

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

**FIZIKA FAKULTETI
TA‘LIM YO‘NALISHI “5140200 – FIZIKA”**

Optika kafedrası

**SIKLOGEKSANON VA ULARNING ERITMALARIDA MOLEKULYAR
AGREGATSIYALARNI KOMBINATSION SOCHILISH SPEKTRLARI
YORDAMIDA O‘RGANISH.**

“5140200-Fizika” ta‘lim yo‘nalishi bo‘yicha bakalavr darajasini olish uchun

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

Ilmiy rahbar: dots. Mamatov Z.U.

Bitiruv malakaviy ishi “Optika” kafedrasida bajarildi. Ish kafedraning 2018 yil 31 maydagi majlisida muhokama qilindi va himoyaga tavsiya etildi (bayonnoma №11).

Kafedra mudiri:

prof. A.Jumaboyev.

Bitiruv malakaviy ish YaDAK ning 2018 yil _____ dagi majlisida himoya qilindi va _____ ball bilan baholandi (bayonnoma №_____).

YaDAK raisi:_____

A‘zolari:_____

Samarqand – 2018

MUNDARIJA

	KIRISH.....	3
I-BOB.	Nazariy qism.....	6
1.1.§.	Yorug‘likning kombinasion sochilishi va uning amaliy ahamiyati.....	6
1.2.§.	Molekulalararo vodorod bog‘lanishning spektral mamoyon bo‘lishi...	13
1.3.§.	Molekulalararo ta‘sir kuchlarining tabiati.....	17
1.4.§.	H-bog‘lanishli komplekslarning elektro-optik parametrlarni kvanto-ximik hisoblashlar orqali o‘rganish.....	21
II-BOB.	AMALIY QISM.....	27
2.1.§.	Tajriba qurilmasi va uning tavsifi.....	27
2.2.§.	Tajriba natijalari va kvanto-ximik hisoblashlarni baholash.....	31
III-BOB	OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI.....	34
3.1.§.	Siklogeksanon va uning eritmalarida C=O tebranish polosasining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari holatiga molekulalararo o‘zaro ta‘sirlarning ta‘sirini o‘rganish.	34
	XULOSA.....	44
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.....	45

KIRISH

Mavzuning dolzarbligi: Suyuqliklarning xossalari va tuzilishi ko'p yillar-dan buyon o'rganilib kelinmoqda. Hozirgi kunda suyuqliklar va eritmalarning fizik xossalarini o'rganishda turli usullardan foydalaniladi. Eng effektli usullardan biri yorug'likning kombinatsion sochilish (KS) usulu hisoblanadi. Keyingi o'n yil davomida olib borilgan ilmiy izlanishlar shuni ko'rsatdiki, KS spektrlari konturining kengligi va formasidan ichki va molekulalararo o'zaro ta'sirlar haqida muhim ma'lumotlar olish mumkin ekan.

Hozirgi kunga qadar suyuqliklarda molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiatini tushuntirish muammolari oxirigacha echilmagan. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiatini tushuntirib bera oladigan yagona nazariya mavjud emas. Bu muammolarni echish orqali molekulyar fizika, molekulyar spektroskopiya, ximiya va ishlab chiqarishni rivojlantirish mumkin. Molekulalararo o'zaro ta'sir tabiatini o'rganish zamonaviy molekulyar fizikaning asosiy muammolaridan biridir.

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar orasida molekulalararo vodorod bog'lanish va dipol-dipol o'zaro ta'sirlar muhim rol o'ynaydi. Keyingi yillarda suyuqliklarda dipol-dipol o'zaro ta'sirlarning spektral namoyon bo'lishiga bag'ishlangan ko'p ilmiy izlanishlar olib borilmoqda.

Ushbu bitiruv malakaviy ishida suyuqliklarda dipol-dipol o'zaro ta'sirlarning spektral namoyon bo'lishi o'rganildi.

Tadqiqot maqsadi: Siklogeksanon molekulasida dipol-dipol va boshqa turdagi molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molekulyar agregatlarning spektral namoyon bo'lishini o'rganish.

Tadqiqot vazifalari quyidagilardan iborat:

1. Siklogeksanon molekulasida kombinatsion sochilish spektrlarini tahlil qilish va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalarini aniqlash;

2. Siklogeksanon molekulasida molekulyar agregatlar hosil bo'lishi uchun kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazish;
3. Agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi, molekulalararo o'zaro ta'sirlar va oriyentatsiyasini aniqlash.

Tadqiqot ob'ekti: Dipol-dipol o'zaro ta'sirlarga juda sezgir bo'lgan sikloseksanon molekulasi tanlandi. Erituvchlar sifatida molekulalararo o'zaro ta'sir energiyalarini hisobga olgan moddalar olingan. Tanlab olingan moddalar kyuvetaning materialiga ta'sir qilmaydi.

