

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM
VAZIRLIGI**

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida
UDK:535:542.7:541.6

QULMATOVA GULZODA ABDURAVUP QIZI

**“INTENSIV MOLEKULALARARO O‘ZARO TA’SIRLI
SISTEMALARDA MOLEKULYAR AGREGATLARNING TUZILISHI,
HOSIL BO‘LISH MEXANIZMLARI VA ULARNI KOMBINATSION
SOCHILISH SPEKTRLARIDA NAMOYON BO‘LISHI”**

5A 140202 - “Fizika yo‘nalishlar bo‘yicha”

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan D I S S E R T A T S I Y A

Ish tekshirildi va himoyaga ruxsat etildi.

“Optika” kafedras mudiri

prof. A.Jumaboyev

“ ____ ” _____ 2020 yil

Ilmiy rahbar

_____ prof.U.N.Tashkenbayev

SAMARQAND - 2019

MUNDARIJA

	Kirish	3
	I BOB. NAZARIY QISM	5
1.1 §.	Yorug‘likning eritmalarda sochilishi	5
1.2 §.	Molekulalararo vodorod bog‘lanish va ularning tebranish spektrlarda namoyon bo‘lishi	12
1.3 §.	Vodorod bog‘lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi.....	18
1.4 §.	Nazariy hisoblashlarda molekulalarning elektron tuzilishini hisoblash usullari.....	26
	II BOB. TAJRIBA QURILMALARI TAVSIFI	34
2.1 §.	Tadqiqot ob‘ektini tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash .	34
2.2 §.	DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.....	36
2.3 §.	Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi.....	40
	III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI	51
3.1 §.	Etilasetat va uning eritmalarda molekulyar agregatsiyalarini yorug‘likning kombinatsion sochilish spektri yordamida o‘rganish...	51
3.2 §.	Etilasetat va uning eritmalarda molekulyar agregatsiyalarini noempirik hisoblashlar yordamida o‘rganish.....	55
	Xulosalar	64
	Adabiyotlar	65

KIRISH

Ishning dolzarbligi: Toza suyuqliklar va ularning eritmalarini amaliyotda qo'llanilishi tufayli ularning xossalarini chuqur o'rganish zaruriyati paydo bo'ladi. Shuning uchun suyuqliklarning molekulyar tuzilishi va fizik-ximik xossalari bilan bog'liq masalalarni kompleks o'rganish bugungi kunda ham zarur ham dolzarbdir. Moddaning asosiy xususiyatlari va fizikaviy tabiatini o'rganishda molekulalararo o'zaro ta'sir katta rol o'ynaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli xil optik usullardan foydalaniladi. Shunday usullardan biri yorug'likning kombinatsion sochilish usulidir. Kombinatsion sochilish spektrlari yordimida o'rganilgan tajriba natijalarini nazariy hisoblashlar yordamida o'rganish bu tajriba natijalarini yanada mukammal tushunib olish imkoniyatini yaratadi. Molekulalararo o'zaro tasirlarni nazariy hisoblashlar yordamida o'rganish bo'yicha ko'p yillardan buyon izlanishlar olib borilmoqda va bu sohada bir qancha ishlar qilingan. Bu soha bilan shug'ullanuvchi ko'pchilik tadqiqotchilar bu molekulalarda kuzatiladigan turli xil effektlarning yuzaga kelishini har xil o'zaro ta'sirlar orqali tushuntirishgan.

Hozirgi vaqtgacha suyuqliklar va ularning turli eritmalarining xossalari, anomalyasi, molekulyar manzarasi to'lig'icha yechimini topgan emas. Suyuqliklar va ularning aralashmalari oziq-ovqat va boshqa sanoat tarmoqlarida, organizmlarning hayot faolyatida muhim o'rin egallaydi, shuning uchun ham suyuqliklar va ularning turli eritmalarini o'rganish masalasi hozirgi vaqtgacha dolzarbdir.

Tadqiqot ob'ekti: ushbu magistrlik dissertatsiya ishidagi tadqiqotlar etilasetat va uning eritmasida o'tkazildi. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar molekulyar agregatlar hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntirishda mavjud bo'lgan muammolarni yechish uchun xizmat qiladi.

Tadqiqot predmeti va usuli: yorug'lining kombinatsion sochilishi va nazariy kvanto-kimyoviy hisoblashlar

Magistrlik dissertatsiya ishining maqsadi va vazifalari: molekulalararo o'zaro ta'sir to'g'risida kombinatsion sochilish spektrlaridan foydalanib

qo‘shimcha ma’lumotlar olishdan iborat. Bu ishda kombinatsion sochilish spektrlarida molekulalararo vodorod bog‘lanishning namoyon bo‘lish xususiyatiga asoslangan holda molekulalararo vodorod bog‘lanishni o‘rganishga qaratilgan.

Etilasetat va uning turli xil eritmalarida agregatlarning hosil bo‘lishi, tuzilishi, xossalari va tebranish chastotalari kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali aniqlanadi. Kombinatsion sochilish spektrlari yordamida olingan tajriba natijalari o‘tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblashlar natijalari bilan taqqoslanadi va tegishli xulosalar chiqariladi.

Magistrlik dissertatsiyasining ilmiy yangiligi: Kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida etilasetat molekulalari monomer hamda dimer holatda bo‘lishi ko‘rsatildi.

Tadqiqotning asosiy masalalari va farazlari: Suyuqliklarda molekulalararo o‘zaro ta’sir kuchlarini namoyon bo‘lishini o‘rganish.

Tadqiqot mavzusi bo‘yicha adabiyotlar sharhi (tahlil):

Tadqiqotda qo‘llanilgan metodikaning tavsifi: Etilasetat va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalari yorug‘likning KSS va kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o‘rganildi.

Tadqiqot natijalarini nazariy va amaliy ahamiyati: Suyuqliklar tarkibi, tuzilishi va bir qancha fizik kattaliklarni aniqlandi.

Magistrlik dissertatsiyasining hajmi va tuzilishi: Ushbu magistrlik dissertatsiyasi 3 bob, 9 ta paragraf, 7 ta rasm, 2 ta jadval, foydalanilgan adabiyotlar ro‘yxatidan iborat bo‘lib, 68 betda rasmiylashtirilgan.

I BOB. NAZARIY QISM

1.1 §. Yorug‘likning eritmalarda sochilishi

Eritmalarda yorug‘lik sochilishi zichlik va orientatsiya fluktuatsiyadan tashqari konsentratsiya fluktuatsiyasi hisobiga ham yuz beradi. Eritmalarda yorug‘lik sochilishi nazariyasini Eynshteyn, undan keyin esa Kirkvud rivojlantirdi.

Eritmalarda yorug‘lik sochilishining gazlarga xos nazariyasini ko‘ramiz.

Gazlarda R_{iz} uchun Reley formulasiga asosan yozamiz: [1]

$$R = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} N_1 \alpha^2 \quad (1)$$

Lorens-Lorens formulasidan $n^2 - 1 = 4\pi N_1 \alpha$, bundan

$$\alpha = \frac{(n^2 - 1)^2}{16\pi^8 N_1^2}$$

u holda

$$R = \frac{\pi^2 (n^2 - 1)^2}{2\lambda^4 N_1} \quad (2)$$

Gazni bo‘shlikdagi eritma deb olsak bo‘ladi. Erituvchining sindirish ko‘rsatkichi $n_{\text{erituvchi}}=1$, eritmaniki esa $n>1$. Shuning uchun bu formulani siyrak eritmalar, ya‘ni konsentratsiyasi past eritmalariga qo‘llash mumkin [2]. Erituvchi zarralarini gaz, erituvchini bo‘shliqqa o‘xshatib olinsa bo‘ladi. U vaqtda (2) ni yozamiz:

$$R = \frac{\pi^2 (n^2 - n_0^2)^3}{2\lambda^4 N_1} \quad (3)$$

Bu yerda n – eritmaning, n_0 – erituvchining sindirish ko‘rsatkichi, N_1 – erigan modda molekulalarining eritmaning hajm birligidagi soni. Kichik konsentratsiyali eritmalar uchun

$$(n^2 - n_0^2) = 2n_0(n - n_0)$$

u holda

$$R = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n_0^2 \frac{(n - n_0)^2}{N_1} \quad (4)$$

Bu formula konsentrasyon yorug'lik sochilish doimiysi. Bundan ekstinksiya koeffitsiyentini topsak bo'ladi:

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} n_0^2 \frac{(n - n_0)^2}{N_1} \quad (5)$$

Bu formulani o'zgartiramiz, $N_1 = \frac{N_A}{V}$ desak, bu yerda V – erigan moddaning 1 mol miqdori joylashgan eritma hajmi, (5) ning ikkala tomonini $C \frac{M}{V}$ ga bo'lamiz. Bu yerda C – eritma konsentratsiyasi,

$$\frac{h}{C} = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4 C} n_0^2 \frac{(n - n_0)^2}{N_A} V \quad (6)$$

Bu formulaning o'ng tomonidagi kasrning surat va maxrajini C ga ko'paytirib quyidagini hosil qilamiz:

$$\frac{h}{C} = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{C} \right)^2 M \quad (7)$$

Bu yerda

$$H = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{C} \right)^2$$

deb belgilab olsak,

$$\frac{h}{C} = HM$$

Eritmalarda zichlik $\Delta\rho$ va konsentratsiya ΔC fluktuatsiyasi tufayli yorug'lik sochilishini ko'rib chiqaylik.

Qandaydir elementlar xajmning dielektrik singdiruvchanligi $\varepsilon' = \varepsilon + \Delta\varepsilon$ bo'lsin. Bu yerda ε - o'rtacha qiymati, $\Delta\varepsilon$ - dielektrik singdiruvchanligining $\Delta\rho$ va ΔC hisobiga fluktuatsiyasi. Agar eritmaga qutblangan yorug'lik tushayotgan bo'lsa molekulada hosil bo'lgan dipol momentini

$$P = \frac{\varepsilon' - 1}{4\pi} E = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E \quad (8)$$

shaklida yozamiz. Elementlar hajmning dipol momentini esa (55) ga asosan yozamiz.

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E\nu + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E\nu \quad (9)$$

Bu yerda $E = E_0 \sin \omega t$ tushuvchi yorug'likning elektr maydoni kuchlanganligi.

Demak, molekula o'zgaruvchan dipol momentiga ega bo'lib, ikkilamchi elektromagnit to'lqin socha boshlaydi. Birinchi had ν – elementlar hajmga to'g'ri kelgan o'rtacha dipol momenti [1-3]. Lekin shu hisobiga sochilgan elektromagnit to'lqinlar bilan uchrashib so'nadi.

Ikkinchi had dipol momentining fluktuatsiyasi. Buning hisobiga tarqalayotgan elektromagnit to'lqinlar so'nmaydi, uning elektr maydon kuchlanganligi quyidagicha bo'ladi:

$$\Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \nu E \sin \theta \quad (10)$$

Bu yerda θ - $\vec{P}$ va $\vec{r}$ orasidagi burchak, c – yorug'lik tezligi, $\Delta\varepsilon$ - dielektrik singdiruvchanligining fluktuatsiyasi $\Delta\rho$ - zichlik va ΔC – konsentratsiyasi fluktuatsiyasiga quyidagicha bog'liqdir:

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right) \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial C} \right) \Delta C \quad (11)$$

Buni (10) ga qo'yamiz,

$$\Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{E}{4\pi} \sin \theta \left\{ \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right) \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial C} \right) \Delta C \right\} \quad (12)$$

Intensivlikni topish uchun ikki tomonini ham kvadratga ko'taramiz.

$$(\Delta E^s)^2 = \frac{\omega^4}{c^4 r^2} \frac{E^2}{16\pi^2} \sin^2 \theta \left\{ \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)^2 \overline{\Delta\rho^2} + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial C} \right)^2 \overline{\Delta C^2} \right\} \quad (13)$$

Bu yerda $\overline{\Delta\rho\Delta C}$ hadni tashlab ketamiz, chunki $\Delta\rho$ va ΔC bir-biriga bog'liq emas.

(13) formulaning birinchi hadi zichlik fluktuatsiyasi hisobiga sochilgan yorug'likning intensivligini bildiradi, buni biz ko'rib chiqqanmiz (Eynshteyn nazariyasi). (13) formulaning ikkinchi hadini ko'rib chiqamiz. Agar $\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$

ni hisobga olib ikkinchi hadni qayta yozsak,

$$(\Delta E^s)^2 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} E^2 \sin^2 \theta v^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \overline{\Delta C}^2,$$

buni umumiy hajm uchun qo'shib chiqsak,

$$I = I_0 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V v \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \overline{\Delta C}^2 \quad (14)$$

Ma'lum bir yo'nalishdagi sochilgan yorug'likning intensivligini topish uchun $\overline{V \Delta C^2}$ ni aniqlashimiz kerak [1-3].

$C = \frac{m}{v}$ da $m = \text{const}$ bo'lsa,

$$\Delta C = -\frac{m}{v^2} \Delta v = -\frac{c}{v} \Delta v \quad (15)$$

(15) ni kvadratga ko'tarsak,

$$\overline{\Delta C^2} = \frac{C^2}{v^2} \overline{\Delta v^2}$$

Lekin

$$\overline{\Delta v^2} = -\kappa T \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T,$$

u vaqtda

$$\overline{\Delta C^2} = -\frac{C^2}{v^2} \kappa T \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (16)$$

(16) ni yana boshqa ko'rinishga keltirish mumkin. $C = \frac{m}{v}$, bundan $v = \frac{m}{c}$, bundan

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{m}{c^2} \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T \quad \text{yoki} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{v}{c} \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T,$$

buni (16) ga qo'ysak,

$$\overline{\Delta C^2} = \frac{c}{v} \kappa T \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T \quad (17)$$

Bu yerda P – osmatik bosim. (64) dan yozamiz:

$$\overline{v \Delta C^2} = C_{KK} \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T = C_{KK} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (18)$$

(18) ni (16) ga qo'ysak,

$$I = I_0 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 C_{\kappa\kappa} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (19)$$

yoki

$$I = I_0 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V \sin^2 \theta \left(C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \frac{\kappa T}{C \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (20)$$

(20) – qutblangan yorug'lik tushganda eritmadan konsentratsiya fluktuatsiyasi tufayli sochilgan yorug'lik intensivligi. Bundan sochilish doimiysini chiqaramiz:

$$R_C = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left(C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \frac{\kappa T}{\left(C \frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (21)$$

Tabiiy yorug'lik uchun:

$$R_C = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \frac{\kappa T}{\left(C \frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (22)$$

(21) ni kichik konsentratsiyalar uchun o'zgartirish mumkin:

$$C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} = C \frac{\partial n^2}{\partial C} = 2cn \frac{\partial n}{\partial C} \quad (23)$$

Juda kichik konsentratsiyalar uchun:

$$\frac{\partial n}{\partial C} = \frac{\Delta n}{\Delta C} = \frac{n - n_0}{C} \quad (24)$$

Juda kichik konsentratsiyali eritmalarda C va n to'g'ri chiziqli bog'lanishga ega bo'lganidan,

$$C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} = 2n_0(n - n_0) \quad (25)$$

(25) ni (22) ga qo'ysak,

$$R_C = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n_0^2 (n - n_0)^2 \frac{\kappa T}{C \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n_0^2 \left(\frac{n - n_0}{C} \right)^2 \kappa T \frac{C}{\left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (26)$$

(26) ning surat va maxrajini N_A ga ko'paytiramiz va $N_A \kappa T = R T$ ni hisobga olib,

$$R_C = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \frac{C}{\left\{ \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{P}{R_r T} \right) \right\}_T} \quad (27)$$

Juda kichik konsentratsiyalar uchun eritmalar nazariyasi asosida osmatik bosimni

$$P = NkT \quad (28)$$

deb yozsa bo'ladi.

