

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida
UDK 535.33:539.1

XOLIKULOV O'TKIRJON ARZIMUROTOVICH

KARBON KISLOTALARI MISOLIDA MOLEKULYAR
AGREGATSIYALARNING TUZILISHINI KOMBINATSION
SOCHILISH SPEKTRLARI HAMDA KVANTO – KIMYOVIY
HISOBLASHLAR ORQALI O'RGANISH

5A140202 – FIZIKA (yo'nalishlar bo'yicha)

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

Ish tekshirildi va himoyaga
ruxsat berildi.

« Optika » kafedrasi mudiri

f.-m.f.d., prof. A.Jumaboyev

« __ » _____ 2018 y.

Ilmiy rahbar :
fizika-matematika fanlar doktori,
prof. A.Jumaboyev

« __ » _____ 2018 y.

MUNDARIJA

KIRISH	3
I BOB. NAZARIY QISM	
1.1 §. Yorug'likning kombinatsion sochilish usuli va uning ahamiyati	7
1.2 §. Molekulalararo o'zaro ta'sir va ularning tebranish spektrida namoyon bo'lishi.....	14
1.3 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va vodorod bog'lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi	22
1.4 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda molekulalarning strukturasi.....	29
II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLARNI BAHOLASH	
2.1 §. Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni tajribaga tayyorlash.....	33
2.2 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.....	36
2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi.....	42
III BOB. CHUMOLI KISLOTASI VA UNING ERITMALARIDA OLINGAN TAJRIBA NATIJALARI TAHLILI	
3.1 §. Chumoli kislotasi va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni kombinatsion sochilish spektrlari yordamida o'rganish.....	47
3.2 §. Chumoli kislotasi va uning agregatlarini kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish.....	53
IV BOB. SIRKA KISLOTASI VA UNING ERITMALARIDA OLINGAN TAJRIBA NATIJALARI TAHLILI	
4.1 §. Sirka kislotasi va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni kombinatsion sochilish spektrlari yordamida o'rganish.....	56
4.2 §. Sirka kislotasi va uning agregatlarini kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish	60
Xulosa	67
Foydalanilgan adabiyotlar	69

Kirish

Ishning dolzarbligi: Tabiatdagi barcha moddalar mayda zarralardan, ya'ni atom va molekulalardan tashkil topgan bo'lib, ular o'zaro ta'sirlashib turadi. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin egallaydi. Molekulalararo vodorod bog'lanish molekulalarning tebranma spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Bu esa muhitlar strukturasi va xossalari to'g'risidagi ma'lumotlarni o'rganish imkonini beradi. Molekulalararo vodorod bog'lanishni o'rganishda ko'plab usullar mavjuddir. Bu usullardan biri yorug'likning kombinatsion sochilish usulidir. Yorug'likning kombinatsion sochilish usuli moddaning molekulyar tuzilishini tadqiq etishning muhim usuli hisoblanadi. Molekula tebranishlarining xususiy chastotalari bu usul yordamida osongina aniqlanadi. Bu usul molekula simmetriyasining xarakteri, molekulalar ichida ta'sir qiladigan kuchlarning kattaligi va umuman molekulyar dinamikaning o'ziga xos tomonlari to'g'risida fikr yuritishga imkon beradi.

Molekulalararo vodorod bog'lanish hayotning muhim tarkibiy qismi hisoblangan suvning va boshqa suyuqliklarning zarrachalari orasidagi ta'sirini vujudga keltiradi. Toza suyuqliklar va ularning eritmalarini amaliyotda qo'llanilishi tufayli ularning hossalari chuqur o'rganish zaruriyati paydo bo'ladi. Bizga ma'lumki, suyuqliklar va ularning turli xil eritmaları murakkab sistemalar qatorida turadi, ayni vaqtda suyuqliklarning o'zi murakkab bo'lib, uning tuzilishi, anomal xossalari, molekulalararo vodorod bog'lanishi va molekulyar manzarasi bo'yicha hozirgi kungacha ilmiy tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Suyuqliklar va ularning aralashmalari oziq-ovqat va boshqa sanoat tarmoqlarida, shuningdek, organizmlarning faoliyatida ham muhim o'rin egallaydi. Shuning uchun suyuqliklarni o'rganish masalasi hozirgi vaqtgacha dolzarbdir. Shu maqsadda biz suyuqliklardan chumoli kislotasi va sirka kislotasini tanlab oldik.

Tadqiqot obyekti: Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi hali to'lig'icha o'rganilmagan. Magistrlik dissertatsiyasidagi tadqiqotlar karbon kislotalari vakili bo'lgan chumoli va sirka

kislotasi hamda uning eritmalarida o'tkazildi. Kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar molekulyar agregatlar hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntirishda mavjud bo'lgan muammolarni yechish uchun xizmat qiladi.

Ishning maqsadi va vazifalari: kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali chumoli va sirka kislotasi hamda ularning eritmaları misolida molekulalararo vodorod bog'lanishning spektral namoyon bo'lishi haqida yangi ilmiy ma'lumotlar olishdan iborat.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni bajarildi:

- Chumoli va sirka kislotasi molekulalarida molekulalararo o'zaro ta'sir agregatlar hosil bo'lishining o'ziga xos xususiyatlarini, ularning spektral namoyon bo'lishi natijalaridan foydalanib o'rganish;
- Chumoli kislotasining CCl_4 , geksan va suvdagi eritmalarida molekulalararo o'zaro ta'sirning spektral namoyon bo'lishini o'rganish;
- Chumoli kislotasi monomeri, dimeri va suv bilan hosil qiladigan agregatlarida molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishni kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish;
- Sirka kislotasining CCl_4 va atsetonitrildagi eritmaları misolida molekulalararo o'zaro ta'sirning spektral namoyon bo'lishini o'rganish;
- Sirka kislotasi va atsitonitril molekulalarining monomerlariva o'zaro hosil qilgan agregatlarida molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishni kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish.

Tadqiqot usuli: yorug'likning kombinatsion sochilish usuli, noemperik kvanto-kimyoviy hisoblashlar.

Tadqiqot ishning ilmiy yangiligi: toza chumoli kislotasi molekulalari o'zaro kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va bu

maksimumlar orasidagi farq 50 cm^{-1} ni tashkil etar ekan. Chumoli kislotasini CCl_4 eritganimizda molekulalararo vodorod bog'lanish hosil tufayli hosil bo'lgan agregatlarni buzar ekan va buning natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan. Shuningdek, chumoli kislotasini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlarni alohida-alohida ko'rish imkoni hosil bo'lar ekan. Chumoli kislotasi molekulasining C-H guruhi toza chumoli kislotasida ham suv bilan eritmasida ham molekulalararo vodorod bog'lanishda qatnashar ekan va spektral chiziqning anomal kengayishiga olib kelar ekan. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ikkita chumoli kislotasi molekulasi molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lishi va dimer hosil bo'lish energiyasi $13,2 \text{ kkal/mol}$ ga tengligini ko'rsatdi. Sirka kislotalarida molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganish maqsadida o'tkazilgan tajriba va kvanto-ximik hisoblashlar natijasida, ularning C=O tebranishiga tegishli polosaning murakkabligi, dipol momenti, zarayadlar taqsimoti, dipolyarizatsiya koeffitsienti, bog'lanishlar orasidagi masofalar, agregat hosil bo'lish energiyalari va boshqa parametrlar aniqlandi. Sirka kislotalari molekulalaridagi C-H guruhi vodorod atomi, molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishda faol qatnashadi. Sirka kislotasida yopiq dimerlar, zanjirli agregatlar va erkin C=O bog'lanishga ega bo'lgan agregatsiyalardan tashqari uch molekulali agregatlar ham bo'lishi mumkinligi ko'rsatildi. Bu agregatlarda vodorod bog'lanishlar C-H va O-H guruhlarida vodorod atomlari tomonidan amalga oshiriladi. Sirka kislotasi monomer hamda dimer molekulari uchun, hisoblashlarga asosan, =O kislorod atomi bilan kislotaning O-H guruhidagi vodorod atomi o'rtasida kuchsiz vodorod bog'lanish mavjudligi, sirka kislotasi atsetonitril molekulasi bilan kuchli vodorod bog'lanish orqali yopiq dimer hosil qilishi aniqlandi.

Tadqiqot ishining amaliy ahamiyati: bunday tadqiqotlar fundamental xarakterga ega, optika va molekulyar fizikaning muammoli masalalarini yechishga qaratilgan, ya'ni – moddaning suyuq holatida molekulalar agregatsiyasi masalalarini yechish, moddaning makroskopik xossalarini aniqlashda

agregasiyalar o'rnini aniqlash, molekulalararo vodorod bog'lanish muammolarini o'rganish uchun molekulyar spektroskopiya usullarini rivojlantirish. Molekulyar agregasiyalar va molekulalararo vodorod bog'lanishning tirik organizmlar hayoti va faoliyatidagi o'rnini hisobga olganda, bunday tadqiqotlar tirik organizmlar faoliyati jarayonida molekulyar agregasiyalar molekulalararo vodorod bog'lanish rolini chuqurroq tushunishiga olib keladi.

Magistrlik dissertatsiya ishi – kirish, 4 ta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat bo'lib, ish 73 sahifada bayon qilingan.

NAZARIY QISM

1.1 §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi usuli va uning ahamiyati

Muhitga tushgan yorug'lik qaytish, sinish va yutilishdan tashqari sochiladi ham. Yorug'lik maydoni ta'sirida tebranayotgan elektronlarning majburiy tebranishlari tufayli paydo bo'ladigan ikkilamchi to'lqinlar yorug'lik to'lqini olib kelayotgan energiyaning bir qismini chetga sochib yuboradi. Boshqacha qilib aytganda moddadan yorug'lik tarqalayotganda yorug'lik sochilishi kerak. Bunday hodisa yuz berishi uchun yorug'lik to'lqinining o'zgaruvchi maydoni ta'siri ostida tebrana oladigan elektronlarning bo'lishi yetarlidir [37].

Reley sochilishida sochilgan yorug'lik chastotasi tushuvchi yorug'lik chastotasiga mos keladi. Sochilishning bunday turining birinchi bo'lib Reley aniqlagani uchun bunday sochilish Reley sochilish deb yuritiladi. Bu sochilish kogerent tarzda yuz beradi. Shu sababli ham Reley sochilishi-yorug'likning kogerent sochilishidir (1-rasm, a). Biroq sinchiklab o'tkazilgan tekshirishning ko'rsatishicha, sochilgan yorug'lik spektrida tushayotgan yorug'likni xarakterlaydigan chiziqlardan tashqari qo'shimcha chiziqlar (yo'ldoshlar) borligi, bular tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida turishi ma'lum bo'ldi (2-rasm).

Yo'ldoshlar tushayotgan yorug'likning har qanday spektral chizig'i yonida kelgani uchun, bu yo'ldoshlarni qanday sharoitda payqash mumkin, degan savol tug'iladi. Yo'ldoshlar ko'rinadigan bo'lishi uchun tushayotgan yorug'lik spektri tutash spektr bo'lmay, balki alohida chiziqlar (monoxromatik chiziqlar) to'plamidan iborat bo'lishi kerak. Bu hodisaning quyidagi qonunlari tajribadan topilgan [37-41].

- 1) Yo'ldoshlar tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida bo'ladi.
- 2) Uyg'otuvchi (tushayotgan) yorug'lik spektral chizig'ining ν_0 chastotasi bilan yo'ldoshlardan har bir chiziqlarning $\nu', \nu'', \nu''' \dots$ chastotalari orasidagi $\Delta\nu$ farq sochuvchi modda uchun xarakterli bo'lib, uning molekulalarining xususiy tebranishlari chastotalariga (ν^i) teng:

$$\Delta\nu_1 = \nu_0 - \nu' = \nu_1^i, \quad \Delta\nu_2 = \nu_0 - \nu'' = \nu_2^i, \quad \Delta\nu_3 = \nu_0 - \nu''' = \nu_3^i, \dots$$

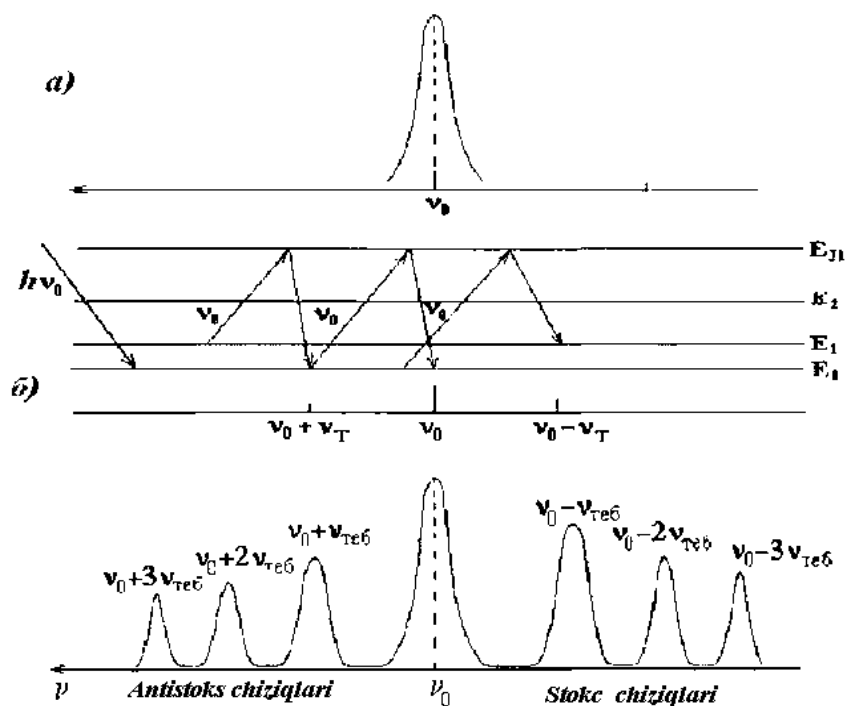
3) Yo‘ldoshlar uyg‘otuvchi chiziqdan ikki tomonda simmetrik yotuvchi chiziqlarning ikki sistemasidan iborat, (1-rasm) ya’ni

$$\nu_0 - \nu_r = \nu_\nu - \nu_0.$$

Bu yerda ν_r chastota uyg‘otuvchi chastotalardan uzunroq to‘lqinli tomonda joylashgan yo‘ldoshlarning chastotalarini, ν_ν chastota esa uyg‘otuvchi chastotalardan ikkinchi tomonda yotgan yo‘ldoshlarning chastotalarini bildiradi. Spektrning qizil qismiga yaqin joylashgan va shuning uchun «qizil» yo‘ldoshlar deb ataladigan birinchi yo‘ldoshlar «binafsha» yo‘ldoshlardan ancha intensivdir (1-rasm).

4) Temperatura ko‘tarilganda «binafsha» yo‘ldoshlarning intensivligi tez ortadi.

Kombinatsion sochilishni birinchi bo‘lib G.S.Landsberg va L.I. Mandelshtamlar hamda Hind olimlari Raman va Krishnanlar kashf etishgan. Hind olimlari Nobel mukofotiga sazovor bo‘lishgan [10].