Tadqiqot predmeti: Siklogeksanonning molekulyar strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlardan iborat.

Tadqiqot usuli: yorug'likning kombinatsion sochilish spektroskopiyasi, noempirik kvanto-kimyoviy hisoblashlar. Bu usul molekulalarning geometrik tuzilishini, hosil bo'lish energiyasini, dipol momentlarini, bog' uzunliklarini, atomlardagi zaryadlarni va boshqa xossalarini aniqlashga imkon beradi.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi: Siklogeksanon molekulasi $C=O$ tebranish polosasi maksimumlari chastotalari mos tushmaslik hodisasi yangicha tahlil qilinadi. Maksimumlari chastotalari mos kelmaslik hodisasi adabiyotlarda ko'rsatilgan omillar bilan bir qatorda monomer va agregatlarga tegishli bir necha bir-biriga yaqin turli depolyarizasiya koeffisientiga ega bo'lgan spektral chiziqlar tufayli yuzaga keladigan polosalarning murakkabligi bilan tushuntiriladi.

Tadqiqot natijalarining ilmiy va amaliy ahamiyati: Ishda siklogeksanon molekulasining molekulyar strukturasi va molekulalararo o'zaro ta'sirlar to'g'risida yangi ma'lumotlar olinadi. Ishning natijalari suyuqliklarning molekulyar nazariyasining rivojlanishiga hissa qo'shadi. Bundan tashqari talabalarga mutaxassislik fanlarini o'tishda foydalanish mumkin.

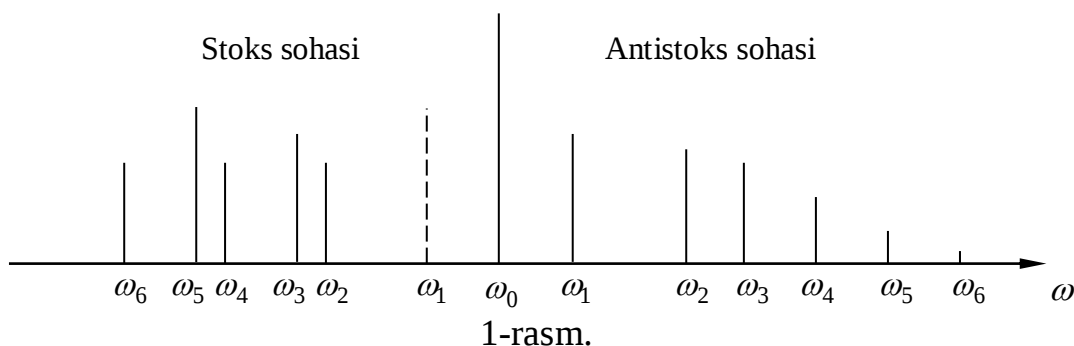
Bitiruv malakaviy ishining tuzilishi va hajmi: Ish kirish, 3 ta bob, xulosa va 22 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat bo'lib, ish 45 sahifada bayon qilingan.

I-BOB. NAZARIY QISM

§ 1.1. Yorug'likning kombinasion sochilishi va uning amaliy ahamiyati.

Dastlabki vaqtlarda yorug'likning sochilishi ham nazariy, ham amaliy tekshirilganda tushayotgan va sochilgan nurlarning chastotasini bir xil, deb hisoblab kelingan. Lekin shu sohada olib borilgan ilmiy ishlar natijasida XX asrning birinchi yarmida (25 ÷ 30 yillarda) muhitda sochilgan nurning spektri ma'lum sabablarga ko'ra albatta o'zgarishi kerak, degan xulosalarga olib keldi [1].

Kombinasion sochilishning klassik nazariyasi. Tadqiqotlar shuni ko'rsata-diki, kombinasion sochilish (KS) spektrida chastotaning surilishi $\omega_0 \rightarrow \omega_0 \pm \Omega$ istalgan tushuvchi (qo'zg'otuvchi) chastota uchun bir xil ekan. Har bir qo'zg'atuvchi chastota berilgan moddaga xos bo'lgan chastotalar bilan kombinasiya qilar ekan va bu kombinasion chastotalar (satellitlar) qo'zg'atuvchi chastotaga nisbatan simmetrik joylashadi (1-rasmga qarang).



