchun asosiy holat $^1\Sigma^+$, ya'ni bu holda $\Lambda=0$, $S=0$ va to'lqin funksiyasi barcha operatsiyalarda simmetriyasini saqlaydi.

Molekula elektron bulutining energiyasi, birinchi navbatda, Λ ning qiymati bilan aniqlanib, yadrolar orasidagi masofaga bog'liq bo'ladi. Molekulaning holati turg'un yoki turg'unmas bo'lishi mumkin.

Yuqorida aytilganidek, turg'un holatda ma'lum bir muvozanat masofada potensial energiya minimumga ega bo'ladi va ma'lum

qiymatdagi dissotsiatsiya energiyasiga ega bo'ladi. Turg'unmas holatda esa energiya minimumga ega bo'lmaydi va ρ ning ortishi bilan energiya kamayib ketaveradi. N_2 molekulasida uchun birinchi hol $^1\Sigma^+$ bilan belgilanadi, ikkinchi hol $^3\Sigma^+$ bilan belgilanadi. Birinchi holda spinlar antiparallel bo'ladi, ikkinchi holda esa parallel bo'ladi.

Elektron bir holatdan boshqa bir holatga o'tganda yorug'lik chiqariladi yoki yutiladi, chunki turli elektron holatlarning energiyasi bir-biridan katta miqdorda farq qiladi va chastotasi bir necha ming sm^{-1} ga teng bo'ladi. Elektron polosalar to'lqin uzunligini ko'rish va UB sohasida kuzatiladi. Kvantomexanik nazariya optik o'tishlar uchun quyidagi tanlash qoidasini beradi:

1) $\Delta\Lambda=0, \pm 1$ ya'ni, yig'indi orbital kvant soni ± 1 ga o'zgaradi yoki butunlay o'zgarmaydi;

2) $\Delta S=0$ ya'ni, multipletlik deyarli o'zgarmaydi;

3) Σ^+ va Σ^- sathlar orasida $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$, $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ o'tishlar ruxsat etilgan, $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$ o'tishlar ruxsat etilmagan;

4) bir xil zaryaddan tashkil topgan molekula uchun $u \leftrightarrow g$ ruxsat etilgan, $u \leftrightarrow u$ va $g \leftrightarrow g$ ruxsat etilmagan.

Nazorat savollari

1. Elektron holatlar qaralayotganda atomlarning o'zaro ta'sir energiyalari qanday hisobga olinadi?
2. Molekulaning elektron holatini qanday usullarda xarakterlash mumkin?
3. Ion va gomeopolyar bog'lanishlar qanday hosil bo'ladi?
4. Molekulaning elektron holatini qanday kvant sonlari orqali ifodalaydi?
5. Elektronning spini nima?
6. Molekulaning dissotsiatsiya energiyasi nima?
7. Molekulada elektron sathlar orasidagi o'tishlar elektromagnit to'lqinlar shkalasining qaysi sohasida kuzatiladi?
8. Molekulada elektron o'tishlar uchun tanlash qoidasi qanday?

23-§. Ikki atomli molekullarning elektron spektri

Ikki elektron holat orasidagi o'tishlar bo'lganda odatda ham tebranma, ham aylanma energiyalar o'zgaradi. Molekulaning to'liq energiyasi o'zgarishi $\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{teb} + \Delta E_{ay}$ ekanligini va $\Delta E_{el} \gg \Delta E_{teb} \gg \Delta E_{ay}$ ekanligini oldin aytib o'tgan edik.

Elektron termlar orasidagi har bir elektron o'tishlar polosalar to'plamidan tashkil topgan tebranma strukturasi bilan xarakterlanadi. Har bir polosa esa alohida chiziqlardan tashkil topgan aylanma struktura bilan xarakterlanadi. Tebranma strukturali polosaning vaziyati $\Delta E'_{teb} = \Delta E''_{teb} - \Delta E''_{teb}$ energiyalar farqi bilan aniqlanadi. E'_{teb} – pastki elektron sathning tebranish energiyasi, E''_{teb} – yuqorigi elektron sathning tebranish energiyasi, agar tebranish energiyasining ikki hadi bilan chegaralansa, u holda,

$$E'_{teb} = v'_e \left(\vartheta' + \frac{1}{2} \right) - x'_e v'_e \left(\vartheta' + \frac{1}{2} \right)$$

$$E''_{teb} = v''_e \left(\vartheta'' + \frac{1}{2} \right) - x''_e v''_e \left(\vartheta'' + \frac{1}{2} \right)$$

v_e va x_e larning qiymatlari, umuman olganda, turli elektron holatlar uchun turlicha bo'ladi. Odatda uyg'ongan holat uchun bog'lanish mustahkamligi kam, yadrolar orasidagi muvozanat masofa asosiy holatdagidan katta va potensial energiya egrisi asosiy holat-nikidan farq qiladi. Natijada tebranish chastotasi v_e uyg'ongan holatda asosiy holatdagidan kichik bo'ladi, ya'ni $v''_e > v'_e$ va yuqori elektron holatda tebranma sathlar orasidagi masofa pastki elektron holatdagidan kichik bo'ladi. Masalan, CO molekulasining asosiy elektron holati Σ^+ uchun $v_{ye}'' = 2169 \text{ sm}^{-1}$ uning uyg'ongan elektron holati $^1\Pi$ uchun $v_e' = 1515 \text{ sm}^{-1}$, ya'ni uyg'ongan holatda tebranish chastotasi asosiy holatdan 30% kichik.

Tebranish chastotasi $\nu = 1/2\pi \sqrt{\frac{K}{m}}$ ga asosan qaralayotgan elektron

holatda kuch doimiysi K bilan uzviy bog'liq. Uyg'ongan holatda v_e ning qiymati K ning kamayishidan dalolat beradi, bu esa, o'z navbatida, bog'lanish energiyasining kamayishi, ya'ni dissotsiatsiya energiyasining kamayishini bildiradi.

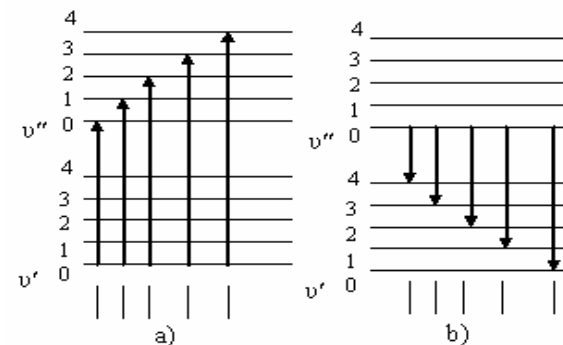
Elektron o'tishlar tebranma strukturasining faqat tebranma o'tishlardagidan farqi garmonik ossillyator uchun tanlash qoidasi $\Delta\nu=1$ bu yerda taqriban ham to'g'ri kelmaydi. Bu holda, potensial energiya egriligining holatiga qarab har qanday tebranma energetik sathlar orasida o'tishlar bo'lishi mumkin.

Berilgan holat uchun ν' va ν'' o'zgartirilsa, tebranma polosalarning to'liq sistemasi hosil bo'ladi. Agar ν' ning turli qiymatlariga to'g'ri keluvchi to'liq sonlarini ustun qilib va ν'' ning turli qiymatlariga to'g'ri keluvchi to'liq sonlari qator qilib yozilsa, u holda Delandr sxemasi deb ataluvchi sxema paydo bo'ladi. Masalan, CO molekulasining ${}^1\Pi-{}^1\Sigma^+$ polosalar sistemasiga to'g'ri keluvchi sxemasi 43-rasmdagidek bo'ladi.

Ustundagi qo'shni ikkita chastotalar farqi asosiy energetik holatdagi tebranma sathlar energiyalarining farqini beradi. Qatordagi ikkita qo'shni chastotalar farqi esa uyg'ongan elektron holatdagi tebranma sathlar energiyalarining farqini beradi. Ma'lum bir pastki ν' sathlardan turli ν'' sathlarga o'tgandagi chastotalar bitta ustunda bo'lib, bu Delandrning ko'ndalang seriyasi deyiladi. Bunday seriyani, masalan, past temperaturada, qolgan tebranma sathlar uyg'onmagan bo'lgan holda yutilish spektrida yaxshi kuzatish mumkin (43-a rasm). Ma'lum bir yuqori ν'' sathdan turli ν' sathlarga o'tgandagi chastotalar bitta qatorda bo'lib, bu Delandrning bo'ylama seriyasi deyiladi. Bunday seriyani agar molekullarni qisqa chastota sohasida uyg'otgan paytda faqat bitta yuqorigi tebranma sath uyg'otilgan nurlanish spektrida kuzatish mumkin.

Umumiy holda, agar maxsus uyg'otish shartlari bajarilmasa, polosalarning joylashishi murakkab bo'ladi, ayniqsa, ν' va ν'' katta farq qilsa, polosalar bir-birining ustiga tushishi mumkin. Agar ν'_e va ν''_e lar farqi katta bo'lmasa, u holda polosalar $\Delta\nu$ ning farqiga qarab $\Delta\nu=0$, $\Delta\nu=1$ bo'lgan polosalar guruhini hosil qiladi.

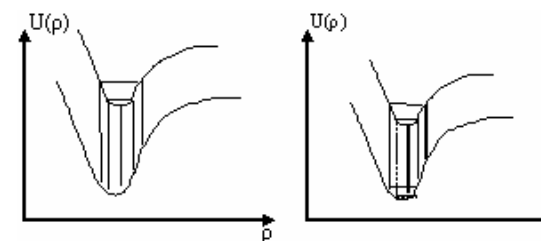
Elektron tebranma polosalarda intensivliklarning taqsimlanish xarakteri Frank-Kondon prinsipidan kelib chiqadi.



43-rasm. Q o'shni elektron holatlardagi tebranish sathlar orasidagi o'tishlar. Delandrning a) ko'ndalang, b) bo'ylama seriyasi hosil bo'lish sxemasi.

Elektron o'tishlar yadroning harakatiga nisbatan juda tez bo'ladi. Shuning uchun elektron o'tishlar bo'lgan paytda yadrolarning vaziyati, ya'ni ular orasidagi masofa o'zgarib ulgurmaydi. Bunday shart kombinatsiyalanuvchi elektron sathlar potensial egrilarining burilish nuqtalari uchun bajariladi. Bu nuqtalarda yadrolar holatining tezligi nolga teng bo'ladi. Shunday qilib, elektron sathlar orasidagi o'tishlar ehtimoliyati yadrolar orasidagi masofa o'zgarmas bo'lgan paytga to'g'ri keladi, ya'ni potensial energiya egrisida vertikal chiziqlarga to'g'ri keladi.

Agar kombinatsiyalanuvchi sathlar potensial energiyalari egrilari bir-biriga mos bo'lib, bir xil muvozanat masofaga to'g'ri kelsa, u holda bir xil ν' , ν'' tebranma sathlar orasida o'tishlar ehtimoliyati kattaroq bo'ladi (44-rasm).

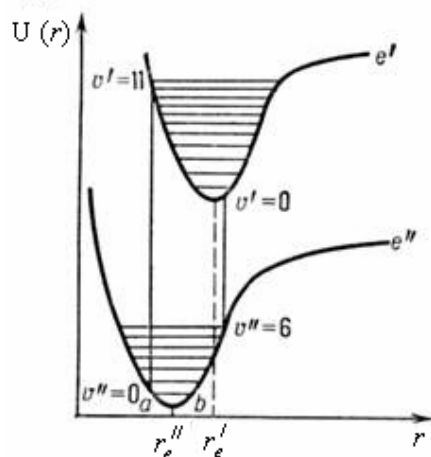


44-rasm. Turli elektron holatlardagi kombinatsiyalanuvchi tebranma sathlar orasidagi o'tishlar.

Haqiqatda bu holda potensial energiya egrisining burilish nuqtalari ustma-ust joylashgan bo'ladi. Bu holda, $\Delta v = v'' - v'$ ning ortishi bilan o'tishlar ehtimoliyati kamayib boradi, $\Delta v = 0$ bo'lganda intensivlik eng katta bo'ladi. Haqiqatda esa ikki atomli molekullarda bunday bo'lmaydi. Asosiy holatdagiga nisbatan uyg'ongan holatda potensial energiya egrisi ρ ning kattaroq qiymatida minimumga ega bo'ladi. Natijada uyg'ongan holat uchun potensial energiya egrisi yoyiqroq bo'ladi. Asosiy elektron holatning nolinch tebranma sathidan uyg'ongan elektron holatning $v'' = v'_1$ tebranma sathiga o'tish ehtimoliyati kattaroq bo'ladi. v'' ning boshqa qiymatlarida o'tishlar ehtimoliyati kamroq bo'ladi (45-rasm).

Nolinch tebranma sathda turgan molekula yutganda, yutilish spektrida intensivlikning taqsimlanishida $v'' = v'_1$ qiymatda intensivlik maksimumga ega bo'ladi, bundan har ikkala tomonga intensivlik pasayib ketadi.

Yuqori elektron holatning v'' tebranma sathlardan nurlanganda yoki asosiy elektron holatning yuqoriroq tebranma sathidan yutilganda odatda har bir v' yoki v'' ikkita $v'' = v'_1$ va $v'' = v'_2$ tebranma sathlarga o'tish bo'ladi: $v' = v'_1$, $v' = v'_2$ (46-rasm).

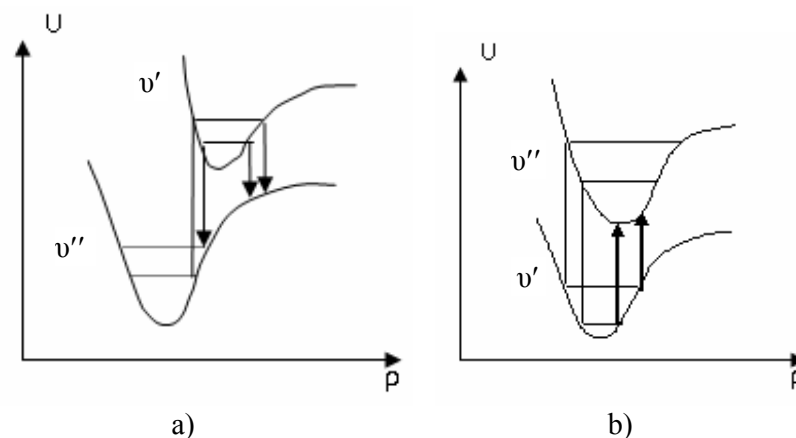


45-rasm. Turli elektron holatlardagi tegishli tebranma holatlar uyg'ongan holatda yadrolar orasidagi masofa asosiy holatdagidan katta.

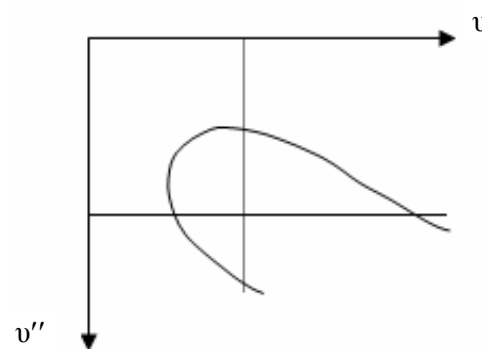
Ko'rish mumkinki, v'' qancha katta bo'lsa, v' va v'_1 ning qiymatlari shuncha katta farq qiladi va aksincha, v' qancha katta bo'lsa, v'' va v'_2 larning qiymatlari shuncha ko'proq farq qiladi.

Agar v' va v'' larning qiymatlarini Daland sxemasidagidek sxema ko'rinishida tasvirlasak, u holda eng katta o'tishlar ehtimoliyati parabolada yotuvchi polosalarda kuzatiladi.

Bunda v'' ning har bir qiymatiga v' ning ikkita qiymati to'g'ri keladi va aksincha, bunga Kondon parabolası deyiladi (47-rasm).



46-rasm. Turli elektron holatdagi tebranma holatlar o'rtasidagi a) nurlanish, b) yutilish jarayonlari



47-rasm. Kondon parabolası.

Agar kombinatsiyalanuvchi sathlar bir-biridan qancha kam siljigan bo'lsa, Kondon parabolasi shuncha ingichka bo'ladi. Ustma-ust tushgan kombinatsiyalanuvchi sathlar uchun u to'g'ri chiziqqa aylanadi. Shuni aytish kerakki, Frank-Kondon prinsipi polosalar sistemasida intensivlik taqsimlanishining umumiy xarakterini aniqlaydi. Ayrim polosalarning intensivliklari v'' va v' ning o'zgarishiga qarab notekis o'zgarishi mumkin.

Nazorat savollari

1. Delandrxemasi qanday hosil bo'ladi?
2. Frank-Kondon prinsipining mohiyati nimadan iborat?
3. Kondon parabolasi nima?

24-§. Elektron tebranma polosalar aylanma strukturasi umumiy xarakteristikasi

Elektron tebranma polosalarning aylanma strukturasi $\Delta E_{ay} = E'_{ay} - E''_{ay}$ aylanish energiyasining o'zgarishi bilan aniqlanadi. Ma'lumki, aylanish energiyasi elektron tebranma sath uchun

$$E_{ay} = B_v j(j+1) \quad (1)$$

ga teng. Agar markazdan qochma kuch hisobiga uzayishni hisobga olmasak, u holda

$$\Delta E_{ay} = B'_v j'(j'+1) - B''_v j''(j''+1) \quad (2)$$

Pastki va yuqori holatlar uchun B aylanish doimiysi odatda har xil bo'ladi (chunki p -atomlar orasidagi masofa har xil) va $B' < B''$. Elektron o'tishlarda umumiy holda aylanish kvant soni uchun tanlash qoidasi $\Delta j = j' - j'' = 0, \pm 1$.

Elektron tebranma o'tishlarda ham tebranma o'tishlardagidek aylanma energiyaning o'zgarishi uchun keltirib chiqarilgan barcha formulalar o'rinlidir.

$\Delta j = j' - j'' = +1$ bo'lgandagi R qanot uchun

$$\begin{aligned} \Delta E &= v_0 + (B' + B'')j' + (B' - B'')j'^2 = \\ &= v_0 + 2B' + (3B' - B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \end{aligned} \quad (3)$$

$\Delta j = -1$ bo'lgandagi P qanot uchun

$$\begin{aligned} \Delta E &= v_0 - 2B' - (3B'' - B')j' + (B' - B'')j'^2 = \\ &= v_0 - (B' + B'')j'' + (B' - B'')j''^2 \end{aligned} \quad (4)$$

$\Delta j = j' - j'' = 0$ bo'lgan Q qanot uchun.

$$\Delta E = v_0 + (B' - B'')j'(j'+1) = v_0 + (B' - B'')j''(j''+1) \quad (5)$$

Agar bu ifodalarga m butun son kiritilsa

$m = j'$ R qanot uchun $m = 1, 2, \dots$

$m = -j''$ P qanot uchun $m = -1, -2, \dots$

$m = j' = j''$ Q qanot uchun $m = 1, 2, 3, \dots$

(3)-(5) formulalarni umumlashtirib, quyidagiga ega bo'lamiz: R va P qanot uchun

$$\Delta E = v_0 + (B' + B'')m + (B' - B'')m^2 \quad (6)$$

Q qanot uchun

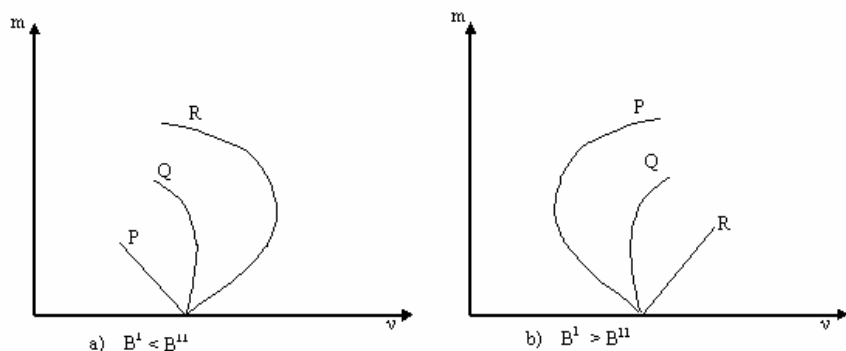
$$\Delta E = v_0 + (B' - B'')m(m+1), \quad (7)$$

bu yerda v_0 $m=0$ bo'lgandagi elektron-tebranma o'tishlar chastotasi.

Elektron-tebranma spektrlar aylanma strukturasi tebranma spektrlar aylanma strukturasi muhim farqi $B' - B''$ miqdor IQ sohada ancha katta bo'lishi mumkin, B' va B'' larning farqi ayrim hollarda o'nlab foizni tashkil qilishi mumkin. Shuning uchun m ning ortishi bilan (6) formuladagi kvadratik had $(B' - B'')m^2$, chiziqli had $(B' + B'')m$ dan katta bo'lib ketishi mumkin. Bu esa qanotlardan birida chiziqlarning qo'shilib ketishi va uning burilishiga olib keladi.

Bu hodisani Fortra diagrammasi deb ataluvchi diagrammada grafik usulda yaqqol ko'rish mumkin. Agar absissa o'qiga chastotani va ordinata o'qiga m ning absolut qiymatini qo'ysak, u holda (6) va (7) ifodalarga asosan har bir qanot parabolani beradi (48-rasm). Agar $B' < B''$ bo'lsa, u holda R qanotda chiziqli va kvadratik hadlarning ishorolari qarama-qarshi va m ning ma'lum bir qiymatida v chastota maksimum qiymatga erishadi va undan keyin m ning orta borishi bilan v chastota kamaya boradi.