1-rasm. Uyg‘otuvchi manbaning (a) va kombinatsion sochilish spektrining (b) sxematik ko‘rinishi. ($E_0, E_1, \dots$ energetik holatlar)

Yorug'likni kombinatsion sochilishining mumtoz nazariyasi

Kombinatsion sochilish hodisasi klassik nazariya nuqtai nazaridan quyidagicha tushuntiriladi. Ushbu hodisada yo'ldoshlarning paydo bo'lish sabablari yorug'lik to'lqinini sochuvchi muhit molekulasida atomlarning past chastotali tebranishlari bilan modulyatsiyalanishi orqali tushuntirish mumkin. Molekulaning qutblanishi, umuman qaraganda uni tashkil qilgan atomlarning joylashishiga bog'liq [6,37,43]. Atomlar tebranganda qutublanish α_0 - o'rtacha qiymat atrofida shu tebranishdagi buni quyidagicha izohlash mumkin:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + F(t) \quad (1.1.1)$$

Ushbu tebranishlarning chastotasi 10^{12} - 10^{13} Gs bo'lib, elektromagnit to'lqin shkalasining infraqizil spektri sohasiga to'g'ri keladi. Boshqacha aytganda, kattalikni o'zgarishi tushayotgan yorug'likning ($\approx 10^{15}$ Gs) elektr maydonning tebranishiga nisbatan sekinroq o'zgaradi. Shu sababga ko'ra ham tushayotgan yorug'lik to'lqining monoxromatik maydonida molekulaning dipol momentini o'zgarishi

$$p(t) = \alpha \cdot E = [\alpha_0 + F(t)] E_0 \cos \omega t \quad (1.1.2)$$

qonun bo'yicha ro'y beradi, ya'ni amplitudasi modulyatsiyalangan tebranishdan iborat bo'ladi. Bu yerda $E = E_0 \cos \omega t$ -yorug'lik to'lqinining o'zgaruvchan elektr maydoni, E_0 yorug'lik to'lqini elektr maydoni kuchlanganligini amplitudasi, $\omega = 2\pi\nu$ - tushayotgan yorug'likning burchak chastotasi, α - molekulaning qutblanuvchanligi, faqat uning tuzilishi va xossasiga bog'liq bo'lgan doimiy [6,37].

Bu jarayonda sochilgan yorug'lik maydon kuchlanganligining tebranishi ham modulyatsiyalanadi. Bu tebranishlarning eltuvchi chastotasi tushayotgan yorug'lik to'lqining chastotasi ω ga teng, modulyatsiya esa ω_l - chastotalarda (sochuvchi modda molekulasidagi atomlarning tebranish chastotasi) yuz beradi. Amplitudasi modulyatsiyalangan bunday tebranishlarning spektri ω - chastotali eltuvchi chastota bilan bir qatorda $\omega \pm \omega_l$, chastotaga ega bo'lgan kombinatsion tebranishlar hosil bo'ladi. Boshqa so'z bilan aytganda sochilgan yorug'likning

spektri shu molekula haqida axborot beradi. Bu spektrni o'rganish va taxlil etish orqali molekula strukturasi va tuzilishini bilishga muvaffaq bo'lamiz [38,43].

Klassik elektrodinamika qonuniga binoan, $\omega = 2\pi\nu$ chastotada tebranayotgan dipol intensivligi

$$I_{\nu} = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} \alpha^2 E_0^2 \quad (1.1.3)$$

ga teng bo'lgan monoxromatik nur chiqaradi.

$\alpha \neq const$ hol uchun, ya'ni sochuvchi muhit molekulasining qutublanuvchanligi o'zgaruvchan bo'lsa u holda molekulaning dipol momenti ham vaqt bo'yicha o'zgaradi. Umuman, molekula qutublanuvchanligi yadro tebranishini dipol tebranishlarida ishtirok etishi sababi bilan ham o'zgarib turishi kerak. Elektronlar bilan yadroni o'zaro bog'langanligi sababli majburiy ν chastotada tebranayotgan elektronlar yadroning ham tebranishini yuzaga keltiradi. Biroq yadroning massasi elektronning massasiga nisbatan nihoyatda katta bo'lgani uchun yadroning tebranishi juda ham kuchsiz bo'ladi. Bu esa molekulaning qutblanishini o'zgarishiga olib keladi. Natijada sochilgan yorug'likni chastotasi o'zgaradi va siljish nokogerent bo'lib qoladi.

Shunday qilib, klassik elektrodinamika sochilgan yorug'lik spektrida siljimagan chiziqning (ν) har ikki tomonida ν_i masofaga simmetrik siljigan chiziqlar – yo'ldoshlarni paydo bo'lishini to'g'ri tushuntirib beradi va ularning intensivligi

$$I_{s,A} = \frac{4\pi^4}{3C^2} (\nu_R^{S,A})^4 \alpha^4 E_0^2 = \frac{4\pi^4}{3C^2} (\nu_0 \mp \nu_i)^4 \alpha^4 E_0^2 \quad (1.1.4)$$

formula bilan hisoblanadi. Bunda $\nu_R^{S,A}$ - Raman chastotasi (stoks va antistoks chiziqlari uchun).

Mumtoz elektrodinamika nuqtai nazaridan stoks va antistoks chiziqlarining intensivligi teng ekanligi kelib chiqadi. Eksperiment natijalaridan yaxshi bilamizki, ushbu chiziqlarning (yo'ldoshlarning) intensivligi teng emas, jumladan qizil yo'ldoshlar-stoks chiziqlarining intensivligi binafsha yo'ldoshlarning

intensivligidan yuqori ekanligini ko'rsatadi. Klassik fizika qizil va binafsha yo'ldoshlarning intensivliklari orasidagi ushbu miqdoriy farqni tushuntirib bera olmadi. Yorug'likning kombinatsion sochilishdagi intensivliklarning miqdoriy muammosini faqat kvant tasavvurlari asosida to'g'ri tushuntirish mumkin [6,37,43].

Yorug'likni kombinatsion sochilishini kvant nazariyasi

Yorug'lik kvantlari to'g'risidagi soddalashtirilgan tasavvurdan foydalanib, kombinatsion sochilish hodisasining mohiyatini anglab yetish mumkin. Kvant tasavvurlariga asosan, ν_0 chastotali yorug'lik ma'lum bir ulushlar (kvantlar) tarzida tarqalib, bularning miqdori $h\nu_0$ ga teng bu yerda $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s - Plank taklif etgan universal doimiydir. Shuning uchun o'zida ν_0 chastotali tebranishlar bo'layotgan atom $h\nu_0$ energiya zahirasi ega bo'ladi. Bu energiyani atom o'shanday chastotali yorug'lik tarzida chiqarishi mumkin. Bu nuqtai nazardan yorug'likning molekulalarda sochilishini yorug'lik kvantlarining (ya'ni fotonlarning) molekulalar bilan to'qnashishi deb qarash mumkin, bu to'qnashish natijasida fotonlar uchish yo'nalishini o'zgartiradi, ya'ni chetga sochiladi. Fotonlar bilan molekulalar o'rtasidagi to'qnashishlar elastik bo'lishi ham, noelastik bo'lmasligi ham mumkin. To'qnashish elastik to'qnashish bo'lgan holda molekulaning energiyasi va fotonning ν_0 chastotasi o'zgarmaydi, bu hol Reley sochilishiga mos keladi (1-rasm). Releycha sochilish paytida sochilgan yorug'lik kvantlarining chastotasi muhitga tushayotgan yorug'lik kvantlarining chastotalariga mos keladi. Shuning uchun ham Releycha sochilishga **elastik** sochilish ham deyiladi [6,33,57].

To'qnashish elastik bo'lmagan holda fotonning energiyasi $h\nu_i$ tebranma kvant miqdorida ortadi yoki kamayadi. Agar yorug'lik tebranish holatida bo'lmagan molekula bilan o'zaro ta'sir qilishsa, yorug'lik molekulaga energiyasining tegishli qismini berib, $h\nu' = h\nu_0 - h\nu_i$ yoki $\nu' = \nu_0 - \nu_i$ tenglamaga muvofiq ravishda kichik chastotali nurga (qizil yo'ldosh, Stoks chizig'iga)

aylanadi, bu yerda ν_0 o'yg'otuvchi yorug'lik chastotasi, ν_i molekula tebranishlarining chastotasi.

Agar yorug'lik tebranish holatida turgan molekulaga, ya'ni $h\nu_i$ - energiyaga ega bo'lgan molekulaga ta'sir qilsa, u holda yorug'lik molekuladan bu energiyani tortib olib, $h\nu' = h\nu_0 + h\nu_i$ yoki $\nu' = \nu_0 + \nu_i$ tenglamaga muvofiq ravishda katta chastotali nurga (Binafsha yo'ldosh, antistoks chizig'iga) aylanadi. Buni 1-rasmdan osongina tushinish mumkin. Yuqorida aytilganlardan kelib chiqib kombinatsion sochilishga quydagicha ta'rif berish mumkin: Sochilgan yorug'likning chastotasi tushayotgan yorug'likning chastotasi ν_0 bilan molekular ichida bo'ladigan tebranishlar chastotasining ν_i kombinatsiyasidan tarkib topadi. Shuning uchun bu sochilish kombinatsion sochilish deb ataladi [6,37,43].

Tebranish holatida bo'lgan molekular soni uyg'otilmagan molekular sonidan ancha kam bo'ladi, shuning uchun binafsha yo'ldoshning intensivligi qizil yo'ldosh intensivligidan beqiyos darajada kam bo'lishi kerak; tajribada ham xuddi shunday bo'ladi. Temperatura ko'tarilgan sari uyg'otilgan molekular soni tez ko'payadi, shunga yarasha binafsha yo'ldoshlarning intensivligi tez ortishi kerak; bu ham tajribada tasdiqlanmoqda. Stoks va antistoks chiziqlarining intensivligi temperaturaga bog'liq. Misol uchun stoks chiziqlarining ikki xil temperaturada intensivliklarining qiymati quyidagi nisbatda bo'ladi:

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT_2}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT_1}}\right)} \quad (1.1.5)$$

Stoks chiziqlarining intensivligi temperaturaga teskari proporsional bo'lardi. Antistoks chiziqlariniki esa temperaturaga to'g'ri proporsional bo'ladi:

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{KT_1}}}{e^{-\frac{h\nu}{KT_2}}} \quad (6)$$

Stoks va antistoks chiziqlarining intensivliklari nisbati

$$\frac{I_{ac}}{I_c} \approx \left(\frac{\nu_0 + \nu_{teb}}{\nu_0 - \nu_{teb}} \right)^4 \quad (7)$$

bundan ko‘rinadiki chastotaning turtinchi darajasiga proporsional ekan.

Haqiqatda, ν chastotali kombinatsion chiziqning intensivligi molekulaning bu chastotaga mos keladigan tebranishlar qilishida molekulaning α **qutblanuvchanligi naqadar ko‘p o‘zgarishi** bilan aniqlanadi. Qutblanuvchanlikning o‘zgarishi bilan elektr momentining o‘zgarishi turli xil tebranishlarda turlicha ifodalanishi mumkin.

Ba’zi tebranishlar **infraqizil** spektrida, aktiv bo‘lsa, boshqasi **kombinatsion sochilish** spektrida aktiv bo‘ladi.

Kombinatsion sochilish metodi moddaning molekulyar tuzilishini tadqiq etishning muhim metodi hisoblanadi. Molekula tebranishlarining xususiy chastotalari bu usul yordamida osongina aniqlanadi; bu usul molekula simmetriyasining xarakteri, molekulalar ichida ta’sir qiladigan kuchlarning kattaligi va umuman molekulyar dinamikaning o‘ziga xos tomonlari to‘g‘risida fikr yuritishga imkon beradi.

Ko‘p hollarda bu usul infraqizil yutilish metodi bilan birga qo‘shib o‘rganilib, molekulani to‘liq tadqiq etish imkonini beradi. Kombinatsion sochilish spektrlari molekulalar uchun shunchalik harakterlidirki, bu spektrlar yordamida murakkab molekulyar aralashmalarni, ayniqsa kimyoviy yo‘l bilan analiz qilish qiyin yoki hatto analiz qilib bo‘lmaydigan organik molekulalar aralashmalarini analiz qilish mumkin. Masalan: uglevodorodlarning juda murakkab aralashmasi bo‘lgan benzinlarning tarkibi kombinatsion sochilish metodi yordamida samarali ravishda analiz qilinadi [29, 38,43].

Yuqorida gap dastlabki nurlanishning muhit molekulalari bilan o‘zaro ta’sir qilishda paydo bo‘ladigan kombinatsion sochilish to‘g‘risida bordi. Yorug‘likni atom yoki ionlar sochib yuborganda ham shunga o‘xshash hodisa yuz beradi. Masalaning mohiyatiga tushunib yetish uchun atom holidagi gazlarda yorug‘likning yutilishi va dispersiyasini o‘rganish natijalarini esga olish kerak bo‘ladi. Atomni ossillyatorlar to‘plami deb qarash mumkin; bu ossillyatorlarning

xususiy chastotalari atomning ixtiyoriy ikki kvant holatidagi energiyalari ayirmasi bilan aniqlanadi. Shuning uchun atomlar bilan molekulalar o'rtasidagi farq faqat ossillyatorlar tabiatida bo'ladi: molekula bo'lgan holda ossillyatorlar yadrolar harakatini tavsiflaydi, atomlar holida esa ossillyatorlar elektronlar harakatini tavsiflaydi. Bu o'xshashlikni nazarda tutib, yuqorida yuritilgan mulohazalarni klassik modulyatsion manzara nuqtai nazaridan ham soddalashtirilgan kvant sxema nuqtai nazaridan ham endi atomlarga nisbatan takrorlash mumkin [33,39].

Fotonlarning elastik bo'lmagan sochilishi ularning atomlar bilan qiladigan o'zaro ta'siriga asoslanib nazariy ravishda oldindan aytilgan edi. Biroq bu hodisa tajribada molekulyar kombinatsion sochilishdan ancha keyin topildi. Ionlarning kombinatsion sochish hodisasi 1963 yilda, atomlarning kombinatsion sochilish hodisasi 1967 yilda topildi.

Yorug'likning kombinatsion sochilishi hodisasini klassik fizika doirasida turib tushuntirib berish mumkin, lekin uning kvant talqini yorug'likni kvant tabiatini mohiyatan tasdiqlaydi [6,43].

Molekulalar strukturasini, ichki molekulalar va malekulalar aro kuchlarini o'rganishda, murakkab aralashmalarni taxlil qilish va u yoki bu birikmalarni endentifikatsiyalash (ajratish) da kombinatsion sochilish usuli muhim anjomdir.

1.2 §. Molekulalaro 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 [34]. Dipol momenti va qutblanuvchanlik molekulalar o‘rtasidagi o‘zaro ta’sir kuchlarini belgilaydi.

Molekulalar orasidagi masofa yaqin bo‘lganda gazning suyuqlikka aylanishida va molekular kristallar hosil bo‘lishida molekulalararo o‘zaro ta’sir muhim ahamiyatga ega bo‘ladi [34,35,52]. 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 rasmdagidek ketma-ket yoki antiparallel joylashadi (2-rasm).

Past temperaturada dipollarning bunday joylashishi oson. Ikkita o‘zaro ketma-ket joylashgan dipollarning ta’sir energiyasini qaraylik [46].