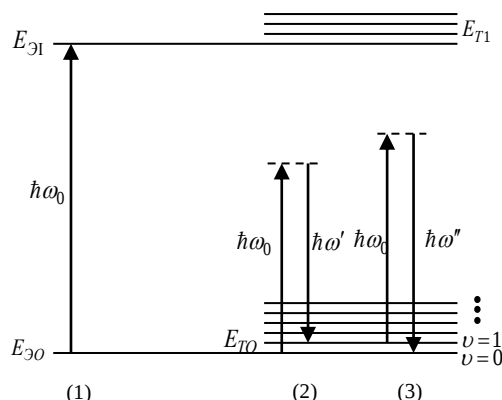
«Qizil» tarafga ($\omega_i < \omega_0$) surilgan satellitlarning intensivligi «binafsha» tarafga ($\omega_i > \omega_0$) surilgan satellitlar intensivligidan ancha katta. «Binafsha» satellitlar ω_0 dan uzoqlashgan sari ularning intensivligi ham kamayib boradi, ba'zilar esa sezilmay ham qolishi mumkin. «Qizil» satellitlar stoks tashkil etuvchilari, «binafsha» satellitlar antistoks tashkil etuvchilar deb ataladi [2].

Kombinatsion sochilishning kvant tabiati. Yuqorida aytib o'tganimizdek, molekulalar ma'lum diskret energetik holatlarda bo'lishi mumkin. Uning

energiyasi uch qismdan iborat: elektron orbitaldagi (bulutdagi) energiya $E_{\mathcal{O}}$, tebraniş energiyasi E_T va aylanish energiyasi E_A . Boshqacha aytganda:

$$E = E_{\mathcal{O}} + E_T + E_A \quad (1)$$

Odatda $E_{\mathcal{O}} \gg E_T \gg E_A$. Agar molekulaga yorug'lik ta'sir ettirilsa, u holda molekula bir holatdan ikkinchi holatga o'tadi. Agar tushayotgan yorug'lik kvantining energiyasi $\hbar\omega$ yetarli darajada katta bo'lsa (masalan, optik va ultraviolet diapazonida bo'lsa), molekula bu kvantni yutib qo'zg'algan elektron holatga o'tishi mumkin. Agar molekula infraqizil diapazondagi kvantni yutsa, bu kvantning energiyasi molekulani endi faqat tebranishini kuchaytirishi mumkin, elektron holatini qo'zg'ata olmaydi. Demak, bunda molekula qo'zg'algan tebranish holatga o'tishi mumkin. Aytilganlarni energetik holatlar sxemada tahlil qilamiz (2-rasm).



2-rasm. Yutilish va kombinasion sochilishlardagi elektron o'tishlar.

Rasm 2 da belgilar quyidagi ma'noni bildiradi:

E_{EO} - elektronning qo'zg'alman holatdagi energiyasi.

E_{E1} - elektronning qo'zg'algan holatdagi elektron energiyasi.

E_{TO} - elektronning qo'zg'alman holatdagi tebranish energiyasi.

ν - tebranish kvant soni.

E_{T1} - elektronning qo'zg'algan holatdagi tebranish energiyasi.

Sxemada tushayotgan kvant energiyasi $\hbar\omega_0$ ga teng. Agar $\hbar\omega_0 = E_{\mathcal{O}1} - E_{\mathcal{O}0}$ bo'lsa u holda molekula kvantni yutib E_{EO} holatdan E_{E1} holatga o'tadi, bu sxemada

(1) strelka bilan tasvirlangan. Agar $\hbar\omega_0 < E_{\mathfrak{O}1} - E_{\mathfrak{O}0}$ bo'lsa kvant yutilmaydi, u molekula bilan ta'sirlashib, uni yuqori holatga ko'taradi (bu holat shtrix – punktir bilan belgilangan, u virtual holat deb ataladi). Bu holatda molekulaning yashash vaqti juda kam (10^{-14} sek atrofida), shuning uchun u katta tezlik bilan pastki elektron holatga qaytib tushadi, lekin u bunda qo'zg'algan tebranish holatga kelib tushishi mumkin ($\nu=1$). Bu o'tishlar (2) belgi bilan belgilangan. Pastki holatga tushayotgan molekula endi $\hbar\omega' < \hbar\omega_0$ kvantini nurlatadi. Agar biz tebranish chastotasini Ω bilan belgilasak, u holda quyidagi tenglama bajariladi:

$$\hbar\omega_0 - \hbar\omega' = \hbar\Omega \quad (2)$$

Demak, agar $\hbar\omega_0$ kvanti tushishdan avval molekula qo'zg'almagan tebranma holatda turgan bo'lsa, $\hbar\omega_0$ ta'sir ko'rsatgandan so'ng u qo'zg'algan tebranish holatida bo'lib qoladi, (2) formulada $\hbar\Omega$ tebranish energiyasining kvantini bildiradi, $\hbar\omega'$ esa kombinasion sochilishning stoks komponentasi deb ataladi.