Polosaning qisqa to'lqin chegarasi hosil bo'ladi, bu polosaning kanti deyiladi. Bu holda polosa katta to'lqin uzunligi tomon - qizil tomonga cho'zilgan deyiladi (48-a rasm).



48-rasm. Fortra diagrammasi.

Agar $B' > B''$ bo'lsa (48-b rasm), u holda kant R qanotda bo'ladi, cho'zilish kichik to'liqin uzunligi tomon – binafsha tomonda bo'ladi. (6) ifodadan kantning vaziyatini topish mumkin, $dv/dm = 0$ deb hisoblasak,

$$m_{kant} = -\frac{B' + B''}{2(B' - B'')} \quad (8)$$

(8) ni olamiz, buni yana (6) ga qo'ysak, v_0 dan kantgacha bo'lgan masofa kelib chiqadi, R va P qanot uchun

$$v_{kant} - v_0 = -\frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} \quad (9)$$

Tajribada, agar polosa chiziqlarga ajratilgan bo'lmasa, nolinch chiziqning chastotasini aniqlab bo'lmaydi va kantning holatini qizil tomonga yoki binafsha tomonga cho'zilganiga qarab $B' < B''$ yoki $B' > B''$ ekanligi aniqlanadi.

Q qanotning kanti orqali yuqori aniqlik bilan nolinch chiziqning holati aniqlanadi. (7) dan

$$v = v_0 + 2(B' - B'') \quad (10)$$

va Q qanot uchun $v_{kant} - v_0 = 2(B' - B'')$ bo'ladi.

Nazorat savollari

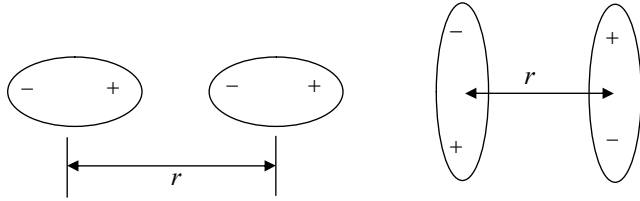
1. Elektron o'tishlarda tebranma va aylanma strukturalarning hosil bo'lishiga sabab nima?
2. Elektron-tebranma spektrlar aylanma strukturasi tebranma-aylanma spektrlar strukturasi qanday farq qiladi?
3. Fortra diagrammasining ma'nosi nima?
4. Elektron-tebranma-aylanma polosalarining kanti nima?

25-§. Molekulalar o'zaro ta'sir va ularning tebranish spektrida namoyon bo'lishi

Molekula aylanish yoki tebranish spektriga ega bo'lishi uchun u dipol momentiga yoki qutblanuvchanlikka ega bo'lishi lozimligini yuqorida keltirilgan mavzularda ko'rib o'tdik. Demak, molekulaning elektr xossalari uning optik xossalari bilan chambarchas bog'liq ekan. Buning asosiy sababi qutblanuvchanlik va dipol momenti molekulaning elektron bulutining xossasini bildiradi. Dipol momenti va qutblanuvchanlik molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini belgilaydi.

Molekulalar orasidagi masofa yaqin bo'lganda gazning suyuqlikka aylanishida va molekulyar kristallar hosil bo'lishida molekulalararo o'zaro ta'sir muhim ahamiyatga ega bo'ladi. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari ko'p hollarda Van-der-vals kuchlari ham deyiladi, shu kuchlar tufayli moddalarning suyuq holati vujudga keladi. Savol tug'iladi, nima sababdan elektrik nuqtayi nazardan neytral bo'lgan molekulalar o'zaro bir-biriga tortiladi. Bu savolga javob berish uchun dastlab qutbli molekulalarni qaraymiz. Qutbli molekulalarda musbat va manfiy zarrachalarning og'irlik markazlari bir-biriga nisbatan siljigan va turli molekulalardagi qarama-qarshi zaryadlar bir-birini elektrostatik (kulon) kuchlari tufayli tortadi. Bunda molekulalar rasm-dagidek ketma-ket yoki antiparallel joylashadi (49-rasm).

Past temperaturada dipollarning bunday joylashishi oson. Ikkita o'zaro ketma-ket joylashgan dipollarning ta'sir energiyasini qaraylik.



49-rasm. Ikkita qutbli molekulaning energetik jihatdan qulay joylashishi.

Dipollarning uzunligi l va dipollar orasidagi masofa r bo'lsin, $l \ll r$. Turli ishoraga ega bo'lgan zaryadlarning o'zaro tortishish va bir xil ishoraga ega bo'lgan zaryadlarning itarishish energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$U = -\frac{e^2}{(r+2l)} - \frac{e^2}{r} + \frac{2e^2}{(r+l)} = -\frac{2e^2l^2}{(r+2l)(r+l)r} \quad (1)$$

Agar $l \ll r$ deb olsak, u holda (1) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$U = -\frac{2e^2l^2}{r^3}. \quad (2)$$

Ma'lumki, molekulaning dipol momenti $\mu = el$, bundan oriyentatsion ta'sir energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U_{or} = -\frac{2\mu^2}{r^3}. \quad (3)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning dipol momentlari har xil bo'lsa, (3) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_{or} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3}. \quad (4)$$

Issiqlik harakati dipollarning o'zaro oriyentatsiyasiga to'sqinlik qiladi. Xuddi shuningdek, bu harakat oriyentatsion ta'sir energiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi. Shu tufayli oriyentatsion ta'sir energiyasini bilish uchun issiqlik harakatining ta'sirini hisobga olish kerak. Bu ta'sirni hisobga olish uchun α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan sistemaning kuchlanganligi E bo'lgan maydondagi qutblanishini qaraymiz. Bunday maydon ta'sirida induksiylangan dipol momenti μ'

hosil bo'ladi. Dipolning ana shu maydondagi energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U = \mu'E \cos(\mu'E). \quad (5)$$

Molekulaning dipol momenti maydon tomonidan induksiylanganligi uchun uning yo'nalishiga mos tushadi, natijada $\cos(\mu'E)=1$ bo'ladi. Bu hosil bo'lgan maydon kattaligining o'zgarish chegarasi 0 dan E gacha bo'ladi. Natijada oriyentatsion ta'sir energiyasi quyidagicha hisoblanadi:

$$U_{or} = -\int_0^E \mu' dE = -\int_0^E \alpha E dE = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (6)$$

$$U_{or} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (7)$$

Endi o'z yo'nalishi bo'yicha dipolni hosil qilgan maydon kuchlanganligini hisoblaymiz:

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{(r+l)^2} \text{ yoki } E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2+2rl} = \frac{2\mu r}{r^4+2r^3l} \quad (8)$$

Molekulalar orasidagi masofaning uchinchi darajasi juda kichik miqdor bo'lganligi uchun (8) dagi $2r^3l$ ni hisobga olmasak ham bo'ladi, natijada:

$$E = \frac{2\mu r}{r^4} = \frac{2\mu}{r^3}. \quad (9)$$

Oriyentatsion o'zaro ta'sirda, issiqlik harakati xalaqit berganligi tufayli qutblanuvchanlik rolini quyidagi oriyentatsion qutblanuvchanlik o'ynaydi:

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (10)$$

u holda oriyentatsion ta'sir energiyasi uchun quyidagi munosabatga ega bo'lamiz:

$$U_{or} = -\alpha \frac{E^2}{2} = -\frac{\mu^2}{3kT} \frac{(2\mu/r^3)^2}{2} = -\frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{4\mu^2}{2r^6} = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6}; \quad (11)$$

$$U_{or} = -\frac{2\mu^4}{3kTr^6} \quad (12)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning energiyasi har xil bo'lsa, uning oriyentatsion energiyasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$U_r = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6} \quad (13)$$

Energiyaning manfiy ishorasi ikkita dipolning tortishishini ko'rsatadi. Ma'lumki, tabiatda qutbli molekulalardan tashqari qutbsiz molekulalar ham mavjud. Shuning uchun dipol-dipol o'zaro ta'sirdan tashqari, qutbli va qutbsiz molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir ham mavjud, bunday o'zaro ta'sirga induksion o'zaro ta'sir deyiladi. Bu o'zaro ta'sirda qutbli molekula qo'shni qutbsiz molekulada dipol momentini indusirlaydi, ya'ni majburiy qutblantiradi. Bu holda o'zaro ta'sir energiyasi qutbsiz molekulaning qutblanuvchanlik darajasiga ham bog'liq bo'lib qoladi. Endi doimiy dipol momentiga ega bo'lgan va induksiya natijasida hosil bo'lgan dipol momentlari o'rtasidagi o'zaro tortishish energiyasini aniqlaymiz. Bizga ma'lumki,

$$U_{or} = -\alpha \frac{E^2}{2}. \quad (14)$$

Xuddi shuningdek,

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{E^2}{2} - \alpha_{ind} \frac{(2\mu/r^3)^2}{2} = -\alpha_{ind} \frac{4\mu^2}{2r^6}, \quad (15)$$

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2\mu^2}{r^6}. \quad (16)$$

Induksion o'zaro ta'sir birinchi marta Debay tomonidan o'rga-nilgan bo'lib, u temperaturaga, ya'ni molekulalarning issiqlik harakatiga bog'liq emas. 3 va 4-ifodalar o'zaro ta'sir energiyasining molekulalar orasidagi masofaning uchunchi darajasiga bog'liqligi past temperaturalarda, issiqlik harakati bo'lmaganda o'rinni bo'ladi.

Qutbli molekulalarning o'zaro tortishishi klassik fizika nuqtayi nazaridan ham tushunarli, lekin qutbsiz molekulalar o'rtasida ham tortishish kuchlari mavjud. Agar ularda tortishish kuchlari bo'lmaganda inert gazlar, havo, azot, kislorod, CCl_4 kabilarni suyuq holga keltirib bo'lmas edi. Qutbsiz atom va molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirning tabiatini kvant mexanikasi asosida tushuntirish mumkin. London Frankning ko'rsatishicha (L.Frank, 1900-1954), bu o'zaro ta'sirning tabiati nolnchi energiyaning mavjudligi bilan tushuntiriladi.

O'zaro ta'sirlashuvchi zarrachalar garmonik ossillator sifatida qaraladi, ya'ni atomdagi elektron muvozanat vaziyati atrofida garmonik tebranuvchi zarracha deb qaraladi. Umumiy holda atom yoki molekulaning dipol momenti nolga teng, lekin elektron tebranma harakat qilganda vaqtning ma'lum paytida atom yoki molekula qutblanadi, ya'ni noldan farqli dipol momenti vujudga keladi va ular o'zaro ta'sirlashadi. Kvant mexanikasiga ko'ra, ossillatorning to'liq energiyasi quyidagiga teng:

$$E = \left(9 + \frac{1}{2}\right) h\nu = \left(9 + \frac{1}{2}\right) h \frac{\omega}{2\pi}, \quad (17)$$

9 – tebranish kvant soni bo'lib, ushbu tenglikni hisobga olgan holda hisoblashlar natijasida dispersion o'zaro ta'sir energiyasi uchun quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$U_{dis} = \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{\alpha^2 \omega_0^2}{r^6} = -\frac{\alpha^2}{r^6} \frac{h\nu}{2} \quad (18)$$

Bir xil qutblanuvchanlikka ega bo'lgan ikki ossilyatorning kvantomexanik effekt sababli hosil bo'lgan tortishish energiyasi qutblanuvchanlikning kvadratiga, nolnchi energiyaga $\frac{h\nu}{2}$ ga to'g'ri proporsional va ossillatorlar orasidagi masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi. Aniq nazariya dispersion ta'sir energiyasi uchun quyidagi natijani beradi:

$$U_{dis} = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6}, \quad (19)$$

bu yerda I – atom yoki molekulaning ionizatsiya energiyasi. Agar ikkita atom va molekulalar o'zaro ta'sirlashayotgan bo'lsa, u holda (19) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_{dis} = \frac{3}{2} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}. \quad (20)$$

Uchala U_{or} , U_{ind} , U_{dis} kuchlarning yig'indisiga Van-der-Vaals kuchlari ham deyiladi. Shunday qilib, μ_0 dipol momentiga va α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan molekulaning o'zaro ta'sir energiyasi quyidagilarning yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} = -\left(\frac{2}{3} \mu_0^4 \frac{1}{kT} + 2\alpha \mu_0^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2\right) \frac{1}{r^6} \quad (21)$$

Agar dipol momenti uncha katta bo'lmasa, ta'sir energiyasi asosan dispersion energiyadan iborat bo'ladi. Ayrim molekulalar uchun bu o'zaro ta'sir kuchlarining qiymatlari 8-jadvalda keltirilgan.

8-jadval

Molekulalar uchun Van-der-Vals kuchlarining qiymatlari

Modda	μ , debay	α , 10^{-24} , sm^3	$U_{op}-r^6$, $\text{erg}\cdot\text{sm}^6$	$U_{ind}-r^6$, $\text{erg}\cdot\text{sm}^6$	$U_{dis}-r^6$, $\text{erg}\cdot\text{sm}^6$
CO	0,12	1,99	0,0034	0,057	67,5
HJ	0,38	5,4	0,35	1,68	388
HBr	0,78	3,58	6,2	4,05	176
HCl	1,03	2,63	18,6	5,4	105
NH ₃	1,5	2,21	84	10	93
H ₂ O	1,84	1,48	190	10	74,7

Shuni ta'kidlash lozimki, o'zaro ta'sir kuchlari uchun keltirilgan ifodalar (ayniqsa, dispersion o'zaro ta'siri uchun) tajriba natijalari bilan to'liq mos tushmaydi. Bunda asosiy qiyinchilik itarishish kuchlari bilan bog'liq. Shunga qaramasdan, nazariya qator moddalarning xossalaridagi farqni tushunish imkoniyatini beradi. Qutbsiz molekulalar uchun Van-der-Vals doimiyliklari a va b orasidagi bog'lanish quyidagi munosabatda bo'ladi:

$$a \cdot b = \frac{4\pi^2}{9} N_A^3 |u_{dis}| r^6. \quad (22)$$

Van-der-Vals doimiyliklari a va b , bug'lanish issiqligi (L_s)ning nazariy hisoblangan va tajribada olingan qiymatlari 9-jadvalda keltirilgan.

Atom va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir Van-der-Vaals kuchlari energiyasi 0,1 kkal/mol dan, 2 kkal/mol gacha bo'lishi mumkin.

Molekulalararo o'zaro ta'sirning yuqorida qarab o'tilgan uch turidan tashqari, o'lchami katta bo'lgan molekulalarda unipolyar va bepolyar o'zaro ta'sirlar ham bo'lishi mumkin. Agar molekulaning o'lchamlari molekulalar orasidagi masofadan katta bo'lsa dispersion kuchlarni hisoblashda oniy o'zaro ta'sirni dipol o'zaro ta'sir deb qarab bo'lmaydi.

9-jadval

Gazlar uchun Van-der-Vals doimiyliklari a va b , bug'lanish issiqligi (L_s)ning nazariy hisoblangan va tajribada olingan qiymatlari

Gaz	b , sm^3 (tajriba)	$a \cdot 10^{-4}$ (at. $\text{sm}^6 \cdot \text{r}^{-2}$)		L_s (kkal/mol)	
		Nazariy hisoblash	Tajriba	Nazariy hisoblash	Tajriba
He	24	4,8	3,5	0,47	0,59
Ne	17	26	21	1,92	2,03
Ar	32,3	163	135	3,17	2,80
Kr	39,8	253	210	-	-
Xe	51,5	430	410	-	-
H ₂	26,5	46	24,5	-	-
N ₂	39,6	147	135	1,64	1,86
O ₂	31,9	135	136	1,69	2,06
CO	38,6	166	144	1,86	2,09
CH ₄	42,7	256	224	2,42	2,70
CO ₂	42,8	334	361	-	-
Cl ₂	54,8	680	632	7,18	7,43
HCl	40,1	283	366	3,94	5,05
HBr	44,2	510	442	4,45	5,52
Hj	-	-	-	6,65	6,21

Bu holda alohida zaryadlar o'zaro ta'sirlashadi va bu effekt unipolyar o'zaro ta'sir deyiladi. Bunday o'zaro ta'sirda dispersion o'zaro ta'sir energiyasi molekulalar orasidagi masofaning ikkinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi, ya'ni unipolyar kuchlar nisbatan katta masofalarda ta'sirlashadi. Unipolyar dispersion o'zaro ta'sir yuqori polimerlarning (kauchik) xossalarini belgilashi mumkin. Bundan tashqari, bipolyar ionlar o'rtasida o'zaro ta'sir ham mavjud, ya'ni molekulaning bir qismida musbat zaryad, ikkinchi tomonida manfiy zaryad to'planadi. Molekulaning o'lchami katta bo'lganligi sababli (masalan, aminokislotalar $\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$), ya'ni $l \ll r$ bo'lganligidan alohida dipollar emas, zaryadlar o'zaro ta'sirlashadi.

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanish hisoblanadi. Bu o'zaro ta'sirni keyingi paragrafda batafsil ko'rib chiqamiz.

Molekula bir agregat holatdan boshqa bir agregat holatga o'tganda uning spektral parametrlari ma'lum miqdorda o'zgaradi. Molekula faqat siyraklashtirilgan gaz holatida bo'lgandagina uning spektral parametrlari molekuladagi real harakatlarga tegishli bo'lgan o'tishlarni xarakterlashi mumkin.

Gaz holatdagi molekulalarning zinchligi orta borishi bilan esa molekulalararo o'zaro ta'sir hisobiga spektroskopik parametrlar o'zgaradi. Bu o'zgarishlar quyidagicha namoyon bo'ladi:

- yutilish va nurlanish polosasi siljiydi;
- polosaning intensivligi o'zgaradi;
- polosaning formasi o'zgaradi (yarim kengligi, simmetrikligi);
- yangi polosalar paydo bo'ladi.

Ayniqsa modda gaz holatdan kondensirlangan holatga o'tganda (suyuq yoki qattiq) bu effektlar kuchliroq namoyon bo'ladi. Bu effektlarning qanchalik kuchli yoki kuchsiz namoyon bo'lishi molekulaning qutbli yoki qutbsizligiga, molekulalararo o'zaro ta'sirga moyilligiga bog'liq.

Tebranish spektrida molekulalarning spektral parametrlari deganda, IQ yutilish yoki kombinatsion sochilish chizig'ining chastotasi, polosaning yarim kengligi, intensivligi tushuniladi. Modda bir agregat holatdan boshqa bir agregat holatga o'tganda moddani tashkil etgan molekulalarning spektral parametrlari ma'lum miqdorda o'zgaradi.

Modda siyraklashtirilgan gaz holatida bo'lganda molekulani tashkil qilgan atomlarning tebranma harakatidan tashqari, molekulaning aylanma harakati ham sodir bo'ladi. Shuning uchun IQ sohada molekulalarning tebrama-aylanma spektri kuzatiladi. Molekulalarning tebranma aylanma spektrlari ajrata olish qobiliyati yuqori bo'lgan asboblarda yozilganda tebranma-aylanma sathlar orasida o'tishlarga mos keluvchi chiziqlar yaqqol ko'rinadi. Bundan tashqari, atomlarning izotoplarini ham ajratish mumkin. Masalan, vodorod xlorid molekulasi tebranma-aylanma spektrida HCl^{35} va HCl^{37} , kislorodda O^{16} , O^{18} va boshqalarni ko'rish mumkin.

Modda gaz holatidan suyuq holatga o'tkazilsa, yoki biror bir suyuqlikda eritilsa, molekulalarning erkin aylanishi qiyinlashadi. Natijada tebranma polosalarning aylanma strukturasi yo'qolib boradi.

Albatta, bu molekulaning o'lchamlariga ham bog'liq. Aytaylik, ikki atomli molekulalarda aylanma harakat saqlanib qolganligi tufayli tebranma aylanma polosaning kengligi ancha katta bo'lsa ($\sim 100 \text{ sm}^{-1}$), ko'p atomli molekulalarda erkin aylanish deyarli bo'lmaganligi tufayli faqat tebranma harakatga tegishli polosaning yarim kengligi ancha kichkina bo'ladi ($\sim 10 \text{ sm}^{-1}$ atrofida).

Masalan, HCl molekulasi (gaz holatida) tebranma-aylanma spektrida aniq aylanma strukturaga ega bo'lgan P va R qanotlaridan tashkil topgan tebranma-aylanma polosa kuzatilsa (50-rasm), modda inert erituvchida argon, krepton, ksenon yoki to'rtxlorli uglerod kabi erituvchilarda eritilganda, birinchidan tanlash qoidasiga ko'ra taqiqlangan Q komponenta ham paydo bo'ladi. Ikkinchidan, O-O o'tishlarga mos keluvchi ν_{00} chastota past chastota tomonga siljiy boradi. Uchinchidan polosaning umumiy intensivligi ortadi. Bunga sabab HCl molekulasi erituvchi atomlari bilan o'zaro ta'siridir (51-rasm).

Erituvchining faolligi orta borishi bilan molekula spektral parametrlarining o'zgarishi ham kattaroq bo'ladi. Agar gazning zichligini oshirsak, u holda tebranma-aylanma strukturaga ega bo'lgan chiziqlar bir-biriga qo'shib, P, Q va R qanotdan tashkil topgan polosa kuzatiladi (33-rasm).