$C = mN$ dan m – bir zarracha massasi, N – v dagi zarrachalar soni.

$$P = \frac{c}{m} kT, \text{ buni } N_A \text{ – ga ko'paytirsak,}$$

$$P = \frac{c}{mN_A} N_A kT = \frac{c}{M} R_r T \quad \text{bo'ladi.}$$

Bundan

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{P}{R_r T} \right) \right\} = \frac{1}{M} \quad \text{kelib chiqadi.}$$

Buni (28) ga qo'ysak,

$$R_C = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 Mc \quad (29)$$

Demak, h_c uchun

$$h_c = \frac{16\pi}{3} R_C = \frac{32\pi^2}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 MC, \quad (30)$$

bundan

$$\frac{h_c}{c} = HM \quad (31)$$

Yana ekstinksiya koeffitsiyentining gazlarga xos nazariya bilan chiqarilgan formulasini hosil qildik [2].

Erigan moddaning osmatik bosimi uchun nazariya quyidagi formulani beradi:

$$\frac{P}{R_r T} = \frac{C}{M} + BC^2 \quad (32)$$

Bu yerda V – erituvchiga bog'liq koeffitsiyent, (32) dan

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{P}{R_r T} \right) \right\} = \frac{1}{M} + 2BC, \quad (33)$$

u vaqtda (27)

$$R = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \frac{C}{\frac{1}{M} + 2BC} \quad (34)$$

Demak,

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \frac{C}{\frac{1}{M} + 2BC} \quad (35)$$

Bundan

$$h = H \frac{C}{\frac{1}{M} + 2BC}$$

Bundan

$$\frac{H}{h_c} C = \frac{1}{M} + 2BC \quad (36)$$

Bu formula bilan molekulyar og'irlik M – ni aniqlaymiz, buning uchun $\frac{H}{h_c} \cdot C$ bilan C ning bog'liqlik grafigini chizish kifoya. Bu grafik to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. Uning og'ish burchagi $2B$ bilan aniqlanadi. Bu to'g'ri chiziq ordinata o'qini $\frac{1}{M}$ balandlikda kesib o'tadi.

Tajribada avval $h = h_c + h_\rho$ topiladi, h – ni topsak,

$$h_c = h - h_\rho$$

tenglikdan h_c – ni topish mumkin. Bu metodni polimerlarga tatbiq etish qiziq natijalar beradi.

Yorug'lik sochilishi bilan faqat molekulyar og'irlik emas, balki molekulaning formasi va o'lchami ham topiladi.

Polimerlarda yorug'lik sochilishining nazariyasi Debay tomonidan ishlab chiqilgan. Bu polimer molekulasiidagi turli atomlardan sochilgan yorug'likning interferensiyasini tekshirishga asoslangan [3]. Polimerlar eritmalaridan sochilgan yorug'lik intensivligi turli sharoitga bog'liq. Masalan, oldinga sochilgan yorug'lik intensivligi keyinga sochilgan yorug'lik intensivligidan katta.

1.2 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish spektrlarda namoyon bo'lishi

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 xudi 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 ionii 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 [10].

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 N bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi.

Masalan, fluorli birikmalarda bu bog'lanish energiyasi 10 kkal/mol ni tashkil qilsa, $C-H...B$ 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 gumlardan bin $A-H$ proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul

qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhlar (O-H) aminoguruhlar (N-H) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, xlor va hakozolar bo'lishi mumkin [11].

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 demirlar 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 [12].

Vodorod bog'lanish ko'pgina fizik, ximik, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Hamda moddaning ko'pgina xossalari 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, adsorbtsiya kataliz, fermentlar aktivligi va hakoza.

Vodorod bog'lanish tirik organizimda ham namoyon bo'ladi. Inson o'zi ham vodorod bog'lanishli birikmalardan tashkil topgan. Tirik organizimdagi murakkab molekulalarning tuzilishi va xossalari ko'p hollarda molekulalar ichidagi bog'lanishlarga bog'liq bo'ladi. Bitta katta molekula ichida bunday bog'lanishlardan bir nechta bo'lishi mumkin [12].

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 molekullarining faqat massasi, o'lchamlari va shakliga emas, funktsionlar 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 hodisalarni ko'rish mumkin. Bundan tashqari moddaning spektroskopik parametrlari ham o'zgaradi. Bu esa infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektrida chastotalarning siljishiga va MR spektrida esa signallarining siljishiga olib keladi [26].

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

Demak, vodorod bog'lanish molekullararo 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 molekullar 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 Ya MR spektrlari yordamida olib boriladi.

Vodorod bog'lanish sistemalari infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish bo'yicha to'plangan katta materiallar asosida tebranish spektriga qarab vodorod bog'lanishning hosil bo'lishini aniqlash imkonini beruvchi bir qator belgilari aniqlangan. A-H...B tipdagi vodorod bog'lanish hosil qilganda ham A₂H, A-H bog'lanishning ham B guruhlarining chastotalari o'zgaradi. Bunda quyidagi tebranishlar kuzatiladi

$R - A \leftarrow H \rightarrow \dots B$ ν_s A-H valent tebranish

$R - A \updownarrow H \dots B$ ν_d A-H difarmatsion tebranish

$R - A - M \dots B$ ν_t A-H aylanma tebranish

$R - A - H \dots \rightarrow B \leftarrow$ ν_δ A...V translatsion tebranish

$R - A - H \dots \updownarrow B$ ν_β A-H...B defarmatsion tebranish

ν_s, ν_t, ν_β - tebranishlar R-A-H molekulada vodorod bog'lanish bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. ν_s ba ν_p - tebranishlar esa vodorod bog'lanish bo'lgandan keyin hosil bo'ladi [28-29].

Vodorod bog'lanishning tebranish spektrida kuzatiladigan asosiy spektrlar belgilari quyidagilardir:

I. A-H guruhining valent tebranishi - ν_s

1. Valent tebranish palasasi va uning obertonlari past chastotaga siljiydi. Ko'plab sistemalarda bu siljish miqdorining o'nlab foizini tashkil qiladi.

2. a) Infraqizil yutilish spektrida vodorod bog'lanish palasa integral intensivligining ortishiga olib keladi. Uning obertonining intensivligi esa kam o'zgaradi.

b) Kombinatsion sochilish spektrida ν_s - ning intensivligining o'zgarishi haqida ishonchli tajribalar deyarli yo'q. Nisbiy intensivligi qisman ortadi.

3. Temperaturaning qisman o'zgarishi ν_s palasaning chastotasida va intensivligining keskin o'zgarishiga olib keladi.

4. Turli xil erituvchilar ham ν_s palasaning parametrlariga ta'sir qiladi.

II. R A-H guruhining ν_d defarmatsion tebranishi.

1. ν_d defarmatsion tebranish palasasi chastotasi erkin molekula chastotasiga nisbatan yuqoriga siljiydi. Bu holda nisbiy siljish uncha katta bo'lmaydi.

2. ν_d tebranish palasaning yarim kengligi va intensivligidan farqli ravishda unchalik o'zgarmaydi.

III. Vodorod bog'lanishning o'ziga tegishli bo'lgan yangi past chastotali tebranishlarning paydo bo'lishi, bu uzoq infraqizil oblastida kuzatiladi.

Vodorod bog'lanish molekulalarning aylanma va ilgarilanma erkinlik darajalari sonining kamayishiga olib keladi va yangi tebranma erkinlik darajasi vujudga keladi. Valent va defarmatsion tebranish chastotasi $20-200\text{cm}^{-1}$ oblastda yotadi.

Vodorod bog'lanishni o'rganishda to'liq spektroskopik ma'lumotni infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektrlarini birgalikda qo'llagandagina olish mumkin. Bu ikki usul tebranish spektrini o'rganishda bir-birini to'ldiradi. Tanlash qoidasiga ko'ra, yuqori simmetriyaga ega bo'lgan molekulalarda infraqizil yutilish spektrida kuzatiladigan kombinatsion sochilish spektrida kuzatiladigan tebranishlar IQ yutilish spektrida kuzatilmaydi.

Bundan tashqari past chastotalardagi tebranishlarni yorug'likni kombinatsion sochilish usuli bilan o'rganish qulay. Umuman olganda vodorod bog'lanishni o'rganishning juda ko'p usullari mavjud. Masalan yorug'likning molekulyar sochilishi, ultraakustik usul, yadro magnit rezonans usuli va hokoza. Lekin bu usullar vodorod bog'lanish haqida IQ yutilish va KS usullari beradigan to'liq ma'lumotni bera olmaydi.

Vodorod bog'lanish tebranma spektrida A-H valent tebranish palasasining past chastotalarga tomon siljishiga olib keladi. Qo'shni molekulalarning proton donorlik va proton akseptorlik qobiliyatlariga qarab siljishning kattaligi 10cm^{-10} dan minglab cm^{-1} gacha o'zgaradi.

Chastota siljishi bilan asosiy holda vavlent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bog'larrishning muxim belgisi bo'la oladi.

Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini v A-H palasaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, v A-H palasaning intensivligi bir necha marta oshadi.

Oddiy sharoitda valent tebranish chiziqlarining kengayishi vodorod bog'lanishlarning yana bir belgisi qaraladi. Ko'pincha bu kengayish bilan baravariga proton donori chiziqlarida murakkab struktura ham paydo bo'ladi.

Adabiyotlarda vodorod bog'lanishli kompleks chiziqlarning formasi to'g'risida to'rtta umumiy nazariya muxokama qilinadi.

1. O'ta dissosiatsiya.
2. Chastota modulyatsiyasi.
3. Fermi rezonansi.
4. Fluktatsion nazariya.

Barcha sistemalar uchun ham qo'llanilishi mumkin bo'lgan chiziqlarning kengayishini to'liq tushuntiruvchi umumiy nazariyalarning bo'lishi mumkin emasligi ravshan, chunki vodorod bog'lanishli sistemalar juda xilma xil. Shuning uchun ham turli xil vodorod bog'lanishlarda ayniqsa turli agregat xolatlarda kengayish sabablari har holda o'ylash tabiidir.

Vodorod bog'lanishlarning deformatsion tebranishlarda ko'rinishini muntazam tekshirishga bag'ishlangan ishlar ko'p emas. Chunki ular keskin ajralib, namoyon bo'lmaydi. Odatda bu tebranishlar chiziqlarida yuqori chastotali siljish va intensivlikning ozgina o'zgarishi qayd qilinadi [30-31].

Oxirgi yillarda kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarini o'rganish uchun matritsali izolyatsiya deb ataladigan yangi usul muvofaqiyatli ravishda qo'llanilmoqda. Bu usul vodorod bog'lanishli modda bilan ko'p miqdor inert gaz aralashmasini diffuziya yuz bermaydigan haroratda tez sovutishdan iborat

1.3 §. Vodorod bog‘lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi

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 U (atomi) guruhi yoki qo‘sh bog‘li guruh o‘rtasidagi yuqori valentli o‘zaro ta‘siridir [35-36].

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) [24]. Umuman kislotalik tushunchasi vodorod boshlanishga to‘g‘ridan-to‘g‘ri bog‘liq emas.

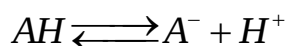
Vodorod bog‘lanishli komplekslar energiyasi juda keng oraliqda o‘zgaradi. Juda kuchsiz Van-der-Vaals o‘zaro tasirdan (energiyasi kkal/mol ulushlaridan

oshmaydi) to energiyasi oddiy kimyoviy bog‘lanishgacha bo‘lgan (o‘nlab kkal/mol) o‘ta kuchli vodorod bog‘lanishli komplekslar ham mavjud [25]. 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: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CN_3ON , $\text{C}_2\text{N}_5\text{ON}$, $\text{C}_4\text{N}_9\text{ON}$.

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.

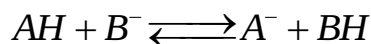
Kislotalar bu – proton beruvchi moddalar, asoslar esa uni qabul qiluvchi moddalar hisoblanadi, ya’ni gap quyidagi jarayon haqida bormoqda:



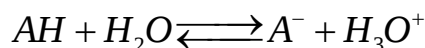
Bunday jarayonning muvozanat doimiysi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

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

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: $\text{rN} = -\lg K_{\text{AH}}$, bu miqdor qancha kichik bo‘lsa, kislota shuncha kuchli bo‘ladi. Agar bu miqdor nolga teng bo‘lsa, eng kuchli nordon muhit, 7-neytral muhit, 14-maksimal nordan bo‘lmagan ishqorli muhit. Toza suvning 25⁰ 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: $(\text{HHal})_3\text{CH}$, $\text{N}\equiv\text{C-H}$, $\text{RC}\equiv\text{C-H}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$. $\text{A-N}\cdots\text{B}$ sistemada B kuchli akseptor proton hisoblanadi [26]. 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 ionizatsiya 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 $=\text{O}$ (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 = 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-	H-	H-	H-
bog'lanis	bog'lanish	bog'lanis	bog'lanish
h		h	
$\Delta H < 3$	$\Delta H \sim 3 -$	$\Delta H \sim 6 -$	$\Delta H > 10$
	6	9	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 xossalari 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 temperaturaga nisbatan ancha yuqori temperaturada qaynaydi. Bu qatordagi qonuniyatga ko'ra suv taxminan 200° dan pastroq temperaturada, ya'ni $\sim -100^\circ C$ 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 [32-33].

Vodorod bog'lanish energiyasini baholashda H-bog'lanishning spektral xarakteristikalarini bilan energiya o'rtasidagi korrelyatsion munosabatlardan foydalanish qulay. Tebranish spektrida vodorod bog'lanishning asosiy belgilari sifatida A-H tebranish polosasining past chastota tomon siljishi, infraqizil yutilish spektrida H-bog'lanish hosil bo'lishi natijasida bu polosaning integral intensivligining ortishi va formasining keskin o'zgarishlari qabul qilingan. V akseptor protonda esa asosan tebranish polosa qisman past chastota tomonga siljiydi.

Shuning uchun A-H tebranish polosasida bo'ladigan o'zgarishlardan bog'lanish energiyasini baholashda foydalaniladi. Masalan, ν_{XH} tebranish

polosasining past chastota tomon siljishini energiya $\Delta H = \alpha \cdot \Delta \nu$ bilan bog'laydi. HF molekulasining argon matritsasida olingan natijalariga ko'ra vodorod fluorid komplekslarda Q komponentaning siljishi quyidagicha bo'ladi:

$$\text{kompleks HF-N}_2 \quad \Delta \nu = 3881.4 - 3919.7 = -38.3 \text{ sm}^{-1},$$

$$\text{dimer (HF)}_2 \quad 3825.0 - 3919.7 = -94.7 \text{ sm}^{-1},$$

$$\text{kompleks H}_2\text{O...HF} \quad 3554.5 - 3919.7 = -365.2 \text{ sm}^{-1}.$$

Bunday baholash eksperimentator uchun juda oson va qulay. Shuni alohida ta'kidlash lozimki, kompleksning polosasini keng va murakkab bo'lgan holda $\Delta \nu$ ni aniq o'lchash juda muhim. Shuning uchun korrelatsion munosabatlardan foydalanilganda o'xshash sistemalar uchun tajribada o'lchangan qiymatlardan ham foydalanish lozim. Bundan tashqari, ΔH bilan $\Delta \nu$ orasidagi bog'lanish chizig'ining og'ishi turli donor protonlar FH, ClH, OH lar uchun turlicha bo'ladi. Shuning uchun oddiy korrelatsion munosabatlardan foydalanilganda qo'shimcha tajriba natijalaridan ham foydalanish lozim.