2-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:

$$U = -\frac{e^2}{(r+2l)} - \frac{e^2}{r} + \frac{2e^2}{(r+l)} = -\frac{2e^2l^2}{(r+2l)(r+l)r} \quad (1.2.1)$$

Agar $l \ll r$ deb olsak, u holda (1.2.1) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$U = -\frac{2e^2l^2}{r^3} \quad (1.2.2)$$

Ma'lumki, molekulaning dipol momenti $\mu = el$, bundan oriyentatsion ta'sir energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U_{op} = -\frac{2\mu^2}{r^3}. \quad (1.2.3)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning dipol momentlari har xil bo'lsa, (1.2.3) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_{op} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} \quad (1.2.4)$$

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 [34-35]. Bunday maydon ta'sirida induksiyalangan dipol momenti μ' hosil bo'ladi. Dipolning ana shu maydondagi energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U = \mu'E \cos(\mu'E) \quad (1.2.5)$$

Molekulaning dipol momenti maydon tomonidan induksiyalanganligi 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:

$$U_{op} = - \int_0^E \mu' dE = - \int_0^E \alpha E dE = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (1.2.6)$$

$$U_{op} = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (1.2.7)$$

Endi o'z yo'nalishi bo'yicha dipolni hosil qilgan maydon kuchlanganligini hisoblaymiz:

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{(r+l)^2} \text{ yoki } E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2 + 2rl} = \frac{2\mu r}{r^4 + 2r^3l} \quad (1.2.8)$$

Molekulalar orasidagi masofaning uchinchi darajasi juda kichik miqdor bo'lganligi uchun (1.2.8) dagi $2r^3l$ ni hisobga olmasak ham bo'ladi, natijada:

$$E = \frac{2\mu r}{r^4} = \frac{2\mu}{r^3} \quad (1.2.9)$$

Oriyentasion o'zaro ta'sirda, issiqlik harakati xalaqit berganligi tufayli qutblanuvchanlik rolini quyidagi oriyentatsion qutblanuvchanlik o'ynaydi:

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (1.2.10)$$

u holda oriyentasion ta'sir energiyasi uchun quyidagi munosabatga ega bo'lamiz:

$$U_{op} = - \alpha \frac{E^2}{2} = - \frac{\mu^2}{3kT} \frac{(2\mu/r^3)^2}{2} = - \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{4\mu^2}{2r^6} = - \frac{2\mu^4}{3kTr^6}; \quad (1.2.11)$$

$$U_{op} = - \frac{2\mu^4}{3kTr^6} \quad (1.2.12)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning energiyasi har xil bo'lsa, uning oriyentatsion energiyasi quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$U_{op} = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6} \quad (1.2.13)$$

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 [35,52]. 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,

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (1.2.14)$$

Xuddi shuningdek,

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{E^2}{2} - \alpha_{ind} \frac{(2\mu/r^3)^2}{2} = -\alpha_{ind} \frac{4\mu^2}{2r^6} \quad (1.2.15)$$

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2\mu^2}{r^6} \quad (1.2.16)$$

Induksion o'zaro ta'sir birinchi marta Debay tomonidan o'rganilgan 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 edi inert gazlarni, havoni, 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, bu o'zaro ta'sirning tabiati nolinchi energiyaning mavjudligi bilan tushuntiriladi [32].

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 ossilatorning to'liq energiyasi quyidagiga teng.

$$\hat{A} = \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2}\right) h \nu = \left(\mathcal{G} + \frac{1}{2}\right) h \frac{\omega}{2\pi} \quad (1.2.17)$$

ν -tebranish kvant soni bo'lib, ushbu tenglikni hisobga olgan holda hisoblashlar natijasida dispersion o'zaro ta'sir energiyasi uchun quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$U_{\partial uc} = \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{\alpha^2 \omega_0^2}{r^6} = - \frac{\alpha^2}{r^6} \frac{h\nu}{2} \quad (1.2.18)$$

Bir xil qutblanuvchanlikka ega bo'lgan ikki ossilyatorning kvantomexanik effekt sababli hosil bo'lgan tortishish energiyasi qutblanuvchanlikning kvadratiga, nolinchii energiyaga $\frac{h\nu}{2}$ ga to'g'ri proporsional va ossilatorlar orasidagi masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi. Aniq nazariya dispersion ta'sir energiyasi uchun quyidagi natijani beradi:

$$U_{\partial uc} = - \frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6} \quad (1.2.19)$$

bu yerda I – atom yoki molekulaning ionizatsiya energiyasi. Agar ikkita atom va molekulalar o'zaro ta'sirlashayotgan bo'lsa, u holda (1.2.19) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_{\partial uc} = \frac{3}{2} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (1.2.20)$$

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 [34,35,52]:

$$U = U_{op} + U_{ind} + U_{\partial uc} = - \left(\frac{2}{3} \mu_0^4 \frac{1}{kT} + 2\alpha\mu_0^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2 \right) \frac{1}{r^6} \quad (1.2.21)$$

Agar dipol momenti uncha katta bo'lmasa, ta'sir energiyasi asosan dispersion energiyadan iborat bo'ladi.

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 xossalardagi farqni tushunish

imkoniyatini beradi. Qutbsiz molekulalar uchun Van-der-Vals doimiyliklari a va b orasidagi bog‘lanish quyidagi munosabatda bo‘ladi:

$$a \cdot b = \frac{4 \pi^2}{9} N_A^3 |u_{\text{aen}}|^2 r^6 \quad (1.2.22)$$

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 [32].

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 yuqoripolemerlarning (kauchik) xossalari belgilashi mumkin. Bundan tashqari, bepolyar 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 $N_3N^+(CH_2)_nCOO^-$), ya’ni $l \ll r$, bo‘lganligidan alohida dipollar emas, zaryadlar o‘zaro ta’sirlashadi.

Molekulararo 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‘zgara boradi. 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.

1.3 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va vodorod bog'lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladagi kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa, u boshqa molekulaning yoki xuddi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H...B$ deb belgilanadi. Bunda $A-H$ bog'lanishdagi elektronlarning zichligi, A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi va ajoyib xususiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun ham vodorod ioni boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [29, 53,54].

O'zaro ta'sirlashuvchi atom B ning manfiy zaryadi qancha katta bo'lsa, o'lchami qancha kichik bo'lsa va $A-H$ kovalent bog'lanishda qatnashuvchi atomlarning manfiy zaryadlaridagi farq qancha katta bo'lsa vodorod bog'lanish shuncha kuchli namoyon bo'ladi. Shuning uchun u fluor bilan kislorod birikmalarida eng kuchli bo'ladi, azotda kamroq, xlor bilan oltingugurtda yana xam kamroq bo'ladi. $A-H...B$ o'zaro ta'sirning kuchiga qarab H bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi.

Masalan, fluorli birikmalarda bu bog'lanish energiyasi 10 kkal/mol ni tashkil qilsa, $A-H...B$ tipdagi komplekslarda 2-3 kkal/mol ni tashkil qiladi. Shunday qilib spetsifik o'zaro ta'sir bir yoki turli xil molekulalarning ikkita funktsional guruppasini o'z ichiga oladi.

Bu guruhlardan biri A-H proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhlari (O-H) aminoguruhlar (N-H) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, xlor va hakozolar bo'lishi mumkin.

Agar vodorod bog'lanish A-H va B guruhlarida bir turli va har turli ikki yoki undan ko'proq molekulalar orasida yuz bersa, buni molekulalararo vodorod bog'lanish deyiladi. Vodorod bog'lanish bir birikma molekulalar orasida ham yuz beradi. Bunday bog'lanishni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida bog'lanishlardan iborat. Hosil bo'lgan komplekslar dimerlar deyiladi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin. Ular trimer, tetramer va hakoza bo'lishi mumkin. Molekulalararo vodorod bog'lanish ko'pchilik organik birikmalar uchun xosdir. Masalan, kislorod nitrofenolda ichki molekulyar vodorod bog'lanish bor. Paranitrofenolda esa molekulalararo bog'lanish, chunki bu birikmalar O-H guruhining vodorodi nitroguruhi kislorodidan uzoqlashadi [53].

Vodorod bog'lanish ko'pgina fizik, ximik, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Hamda moddaning ko'pgina xossalarini belgilaydi. Bu bog'lanish vodorod atomi bo'lgan deyarli hamma moddaning har qanday agregat holatida uchraydi. Keyingi yillarda vodorod bog'lanish haqidagi fikrlardan foydalangan yangi sohalar vujudga kelmoqda va taraqqiy etmoqda. Masalan, absorbsiya, kataliz, fermentlar aktivligi va hakoza.

Vodorod bog'lanish tirik organizmda ham namoyon bo'ladi. Inson o'zi ham vodorod bog'lanishli birikmalardan tashkil topgan. Tirik organizmdagi murakkab molekulalarning tuzilishi va xossalari ko'p hollarda molekulalar ichidagi bog'lanishlarga bog'liq bo'ladi. Bitta katta molekula ichida bunday bog'lanishlardan bir nechitasi bo'lishi mumkin [53].

Haqiqatdan ham bu bog'lanishlarda oqsil va nuklein kislotalar tuzilishida o'ziga xoslikni aniqlaydi va sintetik polimerining ko'pchiligida muhim rol o'ynaydi. Toza moddada yoki eritmada molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi moddaning ko'p fizikaviy xossalari o'zgarishiga olib keladi. Moddalarning tuzilishini, molekulyar qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi o'zaro ta'sir kuchlari to'liq aniqlaydi. Moddalar qo'shilishida ularning xossalari odatda kuchli o'zgaradi va qo'shilishdan oldin hosil bo'lgan moddalarning xossalari ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog'lanish molekulalarning faqat massasi, o'lchamlari va shakliga emas, funksional guruhlarining elektron tuzilishini ham o'zgartiradi. Boshqacha aytganda, vodorod bog'lanish tufayli moddaning termodinamik va elektr xossalari o'zgaradi. Ko'p hollarda erish va qaynash haroratining ko'tarilishi, bug' hosil bo'lish issiqligining kuzatilishi, ideal eritma va elektr o'tkazuvchanlikning, dielektriklar xossalari o'zgarishi, gaz qonunlarida chetlanish kabi xodisalarni ko'rish mumkin. Bundan tashqari moddaning spektroskopik parametrlari ham o'zgaradi. Bu esa infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektrida chastotalarning siljishiga va YaMR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi.

Vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi tebranish spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Vodorod bog'lanish tufayli past chastotali uzoq infraqizil yutilish oblastida yotuvchi molekulalarning tebranishlariga mos keluvchi yangi chiziqlar paydo bo'ladi.

Demak, vodorod bog'lanish molekulalararo o'zaro ta'sirlarning bir turi bo'lib, uni bir molekulaning vodorod atomi bilan ikkinchi molekulaning xuddi shu molekulaning manfiy zaryadli atomlari hosil qiladi. Agar ayni bir molekulaning ichida aytilgan o'zaro ta'sir mavjud bo'lsa, bunga ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

Agar o'zaro ta'sirda turli molekulalar qatnashsa u vaqtda molekulyar vodorod bog'lanish hosil qiladi.

Vodorod bog'lanish muammolari uning spektral namoyon bo'lish masalalari doirasi juda keng bo'lib, ko'p ilmiy ishlarda ko'rib chiqilgan. Vodorod bog'lanish energiyalari keng oraliqni egallaydi. Ular elektron tebranish va aylanish spektrlarida namoyon bo'ladi. Ularni o'rganish infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektri va YaMR spektrlari yordamida olib boriladi [29,53].

Vodorod bog'lanish deb ataluvchi komplekslarning asosiy xarakteristikalarini qaraymiz. Bunda, birinchi navbatda vodorod bog'lanishning umumiy xossalariga e'tibor beramiz va uning boshqa molekular komplekslardan farqini qarab chiqamiz. Hozirgi paytda adabiyotlarda vodorod bog'lanishning bir-biridan qisman farq qiluvchi qator ta'riflari mavjud.

Vodorod bog'lanish – bir molekulaning XH guruhi va erkin elektron juftligiga ega bo'lgan Y (atomi) guruhi yoki qo'sh bog'li guruh o'rtasidagi yuqori valentli o'zaro ta'sirdir [53-54].

Vodorod bog'lanish – bu molekuladagi yoki X-H atom guruhidagi vodorod atomi bilan, shu yoki boshqa molekuladagi atom yoki atomlar guruhining o'zaro ta'siri bo'lib, bunda X 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 elektron beruvchi (donor proton 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 bog'lanish kiritilgan AH (acial-kislota) va B (base-

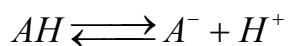
asos) [53-54]. Umuman kislotalik tushunchasi vodorod boshlanishga to'g'ridan-to'g'ri bog'liq emas.

Vodorod bog'lanishli komplekslar energiyasi juda keng oraliqda o'zgaradi. Juda kuchsiz Van-der-Vals o'zaro tasirdan (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 [16,49]. 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-XH guruhda X ning elektromanfiyligi, shuningdek R radikalning elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa XH shunchalik kuchli proton beruvchi hisoblanadi. Bundan ko'rinadiki, proton berish qobiliyati vodorod atomidagi musbat zaryadning miqdori bilan aniqlanadi. Masalan, HF, HCl, HBr proton berish qobiliyati susayib boradi. Spirtlarning quyidagi qatorida vodorod bog'lanishli kompleks hosil bo'lishining energiyasi kamayadi: CF₃CH₂OH, CN₃ON, C₂N₅ON, C₄N₉ON.

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.

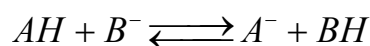
Kislotalar bu – proton beruvchi moddalar, asoslar esa uni qabul qiluvchi moddalar hisoblanadi, ya'ni gap quyidagi jarayon haqida bormoqda:



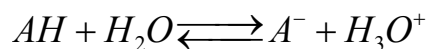
Bunday jarayonning muvozanat doimiysi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$K_{AH} = [H^+] \cdot [A^-] / [AH]$$

Bunday jarayon gazlarda kam o'rganilgan, asosan bunday doimiylik o'lchash muhitda olib boriladi.