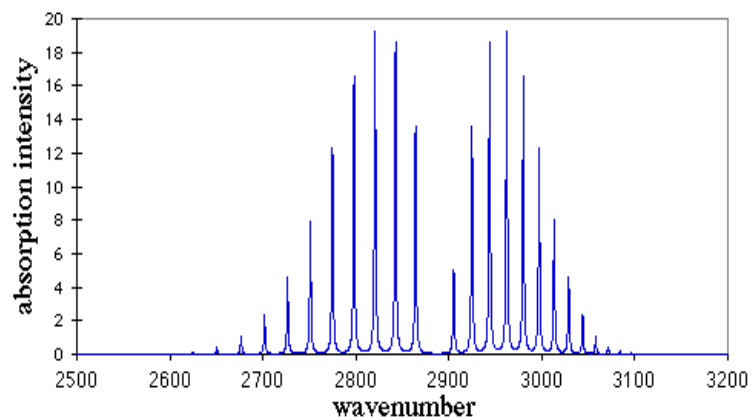
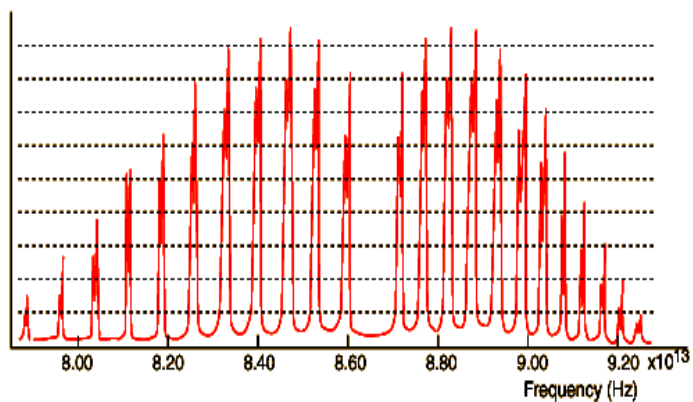
10-jadvalda HCl molekulasi turli erituvchilardagi spektral parametrlari keltirilgan.

10-jadval

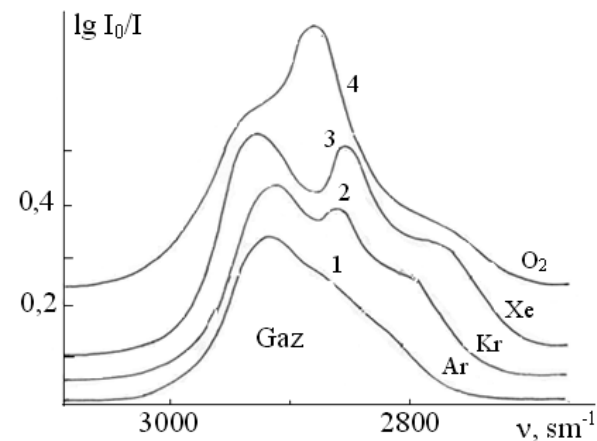
HCl molekulasi turli erituvchilardagi spektral parametrlari

	Gaz	Ar (T=90K)	Kr (T=120K)	Xe (T=180K)	CCl_4 (T=300K)	Xe (T=200K)
$\nu \text{ (sm}^{-1}\text{)}$	2886	2869	2861	2848	2833	2850
$A \text{ (sm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	19	27	34	50	47	57

$$A = \frac{c}{Nl} \int I_0 \tau(\nu) \frac{\frac{\text{sm}}{\text{sm}^{-1}}}{\frac{\text{sek}}{\text{molek}} \frac{\text{sm}}{\text{sm}^3}} = \text{sm}^{-2} \text{sek}^{-1} \text{molek}^{-1}$$



50-rasm. HCl molekulası tebranma-aylanma spektri (mos ravishda 1 – tajribada, 2 – hisoblashlar natijasida olingan).



51-rasm. ν HCl ning turli krioerituvchilarda yutilish spektrlari, ν_s , 1-90 K, 2-140 K, 3-180 K, 4-100 K.

Nazorat savollari

1. Molekulaning spektral parametrlariga nimalar kiradi?
2. Suyuqlik hosil bo'lishi jarayonida oriyentatsion, induksion va dispersion kuchlarning roli qanday?
3. Molekulalararo o'zaro ta'sirda Debay nazariyasining mohiyati nimadan iborat?
4. Molekulada nolinchi energiyaning ma'nosi nima?
5. Unipolyar va bipolyar o'zaro ta'sirlar nima?
6. Molekulalararo o'zaro ta'siri qanday usullar bilan o'rganish samarali?

26-§. Vodorod bog'lanish va uning tebranish spektrida namoyon bo'lishi

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan tur-laridan biri vodorod bog'lanishdir. Bir molekula tarkibida kimyoviy bog'langan vodorod atomi boshqa molekulaning elektromanfiy guruhi bilan yana qo'shimcha bog'lanish hosil qiladi. Bu bog'lanishga vo-dorod bog'lanish deyiladi. Vodorod atomining bir vaqtda ikkita bog'lanishda qatnashishi xususiyati XVIII asr oxirida ma'lum bo'lgan.

Vodorod bogʻlanish tabiatda koʻp uchraydigan va molekular oʻrtasida boʻladigan oʻzaro taʼsirning alohida ahamiyatga ega boʻlgan turidir. Agar dipol momentiga ega boʻlgan molekula (qutbli molekula) tarkibida vodorod atomi boʻlsa (O-H yoki N-H fragmentli molekula) va elektromanfiy atomlar bilan taʼsirlasha, masalan, O, N, F yoki Cl bilan, u holda vodorod bogʻlanish paydo boʻladi. Bu oʻzaro taʼsir quyidagicha belgilanadi:



bu yerda A va B – elektromanfiy atomlar, punktir esa vodorod bogʻlanishini bildiradi.

Vodorod bogʻlanish bitta molekula ichida boʻlishi mumkin. Bunga ichki molekulyar vodorod bogʻlanish deyiladi. Masalan, orto-xlorfenol, orto-nitrofenol va hokazo molekularlarda ichki molekulyar vodorod bogʻlanish kuzatiladi. Vodorod bogʻlanish bir xil yoki turli xil molekular orasida boʻlishi mumkin. Bunga molekulararo vodorod bogʻlanish deyiladi.

Vodorod bogʻlanish odatda $A-H \cdots B$ koʻrinishda belgilanadi. A-H guruh protonni beruvchi – donor, B guruh esa protonni qabul qiluvchi akseptor deyiladi. Vodorod bogʻlanishli komplekslarni bogʻlanish enregiyasiga qarab shartli ravishda uch guruhga boʻlish mumkin:

1. Kuchsiz vodorod bogʻlanishli komplekslar, energiyasi $\Delta H \sim 1-2$ kkal/mol oraliqda boʻladi, bunga galloidovodorodlarning inert gazlar atomlari bilan hosil qiladigan komplekslarini, shungdek π -elektronlar ishtirokidagi vodorod bogʻlanishli komplekslarni misol keltirish mumkin).

2. Tipik vodorod bogʻlanishli komplekslar, energiyasi $\Delta H \sim 2-8$ kkal/mol oraliqda boʻladi, bularga suv, geloidovodorodlar dimeri yoki polimerlar misol boʻla oladi.

3. Kuchli vodorod bogʻlanishli komplekslar, energiyasi $\Delta H \sim 9-30$ kkal/mol oraliqda boʻladi, karbon kislotalari, fosfororganik birikmalar va hokazolar bu turdagi bogʻlanishga misol boʻladi.

Vodorod bogʻlanish moddaning har qanday agregat holatida mavjud boʻlib, molekularlarning spektral parametrlarining keskin oʻzgarishiga, yangi polosalarning hosil boʻlishiga olib keladi. Vodorod bogʻlanish tebranish spektrida quyidagicha namoyon boʻladi:

- A-H tebranishning polosasini past chastotaga tomon siljiydi. Bu siljish bogʻlanish energiyasiga qarab oʻta kuchsiz vodorod bogʻlanishli komplekslarda bir necha sm^{-1} dan oʻta kuchli vodorod bogʻlanishli komplekslarda 1000 sm^{-1} gacha boʻlishi mumkin;

- A-H tebranish polosasining formasi kuchli vodorod bogʻlanishli komplekslarda tubdan oʻzgarib ketadi;

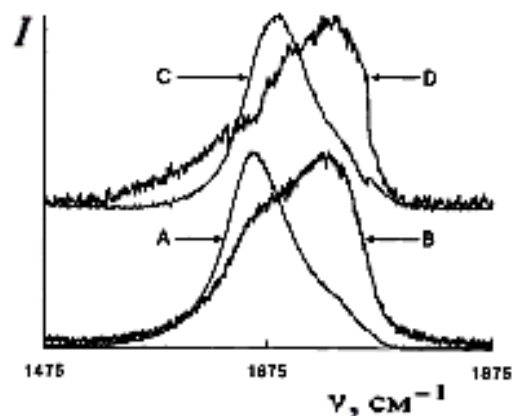
- A-H polosaning intensivligi IQ yutilish spektrida keskin ortadi;

- B guruhning spektral parametrlari oʻzgaradi.

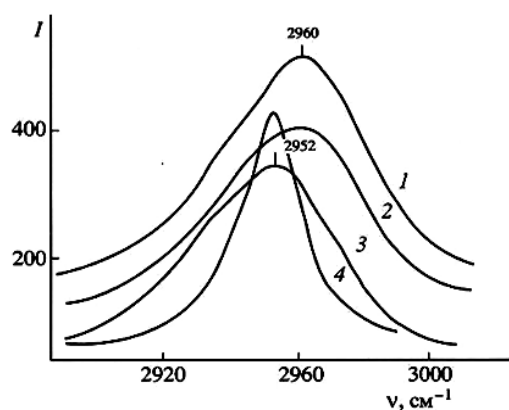
Karbon kislotalari molekulari suyuq holatda turli xil agregatlar hosil qiladi. Eritmalarda komponentlarning bir xil ulushida agregatlangan birikmalarning soni oshadi. Neytral eritmalarida turli tipdagi agregatlarining nisbiy tarkibi oʻzgaradi. Karbon kislotalarida vodorod bogʻlanish tufayli O-H polosa $\sim 3550 \text{ sm}^{-1}$ dan $\sim 2700 \text{ sm}^{-1}$ gacha siljiydi. Bu polosaning yarim kengligi va intensivligi keskin ortib ketadi. Shuningdek, C=O polosa ham past chastotaga tomon $\sim 40-50 \text{ sm}^{-1}$ gacha siljiydi. Yutilish spektrlarida O-H polosaning past chastota tomon siljishi esa $\sim 100 \text{ sm}^{-1}$ ni tashkil qiladi. Masalan, chumoli kislotasi molekularidagi C-H guruhi vodorod atomi, molekulararo vodorod bogʻlanish hosil qilishda faol qatnashadi.

Suyuq chumoli kislotasida yopiq dimerlar, zanjirli agregatlar va erkin C=O bogʻlanishga ega boʻlgan agregatsiyalardan tashqari, uch molekulari agregatlar ham boʻlishi mumkinligi koʻrsatilgan. Bu agregatlarda vodorod bogʻlanishlar C-H va O-H guruhlardagi vodorod atomlari tomonidan amalga oshiriladi. C-H guruhning vodorod atomi qatnashadigan agregatlar hosil boʻlishi kombinatsion sochilish spektrlarida C=O bogʻlanish hamda C-H bogʻlanish tebranish spektrlarida namoyon boʻladi. C-H bogʻlanish orqali hosil boʻlgan vodorod bogʻlanishlar kuchsiz ekanligini tajriba natijalari ham tasdiqladi, yaʼni toza suyuqlikda keng boʻlgan polosa CCl_4 bilan eritmasida temperaturaning oshishi bilan keskin torayishi kuzatildi (52-rasm).

Adabiyotlardagi maʼlumotlar va bizning laboratoriyada olib borilgan tajribalarimiz shuni koʻrsatadiki, toza suyuq holatdagi sirka kislotasida C=O tebranish polosasiga tegishli kombinatsion sochilish spektrlarining ($I_{\parallel}(v)$) tashkil etuvchisi murakkab ekan (53-rasm).



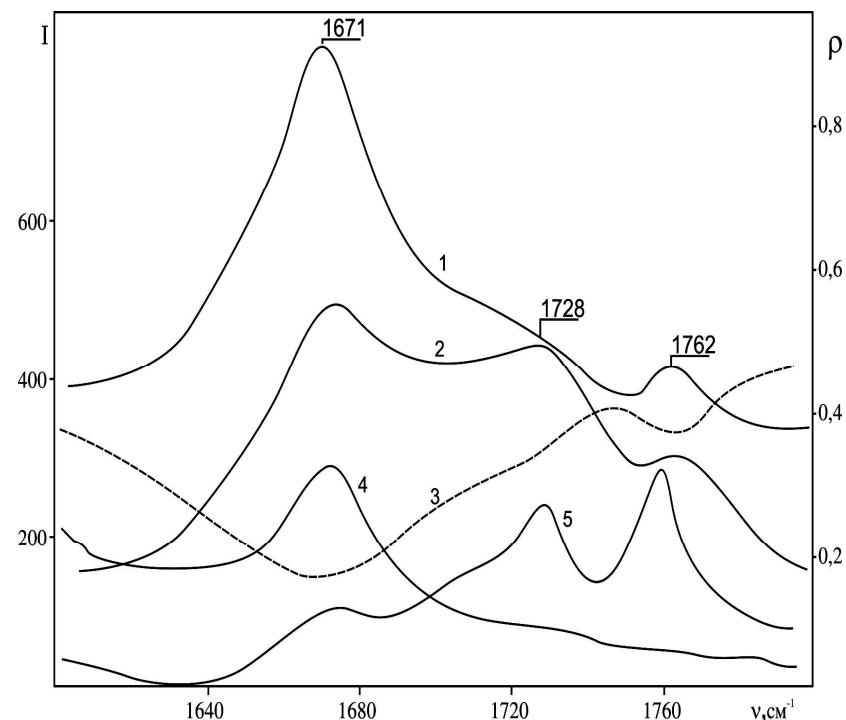
a)



b)

52-rasm. DFS-52 spektrografida yorug'likning kombinatsion sochilish spektri yordamida olingan chumoli kislotasining a) C=O va b) C-H tebranish spektrlari:

a) C=O tebranishga tegishli KS spektrining 25°C temperaturada izotrop va anizotrop (A va B) hamda 100°C temperaturada izotrop va anizotrop (C va D) tashkil etuvchilari; b) chumoli kislotasining C-H tebranishga tegishli KS spektrlari: 1, 2 – toza suyuqlikda (mos ravishda anizotrop va izotrop tashkil etuvchilari); 3 – suv bilan eritmasida (0,4 m.u.); 4 – CCl₄ bilan eritmasida (25°C temperaturada to'yingan eritma).



53-rasm. Suyuq holdagi toza sirka kislotasi C=O tebranish kombinatsion sochilish spektrlari (1-I_{||}; 2-I_⊥; 3-depolarizatsiya koeffitsiyenti, ρ), CCl₄ bilan eritmalarida (4-0,2-0,8 m.u.), va asetonitril bilan eritmalarida (5-0,2-0,8m.u.). Intensivliklari bir xil masshtabga keltirilmagan.

Ushbu polosaning chegarasida yetarlicha kenglikka ega bo'lgan chastotalari 1671 sm⁻¹, 1728 sm⁻¹ va 1762 sm⁻¹ ga teng bo'lgan uchta chiziqni ajratish mumkin (53-rasm). Intensivligi nisbatan past bo'lgan 1728 sm⁻¹ keng chiziq intensivligi kattaroq bo'lgan 1671 sm⁻¹ chiziqning fonida yotadi.

Sirka kislotasining CCl₄ bilan aralashmasida (53-rasm) C=O tebranishga tegishli yuqori chastota tomondagi ikkita chiziqning intensivligi kuchli kamayganligi kuzatiladi. Sirka kislotasining miqdori eritmada 0,2 molyar ulushda bo'lganda bu polosalar umuman kuzatilmaligi ma'lum bo'ldi. Bu holatda faqat konsentrasiya o'zgarishi bilan o'zgarmaydigan past chastota tomondagi chiziq kuzatiladi.

Karbon kislotalarida yopiq dimerlar hosil bo'lishi bilan C=O tebranish polosasi past chastota tomonga siljishi va depolyarizatsiya koeffitsiyentlarining o'zgarishi kuzatildi. Xuddi shunday sirka kislotasining turli erituvchilar bilan aralashmasida tegishli C=O tebranish polosasining turli xil tomonlarga siljishi, agregat va monomer molekula bilan taqqoslaganda depolyarizatsiya koeffitsiyentlarining farq qilishi, agregatlar hosil bo'lishi bilan dipol momentining kuchli kamayishi aniqlandi.

Kombinatsion sochilish chiziqlarining anizotrop va izotrop tashkil etuvchilari bo'yicha taqsimlanishidan molekulaning tebranma va aylanma xarakteri to'g'risida ma'lumot olish mumkin. Ayniqsa, kombinatsion sochilish spektrlarining anizotrop tashkil etuvchilari orqali molekulaning oriyentatsion harakati to'g'risida ko'proq ma'lumot olish mumkin.

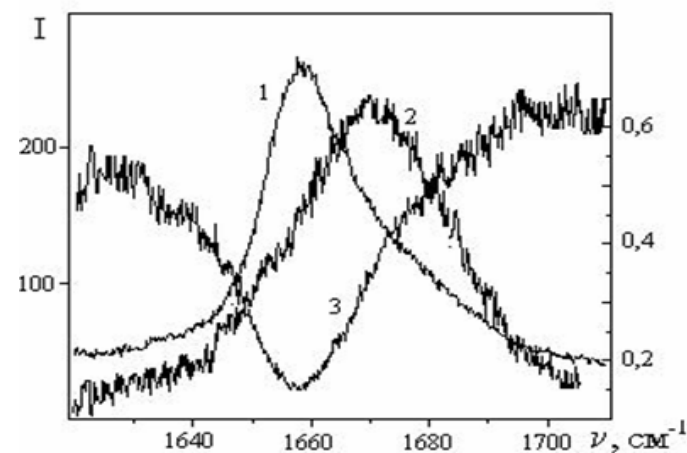
Molekulaning spektral tarkibi molekularning kollektiv va individual harakatlari natijasida o'zgarib turuvchi anizotropiya fluktuatsiyalari natijasida yuzaga keladi. Masalan, dimetilformamid molekulasi tarkibiga kiruvchi C=O tebranish molekulararo o'zaro ta'sirga juda sezgir bo'lib, bu sezgirlik C=O tebranishning kombinatsion sochilish spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Ushbu rasmdan ko'rinib turibdiki, C=O tebranish polosasining parallel tashkil etuvchisi yuqori chastota tomondan yetarlicha sezilarli assimetriyaga ega ekanligi ko'rinib turibdi, perpendikular tashkil etuvchisida assimetriya sezilarli bo'lmasdan keng polosa kuzatilmoqda.

Tajriba natijalariga ko'ra, parallel va perpendikular tashkil etuvchilarining chastotalari orasidagi farq $14,5 \text{ sm}^{-1}$ ga teng. Parallel tashkil etuvchisidagi assimetriyaga, maksimum chastotalari farqiga va depolarizatsiya koeffitsiyentining o'ziga xos yo'lga qarab shuni aytish mumkinki, dimetilformamidning C=O tebranishiga tegishli polosa murakkab bo'lib, eng kamida ikkita chiziqdan iborat bo'lishi mumkin. Polosaning bu murakkab tuzilishiga ega bo'lishi nimaga bog'liq degan savol tug'ilishi tabiiy (54-rasm).

O'tkazilgan tajribalarda monomer va agregatlar nisbatining va ular polosalari intensivliklari nisbatining o'zgarishiga qarab dimetilformamid konsentratsiyasi kamaytirilganda polosa kengligining kamayishi, uning maksimumdan o'tishi yoki kengayishi hamda $I_{\parallel}(\nu)$

va $I_{\perp}(\nu)$ maksimumlari chastotalari mos kelmasligi hodisasida molekulararo o'zaro ta'sirlar tufayli molekular agregatsiyasi va molekulada bo'ladigan o'zgarishlar ham muhim rol o'ynashligi kuzatildi.

Molekulararo o'zaro ta'sirlar, jumladan vodorod bog'lanish tufayli moddalarning termodinamik parametrlari ham o'zgarib ketadi, masalan, qaynash temperaturasi ortadi. Shuningdek, zinchliligi, yopishqoqligi ortadi va hokazo.



54-rasm. Dimetilformamidning C=O tebranishiga tegishli KS spektrlari: 1 – parallel; 2 – perpendikulyar tashkil etuvchilari; 3 – depolyarizatsiya koeffitsiyenti.

Nazorat savollari

1. Vodorod bog'lanish nima?
2. Vodorod bog'lanish energiyasi deganda nima tushuniladi?
3. Molekulararo va ichki vodorod bog'lanish qanday hosil bo'ladi?
4. Vodorod bog'lanish molekulaning tebranish spektriga qanday ta'sir qiladi?
5. Kuchli va kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarni qanday farqlash mumkin?
6. Vodorod bog'lanish moddalarning qaynash temperaturasiga qanday ta'sir qiladi?

27-§. Vodorod bog‘lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi

Vodorod bog‘lanish deb ataluvchi komplekslarning asosiy xarakteristikalarini qaraymiz. Bunda, birinchi navbatda, vodorod bog‘lanishning umumiy xossalriga e‘tibor beramiz va uning boshqa molekulalar komplekslardan farqini qarab chiqamiz. Hozirgi paytda adabiyotlarda vodorod bog‘lanishning bir-biridan qisman farq qiluvchi qator ta‘riflari mavjud.

Vodorod bog‘lanish – bir molekulaning A-H guruhi va erkin elektron juftligiga ega bo‘lgan B (atomi) guruhi yoki qo‘sh bog‘li guruh o‘rtasidagi yuqori valentli o‘zaro ta‘siridir.