Ko'rayotgan jarayonimizda (3) variant ham bo'lishi mumkin. $\hbar\omega_0$ kvant ta'sir qilmasdan oldin molekula qo'zg'algan tebranish holatida turgan bo'lsa, ta'sir natijasida u virtual holatiga o'tadi va shu zahotiyoq pastki $E_{\mathfrak{O}0}$ elektron sathining qo'zg'almagan tebranish holatiga ($\nu=0$) o'tishi mumkin. Bunda quyidagi tenglik bajarilishi kerak:

$$\hbar\omega' = \hbar\omega_0 + \hbar\Omega \quad (3)$$

(3) tenglikda kvant $\hbar\omega' > \hbar\omega_0$ bo'ladi va u kombinasion sochilishning antistoks komponentasi deb ataladi, boshqacha aytganda sochilgan nur energiyasi ta'sir etgan kvant energiyasidan katta bo'ladi.

Tebranishlar simmetriyasi va spektrlar. Molekulalarning normal tebranishlari.

KS spektri molekula haqida juda katta informasiyaga ega bo'ladi. Lekin molekulaning tuzilishi bilan uning spektri o'rtasidagi bog'lanish murakkab spektral «tilda» yozilgan bo'ladi. Spektrni o'qish uchun avvalo shu «tilni» o'rganish kerak. Bunga esa tebranishlar nazariyasi yordam beradi. Shuning uchun avvalo biz molekulalarning tebranish nazariyasining asosiy ma'nosiga to'xtalib o'tamiz [3].

Biz bilamizki, 1 ta atomning 3 ta erkinlik darajasi bo'ladi. Erkinlik darajasi – bu sistemaning fazodagi o'rnini (holatini) to'liq belgilab (aniqlab) beradigan mustaqil koordinatalar sonidir. Shu nuqtai nazardan N ta atomdan iborat molekulada $3N$ ta erkinlik darajasi bo'ladi. Ulardan uchasi molekulaning ilgarilama harakatiga va yana uchasi uning aylanma harakatiga tegishli. Qolgan $n=3N-6$ ta erkinlik darajasi esa molekulaning tebranma harakati bilan bog'liq bo'ladi. Faqat chiziqli molekulalarda (hamma atomlari bitta chiziqda yotgan molekulalarda) $n=3N-5$ bo'ladi, chunki shu chiziq atrofida molekula aylantirilsa, uning holati o'zgarmaydi. Shunday qilib H_2O molekulasida 3 ta, CO_2 - 4 ta tebranish erkinlik darajasiga ega.

Molekulaning tebranishi murakkab bo'ladi, chunki unda hamma atomlar qatnashadi (oddiy tebranish deganda bu yerda sinusioidal tebranishni tushinamiz).

Molekulaning bu tebranishini, xuddi Furiye qatoriga yoygandek, n ta oddiy sinusoidal tebranishlarning yig'indisi deb qarash mumkin. Xarbir bunday tebranishni normal tebranish deb ataladi, n esa – tebranish erkinlik darajasidir. Harbir normal tebranishning o'z chastotasi va amplitudasi bor. Normal tebranish harakatdagi sistema bitta tebranish erkinlik darajasiga ega va u bitta normal koordinata Q_i ga ega deyish mumkin ($i=1,2,3,\dots$). Normal tebranishlar chastotasini sistemaning hususiy chastotalari deyiladi.

KS va IQ spektrlarida ana shu normal tebranishlar chastotasi namoyon bo'ladi. Har bir normal tebranish quyidagi qonun bo'yicha yuz beradi:

$$Q_i = Q_{i0} \cos \Omega_i t \quad (4)$$

Aytish kerakki tebranish chastotasi Ω_i tebranayotgan atomlar massalariga, molekula strukturasiga va atomlar o'rtasidagi mavjud kuchlarga bog'liq. Masalan, massalari m_1 va m_2 bo'lgan ikki atomdan tashkil topgan molekulaning tebranish chastotasi barobar:

$$\Omega^2 = AK$$

bu yerda A va K – kinematik va dinamik koeffitsiyentlar. Ikki atom uchun:

$$A = \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2}$$

dinamik koeffitsiyent tebranish elastik koeffitsiyentidir.

Ko'pincha KS spektrida ko'rinmaydigan (demak nurni sochmaydigan) tebranishlar infraqizil (IQ) yutilish spektrida ko'rinadi va teskarisi, IQ yutish spektrida ko'rinmaydigan (demak nur yutmaydigan) tebranishlar KS spektrida namoyon bo'ladi. Demak, bu ikki metod bir – birini to'ldiradi.