Ko‘p hollarda, bu jarayon suvda quyidagi tartibda amalga oshadi:



Odatda taqqoslash uchun RN kislotalilik degan miqdordan foydalaniladi: $rN = -\lg K_{AH}$, 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 25^0 C temperaturadagi kislotaliligi (RN) 7 ga teng. Afsuski, bu miqdor universal bo‘la olmaydi. Birinchi navbatda, bu molekular 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 (NONO_2) va HF hisoblanadi, kuchli donorlar OH-kislotalar, galogenli karbon kislotalari (CF_3COOH , CCl_3COOH), fenollar. Yetarli darajada kuchli donorlar HHal , karbon kislotalari (CN_3COON va boshqalar), galogneli spirtlar, oddiy spirtlar va suv. Nisbatan kuchsiz proton donorlar – NH guruhli birikmalar va SH. Juda kuchsiz donor protonlar SeH, PH. CH guruh quyidagi molekulalarda kuchsiz vodorod bog‘lanish hosil qiladi: $(\text{HHal})_3\text{CH}$, $\text{N}\equiv\text{C-H}$, $\text{RC}\equiv\text{C-H}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$. A-N...B sistemada B kuchli akseptor proton hisoblanadi [58]. Agar elektron bulut zinchligi (erkin elektronlar juftligi sohasida) qancha katta bo‘lsa, molekuladagi atomning protonakseptorligi (protonni qabul qiluvchanligi) qobiliyatini baholaydigan aniq ma’lumot topish qiyin. Ayrim hollarda birinchi ionizitsiya potensialidan foydalaniladi, chunki ionlashishda erkin juftlik elektrondan uzoqlashadi, aynan, shu elektron vodorod bog‘lanishda ishtirok etadi. Potensial qancha kichik bo‘lsa, protonseptorlik 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. 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 $\text{C}=\text{O}$ (efirda) kislorod kuchsiz bog‘lanish hosil qiladi, yana ham kuchsiz bog‘lanish NO_2 da azot bo‘ladi. $\text{C}\equiv\text{N}$ guruhda spirtlar molekulalarida kislorod, $\text{S}=\text{O}$ guruhda S atomi yoki $\text{S}=\text{S}$ (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	O‘rtacha	Kuchli	O‘ta kuchli
H-bog‘lanish	H-bog‘lanish	H-bog‘lanish	H-bog‘lanish
$\Delta H < 3$	$\Delta H \sim 3 - 6$	$\Delta H \sim 6 - 9$	$\Delta H > 10$
			kkal/mol

Eng yuqori o‘zaro bog‘lanish (samoassotsiatsiya) suvda bo‘ladi. Har bir suv molekulasida 4 ta bog‘lanishda qatnashadi. Ikkitasi vodorod atomi orqali donor proton sifatida, ikkitasi kislorod atomi orqali akseptor sifatida. Vodorod bog‘lanish mavjudligi ko‘pgina moddalarning makroskopik xossalarini o‘zgartiradi. Turdosh brikmalar qatorida N_2O , N_2S , N_2Se , va N_2Te larning qaynash temperaturalari birinchisida eng yuqori bo‘ladi. Bu qatordagi qonuniyatga ko‘ra suv normal sharoitda qaynashi lozim bo‘lgan temperaturga nisbatan ancha yuqori temperaturada qaynaydi. Bu qatordagi qonuniyatga ko‘ra suv taxminan 200° dan pastroq temperaturada, ya‘ni $\sim -100^\circ\text{C}$ 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.

1.4 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda molekulalarning strukturasi

Hozirgi zamon tushunchasida molekula moddaning barcha ximiyaviy xossalari o'zida jamlagan eng kichik zarrasi. Molekula mustaqil mavjud bo'la olish xususiyatiga ega. U bir xil atomlardan, kislorod O_2 , ozon O_3 , azot N_2 , fosfor P_4 , oltingugurt S_6 va h. k. dan hamda turli atomlardan tashkil topishi mumkin: bular jumlasiga barcha murakkab moddalar kiradi. Eng sodda molekulalar bitta atomdan tashkil topgan: bo'lar inert gazlar molekulalari - geliy, neon, argon, kripton, ksenon, radondir. Yuqori molekulyar birikmalar va polimerlarda har bir molekula yuz minglab atomdan tashkil topishi mumkin.

Fransuz fizigi J.Perren 1906 yilda Broun harakatini o'rganayotganda, birinchi bo'lib, molekulalarning mavjudligini eng ishonchli tarzda eksperimental isbot qilib berdi. Perrenning ko'rsatishicha, broun harakati, molekulalarning issiqlik harakatidan boshqa narsa emas.

Molekulaning mohiyatini boshqa nuqtai nazardan ham tavsiflash mumkin: molekula-atomlarning (bir xil yoki har xil) yadrolaridan va ularni qurshagan elektronlardan tashkil topgan turg'un sistema. Molekulaning ximiyaviy xossalari atomlardagi tashqi qobiq elektronlari bilan belgilanadi. Ko'pgina hollarda atomlar ximiyaviy bog'lanishlar vositasida molekulalar tarzida uyushadi. Odatda, bunday bog'lanishni ikkita atom birgalikda ega bo'lgan bitta, ikkita yoki uchta juft elektronlar vujudga keltiradi.

Molekulalarda atomlar bir-biri bilan muayyan ketma-ketlikda bog'langan va fazoda muayyan tarzda taqsimlangan. Atomlararo bog'lanishlar turli

mustahkamlikka ega; u atomlararo bog'lanishni uzish uchun sarflash zarur bo'lgan energiya kattaligi bilan baholanadi.

Bu kattalik turli xil bog'lanishlar uchun bir-biridan kuchli farq qilsa-da, bir necha o'n kkal/mol dan ortiq bo'lmaydi.

Molekulalar muayyan o'lcham va shakl bilan xarakterlanadi. Agar molekulyar og'irlik va ushbu modda zichligi ma'lum bo'lsa, u holda uning molekulalari o'lchamini aniqlash qiyin emas. Buning uchun moddaning grammolekulasi egallaydigan hajmni Avogadro soniga ($6,02 \cdot 10^{23}$) bo'lish lozim. Olingan qiymatdan chiqarilgan kub ildiz bizga molekula diametri kattaligini beradi. Biroq bunday hisoblash usulini kamdan-kam hollardagina qo'llash mumkin; ko'pgina moddalar molekulalarining geometrik o'lchamlarini aniqlash uchun turli eksperimental o'lchash usullari ishlatiladi. Molekulaning shakli atomlararo bog'lanish uzunligi hamda bog'lanishlar orasidagi burchak orqali aniqlanadi. Masalan, suv molekulasida O - H bog'lanish uzunligi taxminan 0,96 Ani, bu ikkita bog'lanish orasidagi burchak esa $104^{\circ}27'$ ni tashkil qiladi. O'z navbatida, bog'lanishlar uzunliklari va burchaklar atomlar elektron qobiqlarining tuzilishiga va ularning bir-biriga ta'siriga bog'liqdir. Molekulalar uchburchak, piramida, tetraedr va boshqa geometrik shakllarga ega bo'lishi mumkin. Biroq molekulalarida atomlar chiziqli tarzda joylashgan moddalar ham keng tarqalgan. Molekulalarning tuzilishi rentgeno-, elektrono va neytronografiya yordamida, molekulyar spektroskopiya va boshqa metodlar vositasida o'rganiladi [41].

Gazsimon holatda moddalar, ko'pincha, odatdagi temperaturalarda molekulalardan iborat bo'ladi; bir muncha kuchliroq qizdirilganda ularning atomlarga termik dissotsiatsiyasi sodir bo'ladi. Ko'pgina suyuqliklar va molekulyar kristallar uchun molekulalarning mavjudligi xarakterlidir. Barcha eslangan moddalar uchun ximiyaviy formulalar bevosita molekulalarning miqdoriy va sifatiy tarkibini ifodalaydi. Hozirgi zamon nuqtai nazaridan, metallar, qotishmalar, shuningdek ion va atom kristallarda molekulalar mavjud bo'lmaydi. Buning boisi shuki, bunday moddalarda har bir atom (ion) barcha qo'shni atomlar

(ionlar) bilan taxminan birday o'zaro ta'sirlashadi. Molekulaning muayyan shakl va tuzilishiga ega bo'lishi undagi atomlarning qat'iy bir tartibda joylashishini ko'rsatadi. Boshqacha aytganda, molekulalardagi valentliklar barcha tomongan bir xil yo'nalgan emas, balki muayyan yo'nalishlarda "mahkamlangan", kovalent bog' yo'nalishiga ega deymiz. Kovalent bog' shu jihatdan ham ion bog'dan farq qiladi. Ion bog' yo'nalishga ega emas. Chunki ion bog' ikkita qarama – qarshi zaryadning elektrostatik tortishib turishidan vujudga keladi. Bu zaryadlar izotrop (hamma yo'nalishlarda bir xil) dir. Ko'p elektronli sistemalar (molekulalar) da elektron zaryadlari bir tekis va sferik simmetrik taqsimlanmagan. Bu – molekulalardagi ximiyaviy bog'larni hosil qiladigan kuchlar ion bog'lardagi kabi hamma tomonga bir xilda yo'nalmaganligini ko'rsatadi. Kovalent bog'ning bu xususiyati shu bog'ni vujudga keltiradigan elektron bulutlarning fazoda yo'nalishiga ega bo'lishidan kelib chiqadi. Elektron bulutlarning fazoviy yo'nalishga ega bo'lishining sababi nimada? Ikkinchi davr elementlaridan azot va kislorodning tashqi qavatidagi elektronlar muvofiq ravishda 5 va 6 ta. Shundan azot atomida ikkita elektron juftlashganu, lekin umumlashmagan. Kislorodda esa, ikkita umumlashmagan elektron jufti bor. Ma'lumki, elementning sirtqi qavatida nechta toq spinli elektroni bo'lsa, u bog' hosil qilishda shu elektronlari va ular joylashgan orbitallari bilan ishtirok etadi. Azot atomi va vodorod atomlaridan ammiak hosil bo'lishida azot atomining p - orbitallari vodorodning $1s$ – orbitallari bilan qoplanadi. $1s$ – orbitallar sharsimon bo'lganidan p - orbitallar bilan qoplanganida, ularning fazodagi o'rni p - orbitallarning joylashishiga bog'liq. Uchta p - orbitalni fazoda x , y , z o'qlari bo'ylab joylashtirish mumkin. Koordinata markazi azot atomiga muvofiq keladi. Koordinata markazidan turib turgan holda o'qlar yo'nalishlarini pastga qaratilsa B ga o'xshagan shakl, uch burchakli piramida hosil bo'ladi. p - orbitallarning ikkinchi yarmi ham xuddi shunday piramida hosil qiladi. Endi vodorod atomlarining $1s$ – orbitallarining uchta p - orbital bilan qoplangan holati (V) ni olib ko'raylik. ($1s$ – orbitallar gantellarning pastki pallalari bilan qoplanadimi yoki yuqoridagilari bilan qoplanadimi, buning ahamiyati yo'q. Har ikkala qoplanish bir xil natijaga olib keladi. Sxemada pallalarning pastki qismi

bilan qoplanish ko'rsatilgan). Uchta qoplanish joyining har birida ikkitadan, jami oltita elektron bo'ladi. Elektronlarning uchtasini uchta vodorod atomi, qolgan uchtasini azot atomi berganligi tufayli uchta juft azot va vodorod atomlari uchun umumiydir. x, y, z koordinata o'qlari bir – biriga perpendikulyar, ular orasidagi burchak esa 90^0 . u holda azot atomidan piramidaning asoslari tomon yo'nalgan chiziqlar – azot atomining valentliklari orasidagi burchak ham shunga teng bo'ladi. Odatda bu hol azot atomining valentliklari piramida uchidan uning asoslari tomon yo'nalgan deyiladi. Demak, ammiak molekulasi uch burchakli piramida tuzilishiga ega bo'lishi, N – H bog'lar o'rtasidagi burchak 90^0 ga teng bo'lishi kerak. p - orbitallarning x, y, z o'qlari bo'ylab joylashishi sababi sxema V dan ko'rinib turibdi: qoplanish joyidagi elektron juftlar bir – biridan qochadi. Ana shunday joylashgandagina ular orasidagi masofa eng uzoq va o'zaro itarilish kuchlari minimal bo'ladi. Shunday qilib, p - orbitallarni fazoda muayyan tartibda joylashishga majbur qiladigan omil ular boshqa biror orbital (misolimizda $1s$) bilan qoplanganida, qoplanish joyida mavjud elektron juftlarning bir – biridan qochishi hamda molekulaning bu itarilishni minimumga keltirishga intilishdir. Shunga o'xshash mulohazalar asosida, kislorodning ikkita p va vodorod atomlarining ikkita $1s$ – orbitallari qoplanib, suv molekulasi hosil qilishida ham p - orbitallar x, y, z o'qlari bo'ylab joylashishini, ularning ikkitasi vodorodning $1s$ – orbitallari bilan qoplanishini, qoplarnish joyida ikkita elektron juft bo'lishini, elektronlarning ikkitasi kislorodning toq elektronlari, yana ikkitasi vodorodga tegishli elektronlar ekanligini, uchinchi p -orbitalda kislorodning umumlashmagan jufti joylashishini isbot qilish mumkin. O-N bog'lar o'rtasidagi burchak 90^0 ga teng bo'lishi tushunarli.

Demak, suv molekulasi burchakli (yassi) tuzilishli bo'lishi kerak. Lekin spektral ma'lumotlar va boshqa tadqiqotlar ammiak va suv molekulalarning tetraedrik tuzilganligini, ammiakdagi N-N, suvdagi O-H bog'lar o'rtasidagi valent burchaklar muvofiq ravishda $107,3$ hamda $104,5^0$ ga tengligini ko'rsatadi.

II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLAR XATOLIGI

2.1 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi

DFS-52 spektrometrli lazerlar manbai yordamida yoritilgan suyuq kristall, polikristall moddalardan kombinatsion sochilish spektrini olish va qayd qilish uchun mo'ljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar spektroskopiya oblastida fizik-kimyoviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar, (loyqa) suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar va kraskalarining tarkibi hamda tuzilishini o'rganishda ishlatish mumkin [27,31,50].

Spektrometrning tuzilishi

Spektrometrning tarkibiga almashtiriluvchi difraksion panjaralari qo'shaloq monoxramator, qabul qiluvchi blok, yoritish qurilmasi, chastotometr va hisoblash qurilmasiga ega bo'lgan elektron qayd qiluvchi qurilma. ERU-53 termoelektrik sovutgichning ta'minlash manbai, alfavit-raqamli displey va yozuvchi qurilma (programmani tayyorlash sistemasi-15 IPG 32-003 ga kiruvchi). Laboratoriya o'zi yozuvchi asbobi LKS4-003, ulash kabellari va o'tkazgichlar jamlanmasi, almashtirish va ehtiyot qismlari kiradi [55].

Ishlash prinsipi

Tekshirilayotgan namunani monoxromatik yorug'lik bilan nurlantirilganda sochilgan yorug'likning spektrida qo'shimcha chiziqlar (kombinatsion sochilish chiziqlari) kuzatiladi. Bu chiziqlarni chastotalari namunaviy tushayotgan nur chastotasi bilan molekulaning xususiy chastotasining kombinatsiyasidan iborat

bo‘ladi. Kombinatsion sochilish spektrlarining intensivligi kichik bo‘lib, ularni qayd qilish uchun yorug‘likni kam sochuvchi monoxramatorlardan foydalanish zarur. Shuningdek, shovqinni ham yetarlicha stabil bo‘lgan qayd qilishning sezgir sistemalaridan foydalanish kerak [55]. DFS-52 spektrometrda uyg‘otuvchi manba sifatida He-Ne lazeri ishlatiladi.

Spektrni tekshirish uchun yorug‘likning kam sochuvchi difraksion panjarali qo‘shaloq monoxramatoridan foydalaniladi. Spektrni qayd qilish sovutib turiladigan fotoelektron ko‘rsatkich yordamida amalga oshiriladi. Hisoblash qurilmasi spektrometrning ketma ketligiga va spektral diapazonining berilgan qismida signallarning ketma-ket qayd qilinishi, olingan natijalarning matematik qayta ishlanishini va natijalar qayd qiluvchi asbobga chiqarishni ta'minlaydi.

Optik sxemasi

Spektrometrning optik sxemasi yoritish sistemasi, qo‘shaloq monoxramator va qabul qiluvchi qurilma elementlaridan iborat.

Yoritish sistemasi lazer nurining tekshirilayotgan namuna tekisligiga fokuslanishini ta'minlaydi, namunadan sochilgan nurlanishni yig‘adi va uni qo‘shaloq monoxramatorning kirish tirqishiga yo‘naltiradi [55].