Vodorod bog‘lanish – bu molekuladagi yoki A-H atom guruhidagi vodorod atomi bilan, shu yoki boshqa molekuladagi atom yoki atomlar guruhining o‘zaro ta‘siri bo‘lib, bunda A vodorod atomiga nisbatan elektromanfiyroqdir. Quyidagi ta‘rif ham o‘rinli: bir molekula tarkibida kimyoviy bog‘langan vodorod atomi shu yoki boshqa molekuladagi elektromanfiy atom yoki guruh bilan yo‘nalgan qo‘shimcha bog‘lanish hosil qiladi. Bu bog‘lanishga vodorod bog‘lanish deyiladi.

Kimyogarlar bunga quyidagicha ta‘rif beradi: vodorod bog‘lanish – molekuladagi atomlar o‘rtasidagi kimyoviy ta‘sir turi bo‘lib, bunda boshqa atom bilan kovalent bog‘langan vodorod atomi ishtirok etadi. A-H guruh proton beruvchi (donor proton yoki akseptor elektron), B guruh esa proton qabul qiluvchi, elektron beruvchi (donor elektron yoki akseptor elektron) sifatida ishtirok etadi.

Ko‘plab sistemalarda haqiqiy «donor»lik yo‘q va H atomi A atom bilan kimyoviy bog‘langanligicha qoladi. Boshqacha aytganda, A-H guruh kislotalik funksiyasini namoyon qiladi, B guruh esa asos bo‘ladi. Vodorod bog‘lanish xarakteristikasiga quyidagi belgilash kiritilgan AH (acetal – kislota) va B (base – asos). Umuman kislotalik tushunchasi vodorod bog‘lanishga to‘g‘ridan-to‘g‘ri bog‘liq emas.

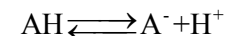
Vodorod bog‘lanishli komplekslar energiyasi juda keng oraliqda o‘zgaradi. Juda kuchsiz Van-der-Vals o‘zaro ta‘sirdan (energiyasi kkal/mol ulushlaridan oshmaydi) to energiyasi oddiy kimyoviy bog‘lanishgacha bo‘lgan (o‘nlab kkal/mol) o‘ta kuchli vodorod bog‘-

lanishli komplekslar ham mavjud. Biz bu yerda asosan vodorod bog‘lanishli sistemalar va bu sistemalarda vodorod bog‘lanishning tebranish spektrida namoyon bo‘lishi haqida to‘xtalamiz.

Ko‘plab tajribalar natijalari shuni tasdiqlaydiki, agar R-AH guruhda A ning elektromanfiyligi, shuningdek R radikalning elektromanfiyligi qancha katta bo‘lsa, AH shunchalik kuchli proton beruvchi hisoblanadi. Bundan ko‘rinadiki, proton berish qobiliyati vodorod atomidagi musbat zaryadning miqdori bilan aniqlanadi. Masalan, HF, HCl, HBr molekulalari qatorida vodorod atomining proton berish qobiliyati susayib boradi. Spirtlarning quyidagi qatorida vodorod bog‘lanishli kompleks hosil bo‘lishining energiyasi kamayadi: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Ftorlangan spirtlarda elektron bulut vodorod atomidan tortiladi, oddiy spirtlarda esa R radikalning o‘lchami ortishi bilan vodorod sohasida manfiy zaryad ortib boradi. Shuni qayd qilish lozimki, bu miqdorlarni tajribada o‘lchash oson emas, uni baholashda kislotalik tushunchasidan keng foydalaniladi.

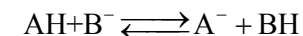
Kislotalar bu – proton beruvchi moddalar, asoslar esa uni qabul qiluvchi moddalar hisoblanadi, ya‘ni gap quyidagi jarayon haqida bormoqda:



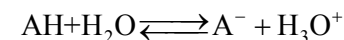
Bunday jarayonning muvozanat doimiysi quyidagicha ifodalinishi mumkin:

$$K_{\text{AH}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-] / [\text{AH}]$$

Bunday jarayon gazlarda kam o‘rganilgan, asosan bunday doimiylikni o‘lchash biror muhitda olib boriladi:



Ko‘p hollarda bu jarayon suvda quyidagi tartibda amalga oshadi:



Odatda taqqoslash uchun pH kislotalilik degan miqdordan foydalaniladi: $\text{pH} = -\lg K_{\text{AH}}$, bu miqdor qancha kichik bo‘lsa, kislota shuncha kuchli bo‘ladi. Agar bu miqdor nolga teng bo‘lsa, eng kuchli nordon muhit, 7 – neytral muhit, 14 – maksimal nordan bo‘lmagan ishqorli muhit. Toza suvning 25°C temperaturadagi kislotaliligi (pH) 7 ga teng. Afsuski, bu miqdor universal bo‘la olmaydi. Birinchi

navbatda, bu molekulyar xarakteristika emas, chunki muvozanatda muhit ishtirok etadi. Ayrim hollarda proton donorlik xususiyati bilan kislotalik orasidagi korralyatsiya haqida gapirish mumkin, bu ham hamisha bajarilavermaydi.

Eng kuchli proton donorlar azot kislotasi (HONO_2) va HF hisoblanadi, kuchli donorlar OH-kislotalar, galogenli karbon kislotalari (CF_3COOH , CCl_3COOH), fenollar. Yetarli darajada kuchli donorlar HHal , karbon kislotalari (CH_3COOH va boshqalar), galogenli spirtlar, oddiy spirtlar va suv. Nisbatan kuchsiz proton donorlar $-\text{NH}$ va CH guruhli birikmalar. Juda kuchsiz donor protonlar SeH , PH , CH guruh quyidagi molekullarda kuchsiz vodorod bog'lanish hosil qiladi: $(\text{HHal})_3\text{CH}$, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$, $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

A-H...B sistemada B atomdagi elektron bulut zichligi (erkin elektronlar juftligi sohasida) qancha katta bo'lsa, B atom shuncha kuchli akseptor proton hisoblanadi. Molekuladagi atomning protonakseptorligi (protonni qabul qiluvchanlik) qobiliyatini baholaydigan aniq ma'lumot topish qiyin. Ayrim hollarda birinchi ionizatsiya potensialidan foydalaniladi, chunki ionlashishda erkin juftlik elektrondan uzoqlashadi, aynan shu elektron vodorod bog'lanishda ishtirok etadi. Ionizatsiya potentsiali qancha kichik bo'lsa, protonakseptorlik xususiyati shunchalik effektiv bo'ladi. Lekin bu universal g'oya emas. Masalan, galoidovodorodlar qatorida (HF , HCl , HBr) proton akseptorlik qobiliyati ortadi, ionizatsiya potentsiali esa kamayadi HF ($I_1=16.4$), HCl (12.8), HBr (11.7 eV), ayrim sistemalarda bunday emas. Aniq tajriba natijalariga ko'ra uchlangan aminlarda azot atomi mustahkam bog' hosil qiladi. Bunday sistemalarda azotning protonakseptorlik xususiyati kamayishi quyidagicha: $\text{NH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_3 < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Karbonil guruhda $=\text{C}=\text{O}$ (asetonda), karboksil guruhda $=\text{O}$ (efirda) kislorod kuchsiz bog'lanish hosil qiladi, yana ham kuchsiz bog'lanish NO_2 va $\text{C}\equiv\text{N}$ guruhda azot bo'ladi. Spirtlar molekullarida kislorod, $\text{S}=\text{O}$ guruhda S atomi yoki $=\text{C}$ (trio efir) atomi, aromatik birikmalar yoki qo'sh bog'lardagi π -elektronlar kuchsiz bog'lanish hosil qiladi. Shartli ravishda barcha H-bog'lanishlarni bitta bog'ga to'g'ri keladigan ta'sir energiyasining miqdoriga qarab bir necha guruhga bo'lish mumkin.

Kuchsiz H-bog'lanish	O'rtacha H-bog'lanish	Kuchli H-bog'lanish	O'ta kuchli H-bog'lanish
$\Delta H < 3$	$\Delta H \sim 3 - 6$	$\Delta H \sim 6 - 9$	$\Delta H > 10$ kkal/mol

Eng yuqori darajadagi molekullararo bog'lanish suvda bo'ladi. Suv molekulasidagi har bir kislorod atomi to'rtta bog'lanishda (ikkita kovalent, ikkita qo'shimcha) qatnashadi. Kislorod bilan kovalent bog'langan vodorod atomlari qo'shni suv molekulasining kislorod atomi bilan yana qo'shimcha bog'lanish hosil qiladi. Suvning sirli xususiyatlari aynan vodorod bog'lanish tufayli bo'ladi.

Vodorod bog'lanish mavjudligi ko'pgina moddalarning makroskopik xossalarini o'zgartiradi. Jumladan, turdosh birikmalar qatorida H_2O , H_2S , H_2Se , va H_2Te larning qaynash temperaturalari birinchisida eng yuqori. Bu qatordagi qonuniyatga ko'ra suv normal sharoitda qaynashi lozim bo'lgan temperaturaga nisbatan ancha yuqori temperaturada qaynaydi. Bu qatordagi qonuniyatga ko'ra suv taxminan 200° dan pastroq temperaturada, ya'ni -100°S temperaturada qaynashi lozim. Ma'lumki, molekula bog'lanishlari zanjirlarining oriyentatsiyasi tufayli sistemalarning dielektrik doimiyliklari ortadi. Masalan, HCN uchun $\epsilon = 95$, H_2O uchun $\epsilon = 80$, CH_3OH uchun $\epsilon = 33$ ga teng. Demak, ϵ ning katta bo'lishida ham vodorod bog'lanish muhim rol o'ynaydi.

Nazorat savollari

1. Vodorod bog'lanish deb ataluvchi komplekslarning asosiy xarakteristiklari nimadan iborat?
2. Vodorod bog'lanishli komplekslar energiyasi qanday oraliqda o'zgaradi?
3. Vodorod bog'lanishlarni bitta bog'ga to'g'ri keladigan ta'sir energiyasining miqdoriga qarab necha guruhga bo'lish mumkin?

28-§. Vodorod bog'lanish energiyasini o'lchash

Vodorod bog'lanish energiyasini baholashda H-bog'lanishning spektral xarakteristiklari bilan energiya o'rtasidagi korrelyatsion munosabatlardan foydalanish qulay. Tebranish spektrida vodorod

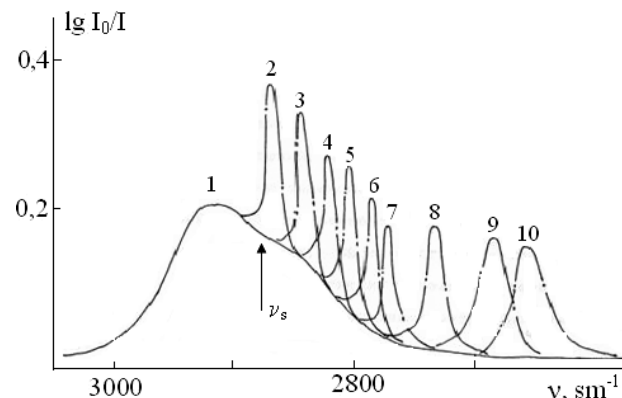
bog‘lanishning asosiy belgilari sifatida A-H tebranish polosasining past chastota tomon siljishi, infraqizil yutilish spektrida H-bog‘lanish hosil bo‘lishi natijasida bu polosaning integral intensivligining ortishi va shaklining keskin o‘zgarishlari qabul qilingan. B akseptor protonda esa asosan tebranish polosasi qisman past chastota tomonga siljiydi.

Shuning uchun AH tebranish polosasida bo‘ladigan o‘zgarishlardan bog‘lanish energiyasini qiymatini baholashda foydalaniladi. Masalan, ν_{AH} tebranish polosasining past chastota tomon siljishi bilan vodorod bog‘lanish energiyasi o‘rtasidagi quyidagi munosabatdan foydalaniladi: $\Delta H = \alpha \cdot \Delta \nu$. HF molekulasining argon matritsasida olingan natijalariga ko‘ra vodorod fluorid komplekslarda Q komponentaning siljishi quyidagicha bo‘ladi:

kompleks HF-N ₂	$\Delta \nu = 3881,4 - 3919,7 = -38,3 \text{ sm}^{-1}$,
dimer (HF) ₂	$3825,0 - 3919,7 = -94,7 \text{ sm}^{-1}$,
kompleks H ₂ O...HF	$3554,5 - 3919,7 = -365,2 \text{ sm}^{-1}$.

Vodorod xlorid molekulasining turli molekular bilan vodorod bog‘lanishli komplekslar hosil qilgandagi spektral parametrlari 55.1-rasmda va 10.1-jadvalda keltirilgan. HCl molekulasi inert erituvchilar Ar, Kr, Xe da eritilganda P, Q, R qanotlardan iborat keng tebranma-aylanma polosalar kuzatiladi (51-rasm). B...HCl komplekslar hosil bo‘lishi natijasida molekulaning inersiya momentining ortishi hisobiga tebranma-aylanma polosaning yarim kengligi keskin kamayadi. Bog‘lanish energiyasi ortib borishi bilan kompleksga tegishli bo‘lgan polosa past chastota tomonga siljiydi va uning yarim kengligi ortib boradi.

Vodorod bog‘lanish energiyasini bunday baholash eksperimentator uchun juda oson va qulay. Shuni alohida ta’kidlash lozimki, kompleksning polosasi keng va murakkab bo‘lgan holda $\Delta \nu$ ni aniq o‘lchash juda muhim. Shuning uchun korrelatsion munosabatlardan foydalanilganda o‘xshash sistemalar uchun tajribada o‘lchangan qiymatlardan ham foydalanish lozim. Bundan tashqari, ΔH bilan $\Delta \nu$ orasidagi bog‘lanish chizig‘ining og‘ishi turli donor protonlar FH, ClH, OH lar uchun turlicha bo‘ladi. Shuning uchun oddiy korrelyatsion munosabatlardan foydalanilganda qo‘shimcha tajriba natijalariga asoslanish lozim.



55.1-rasm. Vodorod xlorid molekulasining turli molekular bilan vodorod bog‘lanishli kompleks hosil qilishi natijasida ν_{HCl} ning tebranish chastotasining siljishi bog‘lanish energiyasiga proporsional ravishda ortadi: 1 – HCl ning tebranma-aylanma spektri, 2–10 – B...HCl kompleksida H-Cl ning tebranish polosalari (B...N₂(2), CO (3), COCl₂(4), CH₃F(5), C₂H₂(6), C₂H₄(7), C₃H₆(8), C₄H₈ (9), CH₃CN (10)).

10.1-jadval

HCl molekulasining turli molekular bilan hosil qilgan kuchsiz vodorod bog‘lanishli komplekslarining spektral parametrlari

B	ν, sm^{-1}	$\Delta \nu, \text{sm}^{-1}$	$\Delta \nu_{1/2}, \text{sm}^{-1}$	$\Delta H, \text{kcal}$
Ar, 90 K	2869			
N ₂	2864	5	10	$0,4 \pm 0,02$
CO	2835	34	10	
COCl	2816	53	10	
CH ₃ F	2799	70	10	$1,1 \pm 0,1$
C ₂ H ₂	2783	86	10	1,4
C ₂ H ₄	2774	95	15	$1,5 \pm 0,1$
C ₃ H ₆	2732	137	20	
HCN	2723	146	16	
C ₄ H ₈	2679	190	28	
Kr, 140 K	2863			
C ₂ N ₂	2808	55	11	
H ₂ S	2730	133	25	
CH ₃ CN	2653	210	28	4,0

(CH ₃) ₂ CO	2470	390	200	6,4
(CH ₃) ₂ O	2475	380	200	
Xe, 180 K	2848			
CHCl ₃	2830	185	15	
CH ₃ CN	2632	216	40	4,0
(CH ₃) ₂ CO	2470	380	200	6,4

Molekulyar komplekslar bogʻlanish energiyasini toʻgʻridan-toʻgʻri oʻlchashda kompleks hosil boʻlish muvozanat doimiysining temperaturaga bogʻliqligi $AH+B \rightleftharpoons AH \cdots B$, yaʼni temperatura oʻzgarishi bilan erkin va bogʻlangan molekularlar miqdorini oʻlchash yotadi:

$$K(T) = \frac{[AH \cdots B]}{[AH][B]} = \frac{C_{\text{compl}}}{C_{\text{mon}}^{\text{AH}} \cdot C_{\text{mon}}^{\text{B}}} = K_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

Monomer molekularlar va komplekslar konsentratsiyasini yutilish polosasi spektridan oʻlchash mumkin, yaʼni polosaning intensivligi yutuvchi molekularlar soniga – konsentratsiyasiga bogʻliq. Monomer molekularlar va kompleksga tegishli yutilish polosasining integral intensivligi quyidagicha topiladi:

$$B_{\text{compl}} = C_{\text{compl}} \cdot l \cdot \vartheta_{\text{compl}}, \quad B_{\text{mon}}^{\text{AH}} = C_{\text{mon}}^{\text{AH}} \cdot l \cdot \vartheta_{\text{mon}}^{\text{AH}} \quad \text{va} \\ B_{\text{mon}}^{\text{AH}} = C_{\text{mon}}^{\text{AH}} \cdot l \cdot \vartheta_{\text{mon}}^{\text{AH}},$$

bu yerda, l – yutuvchi qatlam qalinligi, ϑ_{compl} , $\vartheta_{\text{mon}}^{\text{AH}}$, $\vartheta_{\text{mon}}^{\text{B}}$ – erkin molekularlar va kompleks polosalarning integral yutilish koeffitsiyentlari. Aralashmaning barcha komponentlarining konsentratsiyasini optik zinchlik orqali ifodalab quyidagini olamiz:

$$K(T) = \frac{B_{\text{compl}}/\vartheta_{\text{compl}}l}{(B_{\text{mon}}^{\text{AH}}/\vartheta_{\text{mon}}^{\text{AH}}l)(B_{\text{mon}}^{\text{B}}/\vartheta_{\text{mon}}^{\text{B}}l)} = K_0 \exp(-\Delta H/RT)$$

agar integral yutilish koeffitsiyentlari temperaturaga bogʻliq emas deb hisoblasak, u holda

$$K(T) = \frac{B_{\text{compl}}}{B_{\text{mon}}^{\text{AH}} B_{\text{mon}}^{\text{B}}} = K_0'' \exp(-\Delta H/RT) \quad \text{va} \quad \ln\left(\frac{B_{\text{compl}}}{B_{\text{mon}}^{\text{AH}} B_{\text{mon}}^{\text{B}}}\right) = \text{const} - \Delta H/RT$$

Shunday qilib, vodorod bogʻlanishli kompleks energiyasini oʻlchash uchun turli temperaturalarda polosalarning intensivlik B_{kompl} ,

$B_{\text{mon}}^{\text{AH}}$ va $B_{\text{mon}}^{\text{B}}$ larini oʻlchab, $\ln(X)$, $1/RT$ koordinatalarda toʻgʻri chiziqlarning ogʻishidan ΔH energiya hisoblanadi.

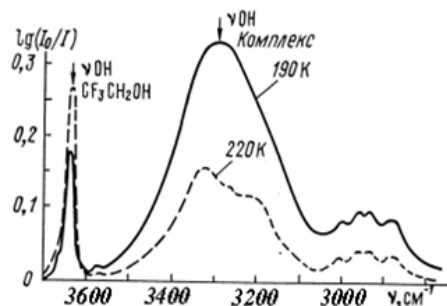
Koʻp hollarda yutilish spektrida monomerning AH polosasi, $AH \cdots B$ kompleks polosasidan alohida boʻlib bir-birini qoplamaydi. Bunga misol sifatida $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{HHal})$, $\nu(\text{AH})$ donor va $\nu(\text{C=O})$ va boshqa akseptor protonlarni keltirish mumkin. 55.2- va 5.53-rasmlarda misol sifatida uchfтор-etanolning ikki metilefir bilan aralashmasining yutilish spektri turli temperaturalar va erituvchilarda keltirilgan. 3620 cm^{-1} sohada monomerga tegishli, nisbatan ingichka $\nu(\text{OH})$ tebranish polosasi kuzatiladi, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{O}(\text{CH}_3)_2$ kompleksga tegishli keng va intensivligi yuqori boʻlgan polosa past chastota tomonga siljigan boʻlib, $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$ da kuzatiladi. Temperatura orttirilganda kompleks polosasining intensivligi kamayib, monomerga tegishli polosa intensivligi ortadi. Bu erkin va bogʻlangan molekular polosalari uchun temperaturaga qarab oʻzgaruvchi jarayonga oddiy misol boʻladi. Shuni taʼkidlash lozimki, komplekslar konsentratsiyasini aniqlash uchun kompleksga tegishli murakkab polosaning toʻliq integral intensivligidan foydalanish kerak.