Molekular komplekslar bog'lanish energiyasini to'g'ridan-to'g'ri o'lchashda kompleks hosil bo'lish muvozanat doimiysining temperaturaga bog'liqligi $AH + B \rightleftharpoons AH...B$, ya'ni temperatura o'zgarishi bilan erkin va bog'langan molekular miqdorini o'lchash yotadi.

$$K(T) = \frac{[AH...B]}{[AH][B]} = \frac{C_{\text{compl}}}{C_{\text{mon}}^{AH} \cdot C_{\text{mon}}^B} = K_0 \exp(-\Delta H / RT)$$

Monomer molekularlar va komplekslar konsentratsiyasini yutilish polosasini spektridan o'lchash mumkin, ya'ni polosaning intensivligi yutuvchi molekular soniga – konsentratsiyasiga bog'liq. Monomer molekularlar va kompleksga tegishli yutilish polosasining integral intensivligi quyidagicha topiladi:

$$B_{\text{compl}} = C_{\text{compl}} \cdot \ell \cdot g_{\text{compl}}, \quad B_{\text{mon}}^{AH} = C_{\text{mon}}^{AH} \cdot \ell \cdot g_{\text{mon}}^{AH} \quad \text{va} \quad B_{\text{mon}}^B = C_{\text{mon}}^B \cdot \ell \cdot g_{\text{mon}}^B,$$

bu yerda, ℓ - yutuvchi qatlam qalinligi, g_{compl} , g_{mon}^{AH} , g_{mon}^B - erkin molekularlar va kompleks polosalarning integral yutilish koeffitsientlari. Aralashmaning barcha komponentlarining konsentratsiyasini optik zinchlik orqali ifodalab quyidagini olamiz:

$$K(T) = \frac{B_{\text{compl}} / \mathcal{G}_{\text{compl}}^{\ell}}{\left(B_{\text{mon}}^{AH} / \mathcal{G}_{\text{mon}}^{AH} \ell \right) \left(B_{\text{mon}}^B / \mathcal{G}_{\text{mon}}^B \ell \right)} = K_0 \exp(-\Delta H / RT)$$

agar integral yutilish koefitsientlari temperaturaga bog'liq emas deb hisoblasak, u holda,

$$K(T) = \frac{B_{\text{compl}}}{B_{\text{mon}}^{AH} B_{\text{mon}}^B} = K_0'' \exp(-\Delta H / RT) \quad \text{va} \quad \ln \left(\frac{B_{\text{compl}}}{B_{\text{mon}}^{AH} B_{\text{mon}}^B} \right) = \text{const} - \Delta H / RT$$

Shunday qilib, vodorod bog'lanishli kompleks energiyasini o'lchash uchun turli temperaturalarda polosalarning intensivlik B_{compl} , B_{mon}^{AH} i B_{mon}^B larini o'lchab, $\ln(X)$, $1/RT$ koordinatalarda to'g'ri chiziqlarning og'ishidan ΔH energiya hisoblanadi.

Afsuski, turli sabablarga ko'ra akseptor polosasiga tegishli ma'lumotlar bo'lmaydi. Bunday holda akseptor protonning C_0^B - boshlang'ich konsentratsiyasidan foydalanishga to'g'ri keladi va $C_{\text{mon}}^B = C_0^B - C_{\text{compl}}$ munosabatdan foydalanib, akseptor-ning konsentratsiyasi aniqlanadi. Bu holda ΔH bog'lanish energiyasini o'lchash uchun quyidagi munosabatdan foydalanish mumkin:

$$\ln \left(\frac{B_{\text{compl}}}{B_{\text{mon}}^{AH} (C_0^B - B_{\text{compl}} / \mathcal{G}_{\text{compl}})} \right) = \text{const} - \Delta H / RT$$

Tabiiyki, bu holda C_0^B va $\mathcal{G}_{\text{compl}}$ ni o'lchash bilan bog'liq bo'lgan qo'shimcha xatoliklar paydo bo'ladi. Umuman, bu usul S_0 konsentratsiya va monomer hamda kompleks polosalarning integral yutilish koefitsiyentlari temperaturalarga bog'liq bo'lmagan sharoitda o'rinli bo'ladi. Agar eritmada erimagan komponentalar bo'lib, temperatura ortishi bilan S_0 konsentratsiya ortsa, u holda katta xatolikka yo'l qo'yiladi. Polosalarning integral yutilish koefitsiyenti $\mathcal{G}$ ning temperaturaga bog'liqligiga keladigan bo'lsak, u, birinchi navbatda, past chastotali tebranish sathlardan o'tishlar ehtimoliyatiga nisbatan asosiy sathdan o'tishlar ehtimoliyatining farqiga bog'liq. Asosan, bu effekt komplekslar yutilish polosasida kuchliroq namoyon bo'ladi, chunki bu holda ko'plab past chastotali molekulalararo modalarning sathlari mavjud. Tajribalar ko'rsatadiki, odatda bu temperaturaviy

effektlar unchalik katta emas.

Komponentalar konsentratsiyasining (S_0) o'zgarish sabablari turlicha bo'lishi mumkin:

1. Eritmalarning spektrini qayd qilishda erituvchining temperaturaviy kengayish koeffitsiyenti (δ)ni hisobga olish zarur. Eritma qizdirilganda uning hajmi ortadi va moddaning konsentratsiyasi kamayadi. Shuning uchun integral yutilish koeffitsiyenti $\mathcal{J}$ ni aniqlashda S_0 o'rniga $S_0(T) = C_0(T_0)/\delta$ dan foydalanish kerak. Bu yerda $C_0(T_0)$ moddaning T_0 boshlang'ich temperaturada o'lchangan konsentratsiyasi.

2. Ma'lum temperaturada kompleksning eruvchanligi erkin molekulalarning eruvchanligidan ancha farq qilishi mumkin. Agar o'zaro ta'sirlashuvchi moddalar alohida ma'lum erituvchida yaxshi erisa-yu, ularning brikmasi yaxshi erimasa u chukma hosil qilishi mumkin va natijada S_0 ning kamayishi kuzatiladi.

3. Spektrlarni gaz holatida qayd qilishda ham S_0 konsentratsiyaning temperaturaga bog'liqligi kuzatilishi mumkin.

Agar temperatura o'zgarganda, S_0 miqdor doimiy qolmasa, to'g'ri chiziqdan chetlanish kuzatilishi mumkin. Ushbu rasmda shartli ravishda uchta sohani ajratish mumkin. O'rtadagi markaziy soha, qaysikim, barcha tajriba nuqtalari deyarli bir to'g'ri chiziqda yotadi (II), kam konsentrasiya sohasi (I) bunda nisbatan past temperaturada qattiq namunaning bug'lanishi hali tugamagan va moddaning gaz holatidagi konsentratsiyasi S_0 ga nisbatan kam va (III) da yuqori temperaturada dimerlar konsentratsiyasining gidroliz natijasida kamayishi hisobiga I va III sohalarda eksperimental nuqtalar to'g'ri chiziq kesmasidan pastda yotadi. Yetarlicha keng markaziy sohaning mavjudligi, qaysikim, eksperimental nuqtalar to'g'ri chiziqda yaxshi joylashadi. Birinchidan, gaz holatida modda faqat dimer holatida bo'ladi va, ikkinchidan, gaz holatida monomer va dimerga tegishli νOH polosaning integral yutilish koeffitsiyenti temperaturaga bog'liq ekanligidan dalolat beradi[29].

Shunday qilib, turli temperaturalarda o'lchashlar o'tkazib, B_{dim} (B_{compl}) i V_{mon}

ni aniqlaymiz. 57-rasmdan ko‘rinadiki, monomer va dimerga tegishli polosalarni ajratishda bu holda muammo bo‘lmaydi. Tajribalar natijasida turli temperaturalarda olingan $\mathcal{G}_{\text{dim}} \cdot \ell \cdot C_0$ va $\mathcal{G}_{\text{mon}} \cdot \ell \cdot C_0$ ning kesishish nuqtalari orqali to‘g‘ri chiziq o‘tkazamiz. Undan erkin va bog‘langan molekulalarning integral yutilish koeffitsiyentini va har bir temperaturadagi konsentratsiyasini aniqlash mumkin va, nihoyat, $K(T) = K_0 \exp(-\Delta H / RT)$ munosabat yordamida to‘g‘ri chiziqning og‘ishidan ΔH energiyani hisoblash mumkin[29].

1.4 § Nazariy hisoblashlarda molekulalarning elektron tuzilishini hisoblash usullari

Bugungi kun 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 O₂, ozon O₃, azot N₂, fosfor P₄, oltingugurt S₆ 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 Brown harakatini o'rganayotganda, birinchi bo'lib, molekulalarning mavjudligini eng ishonchli tarzda eksperimental isbot qilib berdi. Perrenning ko'rsatishicha, Brown harakati, molekulalarning issiqlik harakatidan boshqa narsa emas [21].

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 [21]. 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 gramm-molekulasi egallaydigan hajmni Avogadro soniga 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 - N 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 [14].

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 [15]. 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 [14]. 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) [14-15]. 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° . 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 molekulasida 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 intilishidir. Shunga o'xshash mulohazalar asosida, kislorodning ikkita p va vodorod atomlarining ikkita $1s$ – orbitallari qoplanib, suv molekulasida hosil qilishida ham p - orbitallar x, y, z o'qlari bo'ylab joylashishini, ularning ikkitasi vodorodning $1s$ – orbitallari bilan qoplanishini, qoplanish 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 [14]. Demak, suv molekulasida burchakli (yassi) tuzilishli bo'lishi kerak. Lekin spektral ma'lumotlar va boshqa tadqiqotlar ammiak va suv molekularining tetraedrik tuzilganligini, ammiakdagi N-N, suvdagi O-N bog'lar o'rtasidagi valent burchaklar muvofiq ravishda $107,3$ hamda $104,5^0$ ga tengligini ko'rsatadi.

Molekulalarning hajmlari to'g'risidagi dastlabki ma'lumotlar kinetik nazariya asosida olingan bo'lib, bu nazariyaga binoan molekulalar elastik shartlar deb qabul qilinadi. Kinetik energiyaga binoan molekulalar to'qnashish vaqtida o'zaro yaqinlashib keladigan eng kichik masofa ularning diametrlari deb qabul qilinadi. Effektiv radiusni kinetik nazariyasiga binoan topish uchun $v(\text{shar}) = 4\pi r_0^3$ formuladan foydalanamiz. O'zaro to'qnashayotgan ikkita sfera uchun hajmi $2V(\text{shar})$ gat eng bo'ladi.

$$2V = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi r_0^3 = 2V_0 \quad \text{Vander - Baals tenglamasiga binoan } v = \frac{V_0}{N_A} \text{ edi.}$$

Bundan

$$V_0 = \frac{V_K}{3} \cdot \frac{V_K}{12N_A}; \quad \text{Kritik xolat uchun } V_K = 3v; \quad v = \frac{V_K}{3}$$

Demak,

$$V_0 \frac{V_K}{3} \cdot \frac{1}{4N_A} = \frac{V_K}{12N_A}; \quad \frac{4}{3} \pi r_0^3 = \frac{V_K}{12N_A}$$

$$R_0^3 = \frac{Bk}{16PN_A}; \quad r_0 = \frac{PK}{16\pi N_A} \quad r_0 = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{V_K}{2\pi N_A}}$$

Demak, r_0 ni topish uchun real moddalarning kritik parametrlaridan biri bo'lgan kritik hajmni topish kifoy.

Bundan tashqari gaz holdagi modda molekulalarining ozod yo'l uzunligi

$$e = \frac{1}{\sqrt{2N_1\pi d^2}}$$

Formulasidan ham foydalanish mumkin. Bu yerda N_1 – hajm birligidagi molekulalar soni πd^2 – molekulani o'rab turgan va boshqa molekulalar kirolmaydigan sharning kesmasining yuzasi; d – molekulaning diametri.

Gazning yopishqoqligini $\eta = \frac{N_1 m W}{3}$ ga teng.

W – gaz molekulalarining o'rtacha tezligi, birinchi formulaga 1 –ning qiymatini qo'yib n -ni 2 ta gaz uchun yozsak

$$\eta = \frac{N_1 m W \sqrt{2N_1\pi d^2}}{3} \quad \eta_1 = \frac{N_1^2 m_1 W_1 \sqrt{2\pi d_1^2}}{3}$$

$$\eta_2 = \frac{N_2^2 m_2 W_2 \sqrt{2\pi d_2^2}}{3}$$

$$n_2 - \text{ni } n_1 \text{ ga nisbatini topsak} \quad \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{m_2 W_2 d_2^2}{m_1 W_1 d_1^2}$$

Agar birinchi gal sifatida biror etalon gaz (N_2, Ar, Kr) olinsa va $m = M/N_A$ dan

topilishini e'tiborga olib

$$d_2^2 = \frac{\eta_2 \cdot m_1 W_1^2}{\eta_1 \cdot m_2 W_2^2}$$

bo'yicha tekshirilayotgan gaz molekulasiining kinetic

diametric topiladi. Bu yerda n_1, n_2 W_1, W_2 va a_1 lar tajriba asosida topiladi.

Kimyoviy bog'larning uzunligi renttsi nurlari va elektron oqimlarining ularning to'liqinsimon tabiati tufayli diffraksiyalanishiga asoslashgan. Bunday tajribalarda Bulf –Breg formulasidan foydalaniladi:

Kvant mexanika kimyoviy kuch (valentlik) yo'nalishga ega ekanligini ko'rsatdi. Bu narsa valent elektronlar egallab turgan atom orbitallarning hiliga bog'liq.

AO: s	bog'lanishda	tanlangan yo'nalishi yo'q.			
p	bog'lanishlar	90°	burchak	ostida	yo'nalish
sp	"	180°	"	"	"
sp ²	"	120°	"	"	"
sp ³	"	109°20'	"	"	"
sp ² d	"	90°	"	"	"
sp ³ d ²	"	90°	"	"	"

Molekulalar o'z geometrik tuzilishiga qarab sferik (s), to'g'ri burchakli (p), chiziqlar (sp), planar (sp²), teatdaedri (sp³), planar kvadratik (sp²d), oktaekdrik (sp³d²) bo'lishi mumkin. Boshqacha holler ham bo'lishi mumkin.

Bog' hosil qiluvchi elektronlarning qanday AO larni turganligiga qarab molekulalar turli fazoviy tuzilishga ega bo'ladi. Bunday masalalarni stersoximiya o'rganadi. Juft bog'lar bilan bog'langan uglerod atomlari asitilen kabi chiziqli yoki etilen kabi planar molekulalarni hosil qiladi. Benzol va naftalin molekulalari ham planardir, chunki ularda sp² xilidagi gibridlanish mavjud.

Bunday fazoviy tuzilish o'z navbatida aromatiklikni ta'minlaydi. n – bog'larini hosil qiluvchi va 2p orbitallarda joylashgan r – elektronlar o'zaro to'la – to'kis qoplanadi. Bunday qoplanishning butun xalqa bo'yicha ro'y berishi aynan aromatiklikni belgilaydi. Siklooktatetrayenda n -bog'lari o'zaro fazoda joylashganligi uchun ular qoplasha olmaydi. Aromatiklik ro'yobga chiqaolmaydi.

Sikloalkanlarda "vanna" va "kreslo"-konformatsiyalarining paydo bo'lishi ham bu konformatsiyalar osonlik bilan bir –biriga o'tib turadi. Ammo potensial to'siqning qiymati katta bo'lsa, molekulalarning kinetic energiya zapasi uni yengib o'tishga yetmaydi va konformatsiyalar o'zaro barqaror bo'ladi[16].

Molekulalardagi atomlarning joylashishi ma'lum simmetriyaga ega. Mazkur sistemaning simmetriya xilini bilish molekulaning fazoviy buzilishini, turli (optik, elektrik va boshqalar..) xossalarini aniqlash, analiz qilish va oldindan aytib berish uchun xizmat qiladi. Simmetriya elementlarini aniqlash to'g'risidagi gap yuritilayotgan paytda molekularni nuqtaviy kattaliklarga ega bo'lgan sistema deb qaralishi mumkin [14].

Simmetriya operatsiyasi deb, shunday matematik operatsiyaga aytiladiki, uni amalga oshirish natijasida molekulaning konfiguratsiyasi van a xususiyatlari o'zgaradi. Asosiy simmetrik operatsiyalariga aylantirish, aks ettirish kiradi.