Ikkilangan ko‘zguli monoxramator almashtiruvchi difraksion panjaraga ega bo‘lib, u uyg‘otuvchidan 20 sm masofada 8 dan 25 sm^{-1}/mm gacha teskari chiziqli dispersiyani ta'minlaydi. Qabul qilish blokining qayd qilish kanaliga o‘rnatilgan obyektiv fotoelektron ko‘paytirgichni qabul qilish maydonida monoxramator qorachig‘ining ta'sirini beradi. Qabul qilish bloki (taqqoslash kanalining) oldiga o‘rnatilgan yorug‘lik o‘tkazgich unga lazer nurlanishining bir qismini uzatadi.

Qo'shaloq monoxramatorning optik sxemasi va ishlatilishi

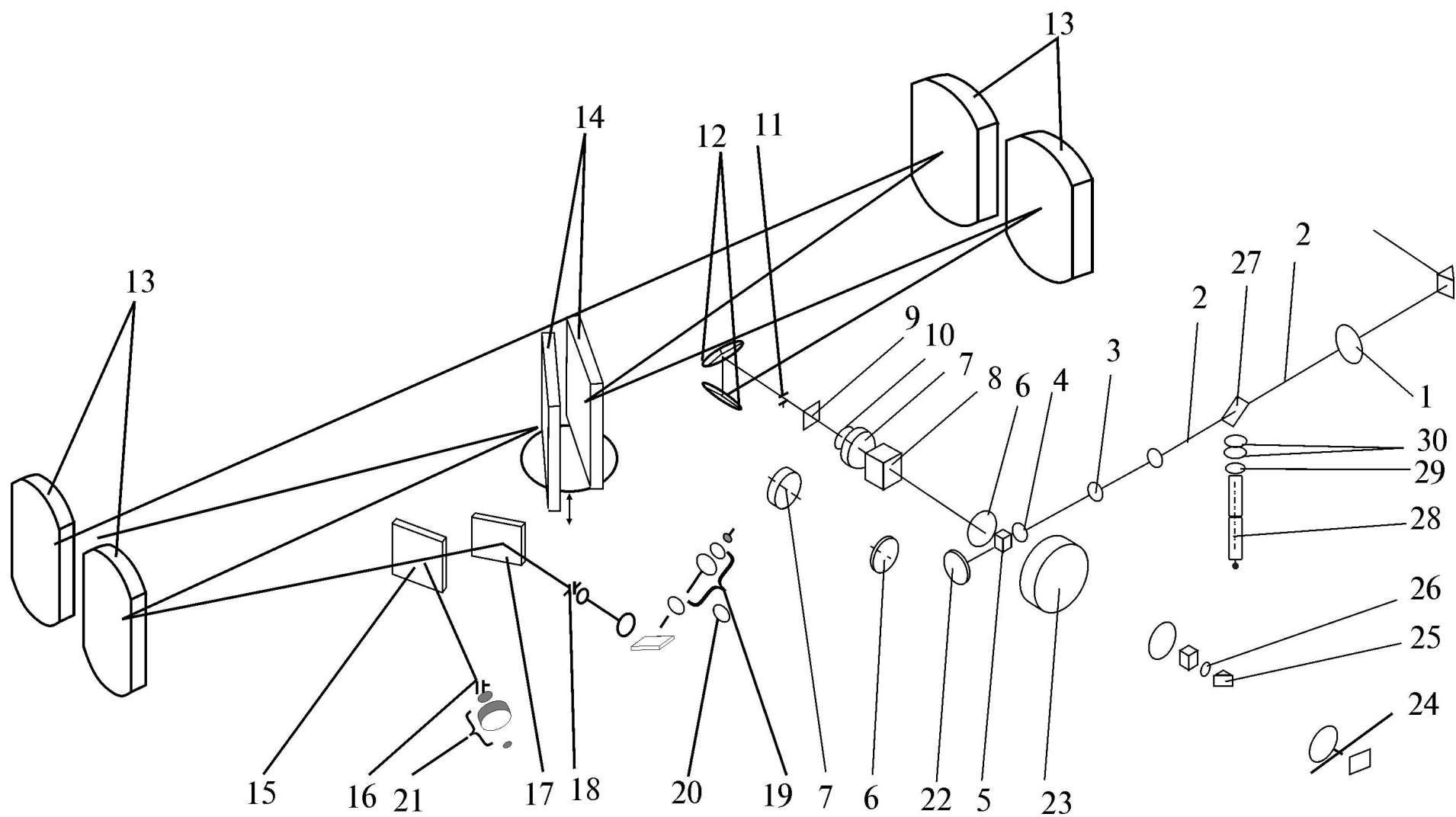
Yoritish sistemasi va qabul qilish bloki bo'lgan yorug'likning kombinatsion sochilishi uchun, spektrni olish va uni elektr signallariga aylantirish (sochilish spektrida energiyani taqsimlanishini harakterlovchi) uchun mo'ljallangan. Spektrometrning optik sxemasi 3-rasmda tasvirlangan. Yorug'lik manbaidan chiqqan lazerning parallel nurlar dastasi tor yo'l interfiratsion yorug'lik filteridan, diafragmadan 2, qutblanuvchi plastinkadan 3 ($\lambda/2$ yoki $\lambda/4$) va almashtiruvchi obektivlarini 4 biri orqali namuna 5 tekisligiga fokuslanadi. Namunadan sochilgan nurlanish asferik linza 6 lardan biri orqali proektsialovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obektivga 7 yo'naladi. Linza va obektiv 7 dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qo'shaloq monoxramatorning kirish tirqishi oldida 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi [55].

Linza 6 bilan obyektiv 7 orasida parallel nurlar dastasiga prizma-analizator 8 qo'yilishi mumkin. Polyarizatsion tekshirishlar o'tkazganda monoxramatorning kirish tirqishi oldiga depolyarizatsiyalovchi klin 9 qo'yiladi. Yorug'lik filtri 10 spektrining 80 nm yuqori oblastida ishlaydi. Kirish tirqishi 11 (qo'shaloq monoxramatorning) gorizontall joylashgan. Kirish tirqishining orqasiga 2 ta yassi buruvchi ko'zgudan iborat sistema 12 qo'yilgan. Bu sistema yorug'lik dastasini buradi. Monoxramatorning obektivi 13 sifatida parabolasiimon ko'zgular 14 almashtirilishi mumkin. To'lqin uzunliklarining 400-600 nm diapazonida 1800 ta chizig'i bo'lgan panjaralar ishlatiladi. Chiqishdagi buruvchi ko'zgu 15 difraksiyalangan yorug'likni chiqish tirqishiga 16 yo'naltiradi. 15 ko'zguni yorug'lik dastasi olganda buruvchi ko'zgu (17 yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga) 18 yo'naltiradi. Bu esa spektrning oblastini okulyar 20 li tirqish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obektiv 21 asbobning qorachig'ini fotoelektron ko'paytirgichining katodiga 1dan 20 kattalashtirishda akslantiriladi.

Lazerning yorug'lik dastasiga to'la foydalanish maqsadida yoritish sistemasida shaffof moddalar bilan ishlaganda sferik ko'zgu 22 qo'yiladi. Bu esa

lazer nurining moddadan qayta o'tishini ta'minlaydi. Ko'zga 23 yorug'likda dastaning namunada kuzatish yo'nalishiga qarama qarshi yo'nalishda sochilgan qismdan foydalanishini ta'minlaydi [55].

Shaffofmas namunalari bilan ishlash uchun buruvchi prizma 25 va qisqa fokusli linza 26 ishlatiladi. Bular lazer nurini kukun yoki suyuqlik uchun mo'ljallangan idishga proyeksiyalaydi.



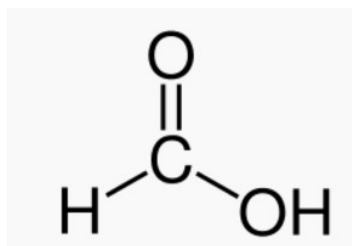
3-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

Plastina 27 lazer nurining 1,5-2,01 ni yorug'lik o'tkazgichning 28 kirishiga uzatadi. Yorug'lik uzatgich orqali nurlanish taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi. Bunda yorug'lik oqimi intensivligini qo'pol regulirovkasi yorug'lik dastasidagi susaytiruvchi yorug'lik filteri 29 ni kiritish bilan amalga oshiriladi, aniq regulirovkasi esa 2 ta polyaroidlar 30 ni burish bilan amalga oshiriladi [55].

2.2 §. Tadqiqot obyektini tanlash va moddalarni

eksperimentga tayyorlash

Chumoli kislota - bir asosli oddiy karbon kislota (4-rasm), HCOOH ; o'tkir hidli rangsiz suyuqlik; suyuqlanish temperaturasi $8,4^\circ$, qaynash temperaturasi $100,7^\circ$, zichligi $1,2126 \text{ g/sm}^3$ (20°Cda , 1-jadval). Suv, spirt va efir bilan yaxshi aralashadi. Alifatik uglevodorodlarda erimaydi, benzol, toluol va S14 da eriydi, suv bilan azeotrop aralashma (qaynash temperaturasi $107,3^\circ$; 77,5% Chumoli kislota) hosil qiladi [24-26].



4-rasm. Chumoli kislotasining struktura formulasi



5-rasm. Chumoli spirti, qichitqi o't va igna bargli archa

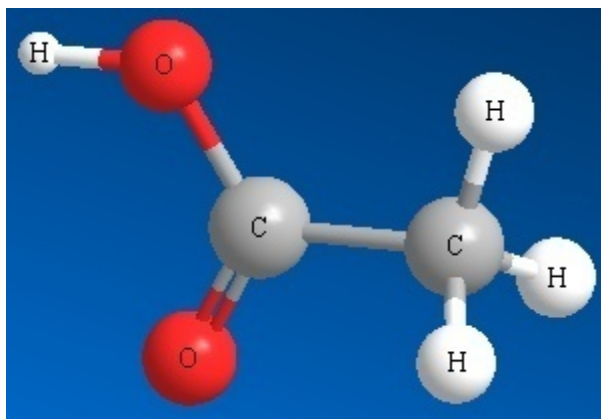
U chumoli, igna bargli archa va qichitqi o't (krapiva) tarkibida mavjud (5-rasm). Badanga tegsa kuydiradi. Yog' kislotalarining ichida eng o'tkiri.

Qoraqarag'ay bargida, ba'zi mevalarda, asalari va chumolida bo'ladi (17-asrda dastlab chumolidan topilganligidan Chumoli kislota nomi berilgan). Chumoli kislota qizdirilganda CO_2 va H_2 ga ajraladi. Butanning suyuq fazada oksidlanishi natijasida va sirka kislota ishlab chiqarishda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Sanoatda qattiq NaOH bilan CO ni bir biriga ta'sir ettirib hosil qilingan natriy formiat HCOONa ni sulfat kislota bilan parchalab olinadi [24-26]. To'qimachilik sanoatida, teri oshlashda, katalizator tayyorlashda, murakkab efirlar sintezida, sharbatlarni konservalash va boshqalarda ishlatiladi.

1-jadval

№	Nomi	Kimyoviy formulasi	M	n	$t_{\text{pl}}^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{kip}}^{\circ}\text{C}$	ε	μ (D)
1	Chumoli kislotasi	HCOOH	46,03	1,37	8,25	100,7	57,0	1,41

Sirka (etan) kislota ($\text{H}_3\text{C-COOH}$) odatdagi sharoitda o'tkir hidli, rangsiz, nordon, bir asosli karbon kislota. Suvsiz (aniqrog'i 98 – 99 % li) sirka kislota muzga o'xshaganligi uchun (muz) kislota deb ham ataladi. Suyuqlanish temperaturasi $+16,75^{\circ}\text{C}$, qaynash temperaturasi $+118,1^{\circ}\text{C}$, zichligi 1055 kg/m^3 (15°C da).



6-rasm. Sirka kislota.

Sirka kislota suv, efir va benzolda yaxshi eriydi, uglerod sulfidda erimaydi. Sirka kislota – insoniyatga qadimdan ma’lum bo’lgan kislotalardan (vino achiganda sirka kislota hosil bo’ladi). Atsetaldegidan oksidlanib olinadi. Sirka kislota o’simliklarning yashil bargida, tuzlar va murakkab efirlar holida uchraydi. Sirka kislota turli-tuman maqsadlarda ishlatiladi. Kimyo sanoatida undan plastik massalar, turli xil bo’yoqlar, dori-darmonlar, sun’iy tola (asetat ipak), yonmaydigan kinoplyonka va h.k. olish uchun foydalaniladi. Sirka kislota aluminoli, xromli va temirli tuzlari gazlamalarni bo’yashda, dorilash uchun ishlatiladi. Sirka kislota tuzlaridan qishloq xo’jaligi zararkunandalariga qarshi kurashda ham foydalaniladi. Sirka kislota ovqatga solish, sabzavotlarni konservalash uchun ham ishlatiladi.

Sirka suv va sirka kislota iborat suyuq moddadir. Sirka kislota etanolning Acetobacteraceae tomonidan fermentatsiyalanishidan hosil bo’ladi. Bugunda asosan oshxonada ishlatiladi, biroq tarixan u zaif kislota sifatida sanoat, tibbiyot va kundalik ro’zg’orda ishlatilib kelinadi. Sirka sekin yoki tez fermentlanish jarayonlari orqali tayyorlanadi. Sekin jarayon an’anaviy bo’lib, bir necha hafta yoki oygacha cho’ziladi. Uzoq fermentlash muddati bakteriyalardan iborat zaharsiz quyqa yig’ilishiga imkon beradi. Tezkor metodlarda suyuqlikka bakteriyalar qo’shilib, nasos yordamida kislorodlashtirish uchun havolantiriladi. Tez fermentlanish muddati 20 soatdan uch kungangacha bo’ladi.

Sirka (ovqat sirkasi) – oziq – ovqatga ishlatiladigan sirka kislota sinig suvdagi (3-5 %) eritmasi: sanoat sirka essensiyasi (savdoga chiqariladigan oziq-

ovqat sirka kislotasining 80 % li suvli eritmasi; sanoatda vino, pivo, kuchsiz etil spirti eritmasini bijg'itish yo'li bilan olinadi)ga suv qo'shib tayyorlanadi. O'zbek pazzandachiligida uy sharoitlarida sirkani uzum, anjir, olma va boshqa shirin mevalarning sharbatidan tayyorlanadi. Konserva, marinadlar, ziravor tayyorlashda, ovqatga ishtahabaxsh maza kiritish, kabob sirkalashda, tibbiyotda va boshqalarda ishlatiladi. Shuningdek, sirka kislotasidan kimyo sanoatida plastik massalar, bo'yoqlar dori-darmonlar, sun'iy tola alanga olmaydigan kinoplyonka va boshqalar olishda ishlatiladi. Sirka kisloatsining aluminiyli, xromli va temirli turlari gazlamalar bo'yashdan oldin ishlov berishda ishlatiladi. [24-26]

2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar o'rqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba o'rqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi [7].

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. **Gaussian** (*gaussian*) – molekulyar modellashtirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi. Bu dastur nobel mukofoti laureati Djon Poplo va uning tadqiqot guruhi tomonidan yaratilgan bo'lib, bugungi kunda ham yangilanib kelinmoqda. Dasturning Gaussian-2003 (G03) versiyasi Gaussian-98 (G98) versiyasidan farq qiladi. Dasturning foydalanishdan eng so'nggisi Gaussian-09 hisoblanadi [7].

Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga (bu qonunlar to'g'risida yuqoridagi bo'limlarda ma'lumotlarni qisman keltirib o'tdik) asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham assosiy, ham uyg'ongan holatlarida energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotlari, hamda bir qator molekula xossalari to'g'risida ma'lumot beradi. Bu dastur molekulani o'rganishda bir qancha sharoitlarni, qisqa vaqt yashovchi birikmalar va o'tuvchi tuzilmalarni, tajribalarda kuzatish mumkin bo'lmagan holatlarni hisobga olishi bilan bugungi kunda noempirik hisoblashlarda eng ko'p qo'llanilayotgan dastur hisoblanadi. Bundan tashqari, dastur foydalanuvchi uchun ham qo'lay interfeysga va yuqori samaradorlikka egaligi bilan farq qiladi. Quyidagi 7-rasmda Gaussian-03 dasturining umumiy oynasi ko'rinishi keltirilgan:



7-rasm

G98 va G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

- Tadqiq qilinayotgan sistemaning molekulyar mexinika usullari, yarimempirik yaqinlashishlar, chegaralangan va chegralanmagan Xartri – Fok usuli yordamida tuzilishini optimizasiya qilish va energiyasini hisoblash;
- Korrelyasionnoy energiyani hisobga olish imkoniyatiga ega bo'lib, analitik gradiyentlar yordamida g'alayonlanish nazariyasi, bog'langan klasterlar, konfigurasion o'z'aro ta'sir va boshqalar uchun enegiyani hisoblash;
- Yuqori molekulyar sistemalarni modellashtirish;
- Kuch doimiylarini RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 va CASSCF usullar yordamida analitik hisoblash;

- Molekulaning spektral xossalari hisoblash;
- Tadqiq qilinayotgan sistema uchun eritmaning ta'sirini hisobga olish imkoniyati va hakoza.

Gaussian dasturiy majmuasining kamchiligi sifatida hisoblash vaqtining kattaligi va hisoblash apparatlariga bo'lgan talabning yuqoriligini keltirish mumkin [7].

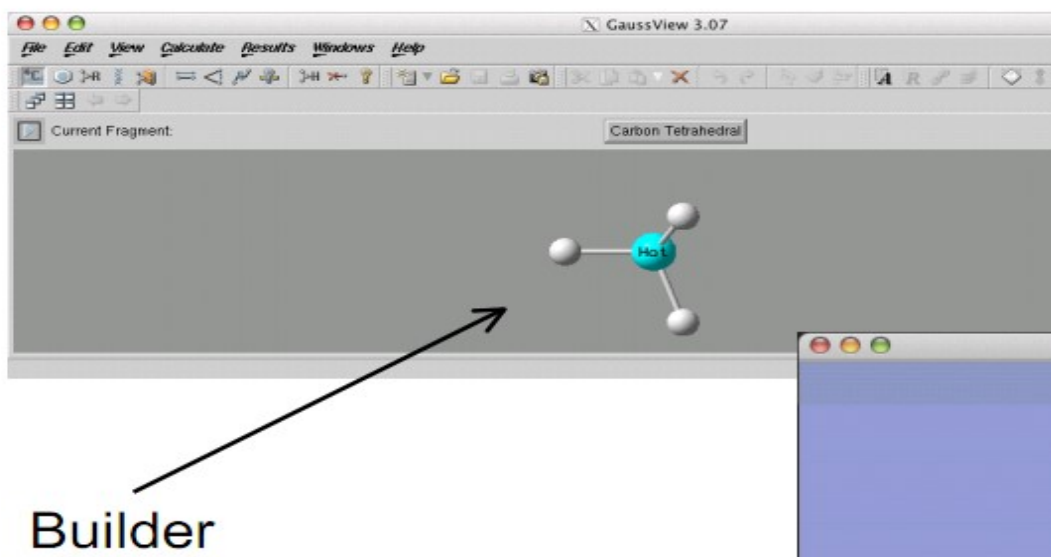
Hisoblashlar natijalari tadqiq qilinayotgan molekulalar (fazodagi yadrolar joylashishi) tuzilishi, elektron zichligi, molekula va uning tashkil etuvchilarining umumiy energiyasi va hakoza to'g'risida juda keng sonli ma'lumotlar to'plangan fayl ko'rinishida bo'ladi. Shuning uchun Gaussian dasturiy majmuasining hisoblash natijalarini tahlil qilish o'rganish uchun maxsus dasturlar qo'llaniladi.

To'lqin funksiyasi xususiy vektorlarning matrisasi ko'rinishida beriladi. Bundan tashqari, o'rganilayotgan molekulalarning boshqa fizik-ximik xarakteristikalar ham energiyaning har yadro koordinatalari bo'yicha n -tartibli hosila orqali aniqlangan bo'lib, jadval va matrisalar ko'rinishida beriladi. Shuning uchun ham hisoblashlar natijalarini tahlil qilish va ulardan foydalanish juda murakkab jarayon bo'lib, juda qiyin masala hisoblanadi. Katta massiv ko'rinishidagi natija fayllar bilan ishlash uchun maxsus interpretator-dasturlar ishlatiladi. Bu dasturlar natijalarni birinchi darajada tahlil qilish va natijalarni uch o'lchamli fazoda grafik ko'rinishida olish imkonini beradi. Bundan tashqari, keyingi hisoblashlar uchun kirish fayllarini tayyorlash mumkin [2,3,7].

Xuddi shunday dasturlardan eng ko'p ishlatiladiganlaridan biri GaussView – dasturi imkoniyatlariga qisqacha to'xtalib o'tmoqchimiz. GaussView (<http://www.gaussian.com/>) dasturi Gaussian dasturiy majmuasi yordamida amalga oshirilgan kvanto-ximik hisoblash natijalarini interpretatsiya qiladi. Bu dasturning imkoniyatlaridan biri hisoblanayotgan brikmaning boshlang'ich geometriyasini

ineraktiv rejimda tayyorlash imkoniyatini berib, kirish faylini (Gauss Job File) hosil qilish va hisoblashlarni kuzatib borish imkoniyatini beradi.

Dasturning ishchi oynalari quyidagi 8-rasmlarda keltirilgan:



8-rasm

Endi qisqacha, noempirik hisoblashlarning xatoliklariga to'xtalib o'tsak, hisoblash natijalarini tajriba natijalari bilan taqqoslash jarayonida xatoliklar va yuqori aytib o'tganimizdek, turli xil ko'paytuvchilarni bilish muhim ahamiyatga ega.

Barcha noempirik hisoblashlarda xatoliklar qisqa bazis to'plamlarini qo'llaganda oshib ketishi mumkin. Noempirik hisoblashlarda Xartri-Fok usulida organik molekulalar uchun DZP yoki 6-31G*: dan kichik bo'lmagan bazislar to'plamida natijalarda quyidagi xatoliklar uchraydi:

- bog'lanish uzunliklari 0,01 – 0,02 Å anqlikda hisoblanadi;
- elektron zichlik - 10%;
- bog'lanish uzunliklari va valent burchaklar - ~ 1 %;

- konformatsion o'tishlar (aylanish) energiyasi - < 2 kkal/mol;
- tebranish chastotalari 10-12 % ga yuqori hisoblanadi. $0,89 \pm 0,01$ ko'paytuvchi orqali tajriba bilan mos keltirish mumkin.

III BOB. CHUMOLI KISLOTASI VA UNING ERITMALARIDA OLINGAN TAJIRIBA NATIJALARI TAHLILI

3.1 §. Chumoli kislota va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni kombinatsion sochilish spektrlari yordamida o'rganish

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladagi kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa u boshqa molekulaning yoki xuddi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi [53-54]. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H...B$ deb belgilanadi. Bunda $A-H$ bog'lanishdagi elektronlarning zichligi, A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi va ajoyib xususiyatga ega bo'ladi [13]. Shuning uchun ham vodorod ioni boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [53-54].

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarining hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida bog'lanishlardan iborat [4, 20]. Hosil bo'lgan komplekslar dimerlar deyiladi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin. Ular trimer, tetramer va hakoza bo'lishi mumkin. Molekulalararo vodorod bog'lanish ko'pchilik organik birikmalar uchun xosdir [53-54].

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan ob'yektlar uchun, vodorod bog'lanish va Van-der-Vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molyekulyar agregatlarni o'rganishda yangi kvanto-ximik hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning "spektri, tuzilishi va xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega [39-41]. Noempirik hisoblash usullari molekulalarning geometrik va elektron tuzilishi, tebranish chastotalarini va spektroskopik xarakteristikalarini aniqlash imkonini beradi. Shu munosabat bilan hisoblash usullari juda tez suratlar bilan rivojlandi. Bu usullar yordamida molekulalarning geometrik strukturalari, energiyalari, dipol momenti, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari paydo bo'ldi [9,20,21]. Noempirik hisoblashlar natijasida tajribalarda olingan natijalarni tekshirish orqali turli xil molekulalarning xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va oriyentasiyasi aniqlash imkonini beradigan usullar yaratildi [3,8,11].

Molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishda quyi molekulali karbon kislotalarini spektral tahlili yaxshi natija beradi. Karbon kislotalarni kombinatsion sochilish spektrlari orqali o'rganilganda har-hil assotsiatlar bilan bog'langan $C=O$ tebranishga tegishli spektral chiziqning past chastota tomonda yotuvchi chizig'i boshqa ikkita chiziqqa nisbatan intensivligi kattaroq bo'lishiga qaramasdan qolgan ikkita chizig'ini ham kuzatish mumkin. Karbon kislotalari molekulalari protonodonor guruhi va ikkita protonoaktseptor markaziga ega bo'lib suyuq holatda vodorod bog'lanishlar orqali turli agregatsiyalar hosil qilish mumkin [1,15,36].

Adabiyotlardan ma'lumki, quyi molyekulyar kislotalari uchun yopiq dimerlar eng turg'un. Bular uchun bog'lanish energiyasi 10-15 kkal/mol. Bundan tashqari zanjir agregatsiyalar ham paydo bo'lishi mumkin, ya'ni birinchi molekulaning O-H

guruhidagi vodorod atomi bilan, qo'shni molekulaning C=O guruhidagi kislorod atomi qatnashadigan ageratsiyalar ham bo'lishi mumkin. Bu holda birinchi molekulaning C=O bog'i erkin bo'lib qoladi. Molekula tebranish spektrlarida har hil agregatlarning paydo bo'lishi, C=O tebranishlarda ko'rinadi. Bu tebranishlarga kombinatsion sochilish spektirlarida turli depolyarizatsiya koeffitsientlariga va turli intensivliklarga ega bo'lgan uchta spektral chiziq mos keladi [48].

Tajriba natijalari avtomatlashtirilgan DFS-52 spektrometrida qayd etildi [55]. Uyg'otuvchi yorug'lik manbai sifatida to'lqin uzunligi 632,8 nm ga teng bo'lgan geliy-neon lazeridan foydalanildi. Olingan tadqiqot natijalarini to'laroq tushuntirish maqsadida Gaussian-98W dasturida RHF yaqinlashishda 6-31G (d,p) funksiyalar to'plami negizida kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'kazildi [7].

O'tkazilgan tajriba natijalariga to'xtalib o'tamiz. 9-rasmda chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish spektral chizig'i keltirilgan. 1-holda toza chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish polosasiga tegishli spektral chiziqning parallel tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, bu spektral chiziqning maksimumi 1682 cm^{-1} ni tashkil etar ekan. 2-holda esa toza chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish polosasiga tegishli spektral chizig'i perpendikulyar tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, bu spektral chiziqning maksimumi 1732 cm^{-1} ni tashkil etdi. Tajriba natijalari ko'rsatdiki, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari maksimumlari o'zaro mos tushmas ekan, bu maksimumlar orasidagi farq 50 cm^{-1} ga teng ekan. Shuningdek, maksimumi 1682 cm^{-1} ga teng parallel tashkil etuvchi spektral chizig'imiz yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega bo'lsa, maksimumi 1732 cm^{-1} ga teng perpendikulyar tashkil etuvchi spektral chizig'imiz past chastota tomondan assimetriyaga ega ekan. Bunday spektral chiziqlarning o'zaro mos tushmasligi va spektral chiziqlarning yuqori va past chastota tomondan assimetriyaga ega bo'lishi spektral chiziqning murakkabligidan dalolat beradi. Demak, toza chumoli kislotasi molekulalari o'zaro kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilish tufayli parallel va perpendikulyar

tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va shu sababli spektral chizig'imiz kuchli assimetriyaga ega bo'lar ekan.

9-rasm. Chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish polosasi: 1, 2- toza suyuqlikda (mos ravishda parallel- $I_{\parallel}(\nu)$ va perpendikulyar - $I_{\perp}(\nu)$ tashkil etuvchilari); 3 – chumoli kislota va inert erituvchi CCl_4 ; 4 – chumoli kislota va geksan bilan eritmalari

Tajribani davom ettirib, bunday murakablikning tushuntirish maqsadida chumoli kislotasini inert erituvchi CCl_4 (to'rt xlorli uglerod) da eritganimizda (3-hol) spektral chizig'imiz past chastota tomonga siljib sodda ko'rinishga kelib qolganligini va uning yarim kengligi keskin kamayganligini kuzatishimiz mumkin. Demak, toza chumoli kislotasiga inert erituvchi CCl_4 qo'shganimizda eritmada molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilgan agregatlarni buzishi natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan. Chumoli

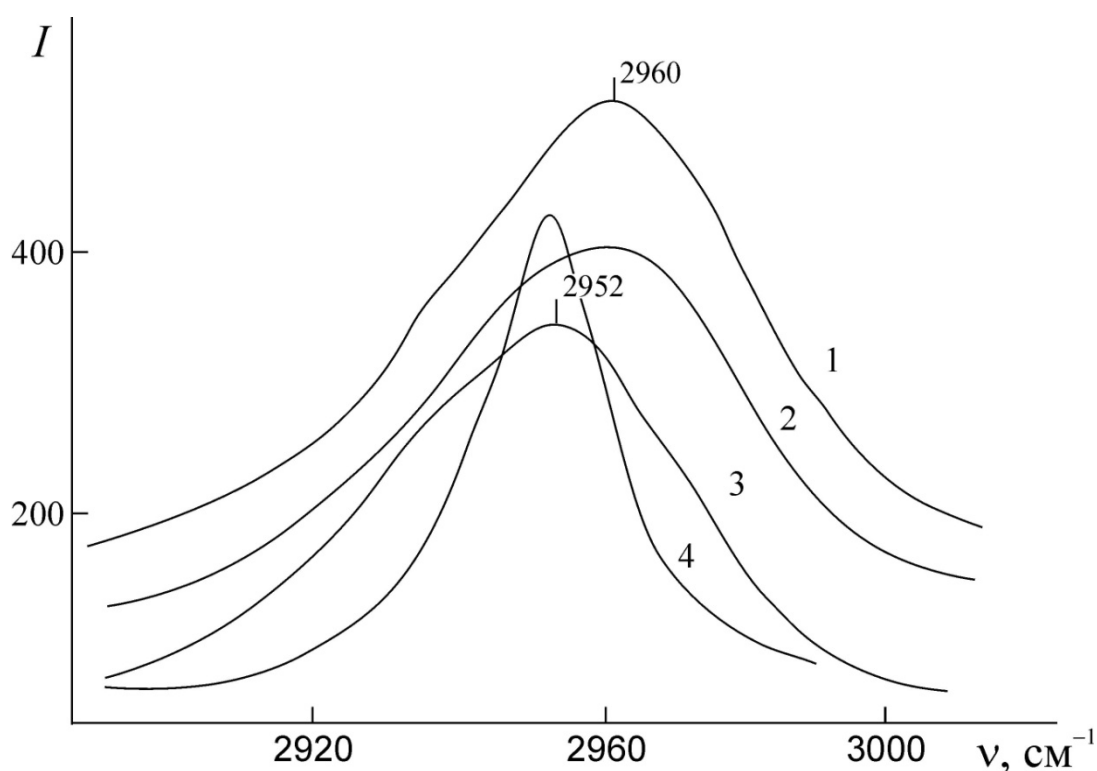
kislotasini geksanda eritganimizda esa (4-hol) spektral chizig'imizning maksimumi 1658 cm^{-1} ga teng bo'lib, yuqori chastota tomondan yangi spektral chiziq hosil bo'lganligini kuzatdik [56]. Demak, chumoli kislotasini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlari alohida ko'rishimiz mumkin ekan. Bu esa haqiqatan ham chumoli kislotasi molekulalari o'zaro molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishini va yuqori chastota tomonda hosil bo'lgan 1690 cm^{-1} spektral chiziq agregatlarga tegishli degan xulosani aytishimiz mumkin.