Afsuski, turli sabablarga koʻra akseptor polosasiga tegishli maʼlumotlar boʻlmaydi. Bunday holda akseptor protonning C_0^{B} boshlangʻich konsentratsiyasidan foydalanishga toʻgʻri keladi va $C_{\text{mon}}^{\text{B}} = C_0^{\text{B}} - C_{\text{compl}}$ munosabatdan foydalanib, akseptorning konsentratsiyasi aniqlanadi. Bu holda ΔH bogʻlanish energiyasini oʻlchash uchun quyidagi munosabatdan foydalanish mumkin:

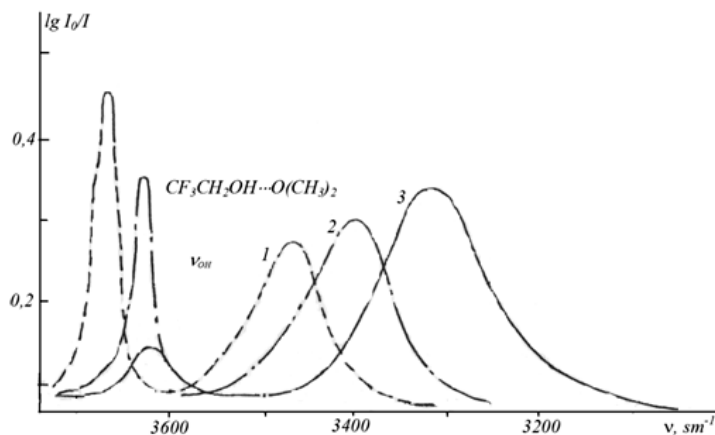
$$\ln\left(\frac{B_{\text{compl}}}{B_{\text{mon}}^{\text{AH}}(C_0^{\text{B}} - B_{\text{compl}}/\vartheta_{\text{compl}})}\right) = \text{const} - \Delta H/RT$$

Tabiiyki, bu holda C_0^{B} va ϑ_{compl} ni oʻlchash bilan bogʻliq boʻlgan qoʻshimcha xatoliklar paydo boʻladi. Umuman, bu usul C_0 konsentratsiya va monomer hamda kompleks polosalarning integral yutilish koeffitsiyentlari temperaturaga bogʻliq boʻlmagan sharoitda oʻrinli boʻladi. Agar eritmada erimagan komponentalar boʻlib, temperatura ortishi bilan C_0 konsentratsiya ortsa, u holda katta

xatolikka yoʻl qoʻyiladi. Polosalarning integral yutilish koeffitsiyenti Θ ning temperaturaga bogʻliqligiga keladigan boʻlsak, u, birinchi navbatda, past chastotali tebranish sathlardan oʻtishlar ehtimoliyatiga nisbatan asosiy sathdan oʻtishlar ehtimoliyatining farqiga bogʻliq. Asosan, bu effekt komplekslar yutilish polosasida kuchliroq namoyon boʻladi, chunki bu holda koʻplab past chastotali molekulararo modalarning sathlari mavjud. Tajribalar koʻrsatadiki, odatda bu temperaturaviy effektlar unchalik katta emas.



55.2-rasm. $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}/(\text{CH}_3)_2\text{O}$ aralashmaning suyuq Xe da $T=190\text{--}220\text{ K}$ temperatura oraligʻidagi yutilish spektrlari.



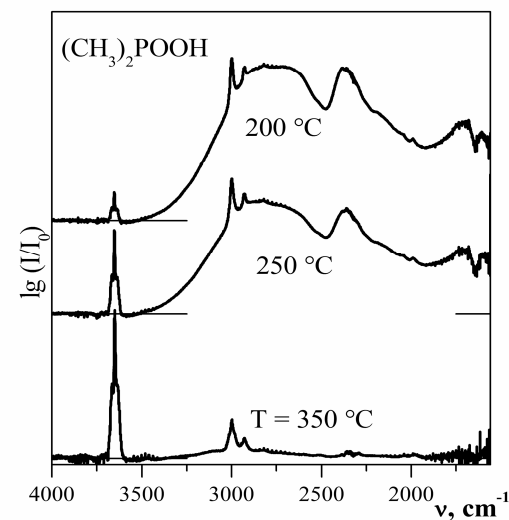
55.3-rasm. Komplekslarning turli eritmalarida yutilish spektrlari:
1 – gaz, $T=285\text{ K}$; 2 – Xe bilan aralashma, 195 K ; 3 – freon-114-B₂ bilan aralashma, 144 K .

Komponentalar konsentratsiyasining (C_0) oʻzgarish sabablari turlicha boʻlishi mumkin:

1. Eritmalarning spektrini qayd qilishda erituvchining temperaturaviy kengayish koeffitsiyenti (δ)ni hisobga olish zarur. Eritma qizdirilganda uning hajmi ortadi va moddaning konsentratsiyasi kamayadi. Shuning uchun integral yutilish koeffitsiyenti Θ ni aniqlashda C_0 oʻrniga $C_0(T) = C_0(T_0)/\delta$ dan foydalanish kerak. Bu yerda $C_0(T_0)$ moddaning T_0 boshlangʻich temperaturada oʻlchangan konsentratsiyasi.

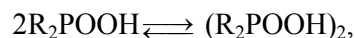
2. Maʼlum temperaturada kompleksning eruvchanligi erkin molekularning eruvchanligidan ancha farq qilishi mumkin. Agar oʻzaro taʼsirlashuvchi moddalar alohida maʼlum erituvchida yaxshi erisa-yu, ularning brikmasi yaxshi erimasa u choʻkma hosil qilishi mumkin va natijada C_0 ning kamayishi kuzatiladi.

3. Spektrlarni gaz holatida qayd qilishda ham C_0 konsentratsiyaning temperaturaga bogʻliqligi kuzatilishi mumkin. Misol sifatida dimetilfosfin kislotasining dimerlanish jarayonini qarab chiqamiz (56-rasm). $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ – dimetilfosfin kislotasining vOH sohasidagi turli temperaturalarda qayd qilingan spektrlari 56-rasmda keltirilgan.



56-rasm. Gaz holatidagi dimetilfosfin kislotasining turli temperaturadagi yutilish spektri.

Xona temperaturasida $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ juda past bosimdagi bug'ga ega bo'lgan qattiq namunadir. 100°S dan yuqori temperaturada uning gaz holatidagi yutilish spektrini o'lchash uchun yetarli bo'lgan bug' bosimiga ega bo'ladi va bu holda monomer-dimer muvozanati kuzatiladi:

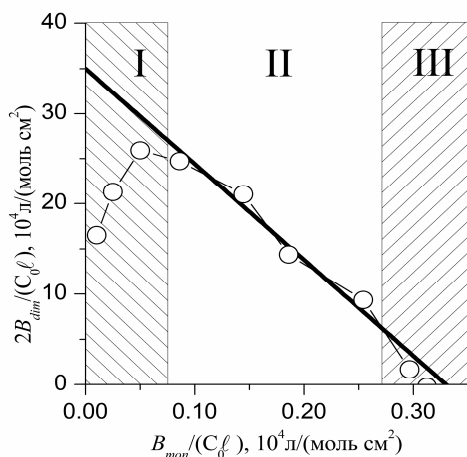


bu yerda $\text{R} = \text{CH}_3$. Shuni qayd qilish kerakki, bu sistemada temperatura $\sim 100^\circ\text{S}$ dan ortgandan keyin komplekslar soni ortib boradi.

Shundan so'ng temperatura ortishi bilan dimerlarga tegishli polosa intensivligi kamayib boradi va erkin molekular polosasining intensivligi ortib boradi va nihoyat, $T=350^\circ\text{S}$ da dimer polosa deyarli yo'qolib, faqat monomerga tegishli polosa qoladi (56-rasm). 3000 cm^{-1} dagi intensivligi past polosalar kislotaning CH tebranishlariga tegishli.

Bu holda, $C_0 = 2C_{\text{dim}} + C_{\text{mon}}$ deb hisoblash mumkin. C_0 – kislotaning dastlabki konsentratsiyasi. Temperatura o'zgarganda quyidagi munosabat bajariladi:

$$1 = \frac{2B_{\text{dim}}}{\vartheta_{\text{dim}} \cdot l \cdot C_0} + \frac{B_{\text{mon}}}{\vartheta_{\text{mon}} \cdot l \cdot C_0}.$$



57-rasm. $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ uchun turli temperaturalarda $2B_{\text{dim}}$ ning B_{mon} ga bog'liqlik grafigi.

Nisbatan past temperaturada $C_0 = 2C_{\text{dim}}$ va $T \rightarrow \infty$, ya'ni yuqori temperaturada $C_0 = C_{\text{mon}}$.

Agar abssissa o'qi bo'yicha $\nu(\text{OH})$ ga tegishli monomer polosasining intensivligini C_0 va 1 ga nisbatan, ordinata o'qiga dimerga tegishli $\nu(\text{OH})$ polosa intensivligining ikkilangan qiymatini C_0 , 1 ga nisbatan qo'ysak, u holda hosil bo'lgan to'g'ri chiziq kesmasi ordinata o'qida dimerga tegishli ϑ_{dim} ning konsentratsiyasining qiymatini abssissa o'qida monomerga tegishli ϑ_{mon} konsentratsiyasining qiymatini kesib o'tadi (57-rasm).

Agar temperatura o'zgarganda, C_0 miqdor doimiy qolmasa, to'g'ri chiziqdan chetlanish kuzatilishi mumkin. Ushbu rasmda shartli ravishda uchta sohani ajratish mumkin. O'rtadagi markaziy soha, qaysikim, barcha tajriba nuqtalari deyarli bir to'g'ri chiziqda yotadi (II), kam konsentrasiya sohasi (I) bunda nisbatan past temperaturada qattiq namunaning bug'lanishi hali tugamagan va moddaning gaz holatidagi konsentratsiyasi C_0 ga nisbatan kam va (III) da yuqori temperaturada dimerlar konsentratsiyasining gidroliz natijasida kamayishi hisobiga I va III sohalarda eksperimental nuqtalar to'g'ri chiziq kesmasidan pastda yotadi. Yetarlicha keng markaziy sohaning mavjudligi, qaysikim, eksperimental nuqtalar to'g'ri chiziqda yaxshi joylashadi. Birinchidan, gaz holatida modda faqat dimer holatida bo'ladi va, ikkinchidan, gaz holatida monomer va dimerga tegishli νOH polosaning integral yutilish koeffitsiyenti temperaturaga bog'liq ekanligidan dalolat beradi.

Shunday qilib, turli temperaturalarda o'lchashlar o'tkazib, B_{dim} (B_{compl}) va B_{mon} ni aniqlaymiz. 56-rasmdan ko'rinadiki, monomer va dimerga tegishli polosalarni ajratishda bu holda muammo bo'lmaydi. Tajribalar natijasida turli temperaturalarda olingan $\vartheta_{\text{dim}} \cdot l \cdot C_0$ va $\vartheta_{\text{mon}} \cdot l \cdot C_0$ ning kesishish nuqtalari orqali to'g'ri chiziq o'tkazamiz. Undan erkin va bog'langan molekularlarning integral yutilish koeffitsiyentini va har bir temperaturadagi konsentratsiyasini aniqlash mumkin va, nihoyat, $K(T) = K_0 \exp(-\Delta H/RT)$ munosabat yordamida to'g'ri chiziqning og'ishidan ΔH energiyani hisoblash mumkin.

Nazorat savollari

1. Vodorod bog'lanish energiyasini baholashda korrelyatsion munosabatlardan qanday foydalanish mumkin?
2. Kompleks hosil bo'lish konstanta doimiysi qanday hisobga olinadi?
3. Vodorod bog'lanishli kompleks energiyasini o'lchashda monomer va kompleks polosalarning intensivligi qanday aniqlanadi?
4. Vodorod bog'lanishli komplekslar energiyasini o'lchashda nimalarga e'tibor berish lozim?
5. Kompleks hosil bo'lishida temperatura va konsentratsiyaning roli qanday?

29-§. Molekulalarning spektroskopik parametrlarini aniqlash usullari (noempirik hisoblashlar)

Bugungi kunda zamonaviy noempirik hisoblash usullari yordamida molekulalarning geometrik strukturalari, energiyalari, dipol momenti, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari mavjud. Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi. Hisoblash usullari takomillashib, bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olishda bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda.

Noempirik hisoblashlarning asosiy usullari Xartri-Fok-Rutan sxemasiga asoslanadi. Xartri-Fok-Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyatsiya inobatga olinadi. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» («boshlang'ich») qo'llaniladi.

Noempirik usul – tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekulalarning energetik sathlari va to'liq funksiyasini aniqlashga imkon beruvchi Shredinger tenglamasini biror yaqinlashishda yechish usullari orqali amalga oshiriladi. Bu usullar yor-

damida berilgan elektronlar soniga asoslanib, sistemaning kvant-mexanik holati aniqlanadi. Molekuladagi hisoblashlar adiabatik yaqinlashishda amalga oshiriladi, ya'ni energiya va to'liq funksiyasini aniqlash masalalari yadrolarning fazodagi belgilangan holati bo'yicha alohida-alohida yechiladi. Bu usullar turli xil masalalar uchun turlicha shaklga ega bo'lishi mumkin. Misol uchun, molekulada teng og'irlikdagi yadro konfiguratsiyalari uchun dipol momenti, elektron uyg'onish energiyasi yoki elektronlar zichligini hisoblash uchun bitta elektron masalani yechish kifoya qiladi. Molekuladagi yadrolarning teng og'irlikdagi konfiguratsiyasini aniqlash uchun esa sirt potensial energiyasining minimumini topish kerak bo'ladi, bu esa har bir nuqta bo'yicha turli xil yadro konfiguratsiyalari uchun elektron masalani bir necha marta yechishni talab qiladi. Nisbatan to'liq hisoblashlar quyidagi ketma-ketlik bo'yicha amalga oshiriladi: o'rganilayotgan obyektning elektron holati aniqlanadi va har bir holat yoki holatlar sistemasi hisoblashlar bazisini hosil qiluvchi orbitalar beriladi. Elektron energiyasi va to'liq funksiyasi hisoblanadigan molekula yadrolarining geometrik konfiguratsiyalari to'plami ajratib olinadi. Masalan HCl molekulasining dissotsiatsiya energiyasini topish uchun eng kamida teng og'irlikdagi atom yadrosi va yetarlicha katta bo'lgan ikkita masofa uchun elektron masalani yechish kerak.

Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan GAUSSIAN dasturida turli xil atom orbitalari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha dasturlarda gauss tipidagi orbitalarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilinadi.

Shunday qilib, noempirik hisoblashlarning asosiy maqsadi molekula tuzilishi va energiyasini bashorat qilishdan iboratdir. Hisoblash usulini tanlash quyidagilarni aniqlashga qaratilgan bo'ladi: teng og'irlikdagi geometrik tuzilish, to'liq elektron energiya, potensial sirtidagi lokal minimumga to'g'ri keluvchi garmonik chastotalar to'plami.

Hisoblash natijalarini tajriba natijalari bilan taqqoslash jarayonida xatoliklar va yuqorida aytib o'tganimizdek, turli xil ko'paytuvchilarni bilish muhim ahamiyatga ega. Noempirik hisoblashlarda Xartri-Fok

usulida organik molekularlar uchun kichik bo'lmagan bazislar to'plamida natijalarda bog'lanish uzunliklari uchun 0,01–0,02 Å, elektron zichlik uchun 10%, valent burchaklarni aniqlashda ~1%, konformatsion o'tishlar (aylanish) energiyasida < 2 kkal/mol, tebranish chastotlarida 10–12% gacha aniqlikda xatoliklar uchraydi.

Zarracha holatini aniqlashda, zarrachaning har bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinatalarining aniq qiymati va impulsning o'qlar bo'yicha tashkil etuvchilarining aniq qiymatlarini aniqlash tamoyilidan kelib chiqiladi. Molekulaning elektron holati tahlili uchun Born-Oppengeymer yaqinlashishida tanlangan yadro konfiguratsiyasi uchun Shredingerning quyidagi elektron tenglamasini qarash yetarli bo'ladi:

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0. \quad (1)$$

Δ – Laplas operatori; E va U lar mos ravishda kinetik va potensial energiya.

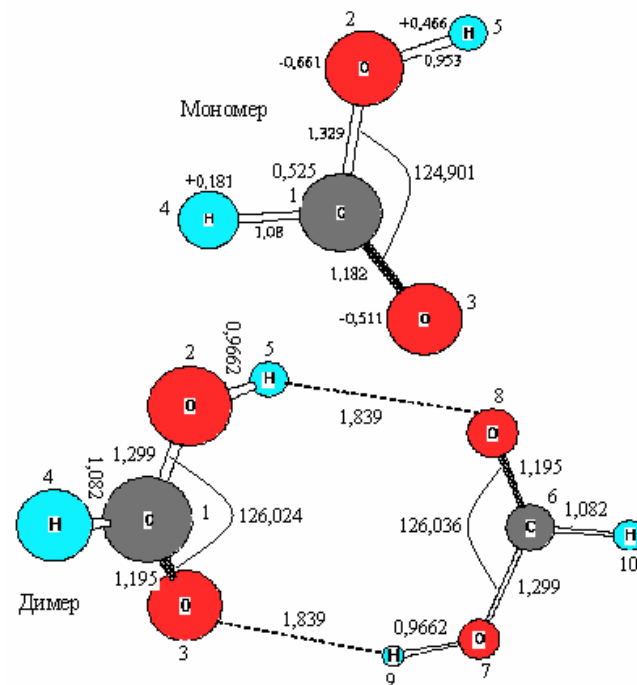
Ko'p elektronli sistema uchun ushbu tenglama yechimi kvant kimyosida Xartri-Fok tomonidan kiritilgan yaqinlashish asosida topiladi. Xartri-Fok umumiy energiyasi quyidagi tenglik bilan aniqlanadi:

$$E = 2 \sum_i^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N \left[2J_{ij} - K_{ij} \right] + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2)$$

Oxirgi had yadrolar itarishining elektrostatik energiyasini beradi. Qolgan hadlar ham atom nazariyasida ko'rsatilgandek ma'noga ega bo'ladi. Energiyaning minimizatsiyasida elektronlar bilan to'ldirilgan molekulyar orbitallar ishtirok etadi. Xartri-Fok usulida yadrolar garmonik tebranishlar chastotalari yadro koordinatalariga nisbatan umumiy energiyadan birinchi va ikkinchi tartibli hosila olish yordamida topiladi. Bu usulning umumiy analitik formulalari yechimini T.Klark, V.I.Minkin, B.Ya.Simkin, R.M.Minayayev, N.G.Baxshiyev va boshqa mualliflar kitoblaridan topish mumkin.

Yuqorida keltirilgan fikrlarni aniqroq tushunib olish uchun noempirik hisoblashlardan ba'zi misollarni keltirib o'tishni lozim topdik. Karbon kislotalaridan chumoli kislotasining monomer va dimer molekulari uchun energiya, dipol momenti, normal tebranishlar chastotasi, polosalarning qutbsizlanish koeffitsiyentlarini aniqlash uchun noempirik hisoblashlar o'tkazilgan. Noempirik hisoblashlar

Gaussian-03 dasturi yordamida chumoli kislotasining optimizatsiyalangan tuzilishlari uchun Xartri-Fok usulida, 6-31++G(d, p) bazislar to'plamida amalga oshirildi. Quyidagi 58-rasmda chumoli kislotasining optimizatsiyalangan monomer va dimer molekularining geometrik tuzilishlari keltirilgan.



58-rasm. Chumoli kislota molekulyar bog'lanishlarining hisoblangan tuzilishi.

Karbon kislotalari molekulari proton donor guruhi va ikkita proton akseptor markaziga ega bo'lib, suyuq holatda vodorod bog'lanishlar orqali turli agregatsiyalar hosil qilishi mumkin ekan.

Chumoli kislotasining ikkita molekulasini dipol momentlari bir-biriga nisbatan qarama-qarshi tomonga yo'nalgan yopiq dimer hosil qilgan ekan (58-rasm). Bu holda dimer hosil bo'lish energiyasi 13,2 kkal/molga teng bo'lib, bu natija tajribada topilgan natijaga juda yaqin.

Hisoblashlar ko'rsatadiki, molekulaning dipol momenti monomer uchun 1,5966 D ga teng bo'lsa, yopiq dimer uchun nolga yaqin bo'ladi (0,0022 D). Dimer uchlari $O_2C_1O_3 - 126^\circ$, $C_1O_2H_5 - 111^\circ$, $O_2H_5O_8 - 173^\circ$, $H_5O_8C_6 - 129^\circ$ bo'lgan 8 burchakli yopiq halqa hosil qiladi. Yopiq dimerdagi ikkala vodorod bog'lanish uzunligi bir xil bo'lib, 1,84 Å ga teng (58-rasm).

Hisoblashlar natijasida shu narsaga yana e'tiborni qaratish lozimki, C=O bog'lanish va CH_3 guruhdagi bitta C-H bog'lanish bir tekislikda yotibdi, natijada bu guruhdagi vodorodlarning ham zaryadlari turlicha, H va O o'rtasidagi masofa 2,555 Å ni tashkil qilmoqda, ya'ni chumoli kislotasining monomer molekulasi O kislorod atomi bilan O-H guruhidagi H vodorod atomi o'rtasida ta'sirlashish bor degan fikrga kelamiz.

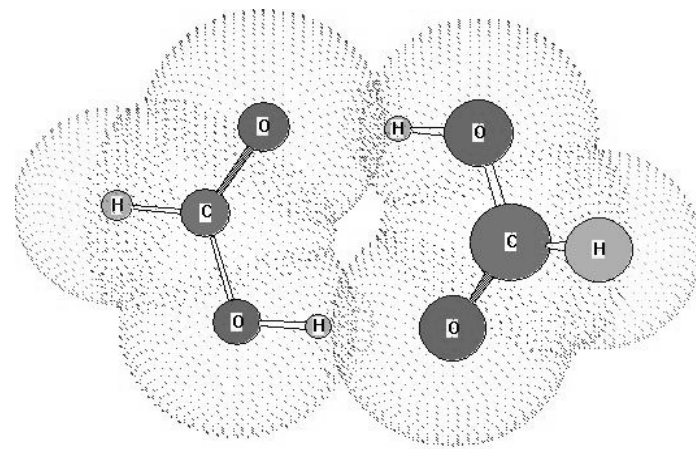
Hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, dimer hosil bo'lish jarayonida C=O hamda O-H bog'lanish uzunliklari uzayishi kuzatiladi. Bu uzayish C=O guruhdagi kislorod molekulasida bilan ikkinchi guruh O-H dagi vodorod atomi bilan vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida amalga oshadi.