Kombinatsion sochilish spektri yordamida o'rganiladigan tebranma va aylanma sathlar orasidagi o'tishlar molekulaning qutblanishining o'zgarishi bilan bog'liq. Molekulaning qutblanganligi uning elektr maydoni ta'sirida qutblanish qobiliyatini aniqlaydi, ya'ni ma'lum bir yo'nalishdagi dipol momentini vujudga kelishini aniqlaydi. Yorug'likning moddadan sochilishi hamda bunday induksiyalangan moment tushayotgan yorug'lik ta'sirida, ya'ni elektromagnit to'lqin ta'sirida vujudga keladi. Tushayotgan elektromagnit to'lqin elektr maydoni

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (5)$$

Atom va simmetriya markaziga ega bo'lgan molekulalar uchun induksiyalangan dipol momenti yo'nalishi maydon qutblanganligining yo'nalishi bilan mos tushadi va unga proporsional bo'ladi [4].

$$\mu = \alpha \vec{\varepsilon} \quad \alpha = \frac{\mu}{\varepsilon} = \frac{er}{e/r^2} = r^3 = (10^{-8})^3 = 10^{-24} \text{ cm}^3 \quad (6)$$

α -sistemaning qutblanuvchanligi maydon kuchlanganligining yo'nalishiga bog'liq emas.

$$\mu = \alpha_0 \varepsilon_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (7)$$

Shunday qilib, induksiyalangan dipol moment davriy ravishda o'zgarib turadi, uning o'zgarish chastotasi tushayotgan yorug'lik to'lqinining chastotasiga teng. Shunday qilib, biz garmonik tebranuvchi dipolga ega bo'lamiz va uning barcha yo'nalishlar bo'yicha nurlanish energiyasi

$$W_{\nu_0} = \frac{2}{3c^3} \left| \frac{d^2 \mu}{dt^2} \right|^2 = \frac{32\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \varepsilon_0^2 \cos^2 2\pi \nu_0 t \quad (8)$$

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

$$\overline{W_{\nu_0}} = \frac{32\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \varepsilon_0^2 \overline{\cos^2 2\pi \nu_0 t} = \frac{16\pi^4 \nu_0^4}{3c^3} |\alpha_0|^2 \varepsilon_0^2 \overline{\cos^2(\alpha + \beta)} = \frac{1}{2} \quad (9)$$

Bu ifoda alohida zarracha tomonidan sochilish intensivligini aniqlaydi va u tashayotgan yorug'lik to'lqini amplitudasining kvadratiga, chastotaning to'rtinchi darajasiga hamda qutblanuvchanlikning kvadratiga proporsional bo'ladi.

Molekulada atomlar orasida ximiyaviy kuchlar ta'sir qiladi. Bu kuchlar elektrostatik tabiatga ega bo'lib, atomlarning elektron strukturasiga bog'liq.

Moddaning kondensirlangan (suyuq yoki qattiq) holati atom va molekulalar orasida o'zaro tortishish kuchlari mavjudligidan dalolat beradi. Masalan, suyuq geliy, argon va hokazolar atomlar orasidagi o'zaro tortishish kuchlarining mavjudligiga misol bo'ladi. Bundan tashqari atom va molekulalar orasida itarishish kuchlari xam yuzaga keladiki, ularni ma'lum xolatdan so'ng hajmini kichraytirib bo'lmaydi.

Atom va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari birinchi navbatda Van-der-Vaals kuchlari bo'lib ularning energiyasi 0,1 dan 2 kkal/mol gacha bo'lishi mumkin. Van-der-Vaals kuchlari o'z navbatida oriyentasion (dipol-dipol), induksion va dispersion kuchlarga bo'linadi. Dipol-dipol o'zaro ta'sir qutbli molekulalar orasida vujudga keladi. Bunda dipol momentiga ega bo'lgan bir molekula ikkinchi dipol momentiga ega bo'lgan molekulaning elektr maydonida orentirlanadi. Dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalarda Debay nazariyasiga ko'ra yuqori multipol (kvadrupol, oktopol momentlar) bo'ladi. Yoki bir molekulaning dipol momenti ikkinchi molekulani elektr maydonini induksiyalaydi. Natijada induksion o'zaro ta'sir vujudga keladi. Induksirlangan dipolning oriyentasiyasi xaotik bo'lmasdan, doimiy dipolning yo'nalishi bilan aniqlanadi.

Oriyentatsion o'zaro ta'sir temperaturaga bog'liq bo'lib induksion o'zaro ta'sir temperaturaga bog'liq bo'lmaydi. Bu hollarda molekulalararo o'zaro ta'sir energiyasi ular orasida masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi. Bundan tashqari inert gazlar molekulalari orasida ham o'zaro ta'sir mavjud. Vaholanki, ularning elektron buluti sferik simmetrik bo'lib hech qanday elektrik dipolga ega emaslar, ular orasida induksion effekt vujudga kelmaydi. Atomlar yoki qutbsiz molekulalar o'rtasida vujudga keladigan o'zaro ta'sirni dispersion o'zaro ta'sir deyish mumkin. Sistemaning potensial energiyasining kamayish miqdori dispersion o'zaro ta'sir energiyasi bo'ladi, vujudga kelgan kuch dispersion kuch deyiladi. Bu kuchning kattaligi sistemaning qutblanuvchanligiga bog'liq. London nazariyasiga ko'ra dispersion o'zaro ta'sirning tabiati nolinchi energiyaning mavjudligi bilan bog'liq. Bundan tashqari molekulalar o'rtasida rezonans o'zaro ta'sir ham vujudga keladi [5-6].