O'tkazilgan tajriba natijalaridan xulosa qilib aytadigan bo'lsak, toza chumoli kislotasi molekulalari o'zaro kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va bu maksimumlar orasidagi farq 50 cm^{-1} ni tashkil etar ekan. Chumoli kislotasini CCl_4 eritganimizda molekulalararo vodorod bog'lanish hosil tufayli hosil bo'lgan agregatlarni buzar ekan va buning natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan. Shuningdek, chumoli kislotasini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlari alohida alohida ko'rish imkoni hosil bo'lar ekan.

Tajribani davom ettirib, chumoli kislotasining kombinasion sochilish spektrlaridagi C–H tebranish polosasini o'rgandik. 10-rasmda toza chumoli kislotasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 2960 cm^{-1} spektral chizig'ining parallel tashkil etuvchisi keltirilgan (1-holda), spektral chizig'imizning yarim kengligi 48 cm^{-1} ga teng. 2-holda esa chumoli kislotasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 2960 cm^{-1} spektral chizig'ining perpendikulyar tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, uning yarim kengligi ham 48 cm^{-1} ga teng. Rasmdan ko'rinib turibdiki, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari polosasi shakli bir xil va yarim kengliklarida ham farq yo'q [56]. Demak, bu oriyentatsion korelatiya vaqti kattaligidan molekulaning oriyentatsion harakati parallel tashkil etuvchisi polosasining kengayishiga juda kam hissa qo'shishdan dalolat beradi.

Tajribani davom ettirib, chumoli kislotasini protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda eritdik (2-hol). Bu holda spektral chizig'imizning yarim kengligi

va shakl jihatdan o'zgarmaganligini, lekin spektral chiziq maksimumi 2951 cm^{-1} past chastota tomonga siljiganligini kuzatishimiz mumkin. Chumoli kislotasini inert erituvchi CCl_4 da eritganimizda esa (4-hol) spektral chizig'imizning yarim kengligi keskin kamayib, 21 cm^{-1} ga teng bo'lib qoldi. Demak, chumoli kislotasining C–H guruhi toza chumoli kislotasida ham suv bilan eritmasida ham molekulalararo vodorod bog'lanishda qatnashadi va spektral chiziqlarning anomal kengayishiga olib keladi.



10-rasm. Chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C–H tebranish polosasi: 1, 2- toza suyuqlik (parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari); 3- chumoli kislotasi va suv (0,6 +0,4 m.u.); 4- chumoli kislotasi va CCl_4 (to'yingan eritmada, 25°C)

3.2 §. Chumoli kislotalari va uning agregatlarini kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish

O'tkazilgan tajriba natijalarini to'la qor tushuntirish maqsadida kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazildi. 11-rasmda chumoli kislotalari molekulasining oriyentatsiyasi keltirilgan. Nazariy hisoblashlar uglerod (C, +0,526) va vodorod (H, +0,181 va +0,467) atomlari musbat, kislorod (O, -0,661 va -0,511) atomlari esa manfiy bo'lishini ko'rsatdi. Atomlar orasidagi masofalar 7(a)-rasmda keltirilgan. Ikkita chumoli kislotalari molekulasini dimeri uchun ham kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkardi 7(b)-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, ikkita chumoli kislotalari molekulasini molekulasilararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi 13,2 kkal/molni tashkil etar ekan.

11-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari: a) chumoli kislotalari monomeri;
b) chumoli kislotalari dimeri;

Birinchi molekulasilararo vodorod bog'lanish birinchi chumoli kislotalari molekulasining 5H atomi bilan ikkinchi chumoli kislotalari molekulasining 8O atomi orasida vujudga kelib bu bog' uzunligi 1,839 Å ga teng bo'lsa, ikkinchi molekulasilararo vodorod bog'lanish birinchi chumoli kislotalari molekulasining 3O atomi bilan ikkinchi chumoli kislotalari molekulasining 9H atomi orasida vujudga kelib, bu bog' uzunligi ham 1,839 Å ga teng ekan. Molekulasilararo vodorod bog' hosil qilgan atomlari orasidagi burchaklarning ham o'zgarganligini, shuningdek,

vodorod bog'lanishda ishtirok etayotgan atomlari orasidagi masofalar ham sezilarli ravishda ortganligini hamda zaryadlar qayta taqsimlanganligini kuzatdik.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlar chumoli kislotasi molekulasini va suv molekulasini bilan o'tkazilganda (12-rasm), ular o'zaro yopiq dimer hosil qilishini ko'rdik. Bu hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, chumoli molekulasining 1 H atomi bilan suv molekulasining 7 O atomi, hamda chumoli molekulasining 5 O atomi bilan suv molekulasining 6 H atomi o'zaro vodorod bog'lanish hosil qilgan ekan. Bunda ularning 1H va 7O orasidagi bog' uzunligi $2.716 \text{ \AA}$, 5O va 6H atomlari orasidagi bog' uzunliklari esa $2.128 \text{ \AA}$ ekanligi aniqlandi.

Bundan ko'rinadiki, chumoli va suv molekulari atomlarining orasidagi bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti o'zgaradi. (2-jadval). Bundan tashqari chumoli va suv molekularining barcha atomlari orasidagi bog' uzunliklari hamda zaryad taqsimoti aniqlandi.

2-jadval.

Monomer va agregatlardagi atomlar zaryadlari taqsimoti.

Chumoli kislotasi- monomer (a)	Suv monomer (b)	Chumoli+suv -dimer (c)
1 C 0.555338	1 H 0.358291	1 H 0.136359
2 O -0.510647	2 O -0.716582	2 C 0.562128
3 O -0.541130	3 H 0.358291	3 O -0.499443
4 H 0.101139		4 H 0.397201

5 H 0.395301		5 O -0.594878
		6 H 0.400064
		7 O -0.766251
		8 H 0.364819

O'tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblashlardan xulosa qilib aytish mumkinki, ikkita chumoli kislotasi molekulasida molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi 13,2 kkal/molni tashkil etar ekan. Bunday dimer hosil bo'lishi tajriba natijalaridagi spektral chizig'imizning assimetriyaga egaligini tushuntirib, bu chumoli kislotasi dimerlari va agregatlariga tegishli ekanligini ko'rsatadi.

IV BOB. SIRKA KISLOTASI VA UNING ERITMALARIDA OLINGAN TAJRIBA NATIJALARI TAHLILI

4.1 §. Sirka kislotasi va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni kombinatsion sochilish spektrlari yordamida o'rganish

Karbon kislotalari molekulari suyuq holatda turli xil agregatlar hosil qilar ekan. Eritmalarda komponentlarning bir xil ulushida agregatlangan brikmalarning soni oshadi. Neytral eritmalarida turli tipdagi agregatlarining nisbiy tarkibi o'zgarishi kerak.

Adabiyotlardagi ma'lumotlar va bizning laboratoriyada olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, toza suyuq holatdagi sirka kislotasida C=O tebranish

polosasiga tegishli kombinatsion sochilish spektrlarining ($I_{\parallel}(v)$) tashkil etuvchisi murakkab ekan [13].

Ushbu polosaning chegarasida yetarlicha kenglikga ega bo'lgan chastotalari 1671 cm^{-1} , 1728 cm^{-1} va 1762 cm^{-1} ga teng bo'lgan uchta chiziqni ajratish mumkin (14-rasm). Intensivligi nisbatan past bo'lgan 1728 cm^{-1} keng chiziq intisivligi kattaroq bo'lgan 1671 cm^{-1} chiziqning fonida yotadi.

Polosaning perpendikulyar tashkil etuvchisida aniq ajratilgan chiziqlar intensivliklar bo'yicha taqsimoti umuman boshqachadir. Bu ikkala chiziq ham C=O tebranish polosasiga tegishli ekanligiga qaramasdan ularning depolyarizatsiya koeffitsientlari turlicha ekanligi ham shu rasmdan ko'rinib turibdi. Polosaning murakkabligi, adabiyotlarda [13,45] ko'rsatilishicha, suyuqlikda turli xil agregatlarning yopiq dimerlar (past chastota tomondagi chiziq), zanjir agregatlar (yuqori chastota tomondagi chiziq) mavjudligi sababli deb tushuntirilgan.

14-Rasm. Suyuq holdagi toza sirka kislotasi C=O tebranish kombinatsion sochilish spektrlari (1 - $I_{\parallel}$; 2 - $I_{\perp}$; 3 – depolyarizatsiya koeffitsienti, ρ), CCl_4 bilan eritmalarida (4 – 0,2 – 0,8 m.u.), va atsetonitril bilan eritmalarida (5 - 0,2 – 0,8 m.u.). Intensivliklari bir xil masshtabga keltirilmagan.

Bu agregatlarga yuqorida keltirib o'tganimizdek, nafaqat chastotalari turlicha bo'lgan polosalar, balki ularning depolyarizatsiya koeffitsientlari ham turlicha ekan. Shunday qilib, agregatlar hosil bo'lishi nafaqat bog'lanishning dipol momentini o'zgarishiga olib keladi, balki intensivliklarida ham o'z ta'sirini ko'rsatadi va binobarin bog'lanishlar anizotropiya tenzori polosalarning depolyarizatsiya koeffitsientlarini ham o'zgarishiga olib keladi.

Sirka kislotasining turli xil moddalar bilan eritmaları ustida tajribalar o'tkazildi. Sirka kislotasini CCl_4 da bilan aralashmasida (14-rasm) $\text{C}=\text{O}$ tebranishga tegishli yuqori chastota tomondagi ikkita chiziqlarning intensivligi kuchli kamayganligi kuzatildi. Sirka kislotasining miqdori eritmada 0,2 molyar ulushda bo'lganda bu polosalar umuman kuzatilmashligi ma'lum bo'ldi, bu holatda faqat kontsentratsiya o'zgarishi bilan o'zgarmaydigan past chastota tomondagi chiziq kuzatiladi.

Tajriba natijalari va adabiyotlardagi ma'lumolarga asoslanib aytish mumkinki, sirka kislotasining CCl_4 bilan eritmalarida faqat yopiq dimerlar qolmoqda. Sirka kislotasining eritmada miqdori 0,2 molyar ulushda bo'lganda, zanjirli polimer molekulalar va sirka kislotasining erkin $\text{C}=\text{O}$ tebranishiga ega molekulalari bo'lmaydi va o'z navbatida $\text{C}=\text{O}$ tebranishga tegishli bu polosalar spektrda kuzatilmaydi yoki intensivliklari kuchli tarzda kamayib ketadi degan fikrga kelamiz.

Sirka kislotasining protonoaktseptor xususiyatiga ega bo'lgan modda, atsetonitril bilan eritmalarida tamoman teskari jarayon kuzatiladi (9-rasm). Bu eritmaning kuchli aralashmasida protonoaktseptor guruhlariga nisbatan protonodonor guruhlarning kamligi sababli $\text{C}=\text{O}$ tebranish spektridagi o'zgarishning sababi erkin $\text{C}=\text{O}$ bog'lanishli molekulalarning ortganligi bo'lishi mumkin.

Boshqa moddadaagi aralashmalarga (CF_3COOH – atsetonitril) nisbatan [23], sirka kislotasining eritmada molyar ulushi eng kam bo'lgan (0,05 m.u.) qolda ham bu uchta polosa saqlanganligi kuzatildi. Faqatgina yuqori chastota tomondagi polosaning nisbiy intensivligi oshganligini kuzatishimiz mumkin. Boshqacha qilib aytganimizda, sirka kislotasining atsetonitril bilan aralashmalarida uch xil tipdagi agregatlar (yopiq dimerlar, zanjirli agregatlar va erkin $\text{C}=\text{O}$ bog'lanishli molekulalar) saqlanib qolar ekan. Bu tajriba natijalari ham yuqoridagi fikrimizni tasdiqlaydi.

4.2 §. Sirka kislotasi va unig agregatlarini kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish

Yuqorida keltirilgan tajriba natijalarini tasdiqlash maqsadida sirka kislotasining izoliatsiyalangan monomer va dimer molekulari uchun Xartri-Fok yaqinlashishda 6-31G (d,p) bazislar to'plamida noempirik kvanto-ximik hisoblashlar o'tkazildi [7]. Sirka kislotasining monomer va dimer molekulari optimizatsiyalangan tuzilishlari quyidagi 15-rasmda keltirildi.

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, ya'ni sirka kislotasining monomer molekulasida O(3) kislorod atomi bilan O-H guruhidagi (H(8)) vodorod atomi o'rtasida ta'sirlashish bor degan fikrga kelimiz. N(8) va O(3) orasidagi masofa 2,274 Å ga teng ekan.

15-rasm. Sirka kislotalari va atsetonitril agregatlarning monomer va dimer molekulalari tuzilishi.

3-jadval

Monomer va agregatlardagi atomlar zaryadlari.

Sirka kislatalari- monomer (a)	Atsetonitril- monomer (b)	Sirka kislatalari -dimer (c)	Sirka kislatalari+atsetonitril - dimer (d)
1 C -0,371	17 C 0,255	1 C -0,366	1 C -0,360 17 C 0,361
2 C 0,583	18 N -0,464	2 C 0,639	2 C 0,558 18 N -0,527
3 O -0,554	19 C -0,284	3 O -0,653	3 O -0,574 19 C -0,326
4 O -0,520	20 H 0,164	4 O -0,581	4 O -0,534 20 H 0,158
5 H 0,149	21 H 0,164	5 H 0,147	5 H 0,142 21 H 0,158
6 H 0,155	22 H 0,164	6 H 0,158	6 H 0,156 22 H 0,194
7 H 0,155		7 H 0,158	7 H 0,156
8 H 0,403		8 H 0,499	

			8 H 0,442
--	--	--	-----------

Monomerning dipol momenti 1,97 D. Sirka kislotasining C=O tebranishiga chastosi ($\nu = 2009,2 \text{ cm}^{-1}$ ga, depolyarizatsiya koeffitsienti (0,38 ga teng bo'lgan polosa to'g'ri kelmoqda H-O tebranishga esa chastotasi ($\nu = 4124,7 \text{ cm}^{-1}$ ga depolyarizatsiya koeffitsienti (0,24 ga teng bo'lgan polosa to'g'ri kelmoqda. Adabiyotlarda [49] esa C=O va O-H tebranishlarga 1788 cm^{-1} 3583 cm^{-1} chastotali polosalar mos kelishi keltirilgan. Agar biz [16] va [4] adabiyotlarda keltirilgan muvofiqlashtiruvchi ko'paytuvchidan foydalansak:

$$Sf_{C=O} = \frac{1788}{2009,2} = 0,89 \quad \text{va} \quad Sf_{O-H} = \frac{3583}{4124,7} = 0,86 \text{ (Sf -scaled factor).}$$

Biz o'tkazgan hisoblashlar natijasi adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlar bilan mos tushishiga erishamiz. Bu ikkala polosa kombinatsion sochilish va infraqizil yutilish spektrlarida faol. Kvanto-ximik hisoblashlar natijalari quyidagi 4-jadvalda keltirildi.