Har bir molekulada elektron bulutning qayta taqsimlanishi natijasida kislorod atomida manfiy zaryadlar va O-H guruhdagi vodorod atomining musbat zarayadi oshadi. C-O bog'lanish uzunligi qisqaradi. Vodorod bog'lanish hosil bo'lishi bilan molekula qo'shimcha qutblanar ekan. Hisoblashlarning natijalaridan elektron bulutning qayta taqsimlanishi va molekulada ayrim deformatsiyalarni yaqqol kuzatish mumkin bo'ladi (59-rasm).

Bu o'zgarishlar esa molekulaning qutblanish tenzori va bog'lanishlar kuch domiylarining o'zgarishiga va o'z navbatida, tebranish polosalarining qutbsizlanish koeffitsiyenti va normal tebranishlar chastotalari o'zgarishiga sabab bo'ladi.

C=O bog'lanish uzunligining uzayishi bu bog'lanish uchun kuch doimiyliklarining kamayishini bildiradi va bu esa monomer molekulaga qaraganda tebranish chastotalarining pastga siljiganligini, ya'ni chastota kamayganligini ko'rsatadi.

Hisoblashlar natijalari 11-jadvalda chumoli kislotasining izolatsiyalangan va solvat muhitdagi monomer va dimerlashgan molekullari uchun o'tkazilgan hisoblashlar bilan taqqoslangan holda keltirilgan.



59-rasm. Chumoli kislotasi dimer molekulasi elektron bulutning taqsimlanishi.

11-jadval

Chumoli kislotasining monomer va dimerlashgan molekullari uchun energiya, dipol moment, C=O va C-H tebranish chastotalari, depolarizatsiya koeffitsiyentlari qiymatlari

	Izolatsiyalangan (gaz)		Solvat muhitda (suyuqlik)	
	Monomer	Dimer	Monomer	Dimer
Umumiy energiya (Xartri)	-188,725	-377,471	-188,722	-377,471
Dipol momenti (Deby)	1,5966	0,0022	2,366	0,0023
C=O tebranish				
C=O tebranish chastotasi (sm^{-1})	2035,22	1949 2000	1896	1949 2000
Dipolyarizatsiya koeffitsiyenti	0,2556	0,1240 0,1515	0,23	0,12 0,16
Raman aktivligi (A^4/AMU)	7,10	11,4 0,0	7,71	11,2 0,0

C–H tebranish				
C–H tebranish chastotasi (sm ⁻¹)	3220,7	3328 3332	3316	3329 3332
Dipolyarizatsiya koefitsiyenti	0,27	0,28 0,27	0,27	0,27 0,27
Raman aktivligi (A ⁴ /AMU)	84,8	0,68 218	118	0,69 218

Yuqorida keltirib o'tilgan, optimizatsiyalangan yopiq dimer uchun ham hisoblashlarda eng mustahkam bog'lanish –O–H...O= orasida vodorod bog'lanish bo'lib, uning uzunligi 1,839 Å ga teng ekanligi aniqlandi.

Hisoblashlar ko'rsatadiki, chumoli kislotasida dimer hosil bo'lishi bilan zaryadlar taqsimoti sezilarli ravishda o'zgarar ekan.

12-jadvalda atomlarda zaryadlar taqsimoti monomer va dimer molekullari uchun keltirilgan.

12-jadval

Chumoli kislotasining monomer va dimerlari atomlarida zaryadlar taqsimoti

Izolatsilangan (gaz holati)		Solvat muhit (suyuq holat)
Monomer	Dimer	Dimer
1 C 0.525665	1 C 0.549029	1 C 0.549030
2 O -0.661487	2 O -0.685958	2 O -0.685952
3 O -0.511121	3 O -0.584304	3 O -0.584309
4 H 0.181006	4 H 0.186879	4 H 0.186879
5 H 0.465938	5 H 0.534355	5 H 0.534356
	6 C 0.549040	6 C 0.549038
	7 O -0.686057	7 O -0.686054
	8 O -0.584246	8 O -0.584249
	9 H 0.534422	9 H 0.534425
	10 H 0.186839	10 H 0.186835

Jumladan, monomer bilan taqqoslaganda C atomi zaryadi kamaygan, O atomi zaryadi esa oshganligini kuzatdik. Bundan tashqari,

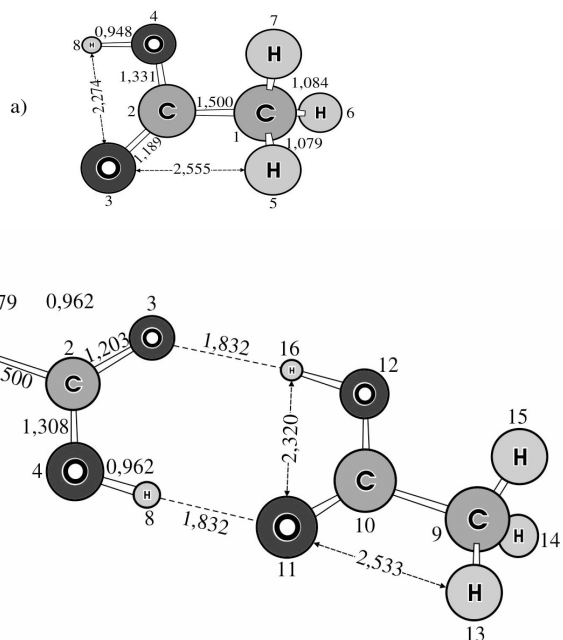
O= guruhdagi kislorod atomining manfiy zaryadi ham oshgan. C=O bog'lanish uzunligi oshganligini ham ko'ramiz.

Chumoli kislotasi dimer molekulasida hosil bo'lishida murakkab C=O polosa ikkiga ajralganligini kuzatamiz (11-jadval). Bundan tashqari, hisoblangan raman aktivliklari va dipolarizatsiya koefitsiyentlarga qarab, qaysi chiziqli qaysi sohada kuzatilishini aniqlash mumkin. Hisoblashlar natijasida dimer holatida eng mustahkam bog'lanish –O–H...O= orasida vodorod bog'lanish bo'lib, uning uzunligi 1,832 Å ga teng ekanligi, bunday tipdagi ikkita vodorod bog'lanish hosil bo'lish energiyasi ~13,2 kkal/molga teng ekanligi aniqlandi (bitta H...O bog'ga to'g'ri keladigan energiya ~6,5 kkal/mol). Monomer molekullaridagi hisoblashlar natijasiga qaraganda, bog'lanish uzunliklarining va zaryad taqsimotining o'zgarishi kuzatildi. C=O tebranish chastotasining 82,2 sm⁻¹ kamayganligi esa tajriba natijalari yana bir bor hisoblashlar natijasiga mos tushishini isbotladi.

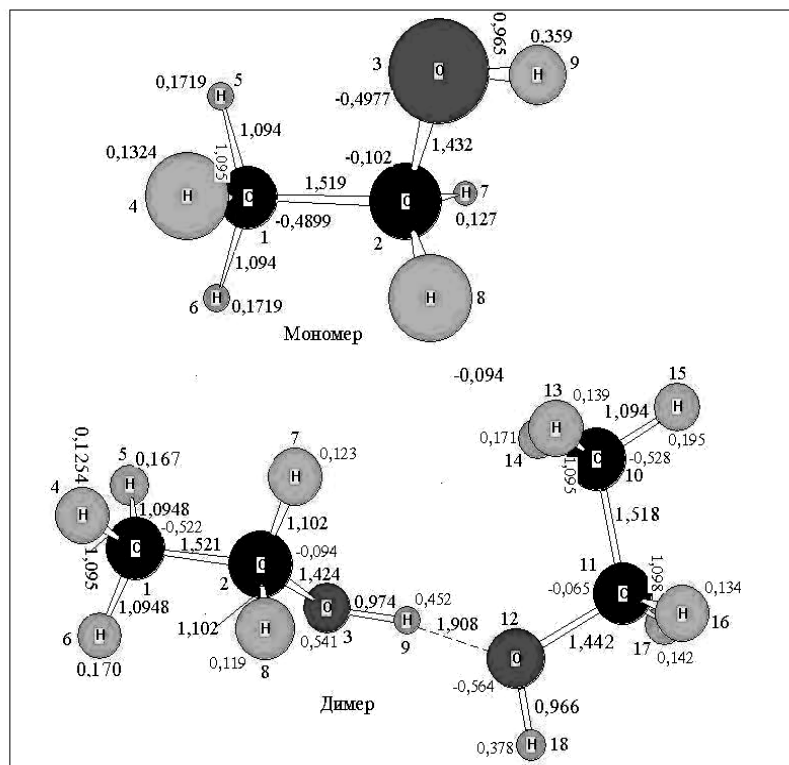
Xuddi shunday noempirik hisoblashlar sirka kislotasining izolatsiyalangan monomer va dimer molekullari uchun Xartri-Fok yaqinlashishida 6-31G(d,p) bazislar to'plamida o'kazildi. Sirka kislotasining monomer va dimer molekullari optimizatsiyalangan tuzilishlari 60-rasmda keltirilgan.

Karboksil guruhda atomlar bir-biriga ta'sir etishi natijasida C=O bog'lanish karbonil guruhdagiga qaraganda puxtarroq, O–H bog'lanish esa spirtlardagidan bo'shqin bo'ladi. Karbon kislotalarining qaynash temperaturasi yuqori bo'ladi. Bu molekullar orasida vodorod bog'lanishlar hosil bo'lishi bilan bog'liq. Hisoblashlar natijasida, shu narsaga yana e'tiborni qaratish lozimki, C=O bog'lanish va CH₃ guruhdagi bitta C–H bog'lanish bir tekislikda yotibdi, natijada bu guruhdagi vodorodlarning ham zaryadlari turlicha, H(5)–O(3), o'rtasidagi masofa 2,555 Å ni tashkil qilmoqda. Sirka kislotasining monomer molekulasida O(3) kislorod atomi bilan O–H guruhidagi H(8)) vodorod atomi o'rtasida ta'sirlashish bor degan fikrga kelamiz. H(8) va O(3) orasidagi masofa 2,274 Å ga teng ekan.

Toza sirka kislotasida o'tkazilgan noempirik hisoblashlar natijalarida sirka kislotasi molekullari agregatlanganda zaryadlar taqsimoti o'zgarishi kuzatildi. Sirka kislotasi monomer va agregatlarida zaryadlar taqsimoti natijasida elektron bulutning ham qayta taqsimlanishi kuzatildi (61-rasm).



boshqa H^4 -atomi zaryadlaridan farq qiladi. Bu esa, o'z navbatida, H^5 va H^6 atomlari O^3 -atom bilan ichki H-bog'lanish hosil qiladi, bu jarayon dimerlarda ham saqlanadi degan xulosaga olib kelishi mumkin (62-rasm). Spektrlardagi kuchsiz ichki molekulyar vodorod bog'lanishni tajribada kuzatishning imkonini yo'q.



62-rasm. Etil spirti molekulası va agregatlari tuzilishi.

Umumiy qilib aytganda, noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lgangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalari hisoblashlar orqali aniqlash mumkin.

Noempirik hisoblashlar orqali aniqlangan natijalar spektroskopik usul yordamida tajribada olingan natijalar bilan taqqoslanib, o'rganilayotgan moddalarning tabiati haqida to'liqroq ma'lumot olish imkonini beradi. Bundan tashqari, suyuqliklarning dinamik-tuzilish xarakteristikalarini aniqlashda, komplekslar hosil bo'lish jarayonini o'rganishda amaliyotda o'z tadbig'ini topmoqda.

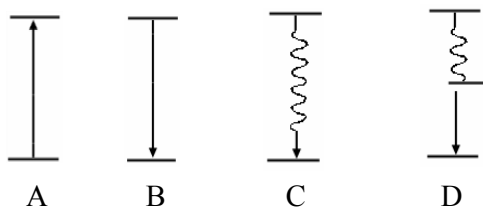
Kompyuter texnikasining taraqqiyoti bugungi kunda istalgan o'lgamdagı molekulyar sistemalarning spektral parametrlarini hisoblash va tajriba natijalari bilan taqqoslash imkonini bermoqda va amalda keng qo'llanilmoqda.

Nazorat savollari

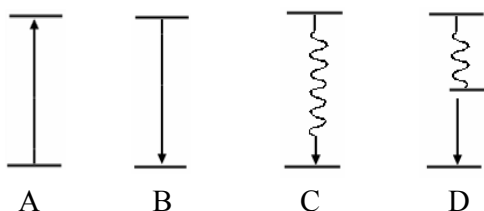
1. Noempirik hisoblash usullari yordamida molekularning qanday xarakteristikalarini aniqlash mumkin?
2. Noempirik hisoblashlar asosiy usullari nimaga asoslanadi va uning afzalliklari nimadan iborat?
3. Hisoblash usulini tanlashda nimalarni aniqlashga qaratilgan bo'ladi?
4. Hisoblash natijalarini tajriba natijalari bilan taqqoslash jarayonida xatoliklar qanday tarzda hisobga olinadi?
5. Energiyani minimizatsiyasida qanday molekulyar orbitallar ishtirok etadi?
6. Xartri-Fok usulida yadrolar garmonik tebranishlar chastotalari qanday topiladi?
7. Noempirik hisoblashlarga doir ba'zi misollarni keltiring.

SPEKTROSKOPIYA FANIDAN TEST SAVOLLARI

1. Quyidagi o'tishlardan qaysi biri atom va molekullarda energetik sathlar orasida yutilishni xarakterlaydi?



2. Quyidagi o'tishlardan qaysi biri atom va molekullarda energetik sathlar orasida nurlanishni xarakterlaydi?



3. Quyidagi munosabatlarning qaysi biri Eynshteyn koeffitsiyentlari orasidagi bog'lanishni to'g'ri ifodalaydi?

$$\begin{aligned} \text{A. } A_{ik} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki}; & \text{B. } A_{ik} &= \frac{c^3}{8\pi h \nu^3} \frac{g_i}{g_k} B_{ki}; \\ \text{C. } A_{ik} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_i}{g_k} B_{ki} & \text{D. } A_{ik} &= \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ik}. \end{aligned}$$

4. Vodorod atomining energetik sathlari qaysi ketma-ketlikda to'g'ri ko'rsatilgan?

- A. Pashen, Balmer, Layman, Brekktet, Pfund seriyalari.
- B. Balmer, Layman, Pashen, Brekktet, Pfund seriyalari.
- C. Layman, Balmer, Pashen, Brekktet, Pfund seriyalari.
- D. Brekktet, Pashen, Balmer, Layman, Pfund seriyalari.

5. Vodorod atomining qaysi seriyasi spektrning ko'rish sohasida kuzatiladi?

- A. Brekktet seriyasi.
- B. Layman seriyasi.
- C. Pashen seriyasi.
- D. Balmer seriyasi.

6. Vodorod atomining Balmer seriyasida spektral chiziqlarning joylashishi qanday?

- A. $H_E, H_g, H_\gamma, H_\beta, H_\alpha$.
- B. $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_g, H_E$.
- C. $H_g, H_E, H_\gamma, H_\beta, H_\alpha$.
- D. $H_\beta, H_\gamma, H_g, H_E, H_\alpha$.

7. Mendeleyev davri sistemasida elektron qobiqlarning elektronlar bilan to'g'ri to'ldirilishini aniqlang?

- A. 1s 2s 2p 3s 3p.
- B. 2s 2p 3s 3p 1s.
- C. 2p 3s 3p 1s 2s.
- D. 3s 3p 1s 2s 2p.

8. Zeyeman effekti – atom energetik sathlari va spektral chiziqlarining ajralishi quyidagi qaysi ta'sir natijasida sodir bo'ladi?

- A. Quyosh yorug'ligi.
- B. Elektr maydoni.
- C. Magnit maydoni.
- D. Temperatura.

9. Shtark effekti – atomlar energetik sathlari va spektral chiziqlarining ajralishi quyidagi qaysi ta'sir natijasida sodir bo'ladi?

- A. Elektr maydoni.
- B. Magnit maydoni.
- C. Quyosh yorug'ligi.
- D. Temperatura.

10. Elektron tebranma va aylanma energiyalarining miqdoriy qiymati qanday bog'langan?

- A. $E_{el-teb} \gg E_{el-ay} \gg E_{teb-ay} \gg E_{ay} \gg E_{teb} \gg E_{el}$.
- B. $E_{teb} \gg E_{ay} \gg E_{el} \gg E_{el-teb} \gg E_{el-ay} \gg E_{teb-ay}$.
- C. $E_{ay} \gg E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{el-teb} \gg E_{el-ay} \gg E_{teb-ay}$.
- D. $E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{ay} \gg E_{el-teb} \gg E_{el-ay} \gg E_{teb-ay}$.

11. Molekulaning qaysi modeli molekulaning faqat aylanma harakatini to'g'ri xarakterlaydi?

- A. Qattiq bo'lmagan rotator modeli.
- B. Qattiq rotator modeli.
- C. Garmonik ossillyator modeli.
- D. Angarmonik ossillyator modeli.

12. Qaysi model molekulaning faqat tebranma harakatini to'g'ri xarakterlaydi?

- A. Qattiq rotator modeli.
- B. Garmonik ossillyator modeli.
- C. Qattiq bo'lmagan rotator modeli.
- D. Angarmonik ossillyator modeli.

13. Qaysi model molekuladagi aylanma tebranma o'zaro ta'sirni to'g'ri ifodalaydi?

- A. Tebranuvchi rotator modeli.
- B. Qattiq rotator modeli.
- C. Angarmonik ossillyator modeli.
- D. Garmonik ossillyator modeli.

14. Qaysi taqsimot molekulalarning energetik sathlar bo'yicha taqsimlanishini to'g'ri ifodalaydi?

- A. Maksvell taqsimoti.
- B. Lorens taqsimoti.
- C. Bolsman taqsimoti.
- D. Boze-Eynshteyn taqsimoti

15. Molekuladagi qanaqa tebranish valent tebranish deyiladi?

- A. Tebranishda bog'lanishlarning uzunligi o'zgarmaydigan tebranish.
- B. Tebranishda bog'lanishlarning uzunligi o'zgaradigan tebranish.
- C. Tebranishda bog'lanishlar orasidagi ichki burchaklar o'zgaradi.
- D. Tebranishda bog'lanishlar orasidagi tashqi burchaklar o'zgaradi.

16. Deformatsion tebranish deb qanday tebranishga aytiladi?

- A. Molekula tebranishida bog'lanishlarning uzunligi simmetrik o'zgaradigan.
- B. Molekulalar tebranishida bog'lanishlar orasidagi burchaklar o'zgarmaydigan.
- C. Molekula tebranishida bog'lanishlarning uzunligi o'zgaradigan.
- D. Molekulalar tebranishida bog'lanishlar orasidagi burchaklar o'zgarishiga.

17. Suv molekulasida nechta ilgarilanma, tebranma va aylanma erkinlik darajalari bor?

- A. Ilgarilanma – 3, tebranma – 3, aylanma – 3.
- B. Ilgarilanma – 3, tebranma – 2, aylanma – 4.
- C. Ilgarilanma – 2, tebranma – 4, aylanma – 3.
- D. Ilgarilanma – 2, tebranma – 3, aylanma – 3.

18. Uchinchi tartibli simmetriya o'qiga ega (C_3) bo'lgan molekula o'z o'qi atrofida qanday burchakka aylantirilganda molekula o'z holatini yana egallaydi?

- A. 120°
- B. 60°
- C. 90°
- D. 180°
- E. 270° .

19. Qanaqa molekulalar cheksiz tartibdagi simmetriya o'qiga ega bo'ladi (C_∞)?

- A. Yassi.
- B. Sharsimon.
- C. To'g'ri burchakli.
- D. Olti qirrali.

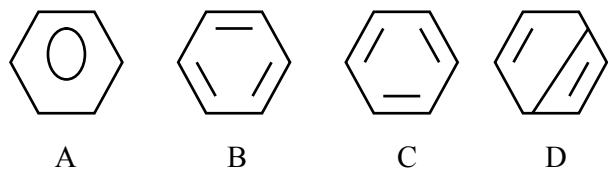
20. Yorug'likning Releycha sochilishida chastota qanday o'zgaradi?

- A. Tushayotgan yorug'lik chastotasiga nisbatan katta va kichik to'lqin uzunligi tomonidan yangi chiziqlar paydo bo'ladi.
- B. Sochilgan yorug'likning chastotasi tushayotgan yorug'lik chastotasiga nisbatan katta to'lqin uzunligi tomon siljigan bo'ladi.
- C. Sochilgan yorug'likning chastotasi tushayotgan yorug'lik chastotasiga nisbatan kichik to'lqin uzunligi tomon siljigan bo'ladi.
- D. Sochilgan yorug'likning chastotasi tushayotgan yorug'lik chastotasiga teng bo'ladi.

21. Frank-Kondon prinsipi nima?

- A. v_{00} o'tishga nisbatan simmetrik bo'lganda.
- B. Elektron sathlar orasidagi o'tishlar gorizontal bo'lganda.
- C. Elektron sathlar orasida o'tishlar vertikal bo'lganda.
- D. v_{00} o'tishga nisbatan burchak ostida bo'lganda.