Simmetriya tekisligi deb, molekula bu tekislikda aks ettirilganda uning holati o'zgarmay qoladigan tekislikka aytiladi. Masalan, suv molekulasida bitta simmetriya tekislikga ega. Molekulasi esa bir –biriga perpendikulyar bo'lgan ikkita simmetriya tekisligiga ega. Simmetriya tekisligi b –orqali belgilanadi.

Simmetriya elementining ikkinchi hili – aylanish o'qidir. Aylanishning simmetriya o'qi deb molekulani φ burchakda burganda u o'zini dastlabki xolatiga qaytishini ta'mirlovchi chiziqqa aytiladi. Simmetriya o'qi har hil bo'ladi. O'qining har biriga molekulani 360^0 ga aylantirganda u necha marta o'z dastlari holatiga ayniy holatga o'tishini ko'rsatadi. Suv molekulasida ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga ega. Simmetriya o'qi C xarfi bilan ifodalanadi, indeks sifatida uning tartibi ko'rsatiladi. C_n – n – chi tartibli simmetriya o'qi. Suv uchun $n=360/180=2$. ammiak molekulasida uchun $n=3$ ga teng: $360/180=3$ va h.k. NH_3 molekulasida C_3 dan tashqari yana 3 ta simmetriya tekisligi bo'lib, ular NH bog'lari va qarama – qarshi tomondagi katetning yarmi orqali o'tadi.

Uchinchi xil simmetriya element –simmetriya markazidir. Material nuqtalar sistemasining simmetriya markazi deb barcha nuqtalarni aks ettirgan paytda sistemaning holati dastlabki holatga o'xshash bo'lishini ta'minlaydigan nuqtaga

aytiladi.

Trans -1,2 – dixloretilenning simmetriya markazi bor, dis 1,2 – dixloretilen esa simmetriya markaziga ega emas.

Simmetriya markazi i harfi bilan ko'rsatiladi. Molekulada bo'lishi mumkin bo'lgan simmetriya elementlaridan yana biri “burib aks ettirish” simmetriya elementidir. Buning uchun molekulani avval ma'lum φ burchagiga buramiz va so'ngi struktura elementlarini ma'lum tekislikda aks ettiramiz.

Ichki aylanish molekulalar ichida ro'y beradigan hodisalardan bittasidir. Ichki aylanish deb molekulaning ayrim bo'laklarini ya'ni atomlar guruhlarini ichki kinetik energiya hisobiga guruhlarini o'zaro bog'lab turuvchi kimyoviy bog'lar (bular albatta b bog'lar bo'lishi kerak) atrofida bir –biriga nisbatan aylanishiga aytiladi. Aylanish davomida bu guruhlar ma'lum qiymatga ega bo'lgan potinsial to'sqinni yengib o'tish kerak. Agar potensial to'sqining energiyasi 3 kk yaqin bo'lsa, aylanish ozod kechadi. Bunga etan molekulasidagi metil guruhlarining bir – biriga nisbatan aylanishi misol bo'ladi. Agar potensial to'siqning qiymati uchtdan katta bo'lsa, aylanish tormozlangan bo'ladi. Buni 1,2 – dixloretan molekulasi misolida ko'rish mumkin [17].

Agar potensial to'siq 5 dan katta bo'lsa, aylanayotgan guruhlarda fazoviy to'siqlar mavjud bo'lsa, hatto birlamchi bog' atrofida ham aylanish ta'qiqlangan bo'ladi. Bunday hollarda guruhlar bog'lar atrofida 5 – 20° buriladilar xolos. Molekulaning bunday konformatsiyasi barqaror bo'lib, molekula “qattiq” sistema deb qaralishi mumkin. Ichki aylanish ayniqsa polimerlar uchun katta ahamiyatga ega bo'lgan hodisadir. Poliakrilonitril, polikarbonatlar, polivinilxlorid kabi polimerlar qattiq zanjirli polimerlar bo'lib, ular ekspluatatsiya vaqtida plastifikatsiya qilishni talab qiladi.

II BOB. TAJRIBA QURILMALARI TAVSIFI

2.1 §. Tadqiqot obyektini tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash

Oldinga qo'yilgan maqsadga erishish uchun turli organik suyuqliklar tanlab olindi. Bu suyuqliklar bir-biridan mikroskopik (molekulaning dipole moment, atom o'lchami, ximiyaviy bog' uzunligi) va makroskopik (dielektrik singdiruvchanlik, zichlik) xususiyatlari bilan farq qiladi [13].

Ob'ekt uchun tanlab olingan suyuqliklar dipol-dipol o'zaro ta'sirlarga juda sezgir. Shu bilan birgalikda tanlab olingan suyuqliklar tajriba davomida kyuveta materialiga ta'sir qilmaydi.

O'rganilgan ob'ektlarning ba'zi bir xossalari.

1-jadval

№	Modda	Formulasi	M, kg/mol	Dipol momenti (D)	Qaynash temperaturasi (K)	d, kg/m ³ 10 ³	Dielektrik singdiruv- chanlik
1	Etilasetat	C ₄ H ₈ O ₂	88,10	1,78	350,15	0,901	6
2	Geptan	C ₇ H ₁₆	100,21	0	371,4	0,68	1,92
3	Suv	H ₂ O	18,01	1,84	373	1,0	81
4	To'rt xlorli uglerod	CCl ₄	153,8	0	349,8	1,59	2,23
5	Nitrometan	CH ₃ NO	61,04	3,54	374,2	1,139	35,9
6	Propiloviy spirt	C ₃ H ₇ OH	60,09	1,68	370,1	0,804	20,7

Ma'lumki kombinatsion sochilish spektrining sifati va yaxshiroq foydali signal olish moddaning oldindan ishlov berish o'lchashga yaroqli bo'lgan spektrlarini olish uchun bajarilishi zarur bo'lgan quyidagi asosiy talablar bilan aniqlanadi:

a) Nomolekulyar sochilishni kamaytirish uchun modda aralashmay qolgan

zarrachalardan ozod bo'lishi kerak.

Iloji boricha modda fluoresenssiya tozalanmagan suyuqliklarda kam miqdordagi aralashmalarning borligi tufayli kelib chiqadi. Fluoresentsiya natijasida kuchli fon hosil bo'ladi va spektrni kuzatishda, ayniqsa tekshirilayotgan moddaning kichik kontsentratsiyalarini o'lchashga halaqit beradi.

b) Modda iloji boricha rangsiz bo'lishi kerak. Hamma tekshirilayotgan moddalar markalaridan olingan, shundan keyin ularga qo'shimcha ishlov beriladi. Suyuqlik oldindan fosfor (V oksidi) yordamida quritiladi. Chunki suv miqdori kuchayishga va kombinatsion sochilishning susayishiga olib keladi. Binar aralashmalarini tayyorlashda kontsentratsiya eritilgan modda molekulalari sonining erituvchi molekulalari soniga nisbati ko'rinishida hisoblanadi (nisbiy molyar tarkib). Binar aralashmalarni taqqoslashni osonlashtirish uchun nisbiy molyar tarkibni eritilgan modda va erituvchi konsentratsiyasining nisbati orqali ifodalash mumkin. 1:1 konsentratsiyada eritilgan modda molekulalari soni erituvchi moddalarning molekulalari soniga teng bo'ladi va bu xolda nisbiy molyar tarkibni modda hajmlarining nisbati orqali quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{M_{\alpha} \cdot d_{\beta}}{M_{\beta} \cdot d_{\alpha}} = \frac{V_{\alpha}}{V_{\beta}}$$

M_{α} va M_{β} - eritilgan modda erituvchining molekulyar og'irligi.

d_{α} va d_{β} - ularning zichliklari.

V_{α} va V_{β} - ularning hajmlari (sm³ da)

Formulada ko'rinadiki istalgan kontsentratsiyani eritilgan modda va erituvchi hajmlarning nisbati orqali ifodalash mumkin. Idishni to'ldirish va kerakli kontsentratsiyani tayyorlash uchun shpritsdan foydalaniladi. Bunday oddiy qurilma kerakli kontsentratsiyadagi eritmani tez va aniq tayyorlashga imkon beradi.

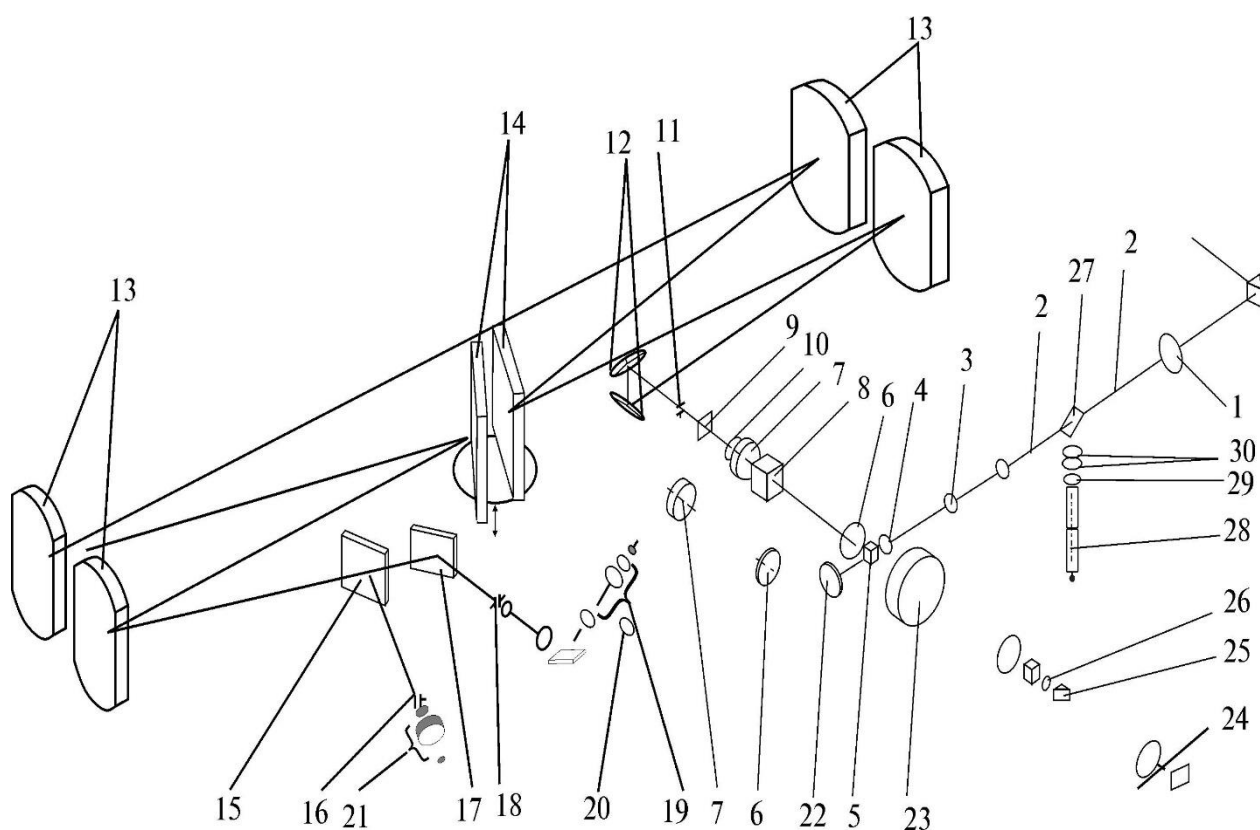
2.2 §. DFS-52 spektrometrining tuzilishi va ishlash prinsipi

DFS-52 spektrometri lazer manbai yordamida yoritilgan suyuq, kristal va polikristal moddalarda kombinatsion sochilish konturini olish va qayd qilish uchun mo'ljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar - spektraskopiya oblastida fizikaviy, ximiyaviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar, suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar tarkibi, tuzilishini o'rganishga mo'ljallangan [19-20].

Ishlash prinsipi. Tekshirilgan namunani monoxromatik yorug'lik bilan nurlantirganda sochilgan yorug'likning spektrida kombinatsion sochilish chiziqlari kuzatiladi. Bu chiziqlarning chastotasi namunaga tekshirilayotgan nur chastotasi bilan molekulaning xususiy chastotasining kombinatsiyasidan iborat bo'ladi. Kombinatsion sochilish chizigining intensivligi kichik bo'lib, ularni qayd qilish uchun yorug'likni kam sochuvchi monoxromatorlardan foydalaniladi. Shuningdek shovqin kam, yetarlicha stabil bo'lgan, qayd qilishning sezgir chastotalaridan foydalanish zarur [20]. DFS-52 spektrometrining uyg'otuvchi manba sifatida seriyali lazerlar ishlatiladi. Yorug'likni tekshirish uchun yorug'likni kam sochuvchi difraksion panjarali qo'shaloq monoxromatorlardan foydalaniladi. Spekrni qayd qilish sovutilib turiladigan fotoelektron ko'paytirgichlar yordamida amalga oshiriladi. Hisoblash qurilmasi spektrlarning ketma-ketligi va spektral diapozonning berilgan qismiga signallarning ketma-ket qayd qilinishi, olingan natijalarning matematik qayta ishlashni va natijalarni qayd qiluvchi asbobga chiqarishni ta'minlaydi.

DFS-52 spektrometrining tarkibi. Spektrometrning tarkibiga almashtiriladigan difraksion panjarali qo'shaloq monoxramator, qabul qiluvchi blok, yoritish qurilmasi, chastotalar va hisoblash qurilmasiga ega bo'lgan elektron qayd qiluvchi qurilma ERU-53, termoelektron sovutgichning blok pitaniyasi, alfavit raqamli displey va yozuvchi qurilma, programmani tayyorlash sistemasi **IPG-003** ga kiruvchilar, laboratoriya o'zi yozuvchi asbobi **LKS-003**, ulash kabellari va o'tkazgichlar komplekti, almashtirish va ehtiyot qismlari kiradi [20].

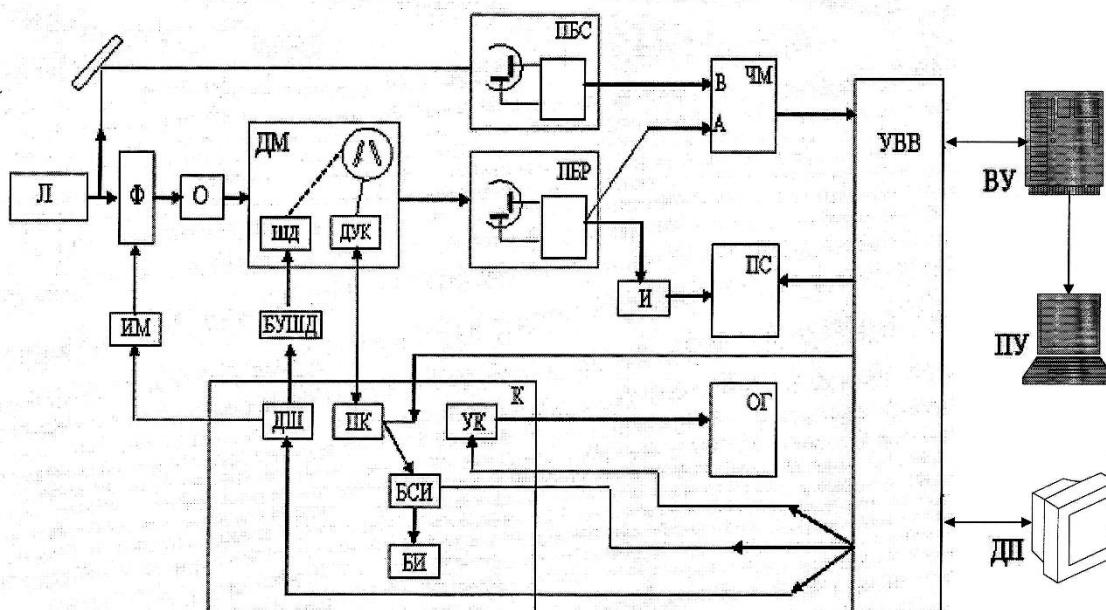
Optik sxemasi. Spektrometrning optik sxemasi yoritish sistemasi, qo'shaloq monoxromator va qabul qiluvchi qurulma elementlaridan iborat. Yoritish sistemasi lazer nurining tekshirilayotgan namuna tekisligiga fokuslanishini ta'minlaydi. Namunadan sochilgan nurlanishni yig'adi va uni qushaloq monoxromatorning kirish tirqishiga yo'naltiradi. Qo'shaloq ko'zguli monoxromator almashtiruvchi difraksion panjaraga ega bo'lib u uyg'otuvchidan 20 sm masofada 8-25 sm/mm gacha teskari chiziqli dispersiyani ta'minlaydi. Qabul qilish blogining qayd qilish maydonida monoxromator qorachig'ining tasvirini beradi. Qabul qilish bloki taqqoslash kanalining oldiga o'rnatilgan yorug'lik o'tkazgich unga lazer nurlanishining bir qismini o'yg'otadi. DFS-52 spektrometrning optik sxemasi 1-rasmda keltirilgan.