4-jadval

Sirka kislatasi vaatsetonitrilning monomer va dimer molekulari uchun kvanto-ximik hisoblashlar natijalari (o'ninchi rasmga mos holda (a), (b), (c), (d))

Parametrlari	Monom	Sirka		Atsetonitr	Sirka
--------------	-------	-------	--	------------	-------

	er sirka kislatasi monom eri (a)	kislatasi yopiq dimeri(c)	Atsetonitr il monomeri (b)	il dimeri	kislatasi+at setonitril dimeri (d)
Agregatsiyala nish jarayonidagi energiya (kkal/mol)	-	12,3	-	3,4	5,3
Dipol mometi(D)	1,97	0	4,21	0	2,59
C=O tebranish chastotasi (cm ⁻¹)	2009,2	1927,0	-	-	1979,0
C=O palasaningDe polyarizatsiya koeffitsenti	0,38	0,19	-	-	0,30
C≡N tebranish chastotasi	-	-	2605,3	2597,9	2596,2
C≡N polasaning dipolyarizatsi ya	-	-	0,18	0,13	0,12

koeffitsienti					
---------------	--	--	--	--	--

Jadvaldagi natijalarni yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslangan holda, tajriba natijalari bilan mos kelishi aniqlandi. Jumladan, turli agregat holatlarda C=O bog'lanish qutblanish tenzorining turli qiymatlari to'g'ri kelishi kerak edi, depolyarizatsiya koeffitsientlariga nisbatan olingan hisoblashlar natijalari tajriba natijalari bilan mos tushishi ko'rinib turibdi.

Yuqorida keltirib o'tilgan usul yordamida sirka kislotasining yopiq dimeri optimizatsiyalangan tuzilishi uchun ham hisoblashlar o'tkazildi (11-rasm). Bu holda ham monomer holatida kuzatilgan o'zaro ta'sirlar saqlanib qolganligi aniqlandi. Dimer holatida eng mustahkam bog'lanish – O-H...O= orasida vodorod boqlanish bo'lib, uning uzunligi 1,832 Å ga teng ekanligi aniqlandi. Bunday tipdagi ikkita vodorod bog'lanish hosil bo'lish energiyasi ~12,3 kkal/molga [14] teng ekanligi anqlandi.

Monomer molekulalaridagi hisoblashlar natijasiga qaraganda, bog'lanish uzunliklarining va zaryad taqsimotining o'zgarishi kuzatildi. C=O tebranish chastotasining 82,2 sm⁻¹ kamayganligi esa tajriba natijalari bilan yana bir bor hisoblashlar natijasi mos tushishini isbotladi.

Faraz hilganimizdek, hisoblashlar natijasiga ko'ra depolyarizatsiya koeffitsientlari o'zgarmoqda, C=O tebranishda monomer molekula uchun ($\rho=0,38$, dimer molekula uchun esa ($\rho=0,19$ ga teng bo'lmoqda. Yopiq dimerning dipol momenti nolga teng.

Yuqorida keltirib o'tilgan usul yordamida sirka kislotasi va atsetonitril molekulalarining izolyatsiyalangan dimeri uchun o'tkazilgan hisoblashlarda eng kichik energiya miqdori ikkita molekulalararo vodorod bog'lanishli agregatga to'g'ri kelishi aniqlandi (11-rasm (d)). Bu holda vodorod bog'lanish uzunligi (N⁽¹⁸⁾...H⁽⁸⁾ – 2,207 Å va H₂CH(22)...O(3) – 2,615 Å teng ekan. Bundan agregatga esa 2,59 D dipol momenti to'g'ri kelmoqda. Dimer hosil bo'lish energiyasi 5,3

kkal/mol. Shuni takidlash kerakki bu erda atsetonitrilning CH_3 gruppasidagi bitta vodorod atomi molekulalararo vodorod bog'linishda aktiv ishtirok etadi va kislotaning $=\text{O}$ atomi bilan vodorod bog'lanish hosil qiladi [34]. Bu holda ham zaryadlar taqsimoti va atomlar orasidagi masofaning o'zgarishi kuzatilmoqda.

Hisoblashlar ko'rsatadiki, kislota va atsetonitril dimeri uchun $\text{C}=\text{O}$ tebranish polosasi chastotasi 1979 cm^{-1} (depolyarizatsiya koeffitsienti 0,3) teng bo'lib, monomer molekula chastotasidan 30 cm^{-1} ga kamayganligi kuzatildi, bu esa dimerlanish jarayonida, xuddi tajribada kuzatilganidek, π -elektronlar bilan bog'lanish hosil bo'lishi natijasida polosasi past chastota tomoniga siljishi kuzatilmoqda [13].

Shunday qilib, hisoblashlar natijalari tajriba natijalari bilan mos tushishi, tajribalarda kislotaning turli erituvchilar bilan aralashmasida tegishli $\text{C}=\text{O}$ tebranish polosasining turli xil tomonlarga siljishi, agregat va monomer molekula bilan taqqoslagan depolyarizatsiya koeffitsientlarining o'zgarishi, sirka kislotasining monomer hamda dimer molekulari uchun ichki vodorod bog'lanish mavjudligi, sirka kislotasi atsetonitril molekulasi bilan kuchli vodorod bog'lanish orqali yopiq dimer hosil qilishi aniqlandi. Bu paragrafning batafsil xulosalari dissertatsiya ishining umumiy xulosalar qismida keltirildi.

XULOSA

- Toza chumoli kislotalari molekulari o'zaro kuchli molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilish tufayli parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va shu sababli spektral chizig'imiz kuchli assimetriyaga ega bo'lar ekan.
- Chumoli kislotalarini inert erituvchi CCl_4 eritganimizda molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilgan agregatlarni buzishi natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan.
- Chumoli kislotalarini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlari alohida ko'rishimiz mumkin ekan. Bu esa haqiqatan ham chumoli kislotalari molekulari o'zaro molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilishini va yuqori chastota tomonda hosil bo'lgan 1690 cm^{-1} spektral chiziq agregatlarga tegishli degan xulosani aytish imkonini beradi.
- Chumoli kislotalarining kombinasion sochilish spektrlaridagi C–H tebranish polosasining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari shakli va yarim kengligi bir xil ekan, bu oriyentatsion korelatsiya vaqti kattaligidan molekulaning oriyentatsion harakati parallel tashkil etuvchisi polosasining kengayishiga juda kam hissa qo'shishdan dalolat beradi. Chumoli kislotalari molekularining C–H guruhi toza chumoli kislotalarida ham suv bilan eritmasida ham molekulararo vodorod bog'lanishda qatnashadi va spektral chiziqning anomal kengayishiga olib kelar ekan.

- Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, ikkita chumoli kislotasi molekulasida molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi 13,2 kkal/molni tashkil etar ekan. Bunday dimer hosil bo'lishi tajriba natijalaridagi spektral chizig'imizning assimetriyaga egaligini tushuntirib, bu assimetriya chumoli kislotasi dimerlari va agregatlariga tegishli ekanligini ko'rsatadi.
- Sirka kislotalarida molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganish maqsadida o'tkazilgan tajriba va kvanto-ximik hisoblashlar natijasida, ularning $C=O$ tebranishiga tegishli polosaning murakkabligi, dipol momenti, zarayadlar taqsimoti, dipolyarizatsiya koeffitsienti, bog'lanishlar orasidagi masofalar, agregat hosil bo'lish energiyalari va boshqa parametrlar aniqlandi.
- Tajribalar va kvanto-ximik hisoblashlar ko'rsatdiki, sirka kislotalarida molekulalaridagi $C-H$ guruhi vodorod atomi, molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishda faol qatnashadi. Suyuq chumoli kislotasida yopiq dimerlar, zanjirli agregatlar va erkin $C=O$ bog'lanishga ega bo'lgan agregatsiyalardan tashqari uch molekulali agregatlar ham bo'lishi mumkinligi ko'rsatildi. Bu agregatlarda vodorod bog'lanishlar $C-H$ va $O-H$ guruhlarida vodorod atomlari tomonidan amalga oshiriladi.
- Sirka kislotasi monomer hamda dimer molekullari uchun, hisoblashlarga asosan, $=O$ kislorod atomi bilan kislotaning $O-H$ guruhidagi vodorod atomi o'rtasida kuchsiz vodorod bog'lanish mavjudligi, sirka kislotasi atsetonitril molekulasida bilan kuchli vodorod bog'lanish orqali yopiq dimer hosil qilishi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Allan D.R., Clark S.J. Impeded Dimer Formation in the High-Pressure Crystal Structure of Formic Acid. // *Phys.Rev.Letters*. 1999, V82, №17, P.3464-3467.
2. B.Roos, The Multiconfigurational Self-Consistent Field Theory, European Summer School in Quantum Chemistry, 1991. -77 p.
3. Becke A.D. Density functional thermochemistry 3 the role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 1993, 98 (7), pp. 5648-5652.
4. Cabaco M.I., Tassaing T., Danten Y., Besnard M. Structural study of the 1,3,5-trifluorobenzene dimer stability from liquid to gas densities using supercritical conditions // *Chem. Phys. Lett*, 2000, 325, pp. 163.
5. Ellis R.L., Kuenlenz G., Jaffe H.H. // *Theor. chim. acta*. 1972. Vol. 26, N 2. P. 131-140.
6. Ferraro J.R., Nakamota K. *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic. Press Jns. 1994. p.363.
7. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. *Gaussian 98*. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
8. Frish M.J, Head-Gordon M, Pople J.A. Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties // *J. Chem. Phys.* 1990, 141, pp. 189-196.
9. Kreyenschmidt M. Eysel H.H. Asthana B.P. Study of the pyridine–methanol system using four-channel Raman spectroscopy: Concentration

- dependence of frequencies, line widths and integrated intensities // J. Raman Spectrosc. 1993, V.24, Is.10, pp. 645-652.
10. L. Shimony, J.P. Gilusker, and Ch.W. Boek. Energies and geometries of Isographic Hydrogen-Bonded Networks. // J. Phys. Chem., 1996, V.100, **№8**, p.2957-2967.
 11. Lee C., Yang W.R., Parr G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988, 37, pp. 785.
 12. M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, I. Dawson. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. // Phys. Rev. B. 1996. 54, p.16317–16320.
 13. Murodov G', Hushvaqto'v H. Spektroskopiya asoslari. Samarqand, 2014 yil.
 14. Nakabayashi T., Nishi N. Monomeric and Cluster states of Acetic Acid Molecules in Solutions: A Raman Spectroscopic Study. // J. Annual Review, 2000. P.66-68.
 15. Nakabayashi T., Nishi N. States of Molecular Associates in Binary Mixtures of Acetic Acid with Aprotic Polar Solvents: the Nature of Mixture States at Molecular Levels // J. Annual Review, 2001. P.61-62.
 16. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
 17. Pisani C. (Ed) Quantum-Mechanical ab-initio calculations of the properties of crystalline materials, Lecture Notes in Chemistry, vol.67. Springer. 1996.
 18. Pople A., Head-Gordon M., Fox D. J., Raghavachari K. and Curtiss L. A., Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. // J. Chem. Phys. 1989. 90, p.5622
 19. R. Seeger and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XVIII. Constraints and Stability in Hartree-Fock Theory" // J. Chem. Phys. 1977. 66, p.2344.

20. Schlucker S., Singh R.K., Asthana B.P., Popp J., Kiefer W. Hydrogen-bonded pyridine–water complexes studied by density functional theory and Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. A, 2001, 105 (43), pp 9983–9989.
21. Singh R.K., Bharguvansh P., Asthana B.P., Verma A.L. Raman study of vibrational dephasing in hydrogen-bonded binary and ternary complexes of C₆H₅Cl and methanol // Chem. Phys. Let., 1998. T. 296. № 5-6. С. 611-618.
22. Szatyłowicz H. Structural aspects of the intermolecular hydrogen bond strength: H-bonded complexes of aniline, phenol and pyridine derivatives // J. Phys. Org. Chem., 2008, 21, pp. 897-914.
23. Towler M.D., Allan N.L., Harrison N.M., Saunders V.R., Mackrodt W.C. Ab initio study of MnO and NiO. // Phys. Rev. B 1994. 50. p.5041-5054.
24. www.google.com.
25. www.wikipediya.ru
26. www.ziyonet.uz
27. А.А.Бабушкин, П.А.Бажулин, Ф.А.Королев, Л.В.Левшин, В.К.Прокофьев, А.Р.Стриганов. Методы спектрального анализа. М., 1962, - 508 С.
28. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. ЛГУ, 1974.
29. Брандмюллер И. Мозер Г. Введение в комбинационную спектроскопию. Мир - 1972 г.
30. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. //Изв. АН СССР. сер. хим. 1987. N 11. с.2493-2496.
31. В.В.Лебедова. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. -353 С.
32. Валькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. – Москва, Ленинград, 1955, -638 С.
33. Валькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.1972, 699 с.
34. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. с. 318.

35. Вукс М.Ф., Атоходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. Крыло линии релеевского рассеяния света в жидкости и релаксационные явления // Современные проблемы физической химии. Том 5. М.: Изд. МГУ, 1970. с. 210-223.
36. Герасимов И.В., Кульбида А.И., Тохадзе К.Г., Шрайбер В.М. Спектроскопическое исследование систем с сильной водородной связью при высоких температурах // ЖПС. 1980. Т.32. Вып.6, С.1066.
37. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул ИЛ.М.1949.
38. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ. 1949
39. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
40. Гусакова Г.В., Денисов Г.С., Смолянский А.Л. Спектроскопическое определение энергии комплексов изомасляной кислоты с пиперидином \ ЖПС. 1971, Т.14, Вып.5, С.860-866.
41. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия, М.1962, с.891.
42. И.В.Абаренков, И.М.Антонова, В.Г.Барьяхтар, В.Л.Булатов, Е.В.Зароченцев, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. В кн. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Киев, изд. "Наукова думка", 1991.
43. Калтрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.Изд-во ИЛ. 1952. С.217.
44. Кларк Т. "Компьютерная химия". - Москва. Изд. "МИР" 1990. -269 с.
45. Л.А.Грибов, В.И.Баранов, Д.Ю.Зеленцов. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. Москва, 1997.
46. Ландсберг Г.С. Оптика, Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.

47. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. -353 С.
48. Н.М.Витковская. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Сор-кий Обр-ный Журнал. 1996. № 6. С. 58-64.
49. Пиментал Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462.
50. С.Т.Раутиан. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517
51. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. “Наука” М.1970.
52. Собиров Л.М., Жураев Б.С. Молекуляр оптика, Самарканд, 2009.
53. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.
54. Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
55. Технический описание спектрометра ДФС — 52
56. 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
57. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию. УФН. 1998. №12 168. С.1341-1360.
58. Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва: Знание. 1983. - 64 с.