22. Keltirilgan rasmdan qaysi biri benzol molekulasiining strukturasini to'g'ri ifodalaydi?



23. Vodorod bog'lanishning infraqizil yutilish spektrida namoyon bo'lishi quyidagicha:

- A. Protonni qabul qiluvchi polosaning integral intensivligi kamayadi.
- B. O-H va N-H (proton beruvchi) guruhlar mavjud bo'lgan molekulalarda shu guruh past chastotaga siljiydi va integral intensivligi ortadi.
- C. O-H va N-H guruhlar mavjud bo'lgan molekulalarda shu guruhlar integral intensivligi kamayadi.
- D. Protonni qabul qiluvchi polosaning integral intensivligi ortadi.

24. Yorug'likning kombinatsion sochilish spektrida binafsha yo'ldoshlarining hosil bo'lishiga sabab:

- A. Molekula yorug'lik bilan o'zaro ta'sirlashgunga qadar zaxira aylanma energiyaga ega bo'lmaydi.
- B. Molekula yorug'lik bilan o'zaro ta'sirlashgunga qadar zaxira tebranma energiyaga ega bo'lmaydi.
- C. Molekula yorug'lik bilan o'zaro ta'sirlashgunga qadar zaxira aylanma energiyaga ega bo'ladi.
- D. Molekula yorug'lik bilan o'zaro ta'sirlashgunga qadar zaxira tebranma energiyaga ega bo'ladi.

25. Izotopik effekt tebranma energetik sathlarga qanday ta'sir qiladi?

- A. Og'ir izotopning energetik sathi oddiy atomnikiga nisbatan pastda bo'ladi.
- B. Og'ir izotopning energetik sathi oddiy atomnikiga nisbatan yuqorida bo'ladi.

- C. Og'ir izotopning energetik sathi oddiy atomniki bilan mos tushadi.
- D. Og'ir izotopning energetik sathi ikkiga ajraladi.

26. Kimyoviy bog'lanish, vodorod bog'lanish va Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyalarini to'g'ri taqqoslang.

- A. Vodorod bog'lanish energiyasi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyasiga teng, kimyoviy bog'lanish energiyasidan kichik.
- B. Vodorod bog'lanish energiyasi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyasidan kichik, kimyoviy bog'lanish energiyasidan katta.
- C. Vodorod bog'lanish energiyasi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyasidan katta, kimyoviy bog'lanish energiyasidan kichik.
- D. Vodorod bog'lanish energiyasi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir energiyasiga teng, kimyoviy bog'lanish energiyasidan katta.

27. Spektral tahlil nima?

- A. Moddalarning strukturasini o'rganish.
- B. Moddalarning tarkibini yutilish va chiqarish spektriga qarab aniqlash.
- C. Moddalarning fizikaviy xossalarini o'rganish.
- D. Moddalarning kimyoviy xossalarini o'rganish.

28. Spektr nima?

- A. Nurlanish to'lqin uzunligining (chastotasining) sindirish ko'rsatkichiga bog'liqligi.
- B. Elektromagnit nurlanish energiyasining amplitudaga bog'liqligi.
- C. Elektromagnit nurlanish energiyasining to'lqin uzunligi bo'yicha taqsimlanishi.
- D. Nurlanish intensivligining konsentratsiyaga bog'liqligi.

29. Energetik sathlar orasida o'z-o'zidan (spontan) o'tishlar nima?

- A. Zarrachaning uyg'ongan energetik sathdan asosiy sathga o'tishi.

- B. Zarrachaning asosiy sathdan uygʻongan sathga oʻtishi.
- C. Zarrachaning energiyani yutib uygʻongan sathdan asosiy sathga oʻtishi.
- D. Zarrachaning uygʻongan sathdan quyi sathga nurlanishsiz oʻtishi.

30. Vodorod atomi uchun diskret sathlar orasidagi oʻtishlar uchun formulani aniqlang?

- A. $\nu = R(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}), n_1 > n_2$
- B. $\nu = R(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}), n_1 < n_2$
- C. $\nu = R(n_1^2 - n_2^2), n_1 > n_2$
- D. $\nu = R(n_1^2 + n_2^2)$

31. Energetik sathlar va spektral chiziqlarning tabiiy kengligi nima?

- A. Energetik sath va spektral chiziqning issiqlik harakati natijasidagi kengligi.
- B. Spektral chiziqning intensivlik ikki marta tushgan joydagi kengligi.
- C. Tinch atom sistemasi uchun sath kengligi va chiziq kengligi.
- D. Molekulalararo oʻzaro taʼsir natijasidagi kengligi.

32. Dipol momentiga ega boʻlmagan molekular joylashgan qatorni aniqlang.

- A. N_2, HCl, CO, NH_3
- B. $H_2O, O_2, CHCl_3, CF_4$
- C. HCN, C_6H_6, H_2S, H_2
- D. H_2, CO_2, CCl_4, C_2H_2

33. Molekuladagi atomlarning tebranma harakati elektromagnit toʻlqinlar shkalasining qaysi sohasida kuzatiladi?

- A. IQ sohasida.
- B. Koʻrish sohasida.
- C. UB sohasida.
- D. Koʻrish va UB sohasida.

34. Molekulaning aylanma harakati elektromagnit toʻlqinlar shkalasining qaysi sohasida kuzatiladi?

- A. UB va IQ sohada.
- B. UB sohada.
- C. Koʻrish sohasida.
- D. Uzoq IQ va mikrotoʻlqin sohada.

35. Molekuladagi elektron oʻtishlar elektromagnit toʻlqinlar shkalasining qaysi sohasida kuzatiladi?

- A. IQ sohasida.
- B. Koʻrish va UB sohasida.
- C. IQ va koʻrish sohasida.
- D. Mikrotoʻlqin sohasida.

36. Alternativ taʼqiq nima?

- A. Dipol momentiga ega boʻlgan molekularlarda polosalar intensivligi pasayadi.
- B. Yutilish polosi intensivligining dipol momentiga bogʻliqligi.
- C. Dipol momentiga ega boʻlmagan molekularlarda IQ yutilish spektrida kuzatiladigan polosalar KS spektrida kuzatilmaydi.
- D. Dipol momentiga ega boʻlgan molekularlarda IQ sohada kuzatiladigan polosalar KS da kuzatilmaydi.

37. Yutilish va nurlanish spektrining intensivligi molekulaning elektr xossalriga qanday bogʻlangan?

- A. Dipol momentining koordinatalar boʻyicha oʻzgarishiga toʻgʻri proporsional.
- B. Elektr maydonining kuchlanganligiga toʻgʻri proporsional.
- C. Qutblanuvchanlikning oʻzgarishiga proporsional.
- D. Dipol momentining oʻzgarishiga teskari proporsional.

38. Chiziqli molekularlarning aylanma energiyasi molekularlarning inersiya momenti va aylanish kvant soniga qanday bogʻliq (qattiq rotator)?

- A. $E = \frac{h^2}{2J} j(j+1)$
- B. $E = \frac{h^2}{J} j(j+1)$
- C. $E = \frac{2h^2}{J} (j+1)(j+2)$
- D. Toʻgʻri javob yoʻq.

39. Ikki atomli molekulalarning tebranish energiyasi to'g'ri ko'rsatilgan ifodani toping.

- A. $E = 2h\nu\left(9 + \frac{1}{2}\right)$ B. $E = h\nu\left(9 + \frac{1}{2}\right)$
C. $E = h\nu(9 + 1)$ D. $E = h\nu\left(\frac{9}{2} + 1\right)$

40. IQ yutilish sohasida HCl molekulasining tebranma-aylanma spektri uchun qaysi qanotlar kuzatiladi?

- A. P, Q, R qanotlar. B. Faqat Q qanot.
C. P va R qanotlar. D. S va O qanotlar.

41. Ko'p atomli molekulalar tebranishida angarmoniklikga sabab nima?

- A. Angarmoniklik molekuladagi real kuchlarning kvazielastik kuchdan farq qilganligi tufayli vujudga keladi.
B. Angarmoniklik energetik sathlar orasida spontan o'tishlar tufayli vujudga keladi.
C. Angarmoniklik energetiklik sathlar orasida majburiy o'tishlar tufayli vujudga keladi.
D. Angarmoniklik izotopik effekt tufayli vujudga keladi.

42. Ko'p atomli molekulalarda obertonlar va yig'indi chastotalar hosil bo'lishiga sabab nima?

- A. Tebranishlarning xarakteristikligi.
B. Alternativ ta'qiq.
C. Ferme rezonansi.
D. Angarmoniklik tufayli tebranish kvant soni uchun tanlash qoidasining buzilishi.

43. Frank-Kondon prinsipining mohiyati nima?

- A. Elektron o'tishlarda kombinatsiyalanuvchi sathlar o'zaro mos tushadi.
B. Elektron o'tishlar yadroning harakatiga nisbatan tez bo'lganligi tufayli kombinatsiyalanuvchi sathlar o'zaro mos tushmaydi.
C. Elektron polosalarda tebranma-aylanma struktura vujudga keladi.
D. Elektron o'tishlar uchun tanlash qoidasi buziladi.

44. To'liq soni qaysi birlikda o'lchanadi.

- A. sm; B. s^{-1} ; C. sm^{-1} ; D. mkm.

45. Raman spektroskopiyasida qanday yorug'lik ishlatiladi va u qaysi vazifani bajaradi?

- A. Polixromatik yorug'lik; molekulani qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun.
B. Monoxromatik yorug'lik; molekulani qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun.
C. Infraqizil nurlar; molekula tomonidan yutilishi uchun.
D. Ultrabinafsha va IQ nurlar; molekulani qo'zg'algan holatga o'tkazish uchun.

46. «Qizil» yo'ldoshlarning hosil bo'lish sababi?

- A. Tushayotgan foton elastik to'qnashish natijasida o'z energiyasining bir qismini molekulaga berib sochilganda.
B. Tushayotgan foton noelastik to'qnashish natijasida o'z energiyasining bir qismini molekulaga berib sochilganda.
C. Tushayotgan foton noelastik to'qnashish natijasida molekula energiyasining bir qismini olib sochilganda.
D. Tushayotgan foton elastik to'qnashish natijasida molekula energiyasining bir qismini olib sochilganda.

47. «Binafsha» yo'ldoshlarning hosil bo'lish sababi.

- A. Tushayotgan foton elastik to'qnashish natijasida qo'zg'algan holatdagi molekulaning energiyasini olib sochilganda.
B. Tushayotgan foton elastik to'qnashish natijasida qo'zg'algan holatdagi molekulaga o'z energiyasining bir qismini berib sochilganda.
C. Tushayotgan foton noelastik to'qnashish natijasida qo'zg'algan holatdagi molekulaga o'z energiyasining bir qismini berib sochilganda.
D. Tushayotgan foton noelastik to'qnashish natijasida qo'zg'algan holatdagi molekulaning energiyasini olib sochilganda.

48. Molekula energiyalarining tarkibiy qismlari orasida qanday munosabat bor?

- A. $E_{\text{elek}} \gg E_{\text{tebr}} \leq E_{\text{ayl}}$.
 B. $E_{\text{elek}} \gg E_{\text{tebr}} \geq E_{\text{ayl}}$.
 C. $E_{\text{elek}} \gg E_{\text{tebr}} \gg E_{\text{ayl}}$.
 D. $E_{\text{tebr}} \gg E_{\text{ayl}} \gg E_{\text{elek}}$.

49. Born-Oppengeymer yaqinlashishiga ko'ra molekulaning to'liq energiyasi.

- A. $E = E_{\text{elektron}} + E_{\text{tebranish}} + E_{\text{aylanish}} + E_{\text{magnit}}$.
 B. $E = E_{\text{elektron}} + E_{\text{tebranish}} + E_{\text{aylanish}}$.
 C. $E = E_{\text{elektron}} + E_{\text{tebranish}} + E_{\text{aylanish}} + E_{\text{elekt-tebr}} + E_{\text{tebr-ayl}} + E_{\text{elek-ayl}}$.
 D. $E = E_{\text{elektron}} + E_{\text{elektron-tebranish}} + E_{\text{elektron-aylanish}}$.

50. Oddiy garmonik ossilyatorning teskari santimetrlarda (sm^{-1}) ifodalangan tebranish chastotasining ifodasini toping.

- A. $\bar{\nu}_{\text{teb}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.
 B. $\omega_{\text{teb}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.
 C. $\bar{\omega}_{\text{teb}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.
 D. $\nu_{\text{teb}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

51. Oddiy garmonik ossilyatorning teskari santimetrlarda (sm^{-1}) ifodalangan tebranish energiyasining ifodasini toping.

- A. $E_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \bar{\omega}_{\text{teb}}$.
 B. $E_v = \frac{1}{2} \bar{\omega}_{\text{teb}}$.
 C. $E_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \lambda \omega_{\text{teb}}$.
 D. $E_v = \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 \bar{\omega}_{\text{teb}}$.

52. Qanday ikki atomli molekular infragizil yutilish spektriga ega? Buning sababi nima?

- A. Bir xil atomlardan tuzilgan molekular; tebranganda uning qutblanuvchanligi o'zgaradi.
 B. Har xil atomlardan tuzilgan molekular; tebranganda uning magnit momenti o'zgaradi.
 C. Bir xil atomlardan iborat molekular; tebranganda uning dipol momenti o'zgaradi.
 D. Har xil atomlardan tuzilgan molekular; tebranganda molekulaning dipol momenti o'zgaradi.

53. Tebranish sathlar orasidagi o'tishlar nimaning natijasida sodir bo'ladi?

- A. Infragizil sohaga to'g'ri keluvchi elektromagnit nurlarning energiyasini yutish natijasida.
 B. Infragizil sohaga to'g'ri keluvchi elektromagnit nurlarni chiqarish natijasida.
 C. Diffuziya tufayli to'qnashishda olgan energiyasi hisobiga.
 D. Infragizil nurlar tushganda modda haroratining ortishi natijasida olgan energiyasi hisobiga.

54. Moddaga infragizil yorug'lik nurlari tushganda qaysi energetik sathlar o'rtasida o'tishlar bo'ladi?

- A. Magnit energetik sathlar orasida.
 B. Elektron sathlari orasida.
 C. Tebranish-aylanish sathlari orasida.
 D. Elektron va tebranish sathlari orasida.

55. N atomdan iborat chiziqli va chiziqsiz molekularlarda nechta asosiy tebranish bor?

- A. Chiziqli – $N - 1$ ta; chiziqsiz – $N - 2$ ta;
 B. Chiziqli – $3N - 6$ ta; chiziqsiz – $3N - 5$ ta;
 C. Chiziqli – $3N - 5$ ta; chiziqsiz – $3N - 6$ ta;
 D. Chiziqli – $3N - 3$ ta; chiziqsiz – $3N - 5$ ta.

56. Suv molekulasida nechta va qanday asosiy tebranish bor?

- A. 3 ta; valent simmetrik, valent antisimmetrik, deformatsion simmetrik.
 B. 3 ta; valent simmetrik, deformatsion simmetrik, deformatsion antisimmetrik.
 C. 4 ta; valent simmetrik va asimmetrik, deformatsion simmetrik va antisimmetrik.
 D. 4 ta; 3 ta valent va bitta deformatsion.

57. Qanday tebranishlarga valent tebranishlar deyiladi?

- A. Kimyoviy bog'lar orasidagi burchaklarning o'zgarishi bilan bo'layotgan tebranishlar.

- B. Simmetriya tekisligida sodir bo'layotgan normal tebranishlar.
- C. Molekulaning shaklini buzmasdan kimyoviy bog'ning siqilishi yoki cho'zilishi bilan bo'layotgan tebranishlar.
- D. Simmetriya o'qi bo'ylab bo'layotgan tebranishlar.

58. Deformatsion tebranishlar deb qanday tebranishlarga aytiladi.

- A. Molekula shaklining o'zgarishi bilan bo'ladigan tebranishlarga.
- B. Kimyoviy bog'ning yo'nalishi bilan bo'ladigan tebranishlarga
- C. Simmetriya o'qi bo'ylab bo'layotgan tebranishlarga.
- D. Simmetriya tekisligida sodir bo'layotgan normal tebranishlarga.

59. Spektrofotometrlarda yorug'likni qabul qiluvchilar sifatida nimalar ishlatiladi?

- A. Fotoko'paytirgich yoki fotoqarshilik.
- B. Fotoelementlar.
- C. Fotoplastinka yoki fotoplyonka.
- D. Bolometr yoki termoelement.

60. Difraksion panjara va uch burchakli prizma qaysi hodisalarga asosan IQ nurlarni monoxromatlaydi?

- A. Yorug'likning interferensiyasi va dispersiyasi.
- B. Yorug'likning interferensiyasi va difraksiyasi.
- C. Yorug'likning difraksiyasi va dispersiyasi.
- D. Yorug'likning difraksiyasi va to'la ichga qaytish hodisasi.

61. Nurlanishning kvant nazariyasini ilgari surgan olim kim?

- A. Eynshteyn. B. Rezerford. C. Mendeleyev. D. Plank.

62. Tinch atom sistemasi uchun sath kengligi va chiziqli kengligi ... deyiladi.

- A. Doplercha kenglik.
- B. Tabiiy kenglik.
- C. Chiziqli kenglik.
- D. Sath kengligi.

63. Molekulalarning simmetriya elementlari qaysilar?

- A. Simmetriya markazi, simmetriya tekisligi.
- B. Simmetriya o'qi, ko'zgu – burilish o'qi.
- C. Simmetriya markazi, simmetriya tekisligi, simmetriya o'qi, ko'zgu – burilish o'qi.
- D. Simmetriya tekisligi, simmetriya o'qi, ko'zgu – burilish o'qi.

64. Majburiy nurlanish uchun Eynshteyn koeffitsiyenti.

- A. $B_{ik} = \frac{1}{\rho(\nu)} \frac{Z_{ik}^{(maj)}}{N_i}$
- B. $\tau_i = \frac{1}{A_i} = \frac{1}{\sum A_{ik}}$
- C. $A_{ik} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_k}{g_i} B_{ki}$
- D. $W = -\frac{3}{2} \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \frac{\alpha_A \alpha_B}{r^6}$

65. Borning birinchi postulati formulasi qaysi javobda to'g'ri ko'rsatilgan?

- A. $\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$
- B. $(E_n = E_1, E_2, E_3, \dots, E_\infty); (E_1 < E_2 < E_3 \dots)$
- C. $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
- D. $p = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar$

66. Majburiy nurlanish tufayli yutilishning nisbiy kamayishi formulasi qaysi javobda to'g'ri ko'rsatilgan?

- A. $\frac{n_i}{n_k} \frac{g_k}{g_i}$
- B. $Z_{ik}^{(maj)} = B_{ik} \rho(\nu) n_i$
- C. $U_{in}^{(sp)} = h\nu A_{ik} n$
- D. $U_{ki}^{(yut)} = U_{ki}^{(yut)} \left(1 - \frac{n_i}{n_k} \frac{g_k}{g_i} \right)$

67. $E = E_0 \cos(\omega_0 t - kx)$ formuladagi k qanday fizik ma'noni bildiradi?

- A. To'lqin chastotasi. B. To'lqin fazasi.
C. To'lqin soni. D. To'lqin uzunligi.

68. Zarracha v – tezlik bilan nurlanishning yo'nalishiga nisbatan θ burchak ostida harakat qilayotgan bo'lsa, u holda chastotaning Doplercha o'zgarishi formulasi ...

- A. $v - v_0 = v_0 \frac{v}{c} \sin \theta = v_0 \frac{v}{c}$
B. $v - v_0 = v_0 \frac{v}{c} \cos \theta = v_0 \frac{v}{c}$
C. $v - v_0 = v_0 \frac{v}{c} \operatorname{tg} \theta = v_0 \frac{v}{c}$
D. $v - v_0 = v_0 \frac{v}{c} \operatorname{ctg} \theta = v_0 \frac{v}{c}$

69. Molekuladagi elektron o'tishlar spektrning qaysi sohasiga to'g'ri keladi?

- A. Ko'rish va ultrabinafsha.
B. Infraqizil.
C. Ko'rish.
D. Ultrabinafsha.

70. Uyg'ongan molekular tashqi maydonning ta'sirisiz ichki kuchlar ta'sirida asosiy holatga o'tishga qanday o'tish deyiladi?

- A. Spontan yoki o'z-o'zidan.
B. Majburiy.
C. Ixtiyoriy.
D. Sakrab.

71. Maksimal intensivlikning yarmiga to'g'ri keluvchi chastotalar farqiga teng kattalikka nima deyiladi?

- A. Intensivligi.
B. Spektral chiziqlarning yarim kengligi.
C. To'lqin uzunligi.
D. Chastotasi.

72. Termodinamik muvozanatda bo'lgan modda zarrachalarining sathlar bo'yicha taqsimlanishi uchun Maksvell-Bolsman qonuni?

- A. $\frac{n_j}{n_k} = \frac{g_j}{g_k} e^{-\frac{E_j - E_k}{kT}}$
B. $n_k = g_k n_0 A^{-\frac{E_j}{kT}}$
C. $n_j = g_j n_0 A l^{-\frac{E_j}{kT}}$
D. $\frac{n_j}{n_k} = \frac{g_k}{g_j} e^{-\frac{E_j - E_k}{kT}}$

73. Spektral asboblarning asosan necha qismdan iborat va ular qaysilar?

- A. 2 qism: kirish kallimatori, dispersiyalovchi qism.
B. 4 qism: kirish kallimatori, dispersiyalovchi qism, kamera, difraksion panjara.
C. 3 qism: difraksion panjara, dispersiyalovchi qism, kamera.
D. 3 qism: kirish kallimatori, dispersiyalovchi qism, kamera.