Molekulaning spektral parametrlari deganda spektral chiziqlarning chastotasi, yarim kengligi va shakli tushuniladi. Molekulalar o'rtasidagi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir kuchlari molekulaning spektral parametrlarini bir muncha o'zgartiradi. Spektral chiziqlarning chastotasi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir natijasida siljiydi (ko'p hollarda past chastotaga tomon) va uning yarim kengligi ortadi. Spektral chiziqlarning shakli tabiatan simmetrik bo'lishi lozim. Uning asimmetrik ko'rinishga ega bo'lishiga ham asosan molekulalar o'rtasidagi Van-der-Vaals o'zaro ta'siri sabab bo'ladi. Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan biri vodorod bog'lanishidir.

§ 1.2. Molekulalararo vodorod bog'lanishning spektral namoyon bo'lishi

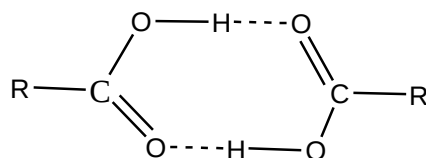
1887 yilda M.A.Ilinskiy kislorod yoki azot bilan birikkan vodorod boshqa atom bilan ham birika olishini, ya'ni vodorodda asosiy va valentlikdan tashqari, qo'shimcha valentlik ham borligini aytib, bu hodisani nazariy jihatdan asoslagan

edi. Vodorod bog'i vositasida ikki atom yoki molekula bir-biri bilan bog'lanishi mumkin [9].

Vodorod bog' hosil bo'lish mexanizmini N.D.Sokolov kvant mexanika nazariyasi asosida izohlab bergan. Vodorod elektromanfiy elementlar: F, Cl, O, N Bilan birikkanda vodorod bog' hosil bo'ladi. Bu xildagi birikma qutbli bog' tutganligidan dipol hosil qiladi. Asosan, vodorod bog' kuchli qutblangan ikkita dipol ta'siri natijasida hosil bo'ladi. Masalan, suv molekulasida orbitallar, tetraedr bo'yicha joylashgan bo'lib, tetraedrning cho'qqisida kislorod atomi joylashgan, bu orbitallardan ikkitasi O-N hosil qilishda foydalanilgan (elektron juftlar bo'lingan) qolgan ikkita orbital esa taqsimlangan juft elektron bilan band bo'ladi. Bu joyda manfiy zaryad to'plangan, shunday qilib, atomlararo dipol: $H^+ \rightarrow O:$ hosil bo'ladi. Ikkita $(H^+ \overline{O}:)$ dipolning qarama-qarshi qutblari orasida elektrostatik tortishish- dipollararo tortishishi vujudga keladi. Shu bilan bir qatorda $O_A - H$ dipoli O_B atomdagi bo'linmagan juft elektronlarni qutblaydi, natijada bu juft elektronlar O_A bilan bog'langan H va O_B atomlari o'rtasida bo'lanidi, ya'ni O_A atomdagi O_B atomi orasida kovalent bog' hosil bo'ladi. Bulardan tashqari, vodorod bog'da Van-derg'Vaals tortishuvi ham ishtirok etadi, deb faraz qilinadi [10].

Bu uchta tortishish kuchi $O-H$ bog'ida ishtirok etgan elektronlar jufti bilan O_B dagi bo'linmagan elektronlar juftining itarishishi bilan muvozanatda turadi. Vodorod bog' kuchsiz, uning energiyasi 5-7 kkal/mol chastotasida bo'ladi.

H_2F_2, H_2F, HCl_2 larning mavjudligi vodorod bog' borligini isbotlaydi. Karbon kislotalarining ikki molekulasida vodorod bog' orqali birlashib assotsiyanadi.



Bu formuladagi punktir chiziqlar vodorod bog'ni ifodalaydi.

Vodorod bog'lanishni moddalarning hamma agregat holatlarida uchratish mumkin.

Vodorod bog'lanish molekulalararo o'zaro ta'sirning bi turi bo'lib, uning 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, bunda ichki molekulalar vodorod bog'lanish deyiladi. 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 chpektrida namoyon bo'ladi. Ularni o'rganish infraqizil yutilish hamda kombinasion sochilish spektrlari va mR spektrlari yordamida olib boriladi [10-12].