1-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

Yorug'lik manbaidan lazerning parallel nurlar dastasi (1) tor yo'lli

interferension yorug'lik filtridan, (2) krisovaya difrakmasidan, (3) qutblovchi plastinkadan, (4) almashtiruvchi obyektlaridan biri orqali namuna (5) tekislikka fokuslanadi. Namunadan sochilgan nurlanish sferik linza (6) lardan biri orqali proyeksiyalovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obyektiv (7) dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qushaloq monoxromatorning kirish tirqishi oldidan 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi. Linza oldi bilan obyektiv (7) orasida parallel nurlar dastasiga prizma analizator (8) quyish mumkin. Polyarizatsion tekshirishlar o'tkazilganda monoxromatorning kirish tirqishi oldiga dipolyarizatsiyalovchi klyonka (9) qo'yiladi. Yorug'lik filtrlar (10) spektrning 800 nm dan yuqori oblastida ishlaydi. Kirish tirqishi (11) ning orqasiga ikkita yassi buruvchi ko'zgudan iborat yorug'lik dastasini buradi. Monoxromatorning obyektivi (13) sifatida parabolasiimon-ko'zgular ishlatiladi. Difraksion panjaralar (14) ni almashtirish mumkin (to'lqin uzunligi 400-600 nm diapozonida 1mm da 1800 mm chiziq bo'lgan panjaralar ishlatiladi). Chiqish buruvchi ko'zgu (15) difraktsiyalangan yorug'lik chiqish tirqishiga (16) yo'naltiriladi. (15) ko'zgular yorug'lik dastasidan olgan buruvchi ko'zgu (17) yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga (18) yo'naltiriladi. Bu esa spektrning chiqargan oblastini okulyar (20) li ko'rish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obyektiv (21) asbobning qorachig'ini fotoelektron ko'paytirgich katodiga 1/20 kattalashtirishda akslantiradi. Lazer yorug'lik dastasidan to'la foydalanish maqsadida yoritish sistemasi shaffof moddalar bilan ishlanganda sferik ko'zgu (22) qo'yiladi.



2-rasm. DFS-52 spektrometrining funktsional sxemasi

Bu esa lazer nurining moddadan qayta o'tishini ta'minlaydi. Ko'zgu (9) yorug'lik dastasining namunadan kuzatish yo'nalishiga qarama-qarshi yo'nalishda sochilgan qismidan foydalanishni ta'minlaydi. O'tayotgan yorug'likdagi namunalar bilan ishlash uchun buruvchi prizma (25) va qisqa fokusli linza (26) ishlatiladi. Bular lazer nurining kukun yoki suyuqlik uchun muljallangan idishga proyeksiyalaydi. Plastinka (27) lazer nurining 1.5-2% ni yorug'liko'tkazgichining (26) kirishiga uzatiladi [20]. Yorug'lik o'tkazgichi orqali nurlanishni taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi. Bunda yorug'lik oqimining intensivligining qupol regulirovkasi yorug'lik dastasiga yorug'lik filtri (29) ni kiritishi bilan amalga oshiriladi. 4-rasmda esa DFS-52 spektrometrning funktsional sxemasi keltirilgan.

2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi

Ushbu magistrlik dissertatsiya ishida olidimizga qo'yilgan maqsad, tajriba natijalarini kvanto-ximik hisoblashlar bilan taqqoslash edi. Bu hisoblashlar tajriba olingan natijalarni to'g'riligini taqqoslash bilan birga, ularni tahlil qilishni osonlashtiradi. Turlicha hisoblash usullariga asoslangan kvanto-ximik hisoblashlar uchun ishlatiladigan dasturlar bugungi kunda ko'plab yaratilmoqda.

Bizning ishimizda qullanilgan hisoblashlar Gaussian 98W dasturi yordamida B3LYP usulida amalga oshirildi [21].

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «abi- nitio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi [21].

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. Gaussian (*gaussian*) – molekulyar modellastirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi [21]. 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'ngisi Gaussian-09 hisoblanadi.

Zarracha holatini aniqlashda, zarrachaning har bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinitalarining aniq qiymati va impulsning o'qlar bo'yicha tashkil etuvchilarining aniq qiymatlarini aniqlash tamoyilidan kelib chiqiladi. Molekulaning elektron holati tahlili uchun Born-Oppengeymer yaqinlashishida tanlangan yadro konfiguratsiyasi uchun Shredingerning quyidagi elektron tenglamasini qarash yetarli bo'ladi.

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0 \quad (1)$$

Ko'p elektronli sistema uchun ushbu tenglama yechimi kvant kimyosida Xartri-Fok tomonidan kiritilgan yaqinlashish asosida topiladi. Xartri-Fok umumiy energiyasi quyidagi tenglik bilan aniqlanadi:

$$E = 2\sum_1^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (2)$$

Oxirgi had yadrolar itarishining elektrostatik energiyasini beradi. Qolgan hadlar ham atom nazariyasida ko'rsatilgandek ma'noga ega bo'ladi. Energiyaning minimizatsiyasida elektronlar bilan to'ldirilgan molekular orbitallar ishtirok etadi. Xartri-Fok usulida yadrolar garmonik tebranishlar chastotalari yadro koordinatalariga nisbatan umumiy energiyadan birinchi va ikkinchi tartibli hosila olish yordamida topiladi. Bu usulning umumiy analitik formulalari yechimini T.Klark, V.I.Minkin, B.Ya.Simkin, R.M.Minayayev, N.G.Baxshiyev va boshqa mualliflar kitoblaridan topish mumkin.

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 qoulay interfeysga va yuqori samaradorlikka egaligi bilan farq qiladi. Quyidagi rasmda Gaussian-03 dasturining umumiy oynasi ko'rinishi keltirilgan:

G98 i G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

- tadqiq qilinayotgan sistemaning molekulyar mexinika usullari, yarim empirik yaqinlashishlar, chegaralangan va chegaralanmagan Xartri-Fok usuli yoradamida tuzilishini optimizasiya qilish va energiyasini hisoblash;
- korrelyatsionnoy energiyani hisobga olish imkoniyatiga ega bo'lib, analitik gradientlar yordamida g'alayonlanish nazariyasi, bog'langan klasterlar, konfiguratsion o'zaro 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 h.k.

Gaussian dasturiy majmuasining kamchiligi sifatida hisoblash vaqtining kattaligi va hisoblash apparatlariga bo'lgan talabning yuqoriligini keltirish mumkin [21].

Hisoblashlar natijalari tadqiq qilinayotgan molekulalar(fazodagi yadrolar joylashishi) tuzilishi, elektron zichligi, molekula va uning tashkil etuvchilarining umumiy energiyasi va hokozolar 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.

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 [21]:

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

Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda tebranish chastotalari

Uyg'ongan holatlar uchun molekulaning geometrik tuzilishi va elektron zichlik taqsimotini istalgan usulda hisoblash qiziqarli bo'lib, muhim natijalarni olishga imkon beradi. Shu bilan birgalikda yutilish va sochilishning elektron spektrlari parametrlarini hisoblash uchun oddiy usullardan foydalanib bo'lmaydi, hisoblash vaqti uzoq bo'lsa ham odatda amaliyotda noempirik usullardan

foydalaniladi. Molekulada tebranish koordinatalarini to'g'ri tanlash ko'p atomli molekulalar uchun tebranma harakat masalasini yechishda muhim rol o'ynaydi. Chunki ko'p atomli molekulalarda erkinlik darajasining soni katta bo'lganligi tufayli har bir tebranishning chastotasini hisoblash uchun murakkab matematik apparatdan foydalanishga to'g'ri keladi. Molekulaning tebranma harakati deganda yadrolar orasidagi masofa va burchaklarning tebranma harakati tushuniladi. Shuning uchun tebranma harakatga doir masalani yechishda mana shu masofa va burchaklardan foydalaniladi [15-16]. Bu masofa q_λ va burchak x_μ larning muvozanat vaziyatiga nisbatan o'zgarishi tebranishning tabiiy koordinatasini tashkil qiladi. Normal koordinata har bir tebranish uchun ma'lum bir ν_i chastota bilan

$$X_i = X_{i0} \sin 2\pi \nu_i t \quad (37)$$

qonuniyat asosida bo'ladi [17]. Tabiiy koordinata yadrolarning orasidagi masofa va burchaklarga bog'liq bo'lganligi uchun tebranishning potensial energiyasi tabiiy koordinatalarning funksiyasi bo'ladi, ya'ni

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad (38)$$

Muvozanat vaziyati atrofida bo'ladigan kichik tebranish uchun

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} X_\lambda X_\mu \quad (39)$$

Ikki atomli molekula uchun potensial energiya

$$U = \frac{1}{2} K q^2 \quad (40)$$

ko'rinishda bo'ladi. Umumiy holda ko'p atomli molekula uchun potensial energiyani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} X_\lambda^2 + \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} X_\lambda X_\mu \cdot \quad (K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}) \quad (\mu > \lambda) \quad (41)$$

Xuddi shunday kinetik energiya

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{X}_\lambda^2 + \sum_{\lambda\mu} \dot{X}_\lambda \dot{X}_\mu \quad (\mu > \lambda) \quad (42)$$

bo'ladi. Potensial energiya kvazielastik kuch bilan aniqlanganligi uchun potensial energiya uchun berilgan 2- hadni dinamik o'zaro ta'sir deyiladi [15]. Xuddi shunday kinetik energiyadagi ikkinchi had faqat harakat bilan bog'liq bo'lganligi uchun ya'ni kuchga bog'liq bo'lmaganligi uchun kinematik o'zaro ta'sir deyiladi. Agar kinematik va dinamik o'zaro ta'sirlar bo'lmasa u holda molekulaning to'liq energiyasi.

$$H = T + U = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} \left(M_{\lambda\lambda} \dot{X}_{\lambda}^2 + K_{\lambda\lambda} X_{\lambda}^2 \right) \quad (43)$$

bo'lib tebranish.

$$X_{\lambda} = X_{\lambda 0} \sin \omega_{\lambda} t \quad (44)$$

qonuniyat asosida

$$\omega_{\lambda} = 2\pi\nu_{\lambda} = \sqrt{\frac{K_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}} \quad (45)$$

chastota bilan bo'ladi.

Masalan shunday masalani yechishni 3 atomli chiziqli molekula misolida umumiy holda qarab chiqsak, natijasida quyidagi tenglamalarga ega bo'lamiz:

$$\left. \begin{aligned} (D_{11} - \omega^2)q_{10} + D_{12}q_{20} &= 0 \\ D_{21}q_{10} + (D_{22} - \omega^2)q_{20} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

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

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (47)$$

Agar determinantni ochib yozsak,

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

$\lambda = \omega^2$ deb belgilab olib kvadrat tenglama sifatida yechsak, $\omega_{12} = \sqrt{\lambda}$ ildizlar tebranish chastotasini beradi. Shundan keyin tebranishning formasini aniqlash mumkin, ya'ni amplitudalar nisbati

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

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

Bunday masalani har qanday n ta tebranishga ega bo'lgan molekula uchun yechish mumkin u holda (12) ifoda

$$\sum_r (D_{\lambda\mu} - \delta_{\lambda\mu} \omega^2) q_{v0} = 0$$

bo'ladi va determinant

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

bo'ladi. Mana shunday determinantning yechimi N atomli molekulaning tebranishlar chastotasini beradi [21].

Molekula murakkab kvant sistema bo'lib, u molekuladagi elektronlarning harakatini, atomlarining tebranma va molekulaning aylanma harakatini hisobga oluvchi yuqorida keltirib o'tkanimizdek Shredinger tenglamasi bilan ifodalanadi. Bu tenglamani echimi juda murakkab bo'lgani uchun odatda uni elektron va yadrolar uchun alohida yechiladi.

Molekulaning energiyasini o'zgarishi asosan uni tashqi qobiqidagi elektronlarning holatini o'zgarishi bilan bog'liqdir. Lekin molekuladagi elektronlarning ma'lum bir turg'un holatida ham molekula yadrolari umumiy inertsia markazi atrofida tebranma va aylanma harakat qilishi mumkin. Molekulaning energiyasi asosan uch harakatga mos energiyalarning yig'indisiga teng:

$$E \approx E_{el} + E_{teb} + E_{ayl} , \quad (48)$$

bunda E_{el} - elektronlarining yadroga nisbatan harakat energiyasi; E_{teb} - yadroning tebranma harakat energiyasi; E_{ayl} - yadroning aylanma harakat

energiyasi bo'lib, u molekulaning fazodagi vaziyatini davriy ravishda o'zgarishiga bog'liq bo'lgan energiya.

Tajribadan aniqlanishicha $E_{el} = 1 \div 10 \text{ eV}$,

$E_{teb} \approx 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ eV}$; $E_{ayl} \approx 10^{-5} \div 10^{-3} \text{ eV}$ ga teng.

Ya'ni $E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{ayl}$ tengsizlik o'rinli buladi.

Bu energiyalar o'zaro quyidagi nisbatda taqsimlangan:

$$E_{el} : E_{teb} : E_{ayl} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M},$$

bu erda m - elektron massasi, M -molekuladagi yadro massasi, $m/M = 10^{-5} \div 10^{-3}$.

Molekulaning chiziqli o'lchami valent elektronlarning harakat amplitudasi tartibidagi kattalik bo'lib, odatda $a \approx 10^{-8} \text{ sm}$. Bundan elektronlar harakati bilan bog'liq bo'lgan molekulaning elektron energiyasi E_{el} ham atom energiyasi tartibidagi kattalik ekanligi kelib chiqadi [21]. Masalan, vodorod atomining asosiy holati uchun

$$E_1 = -\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_0 a_0^2} = -13.6 \text{ eV}$$

bo'lishini va unda

$$a_0 = \frac{\hbar}{m_0 e_0^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

Bor radiusiga teng ekanligini yuqorida ko'rib o'tganmiz. Molekula uchun E_{el} absolyut qiymat bo'yicha

$$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m_0 a^2} \quad (48)$$

tartibda bo'ladi.

(37) dan ko'rinib turibdiki, molekulaning energiyasi har bir atomdagi elektron energiyalarining yig'indisiga teng.

Ikki atomli molekulaning yadrolarining aylanma harakat energiyalarini baholash uchun uni qo'pol holda inertsia momenti mr^2 bo'lgan rotatorga o'xshatish mumkin.

Ratator deb, o'zaro bog'langan va biri ikkinchisi atofida aylanma harakat

qiluvchi zarrachalar sistemasiga aytiladi.