74. Spektral asboblar ajrata olish qobiliyati formulasi.

- A. $R = \frac{\lambda}{\delta \nu}$ B. $R = \frac{\lambda}{\delta \lambda}$ C. $R = \frac{\lambda}{\delta \lambda} \cdot t$ D. $R = \frac{\lambda}{\delta \lambda dt}$

75. Har qanday optik asbobning kattalashtirishi deganda nima tushuniladi?

- A. Tasvirning chiziqli o'lchamining buyumning chiziqli o'lchamiga nisbati.
B. Tasvirning chiziqli o'lchamining buyumning chiziqli o'lchamiga ko'paytmasi.
C. Tasvirning chiziqli o'lchamining buyumning chiziqli o'lchami yig'indisi.
D. Tasvirning chiziqli o'lchamining buyumning chiziqli o'lchami ayirmasi.

76. Spekrda energiyaning taqsimotini miqdoriy qayd qiluvchi qurilma bilan ta'minlangan monoxromator undagi fotoelektrik qayd qiluvchi energiyaning to'liq uzunliklari bo'yicha taqsimlanishini ko'rish sohasida aniq qayd qilish imkoniyatiga ega. Bu qaysi asbob?

- A. Spektroskop. B. Spektrometr.
C. Kvantometr. D. Polixrometr.

77. Bir vaqtda spektrning bir qancha qismini qayd qilish imkoniyatiga ega bo'lgan asbob.

- A. Kvantometr va polixrometr B. Spektrometr
C. Stilometr D. Spektrofotometr

78. Tebranishlar nazariyasi shuni ko'rsatadiki, agar molekulada n ta atom bo'lsa va ular bir chiziqda joylashmagan bo'lsa, uning tebranishlar chastotasi soni quyidagiga teng bo'ladi:

- A. $N = 2n - 6$
B. $N = 3n - 6$
C. $N = 2n - 5$
D. $N = 3n + 6$

79. Tebranishlar nazariyasi shuni ko'rsatadiki, agar molekulada n ta atom bo'lsa va ular bir chiziqda joylashgan bo'lsa (chiziqli bo'lsa), uning tebranishlar chastotasi soni quyidagiga teng bo'ladi:

- A. $N = 3n - 4$
B. $N = 3n + 5$
C. $N = 3n - 5$
D. $N = 3n + 4$

80. Valent tebranishlardan tashqari ko'p atomli molekulalarda ... tebranishlar bo'ladi, ular valent burchaklarning o'zgarishi bilan bog'liq.

- A. Oriyentatsion.
B. Induksion.
C. Dipersion.
D. Deformatsion.

AMALIY TOPSHIRIQLAR (mustaqil yechish uchun masalalar)

1-masala. Ma'lum bir spektroskopik o'tishda yutilayotgan nurlanishning to'liq uzunligi 10 mkm ga teng. Uning chastotasi (Gs), to'liq soni (sm^{-1}) va shu o'tishga mos keluvchi energiya joule/mol larda hisoblansin. Agar o'tish energiyasi ikki marta ortsa nurlanishning to'liq uzunligi qanday o'zgaradi?

Javobi: $\nu = 2,998 \cdot 10^{13}$ Gs, $\tilde{\nu} = 10 \text{sm}^{-1}$, $\Delta E = 1,987 \cdot 10^{-20}$ J/mol yoki
 $\Delta l = 1,196 \cdot 10^4$ J/mol, $\lambda = 5$ mkm.

2-masala. Br_2 , HBr va CS_2 molekularidan qaysi biri: a) mikroto'liq (aylanish spektri); b) infraqizil (tebranish spektri) sohada faol?

Javobi: a) faqat Br_2 ; b) HBr va CS_2 (antisimmetrik va deformatsion tebranish).

3-masala. Biror bir molekula asosiy holatdan ikkita a va b uyg'ongan holatga o'ta oladi. Uning yashash vaqti a holatda 10 s, b holatda 0,1 s. Uyg'ongan holatlar energetik sathlarining energiya noaniqligi va mos spektral chiziqlarning kengligi gerslarda hisoblansin.

Javobi: $\delta E \cdot \delta t \approx \frac{h}{2\pi} \approx 10^{-34}$ J/s; $\delta \nu = \frac{\delta E}{h} \approx \frac{h}{2\pi h \delta t} \approx \frac{1}{2\pi \delta t}$

a) $\Delta E \approx 10^{-33}$ J, $\delta \nu \approx 10^{-2}$ Gs; b) $\delta E \approx 10^{-31}$ J, $\delta \nu \approx 1$ Gs.

4-masala. Molekulaning asosiy va uyg'ongan holatlari energiyalari farqi $4,005 \cdot 10^{-22}$ J/molekulani tashkil qiladi. Agar asosiy sathda 1000 ta molekula bo'lsa, u holda a) 29°K; b) 145°K; d) 290°K va e) 290°K temperaturalarda uyg'ongan holatning muvozanatli to'ldirilganligi qanday? Agar energiyalar farqi 10 marta katta bo'lsa javob qanday o'zgaradi?

Javobi: $N = N_0 e^{\frac{\Delta E}{KT}}$, $\Delta E = 4,005 \cdot 10^{-22}$ J; a) 368; b) 218; d) 905; e) 900;

Agar $\Delta E = 4,005 \cdot 10^{-22}$ J; a) 0; b) 135; d) 368; e) 905.

5-masala. $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$ molekulasining aylanish spektri bir-biridan $0,71433\text{ sm}^{-1}$ masofada joylashgan chiziqlar seriyasidan iborat. Molekulaning aylanish doimiysi, inersiya momenti va atomlar orasidagi masofa (bog' uzunligi) hisoblansin. $j=9 \rightarrow j=10$ o'tishga tegishli to'lqin sonini aniqlang. 300°K temperaturadagi eng intensiv chiziq qaysi o'tishga tegishli.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 Jc} (\text{sm}^{-1}); E_j = B j(j+1); N_j = N_0 e^{-\frac{E_j}{RT}}; E = \frac{1}{2} J \omega^2;$$

maksimal intensivlik $j = \sqrt{\frac{KT}{2hcB}} - \frac{1}{2}$ ga teng bo'ladi.

Javobi: $B = 0,35717\text{ sm}^{-1}$; $J = 7,837 \cdot 10^{-42}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$;

$r = 1,756 \cdot 10^{-10}\text{ m}$; $j=9 \rightarrow j=10$ uchun $\Delta\epsilon = 7,1434\text{ sm}^{-1}$, $j_{\max} = 17$.

6-masala. Chiziqli HCN molekulasidagi bog' uzunliklari C–H = $0,106317\text{ nm}$; C≡N = $0,115538\text{ nm}$; HCN va DCN molekullari uchun inersiya momentlari va aylanish doimiysi hisoblansin.

Javobi: HCN $J = 19,005 \cdot 10^{-47}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$; $B = 1,4728\text{ sm}^{-1}$.

DCN $J = 23,254 \cdot 10^{-47}\text{ kg}\cdot\text{m}^2$; $B = 1,2037\text{ sm}^{-1}$.

7-masala. HCl molekulasini uchun aylanish doimiysi $B = 10,599\text{ sm}^{-1}$ va markazdan qochma cho'zilish doimiysi $D = 5,3 \cdot 10^{-47}$ bo'lsa, tebranish chastotasi va kuch doimiyliklarining qiymatini hisoblang. Agar tajribada olingan tebranish chastotasi 2981 sm^{-1} bo'lsa, hisoblash natijalariga ko'ra farqni tushuntiring.

Javobi: $\nu = 2995\text{ sm}^{-1}$.

8-masala. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ molekulasini uchun asosiy o'tish va birinchi obertonga tegishli polosalarning markaziy chastotasi $1876,06\text{ sm}^{-1}$ va $3724,20\text{ sm}^{-1}$. Molekulaning muvozanatdagi tebranish chastotasi, angarmoniklik doimiysi, nolinchii energiyani aniq qiymati va kuch doimiysi topilsin. $\epsilon_9 = \left(9 + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(9 + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e$ ifodada tebranish kvant soni uzluksiz o'zgaradi deb hisoblab, ϵ_9 ning maksimal qiymati va NO molekulaning dissosiyatsiya energiyasi hisoblansin.

Javobi: $\omega_e = 1903,98\text{ sm}^{-1}$; $\omega_e x_e = 13,96\text{ sm}^{-1}$; (yoki $x_e = 7,332 \cdot 10^{-3}$); $\epsilon_0 = 948,51$; $k = 1595,0\text{ kg}\cdot\text{s}^{-2}$ (yoki $1595,0\text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$); $D = 744,4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

9-masala. Kuzatishlarga ko'ra, H^{35}Cl molekulasining aylanish doimiysi $B = 10,5908\text{ sm}^{-1}$, H^{37}Cl va D^{37}Cl molekullarining aylanish doimiyliklari qiymati topilsin. OCS molekulasining infraqizil yutilish spektrida P va R qanotlar maksimumlari orasidagi masofa 300°K temperaturada topilsin. Molekuladagi masofalar C=O – $0,1164\text{ nm}$, C=S – $0,1559\text{ nm}$ ga teng. $\Delta\tilde{\nu} = \sqrt{8KTB/hc} + 2B$

Javobi: $\Delta\tilde{\nu} = 18,8\text{ sm}^{-1}$.

10-masala. HBr, HCN, C_2H_2 (chiziqli molekullar), H_2O , C_6H_6 , CH_4 molekullarida nechtdan tebranish bor?

11-masala. H_2 va D_2 molekulasining aylanma spektrini spektroskopiyani qaysi turi yordamida o'rganish mumkin? Agar H_2 ning bog' uzunligi $0,07417\text{ nm}$ bo'lsa, bu molekula spektri chiziqlari orasidagi masofa qanday bo'ladi?

12-masala. Vodorod molekulasining tebranma-aylanma kombinatsion sochilish spektrida aylanma strukturaning Q chizig'i uyg'otuvchi nurga nisbatan $4161,13$; $4155,20$ va $4125,83\text{ sm}^{-1}$ ga siljigan. Tebranma-aylanma o'zaro ta'sir doimiysi $\alpha_e = B' - B''$ va infraqizil yutilish spektrida taqiqlangan $1-0$ o'tishga tegishli tebranma ν_0 chastota topilsin.

13-masala. Deyterovodorod (HD) molekulasining tebranma-aylanma kombinatsion sochilish spektrida aylanma strukturaning Q chizig'i uyg'otuvchi nurga nisbatan $3632,06$; $3620,51$ va $3608,99\text{ sm}^{-1}$ ga siljigan. Tebranma-aylanma o'zaro ta'sir doimiysi va infraqizil yutilish spektrida taqiqlangan $1-0$ o'tishga tegishli tebranma ν_0 chastotani aniqlang.

14-masala. CO molekulasining infraqizil yutilish spektrida $\nu_e = 2143,3$; $4260,1$ va $6350,4\text{ sm}^{-1}$ polosalar kuzatiladi. Ularning intensivligi katta chastotaga tomon keskin kamayadi. CO molekulasining ω_e tebranish chastotasi, $\omega_e x_e$ angarmoniklik va K_e kuch doimiylikni aniqlang.

15-masala. $D^{35}\text{Cl}$ molekulasining infraqizil yutilish spektrida intensivligi to'liq soni ortishi bilan keskin kamayib boruvchi qator tebranma-aylanma polosalar kuzatiladi. Polosalarning markazi 2091,0; 4128,6; 6112,8 sm^{-1} da, bu polosalarning mos $\nu' - \nu''$ tebranma o'tishlarga tegishliligi va tebranish chastotasi ω_e , angarmoniklik $\omega_e x_e$ hamda kuch doimiyligi K_e ni aniqlang.

16-masala. Vodorod molekulasining aylanish doimiyligi: $B_0=59,339$; $B_1=56,364$; $B_2=53,475$; $B_3=50,628$ sm^{-1} ; B_e va tebranma-aylanma o'zaro ta'sir doimiysi α_e ni aniqlang.

Ikkinchi ilovadagi jadvalda keltirilgan molekularlar uchun qiymatlardan foydalanib quyidagi masalalar yechilsin.

1-masala. Molekulaning aylanma harakati uchun kombinatsion sochilish va infraqizil yutilish spektrida dastlabki beshta aylanma chiziqlarning qiymatlari aniqlansin. Infraqizil uchun $\Delta E_j = E_{j+1} - E_j = 2B(j+1)$, kombinatsion sochilish uchun $\Delta E_{j,j+2} = E_{j+2} - E_j = 4B\left(j + \frac{3}{2}\right)$. B ning qiymati har bir molekula uchun ilovada berilgan.

2-masala. Molekula aylanma polosasi maksimum intensivligidan foydalanib aylanish kvant sonining qiymatlari 90°K, 300°K va 600°K da hisoblansin.

Javobi: $j_{\max} = \sqrt{\frac{KT}{2Bhc} - \frac{1}{2}} = 0,59\sqrt{\frac{T}{B}} - 0,5$ sathning maksimal to'ldirilganligi).

3-masala. Asosiy va uyg'ongan tebranma holatlarda ilovadagi molekularlar uchun yadrolar orasidagi masofalar va tebranish amplitudalari topilsin.

Javobi: $B = \frac{h}{8\pi^2 J \cdot s} (\text{sm}^{-1}) = \frac{28 \cdot 10^{-40}}{J} \text{sm}^{-1}$. $J = mv^2$; $q = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 M \nu}}$

yoki $q_{09} = 8,2\sqrt{\frac{1}{M \nu}} \text{ \AA}$.

4-masala. Ilovadagi jadvalda keltirilgan molekularlarning dis-sosiatsiya energiyalari D_e va D_0 topilsin. $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e H_e}$.

5-masala. Ilovadagi jadvalda keltirilgan molekularlarning asosiy tebranish chastotasi $\nu_{1,0}$ va birinchi uch oberton chastotalari hisoblansin.

$$\nu_{1,0} = \omega_{ye} - \omega_{ye} x_e - \text{asosiy chastota}, \nu_{3,0} = 9[\omega_e + \omega_e x(9+1)].$$

6-masala. Aylanish kvant soni j ning qanday qiymatlarida asosiy polosa va birinchi obertonning kanti kuzatiladi.

$$m_{\text{kant}} = \frac{(B' + B'')^2}{2(B'' - B')}; \quad \nu_{\text{kant}} - \nu_0 = \frac{(B' + B'')^2}{4(B'' - B')}.$$

7-masala. Molekula potensial energiyasi minimumi va dis-sosiatsiya chegarasi orasida nechta tebranma sath joylashadi?

8-masala. 100°K, 300°K va 1000°K da P va R qanotlar orasidagi masofa topilsin. $\Delta \nu_{PR}^2 = 8RTB$.

9-masala. H^{35}Cl va H^{37}Cl hamda $\text{C}^{12}\text{O}^{16}$ va $\text{C}^{13}\text{O}^{16}$ molekulari izotoplarida tebranma-aylanma chiziqlar chastotalari qanchaga farq qiladi? (M – keltirilgan massa)

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}; \quad \rho = \frac{\omega_e^T}{\omega_e} = \sqrt{\frac{M}{M^T}}; \quad M = \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

ILOVALAR

1-ilova

TEST SAVOLLARIGA JAVOBLAR

Savol	To'ri javob	Savol	To'ri javob	Savol	To'ri javob	Savol	To'ri javob
1	A	21	C	41	A	61	D
2	B	22	A	42	D	62	B
3	A	23	B	43	B	63	A
4	C	24	D	44	C	64	A
5	D	25	A	45	B	65	B
6	B	26	C	46	A	66	D
7	A	27	B	47	B	67	C
8	C	28	C	48	C	68	B
9	A	29	A	49	C	69	A
10	B	30	B	50	D	70	A
11	A	31	C	51	C	71	B
12	D	32	D	52	C	72	C
13	A	33	A	53	A	73	D
14	C	34	D	54	D	74	B
15	B	35	B	55	C	75	A
16	D	36	C	56	B	76	A
17	A	37	A	57	C	77	C
18	A	38	A	58	A	78	B
19	B	39	B	59	B	79	C
20	D	40	C	60	C	80	D

2-ilova

Ikki atomli molekularlarning aylanma va tebranma doimiyliklari (sm^{-1})

№	Molekula	B_e	α_e	R (Å)	ω_e	$\omega_e x_e$
1.	H ₂	60,86	3,06	0,741	4397	121
2.	H ₂ ⁺	29,95	1,59	1,057	2323	67,5
3.	HF	20,96	0,796	0,917	4139	90,4
4.	HCl	10,59	0,307	1,275	2990	52,10
5.	DCI	5,445	0,112	1,275	2071	25,9
6.	HBr	8,471	0,233	1,414	2650	45,1
7.	HJ	6,511	0,169	1,609	2310	39,7
8.	CO ⁺	1,977	0,019	1,115	2215	15,4
9.	S ¹² O	1,931	0,0175	1,128	2170	13,4
10.	S ¹³ O	1,846	0,0169	1,129	2121	12,6
11.	N ₂	1,998	0,0173	1,098	2359	14,3
12.	O ₂	1,445	0,016	1,207	1580	11,7
13.	O ₂ ⁺	1,672	0,020	1,123	1876	16,6
14.	F ₂	0,890	0,014	1,443	924	16
15.	Cl ₂	0,244	0,0015	1,988	560	2,67
16.	Br ₂	0,081	0,00032	2,281	323,3	1,08
17.	I ₂	0,037	0,0001	2,665	214,5	0,61
18.	NO	1,705	0,0183	1,151	1917	14,4
19.	P ₂	0,304	0,0015	1,893	781	2,82
20.	S ₂	0,296	0,0016	1,889	726	2,85
21.	SO	0,721	0,0057	1,481	1148	6,1
22.	Xe ₂	0,013	0,0003	4,37	21,1	0,63
23.	BF	1,507	0,0198	1,263	1402	11,8
24.	C ₂	1,632	0,0166	1,312	1642	11,7
25.	LiF	1,345	0,0203	1,564	910	7,93
26.	Cs ₂	0,013	0,00003	4,65	42,0	0,08
27.	B ₂	1,212	0,014	1,59	1051	9,35
28.	CF	1,417	0,0184	1,272	1308	11,1
29.	CCl	0,694	0,0067	1,645	867	6,2
30.	CH	14,46	0,534	1,12	2359	63
31.	CN	1,899	0,0174	1,172	2069	13,1
32.	Cl ₂ ⁺	0,27	0,0016	1,892	646	3,02

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М., 1962. С. 891.
2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. – М., 1949.
3. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М., 1949.
4. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. – М., 1972. С. 699.
5. Брандмюллер И., Мозер Г. Введение в спектроскопию комбинационного рассеяния света. – М., «Мир», 1964.
6. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. – М., «Наука», 1970.
7. И.Малышев. Введение в экспериментальную спектроскопию. ЛГУ, 1973.
8. Н.Г.Бахшиев. Введение в молекулярную спектроскопию. ЛГУ, 1974.
9. Дж.Пименталь, О.Мак Клелан. Водородная связь. М.1964.
10. К.Бенуэлл. Основы молекулярной спектроскопии. М. 1985
11. «Водородная связь», под ред. Н.Д. Соколова, Наука, М. 1981.
12. «Molecular Cryospectroscopy», Advances in Spectroscopy, Vol. 23. Ed. Clark, R. J. H., Hester, R. E., Wiley: New York, 1995.
13. Мурадов Г., Тохадзе К.Г. Молекулярная спектроскопия, вып.6. ЛГУ. 1983. с. 68.
14. Мурадов Г., Тохадзе К.Г. Оптика и спектроскопия. 1984. т.56, вып. 1, с.12.
15. Tokhadze K.G., Mielke Z. J. Chem. Phys. 1993. v. 99. № 7. p. 5071.
16. Булычев В.П., Мильке З., Тохадзе К.Г., Уткина С.С., Оптика и спектроскопия. 1999. т. 86. вып. 3. с. 403.

17. Дубнова Н.О., Мильке З., Тохадзе К.Г., Филиппов Н.Н. Оптика и спектроскопия. 1993. т. 74. вып. 3. с. 502.
18. Fraser G.T., Pine A.S. J. Chem. Phys. 1986. v. 85. № 5. p. 2502
19. Берников М.А., Воронин А.Ю., Тохадзе К.Г., Тылец Н.А. Оптика и спектроскопия. 1988. т. 65. вып. 3. с. 540.
20. Р.Драго. Физические методы в химии. – Москва: МИР. 1981. – 197с.
21. Давыдов.А.С. Квантовая механика. Физматгиз, М. 748 с. (1963).
22. Т.Кларк «Компьютерная химия». - Москва. Изд. «МИР» 1990. -269 с.
23. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев «Теория строения молекул».- Москва. ВШ. 1979. -359 с.
24. Pulay P., Fogarasi G., Pongar G., Boggs I.E. and Varga A. Combination of theoretical ab initio and experimental information to obtain reliable harmonic force constants. Scaled quantum mechanical (QM) force fields for glyoxal, acrolein, butadiene, formaldehyde, and ethylene //J.Am.Chem.Soc., 1983, 24(105). P.7037-7047.
25. Чечко В.Е., Заремба В.Г. Молекулярные взаимодействия в растворах с сильной водородной связью // Хим. Физика. 1993. №7(12). С.1036-1039.
26. Тухватуллин Ф.Х., Ташкенбаев У.Н., Жумабоев А., Муродов Г., Хушвактов Х., Абсанов А. Спектры комбинационного рассеяния и межмолекулярное взаимодействие в муравьиной кислоте и ее растворах. // Журнал Хим. физ. 2003, №6, С.205-210.
27. Н.Д.Соколов. Водородная связь. Москва: Наука, 1989.
28. Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва: Знание. 1983. - 64 с.