Vodorod bog'lanish sistemalari infraqizil yutilish va kombinasion sochilish bo'yicha to'plangan katta materiallar asosida tebranish spektrida vodorod bog'lanishning hosil bo'lishini aniqlash imkonini beruvchi bir qator belgilar aniqlangan.

$A-H...B$ tipidagi vodorod bog'lanish hosil bo'lganda ham $A-H$ bog'lanishning ham B gruppalarining chastotalari o'zgaradi. Quyidagi ko'rinishli tebranishlar kuzatiladi.

$R-A \leftarrow H \rightarrow ...B$ $\nu_s A-H$ valent tebranish

$R-A \leftarrow H \rightarrow ...B$ $\nu_d A-H$ defarmasion tebranish

$R-A \leftarrow H \rightarrow ...B$ $\nu_i A-H$ aylanma tebranish

$R-A \leftarrow H \rightarrow ...B$ $\nu_t A-H$ translyatsion tebranish

Vodorod bog'lanishning tebranish spektrda kuzatiladigan asosiy spektral belgilari quyidagilar.

I. 1. $A-H$ gruppaning valent tebranishi valent tebranish polosasi va uning obertonlari past chastotaga siljiydi. Ko'plab sistemalarda bu siljish $\Delta\nu, \Delta\nu_s$ miqdorning o'nlab foizini tashkil qiladi.

2. Infraqizil yutilish spektrlarida vodorod bog'lanish ν_s polosasining integral intensivligining ortishiga olib keladi.

3. Kombinasion sochilish spektrda ν_s ning intensivligini o'rganishi haqida ishonchli tajribalar yo'q. Nisbiy intensivligi qisman ortadi.

4. haroratni qisman o'zgarishi ν_s polosaning chastotasi va intensivligini keskin o'rganishiga olib keladi.

II. $A-H$ gruppaning ν_d deformasion tebranishi.

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

2. ν_d –tebranish polosasining yarim kengligi va intensivligidan farqli ravishda fncchalik o'zgarmaydi.

3. Vodorod bog'lanishning o'ziga tegishli bo'lgan yangi past chastotali tebranishning paydo bo'lishi, bu uzoq infraqizil oblastida kuzatiladi [10].

Kuchli molekulalarning proton-donorlik va proton-akseptorlik qobiliyatiga qarab, siljishning kattaligi 10sm^{-1} dan 1000sm^{-1} gacha o'zgaradi.

Chastota siljishi bilan birga asosiy valent chiziqlarida intensivligining oshishi ham vodorod bog'lanish hosil bo'lganligining belgilaridan biri hisoblanadi.

Infraqizil yutilish spektrida $A-H$ guruh protoni vodorod bog'lanish tufayli qo'shni atomga siljiydi. Natijada bog'lanishning dipol momenti ortadi. Infraqizil yutilish spektrida intensivlik esa dipol momentining koordinatalar bo'yicha o'zgarishiga proporsional bo'ladi. Kombinasion sochilish spektrida intensivlikning o'zgarishi infraqizil yutilish spektridagidan kuchli emas, chunki kombinasion sochilish spektrida intensivlik qutblanuvchanlik tenzorining o'zgarishiga proporsional. Haqiqatan, agar tirik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10%

dan oshmasa, ν A-H chiziqlarning intensivligi bir nechta marta ba'zan esa bir tartibda oshadi.

Oddiy sharoitda valent tebranish chiziqlarning kengayishi vodorod bog'lanishlarning yana bir bergisi deb qaraladi. Ko'pincha bu kengayish erkin molekula yarim kengligida bir necha marta katta bo'lib, murakkab strukturaga ega bo'lib kuzatilishi mumkin. Vodorod bog'lanishda qatnashayotgan A-H polosaning ko'p kengayishi va strukturaga ega bo'lishi sabablari haligacha o'rganilmoqda.

Vodorod bog'lanish energiyasi 4-5 kkal/mol dan oshganda A-H tebranishlarning formasi erkin molekula haqidagi A-H tebranish formasidan farq qila boshlaydi. Masalan $(CH_3)_2O$ kompleksi HCl – polosaning formasi kuchsiz vodorod bog'lanish bo'lganda, masalan $H_2CO...HCl$ kompleksidagi HCl polosaning formasidan keskin farq qiladi.

Adabiyotlarda vodorod bog'lanishli kompleks chiziqlarining formasi to'g'risida to'rtta umumiy nazariya muhokama qilinadi:

1. O'rta dissotsatsiyaga.
2. Chastota modulyatsiyasi.
3. Fermi rezonansi.
4. Fluktuasion nazariyasi.

Barcha sistemalar uchun ham qo'llanilishi mumkin bo'lgan chiziqlarning kengashini to'liq tushuntiruvchi 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 holatlarda kengayish sabablari har xil deb o'ylash tabiiydir.