Molekulaning aylanma harakat energiyasi

$$E_{\text{ayl.}} = L^2/2I_0 \quad (49)$$

formula bilan ifodalanadi. Bunda $I_0 = mr^2$ bo'lib molekulaning inertsia markazidan o'tgan o'qqa nisbatan inertsia momenti, L - molekulaning impuls momenti bo'lib, kvantlangan qiymatlarni oladi:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \quad (50)$$

bu formulada ℓ - orbital kvant soni, u $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ qiymatlarni oladi. (108) ni xisobga olsak, (49) quyidagi ko'rinishni oladi.

$$E_{\text{ayl.}} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I_0}. \quad (51)$$

(51) formulada $V = \frac{\hbar^2}{2I_0}$ belgilashni kiritsak, u ancha sodda ko'rinishni oladi.

$$(E_{\text{ayl.}})_{\ell} = V \ell(\ell+1), \quad (52)$$

V - molekulaning aylanish doimiysi. Kvant mexanikasidagi tanlash qoidasiga ko'ra qo'shni aylanma sathlar orasida faqat $\Delta\ell = \pm 1$ bo'lgan o'tishlarigina bo'lishi mumkin. $\Delta\ell = +1$ shart yorug'lik yutilishiga, $\Delta\ell = -1$ shart yorug'lik sochilishiga mos keladi. Ikki atomli molekulaning yadrolari muvozanat vaziyati atrofida tebranma harakat qiladilar. Molekuladagi yadro tebranishlariga garmonik tebranishlar deb qarab, uni m massali chiziqli garmonik ostsilyatorning tebranishlariga o'xshatish mumkin. Biz oldingi bo'limlarda garmonik ostsilyatorning energiyasi

$$E_{\text{teb.}} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \quad (53)$$

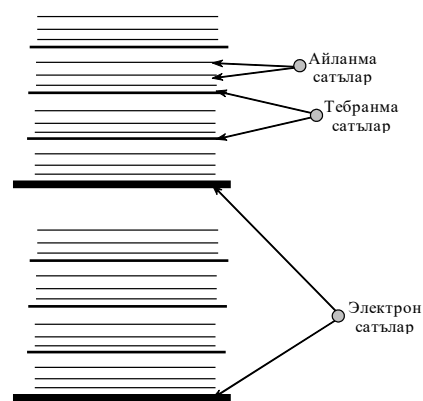
ifoda bilan aniqlanishini ko'rgan edik. Tebranma kvant soni n uchun ham tanlash qoidasi bajariladi: $\Delta n = \pm 1$. Shunday qilib, yuqoridagi (52) va (53) ifodalarni hisobga olsak, molekulaning to'liq energiyasi (50) ga asosan

$$E = E_{\text{el}} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 + B\ell(\ell+1) + V\ell(\ell+1) \quad (54)$$

ko'rinishni oladi. Agar molekulaga biror yorug'lik kvanti tushsa, uning energiyasining bir qismi optik elektronlarni qo'zg'atishga, qolgan qismi esa atomlarning tebranma va aylanma harakatlarini oshirishga sarf bo'ladi. (54) formuladan ko'rinadiki, n va ℓ kvant sonlarining turli qiymatlari bilan aniqlanadigan molekulalar energiya spektri tebranma va aylanma energetik sathlarning sistemasidan iborat [17]. Vodorod molekulasiga uchun $\hbar\omega_0 = 0,547$ eV, $V = 0,07$ eV, ya'ni molekulaning tebranma energiyasi, aylanma energiyasidan kattadir. Bunday hol barcha ikki atomli molekulalar uchun hosdir. Demak, tebranma sathlar bir-biridan bir xil va nisbatan katta oraliqda yotsa, aylanma sathlar esa juda zich joylashgan va u ℓ ortishi bilan siyraklashib boradi. Molekuladagi atomlar (yadrolar) harakatining kvantlanishi molekulaning nurlanish (yutilish) spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. (54) ifodaga kiruvchi har bir energiya kvantlangani uchun ular energetik sathlar to'plamidan iborat. Tajriba va nazariyadan aylanma energetik sathlar orasidagi oraliq, tebranma harakatga mos keluvchi energetik sathlar orasidagi masofadan kichik. O'z navbatida tebranma harakatga mos keluvchi sathlar orasidagi masofa bosh kvant soni bilan aniqlanuvchi elektron sathlar orasidagi masofadan kichik. Bu hol 3-rasmda yo'g'on, o'rtacha yo'g'onlikdagi va ingichka chiziqlar bilan ikkita elektron sath uchun tasvirlangan.

Biz vodorod atom va boshqa murakkab atomlar spektri bir-biridan ajralgan alohida joylashgan energiyasi 1-10 eV oralig'ida bo'lgan chiziklardan iborat ekanini va atomning tuzilishi xaqida malumot berishini ko'rgan edik. Molekulalarning spektrini o'rganish ham quyidagi muammolarni hal qiladi.

Molekulalarning tuzilishi va ularning energiya satxlarining xususiyatlari kvant o'tishlarda sochilgan nurlanish (yutilish) spektrida, ya'ni molekula spektrida nomoyon bo'ladi. Molekulaning nurlanish spektri kvant



3-rasm

mexanikasidagi tanlash qoidasiga mos holda (masalan, aylanma yoki tebranma harakatga mos kvant sonining o'zgarishi - ± 1 ga teng bo'lishi kerak) energetik sathlar tarkibi bilan aniqlanadi.

Shunday qilib, sathlar orasidagi turli xil o'tishlardan turli xil spektrlar hosil bo'ladi. Molekulaning spektral chizig'i chastotasi bir elektron sathdan boshqasiga o'tishga mos keluvchi (elektron spektrlarga) yoki biror tebranma harakatga mos kelgan energetik sathdan ikkinchisiga o'tishga mos kelishi mumkin [22-23]. Molekulalar spektri ham chiziqli bo'lib, ular spektrning UB, IQ va ko'zga ko'rinuvchi sohasida joylashishi mumkin.

Aylanma sathlar bir-biriga juda yaqin joylashgani uchun ularga mos keluvchi spektral chiziqlar ham bir-biriga juda yaqin bo'lib, ular xatto tutashib ketadi. Shuning uchun ajrata olish qobiliyati o'rtacha bo'lgan spektral optik asboblarda bu chiziqlar tutashib ketgandek, yo'l-yo'l bo'lib ko'rinadi. Lekin ajrata olish qobiliyati katta bo'lgan optik asboblarda ularni bir-biriga juda yaqin joylashgan, alohida chiziqlardan iborat ekanini qo'rish mumkin va bu yo'llarning kichik chastotalar tomonidagi chegarasi keskin, chastotaning katta qiymatlari tomonidagi chegarasi esa suvashgan ekanini ko'rish mumkin. Molekuladagi atomlar soni ortishi bilan molekula spektri murakkablashib, faqat keng yo'llar ko'rinish boshlaydi [24-25].

Molekulalarning aylanma sathlarini mikroto'lqinli radiospektroskopiya usuli bilan o'rganiladi. Bu usulda tekshiriluvchi gaz qamalgan metall naydan (volnovod) chastotasi $\sim 10^{10}$ Gts bo'lgan elektromagnit to'lqin o'tkaziladi. Agar elektromagnit to'lqinni chastotasi gaz molekulalarining aylanma harakat chastotasiga mos kelsa, qabul qiluvchi qurilma elektromagnit to'lqin intensivligini keskin kamayganini qayd qiladi. Molekulaning tebranma spektri IQ ($1/\lambda \cong 10^3 \text{ sm}^{-1}$) sohada joylashgan va uni infraqizil spektrofotometrlar yordamida o'rganiladi. Molekulaning tebranma harakatida sochilgan yoki yutilgan fotonning energiyasi $h\nu \approx 0,04 \text{ eV}$, unga mos kelgan to'lqin uzunligi $\lambda = s/\nu = 3 \cdot 10^{-3} \text{ sm} = 30 \text{ mkm}$. Molekulalarning aylanma va tebranma energetik sathlarini modda faqat gaz holatda bo'lganda o'rganish

mumkin. Moddaning suyuq va qattiq holatida molekulalarning o'zaro taosiri tufayli ularning tebranma va aylanma energetik sathlarini o'rganish qiyinlashadi.

III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

3.1 §. Etilasetat va uning eritmalarda molekulyar agregatsiyalarini yorug'likning kombinatsion sochilish spektri yordamida o'rganish

Etilasetat va uning turli xil eritmalarida agregatlarning hosil bo'lishi, tuzilishi, xossalari va tebranish chastotalari kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali aniqlandi. Kombinatsion sochilish spektrlari yordamida olingan tajriba natijalari bilan taqqoslandi va tegishli xulosalar chiqarildi.

Tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, ayrim suyuqliklardagi kombinatsion sochilish spektrining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari maksimumiga mos keluvchi chastotalar bir-biridan ma'lum masofaga siljigan bo'lar ekan. Bunday chastotalarning mos kelmasligini rezonans o'zaro ta'sir, molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari, polosaning murakkabligi kabi omillar sabab bo'lish mumkinligi ko'rsatilgan [22-23-24].

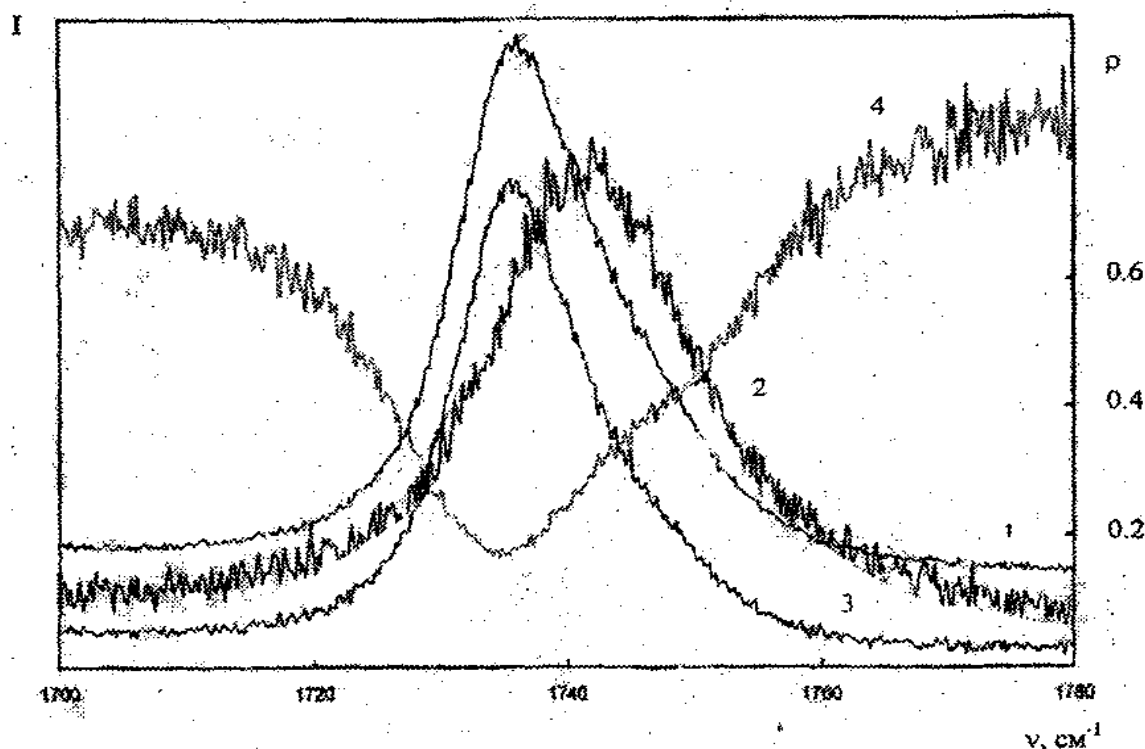
Lekin shunga qaramasdan, hozirgacha bu effektni to'liq tushuntirib bera oladigan yagona naraziya mavjud emas. Bu esa o'z navbatida bu yo'nalishda nazariy va tajribalar olib borishlarni taqozo etadi.

Yuqorida aytilgan fikrlardan ko'rinadiki, kombinatsion sochilish spektrlarida turli tashkil etuvchilarning maksimumlari o'zaro mos kelmasligi suyuqlik va eritmalarda molekulalarning o'zaro ta'siri, boshqacha qilib aytganda, rezonans o'zaro ta'sir muhim rol o'ynar ekan. Hozirgi kunga qadar vodorod bog'lanish tufayli hosil bo'lgan molekulyar agregatlarning hamda dipol – dipol o'zaro ta'sirlarning natijasida hosil bo'lgan agregatlarning turli tashkil etuvchilarning o'zaro mos tushmasligiga olib kelish sabablariga unchalik e'tibor berilmagan.

Kombinatsion sochilish spektrlarida parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari chastotalari maksimumlari mos tushmasligi turli xil nazariyalar bilan tushuntirilgan. Masalan: rezonans o'zaro ta'sir, molekulalararo vodorod bog'lanish, polosaning murakkabligi kabi omillar sabab bo'lish mumkinligini tajribalarda ko'rsatilgan [25-26-27].

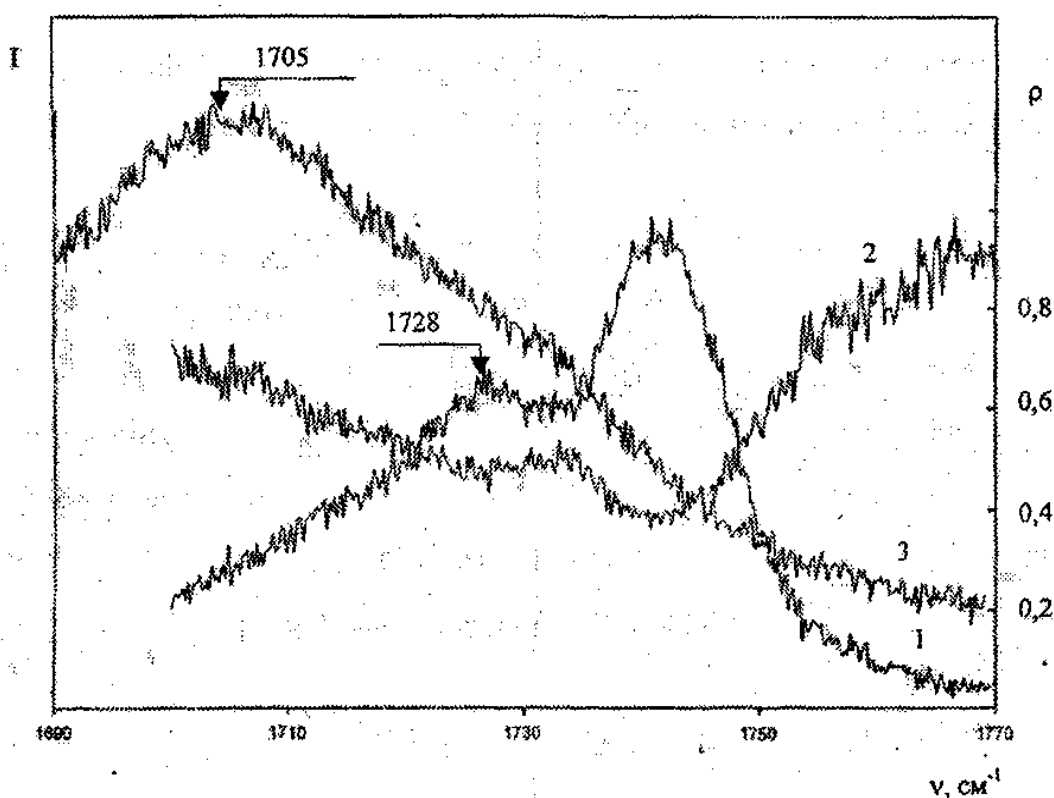
Bu tadqiqot ishidan maqsad, kombinatsion sochilish spektrlari yordamida etilasetat va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni spektral namoyon bo'lishini o'rganishdan iborat. Tajriba natijalari avtomatlashtirilgan DFS-52 spektrometrida qayd etildi. Uyg'otuvchi yorug'lik manbai sifatida to'liq uzunligi 632,8 nm ga teng bo'lgan geliy-neon lazeridan foydalanildi.

O'tkazilgan tajribalar ko'rsatadiki, etilasetat C=O tebranish polosasining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari ($\nu = 1735 \text{ sm}^{-1}$) chizig'ining maksimumlari farqi $5,3 \pm 0,2 \text{ sm}^{-1}$ ni tashkil etadi. 1-rasmda etilasetat C=O tebranish polosasining turli tashkil etuvchilari keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, perpendikulyar tashkil etuvchisi past chastota tomondan, tebranma tashkil etuvchisi esa yuqori chastota tomondan asimmetriyaga ega. Bular polosaning murakkabligidan hamda turli spektral chiziqlarning ustma-ust tushishidan darak beradi [34].



4-rasm. Etilasetat C=O tebranish polosasining 1-parallel- $I_{\parallel}(\nu)$; 2-perpendikulyar $I_{\perp}(\nu)$; 3-tebranma tashkil etuvchilari, 4-depolarizatsiya koeffitsienti.

Tajribani davom ettirib, bunday murakkablikni tushuntirish maqsadida etilasetat + suv aralashmalari bilan tajribalar o'tkazildi. Bizga ma'lumki, suv molekulasini dipol momentiga va protonodonor xususiyatiga ega bo'lganligi sababli, aralashma tarkibida turli tipdagi molekulalardan tashkil topgan N-agregatlar hosil bo'ladi. Etilasetat+suv aralashmasida polosaning maksimumi past chastota tomon kuchli siljishi ko'zatiladi (5-rasm). Etilasetat+propil spirti aralashmalari bilan o'tkazilgan tajribalar natijasida to'laroq ma'lumotlar olish imkoniyatiga ega bo'ldik. Etilasetat + propil spirti aralashmasida etilasetatning C=O tebranish polosasiga tegishli bo'lgan chiziqdan tashqari, 1728 cm^{-1} da yangi spektral chiziq paydo bo'ladi. Aralashma tarkibida etilasetat miqdori kamayib borishi bilan, yangi spektral chiziqning intensivligi oshib boradi. 1728 cm^{-1} dagi spektral chiziq etilasetat propil spirti molekulalari o'rtasida yuzaga kelgan H-bog'lanishga tegishli degan xulosaga kelish mumkin[35].



5-rasm. Etilasetat C=O tebranish polosasini 1-parallel (0,3 mol ulush propil spirti); 2-dipolirizatsiya koeffitsienti; 3-etilasetat + suv aralashmasi.

Etilasetat C=O tebranish polosasining parallel, perpendikulyar tashkil etuvchilar chastotalari, chastotalar farqi ($\delta\nu = \nu^\perp_m - \nu^{\parallel}_m$, cm^{-1}).

C, mol ulush	$\nu^{\parallel}_m$	$\nu^\perp_m$	$\delta\nu = \nu^\perp_m - \nu^{\parallel}_m$
1,0	1736,1	1741,4	5,3
Etilasetat + CCl ₄			
0,7	1736,7	1741,6	4,9
0,5	1737,5	1740,7	3,2
0,3	1739,5	1741,0	1,5
0,2	1740,3	1740,7	0,4
Etilasetat + heptan			
0	1736,9	1742,0	5,1
0,8	1738,3	1741,8	3,5
0,7	1739,1	1743,9	4,8
0,5	1742,6	1746,0	3,4
0,3	1747,4	1747,4	0
Etilasetat + propil spirt			
0,7	1736,0	1741,6	5,6
0,3	1741,0	1742,3	1,3

Bugungi kunda zamonaviy noempirik hisoblash usullari yordamida molekulalarning geometrik strukturalari, energiyalari, dipol momenti, o'tishlar orasidagi, tebranishlar chastotalarini va boshqa parametrlarini hisoblash imkoniyatlari mavjud. Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi.

3.2 §. Etilasetat va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarini noempirik hisoblashlar yordamida o'rganish

Noempirik usul – tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekulalarning energetik sathlari va to'liq funksiyasini aniqlashga imkon beruvchi Shreydinger tenglamasini biror yaqinlashishda yechish usullari orqali amalga oshiriladi. Bu usullar yordamida berilgan elektronlar soniga asoslanib, sistemaning kvant-mexanik holati aniqlanadi.

Zarracha holatini aniqlashda, zarrachaning har bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinitalarining aniq qiymati va impulsning o'qlar bo'yicha tashkil etuvchilarining aniq qiymatlarini aniqlash tamoyilidan kelib chiqiladi. Molekulaning elektron holati tahlili uchun Born-Oppengeymer yaqinlashishida tanlangan yadro konfiguratsiyasi uchun Shredingerning quyidagi elektron tenglamasini qarash yetarli bo'ladi.

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - U)\psi = 0 \quad (55)$$

Ko'p elektronli sistema uchun ushbu tenglama yechimi kvant kimyosida Xartri-Fok tomonidan kiritilgan yaqinlashish asosida topiladi. Xartri-Fok umumiy energiyasi quyidagi tenglik bilan aniqlanadi:

$$E = 2\sum_1^N \varepsilon_i - \sum_i^N \sum_{j=1}^N [2J_{ij} - K_{ij}] + \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} \quad (56)$$

Oxirgi had yadrolar itarishining elektrostatik energiyasini beradi. Qolgan hadlar ham atom nazariyasida ko'rsatilgandek ma'noga ega bo'ladi. Energiyaning minimizatsiyasida elektronlar bilan to'ldirilgan molekular orbitallar ishtirok etadi. Xartri-Fok usulida yadrolar garmonik tebranishlar chastotalari yadro koordinatalariga nisbatan umumiy energiyadan birinchi va ikkinchi tartibli hosila olish yordamida topiladi [21].

Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan GAUSSIAN dasturida turli xil atom orbitalari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha dasturlarda gauss

tipidagi orbitallarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilinadi.

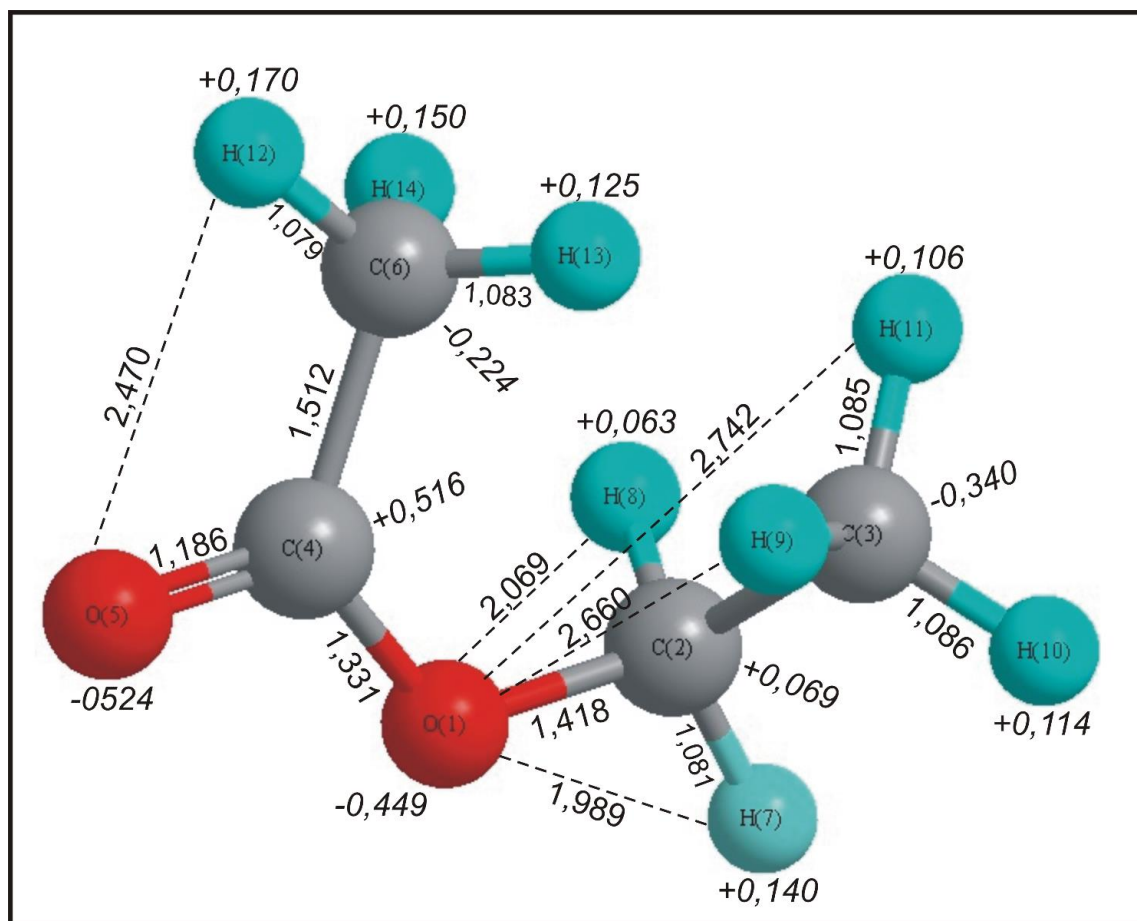
Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. **Gaussian** (*gaussian*) – molekulyar modellashtirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga 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. Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham assosiy, ham uyg'ongan holatlarida energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotalari, 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 [21].

G98 va G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

- Tadqiq qilinayotgan sistemaning molekulyar mexanika usullari, yarimempirik yaqinlashishlar, chegaralangan va chegaralanmagan Xartri – Fok usuli yordamida tuzilishini optimizasiya qilish va energiyasini hisoblash;
- Korrelyasion energiyani hisobga olish imkoniyatiga ega bo'lib, analitik gradiyentlar yordamida g'alayonlanish nazariyasi, bog'langan klasterlar, konfigurasion o'zaro ta'sir va boshqalar uchun energiyani hisoblash;
- Yuqori molekulyar sistemalarni modellashtirish;

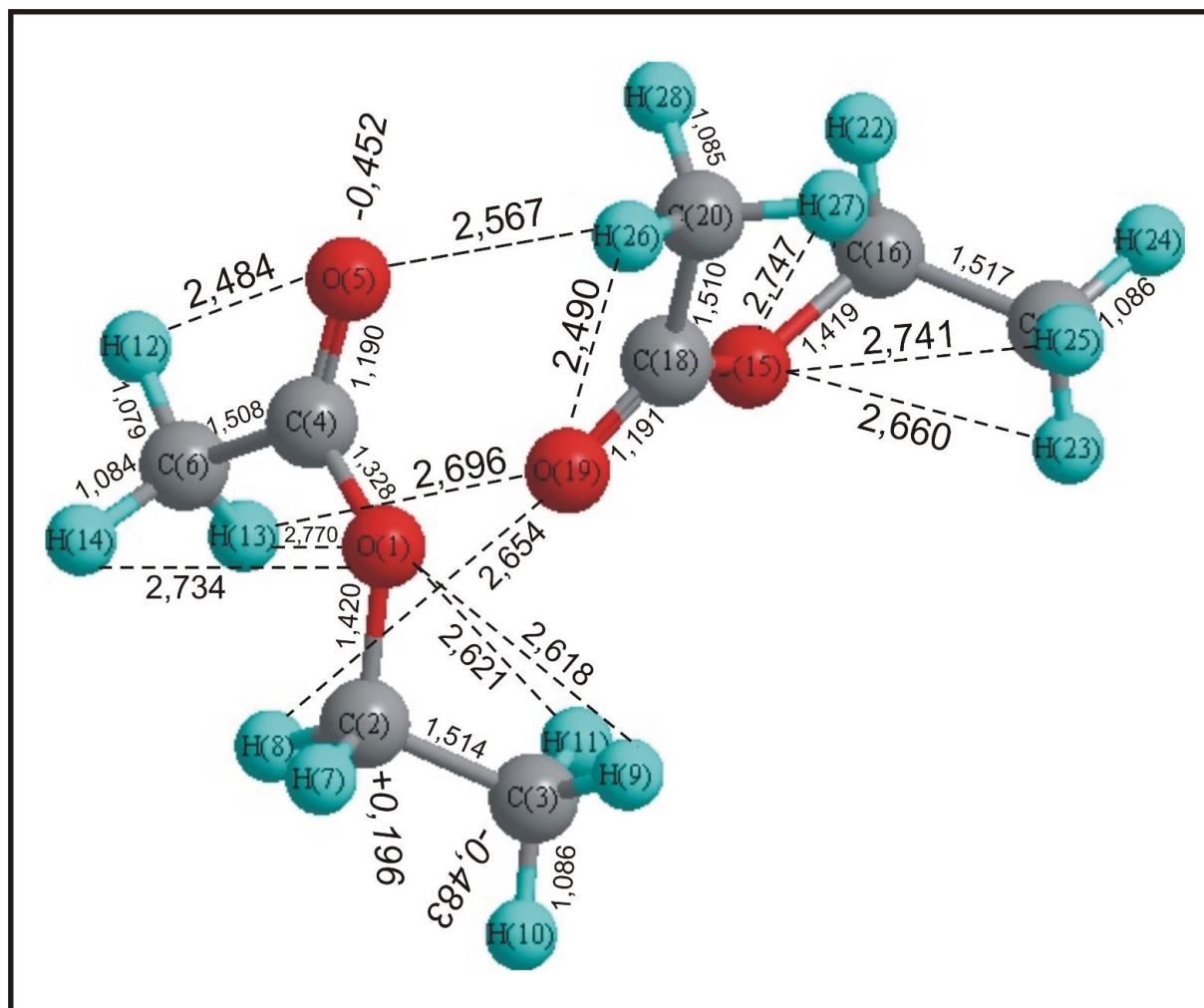
- Kuch doimiylarini RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 va CASSCF usullar yordamida analitik hisoblash;
- Molekulaning spektral xossalarini hisoblash;

Hisoblash natijalarini tajriba natijalari bilan taqqoslash jarayonida xatoliklar va yuqorida aytib o'tganimizdek, turli xil ko'paytuvchilarni bilish muhim ahamiyatga ega. Noempirik hisoblashlarda Xartri-Fok usulida organik molekularlar uchun kichik bo'lmagan bazislar to'plamida natijalarda bog'lanish uzunliklari uchun 0,01 – 0,02 Å, elektron zichlik uchun 10%, valent burchaklarni aniqlashda ~1 %, konfarmatsion o'tishlar (aylanish) energiyasida < 2 kkal/mol, tebranish chastotlarida 10-12 % gacha aniqlikda xatoliklar uchraydi. Nazariy isoblashlar qo'llanilishiga misol tariqasida etilasetat molekularining tarkibi monomer hamda agregatlardan iboratligini tasdiqlovchi kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazildi.



6-rasm. Etilasetat monomer molekulası.

Nazariy hisoblash natijalari shuni ko'rsatadiki, haqiqatdan ham etilasetat molekulari monomer hamda dimerlardan iborat ekan (rasm 6).



7-rasm. Etilasetat molekularining dimer holati.

7-rasmdan ko'rinadiki, etilasetat molekulasining dimer holati molekulalararo vodorod bog'lanish orqali amalga oshadi va dimer hosil bo'lish bog'lanish energiyasi 1,97 kkal/mol ga teng ekan [38-39].

Etilasetat monomer molekulasi bog' uzunliklari

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5	
1 C	0.000000					
2 C	1.503410	0.000000				
3 O	2.339904	1.325017	0.000000			
4 O	2.391853	1.191038	2.219836	0.000000		
5 C	3.687539	2.370903	1.427735	2.688729	0.000000	
6 C	4.430059	3.153742	2.433294	3.272323	1.516612	
7 H	1.079931	2.124417	3.253963	2.544281	4.484216	
8 H	1.083938	2.128335	2.607451	3.083996	3.969361	
9 H	1.083985	2.128256	2.608784	3.084594	3.971124	
10 H	3.965271	2.526724	2.053013	2.429580	1.080358	
11 H	4.302376	3.177976	1.993818	3.662580	1.081090	
12 H	4.564445	3.547710	2.680188	3.931727	2.153821	
13 H	5.454904	4.107718	3.361226	4.074039	2.140850	
14 H	4.271342	2.998269	2.740738	2.834330	2.156683	
	6	7	8	9	10	
6 C	0.000000					
7 H	5.144016	0.000000				
8 H	4.970008	1.774177	0.000000			
9 H	4.448590	1.774057	1.750944	0.000000		
10 H	2.159038	4.585807	4.230927	4.485209	0.000000	
11 H	2.155578	5.206312	4.354981	4.533229	1.762263	
12 H	1.085037	5.370850	5.086726	4.332455	3.056828	
13 H	1.086142	6.147156	5.944225	5.525340	2.501179	
14 H	1.083314	4.794774	5.002599	4.306922	2.496587	
	11	12	13	14		
11 H	0.000000					
12 H	2.496119	0.000000				
13 H	2.487421	1.759770	0.000000			
14 H	3.056139	1.765147	1.757925	0.000000		

Etilasetat monomer molekulasi zaryad taqsimoti

Mulliken atomic charges:

	1
1 C	-0.328608
2 C	0.455852
3 O	-0.417198
4 O	-0.549224
5 C	0.131000
6 C	-0.358542
7 H	0.145491

8 H	0.154406
9 H	0.148198
10 H	0.123655
11 H	0.123022
12 H	0.116528
13 H	0.109787
14 H	0.145634

Etilasetat dimer molekulasining bog' uzunliklari

Distance matrix (angstroms):

	1	2	3	4	5
1 C	0.000000				
2 C	1.503988	0.000000			
3 O	2.337475	1.319792	0.000000		
4 O	2.390419	1.193531	2.220291	0.000000	
5 C	3.693087	2.376119	1.432888	2.701634	0.000000
6 C	4.436442	3.167478	2.432301	3.307751	1.515916
7 H	1.079989	2.125992	3.251259	2.541136	4.490873
8 H	1.083963	2.128994	2.604153	3.085531	3.973414
9 H	1.084053	2.128304	2.609298	3.082040	3.976555
10 H	3.978332	2.535511	2.061270	2.439557	1.078400
11 H	4.299520	3.174651	1.995852	3.666642	1.080908
12 H	4.576042	3.568027	2.683591	3.974080	2.155713
13 H	5.458115	4.115126	3.359964	4.098824	2.136751
14 H	4.274145	3.011914	2.732724	2.878391	2.155721
15 C	5.645013	4.516287	5.102978	3.488723	4.725882
16 C	5.968183	4.618838	4.953061	3.616955	4.233749
17 O	6.518736	5.230652	5.684503	4.135738	5.021984
18 O	6.092292	4.639568	4.645505	3.856727	3.648784
19 C	7.209095	5.857197	6.110193	4.879801	5.260822
20 C	8.595228	7.197395	7.341387	6.239951	6.336459
21 H	5.714544	4.611038	5.045548	3.774514	4.646819
22 H	4.754787	3.757219	4.560545	2.676867	4.462604
23 H	6.508185	5.472754	6.146324	4.394393	5.794601
24 H	6.744237	5.336344	5.400887	4.507864	4.441947
25 H	7.383616	6.141959	6.519772	5.141893	5.822400
26 H	9.146409	7.808313	8.088485	6.765834	7.176535
27 H	9.214704	7.810239	7.860433	6.920174	6.796647
28 H	8.651214	7.203802	7.226358	6.310858	6.117123

	6	7	8	9	10
6 C	0.000000				
7 H	5.159414	0.000000			
8 H	4.969686	1.774522	0.000000		
9 H	4.447096	1.773729	1.750573	0.000000	
10 H	2.156435	4.597925	4.251003	4.493953	0.000000
11 H	2.154705	5.203084	4.346734	4.536402	1.761825
12 H	1.085355	5.393834	5.083778	4.339477	3.056157
13 H	1.085526	6.157159	5.942941	5.522989	2.488202
14 H	1.083873	4.810489	5.002246	4.292650	2.498876
15 C	5.326281	5.534159	6.019687	6.512081	3.719808
16 C	4.486536	6.028633	6.460362	6.666610	3.272090
17 O	4.929094	6.461807	7.171484	7.115636	4.205575
18 O	3.907650	6.357030	6.498661	6.726040	2.698664
19 C	4.779162	7.264663	7.929862	7.641311	4.617962
20 C	5.885499	8.679677	9.246071	9.063925	5.632342
21 H	5.495341	5.710287	5.899534	6.643476	3.597655
22 H	5.079166	4.537803	5.201631	5.629320	3.581557
23 H	6.316647	6.267443	6.901977	7.387375	4.793377
24 H	3.815248	6.945774	7.449555	7.092290	3.926020
25 H	5.193657	7.341663	8.206172	7.736559	5.285497
26 H	6.811124	9.118146	9.804868	9.672564	6.405409
27 H	6.132806	9.349612	9.906512	9.582944	6.218450
28 H	5.830495	8.816701	9.194615	9.175896	5.348991
	11	12	13	14	15
11 H	0.000000				
12 H	2.492407	0.000000			
13 H	2.490280	1.762289	0.000000		
14 H	3.055299	1.764795	1.757553	0.000000	
15 C	5.445913	6.358795	5.455421	4.961035	0.000000
16 C	4.971064	5.561920	4.396797	4.113794	1.501383
17 O	5.869776	5.952717	4.825725	4.317744	2.340486
18 O	4.215138	4.988835	3.619010	3.795705	2.392588
19 C	6.065880	5.728521	4.463061	4.161061	3.685825
20 C	6.995616	6.835596	5.352604	5.429902	4.449461
21 H	5.189122	6.512090	5.599153	5.332685	1.080480
22 H	5.289938	6.035941	5.416674	4.611653	1.083763
23 H	6.523643	7.354181	6.404833	5.873422	1.082929
24 H	5.205976	4.741846	3.419866	3.281621	3.955157
25 H	6.712217	6.046880	4.996108	4.404491	4.294861
26 H	7.876291	7.780516	6.354080	6.284825	4.591795
27 H	7.419371	6.986430	5.500397	5.692032	5.470444
28 H	6.645610	6.816088	5.205141	5.558428	4.297410

	16	17	18	19	20	
16 C	0.000000					
17 O	1.323969	0.000000				
18 O	1.193656	2.218445	0.000000			
19 C	2.370224	1.425343	2.686757	0.000000		
20 C	3.161531	2.432032	3.273231	1.516990	0.000000	
21 H	2.121932	3.243409	2.554262	4.475313	5.094559	
22 H	2.109155	2.702528	2.986000	4.021743	5.056772	
23 H	2.135352	2.526770	3.157650	3.919464	4.484151	
24 H	2.524485	2.051883	2.427712	1.080336	2.158803	
25 H	3.175200	1.992901	3.660542	1.081247	2.155468	
26 H	3.556726	2.679335	3.933137	2.154004	1.085066	
27 H	4.114311	3.360285	4.074739	2.142114	1.086356	
28 H	3.008792	2.738870	2.836189	2.156713	1.083386	
	21	22	23	24	25	
21 H	0.000000					
22 H	1.766517	0.000000				
23 H	1.778608	1.760278	0.000000			
24 H	4.604933	4.205084	4.444142	0.000000		
25 H	5.208119	4.435748	4.423882	1.761469	0.000000	
26 H	5.300793	5.233729	4.365421	3.056616	2.496216	
27 H	6.106710	6.014791	5.552453	2.501210	2.487796	
28 H	4.731294	5.059812	4.408895	2.496983	3.055976	
	26	27	28			
26 H	0.000000					
27 H	1.759904	0.000000				
28 H	1.764573	1.758693	0.000000			

Etilasetat dimer molekulasining zaryad taqsimoti

Mulliken atomic charges:

	1
1 C	-0.384176
2 C	0.483403
3 O	-0.401367
4 O	-0.539299
5 C	0.149252
6 C	-0.333298
7 H	0.142572
8 H	0.154136
9 H	0.148550
10 H	0.122816
11 H	0.124974
12 H	0.117875

13	H	0.109440
14	H	0.134784
15	C	-0.223448
16	C	0.182968
17	O	-0.365726
18	O	-0.514246
19	C	0.268918
20	C	-0.366501
21	H	0.126182
22	H	0.172667
23	H	0.132044
24	H	0.045683
25	H	0.132117
26	H	0.114190

XULOSA

1. O'tkazilgan tajribalar ko'rsatadiki, etilasetat $C=O$ tebranish polosasining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari ($\nu = 1735 \text{ sm}^{-1}$)¹⁾ maksimumlariga mos keluvchi chastotalar orasida farq mavjud bo'lib bu farq tushmas $5,3 \pm 0,2 \text{ sm}^{-1}$ ni tashkil etar ekan.
2. Etilasetat $C=O$ tebranish polosasining perpendikulyar tashkil etuvchisi past chastota tomondan, uning parallel tashkil etuvchisi esa yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega bo'ldi va bu assimetriya polosaning murakkabligidan hamda turli xil agregatsiyalar hosil qilgan spektral chiziqlarning ustma-ust tushishi bilan tushuntiriladi.
3. Etilasetatning suv bilan eritmasida $C=O$ tebranish polosasining maksimumi past chastota tomon kuchli siljishi ko'zatiladi. Etilasetatning propil spirti bilan eritmasida o'tkazilgan tajribalar natijasida to'laroq ma'lumotlar olish imkoniyatiga ega bo'ldik. Etilasetatning propil spirti bilan eritmasida etilasetatning $C=O$ tebranish polosasiga tegishli bo'lgan chiziqdan tashqari, 1728 sm^{-1} da yangi spektral chiziq paydo bo'lar ekan. Aralashma tarkibida etilasetat miqdori kamayib borishi bilan, yangi spektral chiziqning intensivligi oshib bordi. 1728 sm^{-1} dagi spektral chiziq etilasetat propil spirti molekulari o'rtasida yuzaga kelgan H-bog'lanishga tegishli degan xulosaga kelindi.
4. Tajriba natijalarini yanada to'laroq tushuntirish maqsadida etilasetat molekulasini misolida noempirik hisoblashlar olib borildi. Nazariy hisoblashlardan shuni ko'rsatdiki, etilasetat molekulasining tarkibi monomer hamda dimerlardan tashkil topgan ekan. Etilasetat molekulasining dimer holati molekulararo vodorod bog'lanish orqali amalga oshib, dimer hosil bo'lish bog'lanish energiyasi $1,97 \text{ kkal/mol}$ ga teng ekan.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. 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.
2. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. с. 318.
3. Собиров Л.М., Жураев Б.С. Молекуляр оптика, Самарканд, 2009.
4. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Москва: Мир. 1964. -462 с.
5. Tukhvatullin F.N., Tashkenbaev U.N., Jumabaev A., Osmanov S.F., Mamatov Z.U., Hushvaktov H. Formation of dipole-dipole aggregations in liquid and its manifestation in Raman spectra. // Uzbek Journal of Physics. 2002, V.4,.Nb.3,P.175-182.
6. Кларк Т. “Компьютерная химия”. - Москва. Изд. “МИР” 1990. -269 с .
7. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman Spectroscopy. Academic. Press Jns. 1994. p.363.
8. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
9. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию. УФН. 1998. №12 168. С.1341-1360.
10. Калтрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.Изд-во ИЛ. 1952. С.217.
11. Ландсберг Г.С. Оптика, Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
12. Брандмюллер И. Мозер Г. Введение в комбинационная спектроскопия. Мир - 1972 г.

13. Хабубиллаев П.К., Булавин Л.А., Погорелов В.Е., Тухватуллин Ф.Х., Лизенгиевич А.И., Отажонов Ш.О., Жумабаев А. “Динамика молекул в жидкостях”. Издательства Наук. Республики Узбекистан. 2009 г.
14. Pople J. A., Gill P. M. W. and Johnson B. G. "Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set".// Chemical Physics Letters. 1992. 199, p.557.
15. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. -М.: Наука, 1989. -104 С.
16. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Изд-ва “Мир” и “МГУ”, М., 2001, -518 С.
17. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград, Химия. 1991. С.432.
18. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А., Левшин Л.В., Прокофьев В.К., Стриганов А.Р. Методы спектрального анализа. М., 1962, - 508 С.
19. Раутиан С.Т. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517.
20. Техническое описание спектрометра ДФС-52.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998
22. Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Клейнер И.П. // Спектры комбинационного рассеяния метилового спирта в чистой жидкости и в растворах. // Журнал Хим. физ. 1997, Т.16. №11, С.35-39
23. Ташкенбаев У.Н., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Шайманов А. Спектры комбинационного рассеяния С-О колебаний метилового спирта (CH_3OD) и межмолекулярная водородная связь // Узб. Физ.Журн. 1997, №3., С.7-11

24. Ше Юн-бо, Чулоновский В.М. О проявлении водородной связи в метаноле и его растворах в инфракрасном спектре поглощения в области 700-1500 см⁻¹ // Оптике и спектроскопии. Сб.ст. 1963. Т.2. С.214
25. Ше Юн-бо, Чулоновский В.М. О проявлении водородной связи в строении инфракрасной полосы поглощения группы С-О в спиртах // Оптике и спектроскопии. Сб. ст. 1963. Т.2. С.218
26. Корсунский В.И., Лаврик Н.Л., Наберухин Ю.И. Различное положение изотропной и анизотропной составляющих комбинационного рассеяния в жидкостях как проявление межмолекулярной связи колебаний // Опт. и спектр. 1976. Т.41. Вып.5. С.794-798.
27. Perchard C, Perchard JP. Chem. Pyys. Lett. 1974; 27: 445.
28. Mirone P, Fini G.J. Chem. Phys. 1979; 71: 2241.
29. Schwattz M, Wang CH. Chem. Phys. Lett. 1974; 25: 26.
30. Bartholomew RJ, Irish DE. J.Raman Spectrosc. 1998; 29: 115.
31. Tukhvatullin F.H, Pogorelov V.E., Tashkenbaev U.N., Jumabaev A. Hushvaktov H., Seit-Enon and Osmanov S.A. Intermolecular interaction in liquid dimethylformamide and its manifestation in Raman spectra // J.Raman Spectrosc. 2003; 34: 813-818
32. Pereligin I.S., Krauze A.S. On the Effect of Noncoincidence of Maxima in the Spectra of Isotropic and Anisotropic Raman Scattering of Light in Liquids. // J.Optics and Spectroscopy. 1996. V.81. №6. P. 929-934.
33. Bratos S., Tarjus G. Phys. Rev. 1981. V. 24A. P. 1591.
34. Tukhvatullin F.H., Pogorelov V.E., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A., Shaymanov A. Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and its solutions. Raman spectra and *ab initio* calculations // Journal of Molecular Structure, Volume 881, Issues 1-3, 2008, P. 52-56
35. Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Muradov G., Hushvaktov H.A., Absanov A.A. Raman spectra of C≡N vibrations of acetonitrile in aqueous and other

- solutions. Experimental results and ab initio calculations // J. Raman spectroscopy. 2005. V.36, Issue (10). P. 932-937
36. Doroshenko I., Lizengevych O., Pogorelov V., Savransky L. // Ukr.J.Phys, 49 (2004). P540-544.
37. Pogorelov V., Bulavin L., Lizengevych O., Doroshenko I., Savranskij L., Veretennikov A., Berezovchuk L. Vibrational spectroscopy of partially ordered condensed substances // III Международная конференция по молекулярной спектроскопии. Самарканд, 2006 г. С. 4.
38. Shavkat Yormatov, Abubakir Shermatov. Etilasetat va uning aralashmalarida molekulyar agregatsiyalarni o'rganish // Magistrantlarning XIX-ilmiy konferensiyasi materiallari (Ijtimoiy-gumanitar, Aniq va Tabiiy fanlar). – Samarqand: SamDU nashri, 2019. –63 bet.
39. O'. Xolikulov, Sh. Yormatov, A. Shermatov. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini noempirik hisoblashlar yordamida o'rganish // “Фарғона водийси ёш олимлари” III худудий илмий анжумани-2019. -219 bet.
40. www.ziyonet.uz
41. www.sciencedirect.com
42. www.scholar.google