Vodorod bog'lanishlarning deformasion tebranishlarda ko'rinishini muntazam tekshirishga bag'ishlangan ishlar ko'p emas. Chunki ular keskin ajralib namoyon bo'lmaydi. Odatda va tebranishlar chiziqlarida yuqori chastotali siljish va intensivlikning ozgina o'zgarishi qayd qilinadi.

Oxirgi yillarda kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarni o'rganish uchun matrisali izolyatsiyaga ataladigan yangi usul muvaffaqiyatli ravishda qo'llanilmoqda. Sovitilgan ideal gaz shunday kattalik matrisasini hosil qiladi.

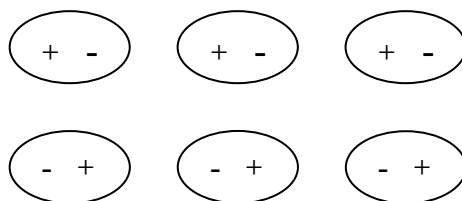
Vodorod bog'lanishning barcha belgilari yaqqol bo'ladigan molekulalardan biri asetilen hisoblanadi. Asetilen bir tomondan donor (proton beruvchi) va ikkinchi tomondan $S-S$ bog'lanish oladi. π –elektron akseptor sifatida elektronni qabul qiluvchi rolini o'ynaydi.

1.3 §. Molekulalararo ta'sir kuchlarining tabiati

Ma'lumki, elektroneytral molekulalar bir-biriga yaqin kelganda o'zaro tortishadi. Demak, molekulalarning bir-biriga tortib turadigan molekulalararo kuch mavjud ekan, bu kuchlar ta'sirida gazlar suyuqlikka aylanadi. Molekulalar bir-biriga tortilib mustahkam kristall hosil qiladi. Molekulalararo kuch Van-der-Vaals tenglamasidan olingan $a/V^2=F$. Shu sababdan molekulalararo kuch Van-der-Vaals kuchi deb ataladi. Uzoq vaqtgacha Van-der-Vaals kuchining tabiati ma'lum bo'lmagan, hozirgi vaqtda esa bu kuchning tabiati ancha oydinlashtirildi. Bu kuch ham atomlararo kuch singari elektr tabiatiga ega ekanligi aniqlandi. Molekulalararo kuch asosan 3 xil kuchdan iborat [6]:

1. orientatsion
2. induksion
3. dispersion

Orientatsion kuch. Bu kuch qutblangan molekulalar orasida vujudga keladi. Qutblangan molekulalar bir-biriga nisbatan ma'lum tartib bilan joylashadi. Ularning qarama-qarshi ishoralari qutblari bir-biriga yaqinlashgan vaziyatda o'rnashadi.



1-rasm

Natijada qarama-qarshi ishorali qutblar elektrostatik kuch (Kulon kuchi) bilan bir-biriga tortiladi. Dipol orasidagi bunday kuch oriyentatsion kuch deb ataladi. Kizomi Van-der-Vaals kuchi oriyentatsion kuchdan iborat deb faraz qilgan edi. Shu sababdan bu kuch Kizomi kuchi deb ham ataladi. Oriyentatsion kuchning energiyasi

$$U_{or} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT r^6} \quad (1)$$

Bu yerda μ_1 , μ_2 bir-biriga ta'sir etayotgan molekulalarning tug'ma dipol momenti.

k-Bolsman konstantasi.

r- molekulalar orasidagi masofa.

T- absalyut temperatura.

Issiqlik ta'siridagi harakat qutblangan molekulalarning tartibli joylashishiga to'sqinlik qilganligidan orientatsion kuch temperaturaga teskari proporsional bo'ladi. Tenglama oldidagi (-) ishorasi ta'sir energiyasi tortishish energiyasi ekanligini ko'rsatadi [6].

Induksion kuch. Bu kuchni Debay kashf etgan. Bir-biriga yaqin kelgan molekulalarning biri qutblangan, biri qutblanmagan (tug'ma dipoli bo'lmagan) molekula deb faraz qilaylik. Bu vaqt tug'ma dipolsiz molekula tug'ma dipolli molekula ta'sirida qutblanadi. Natijada ikkinchi molekulada induksion dipol vujudga keladi. Shunday qilib, bu molekulalar bir-birini tortadi. Bu tortishish kuchini induksion kuch deb ataladi. Uning energiyasi qutbli molekulaning tug'ma

dipoli μ ga va tug'ma dipoli bo'lmagan molekulaning qutblanuvchanligi α ga proporsional bo'ladi:

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

Dispersion kuch. Tug'ma dipoli bo'lmagan molekulalar ham bir-biri bilan tortishadi. Aks holda ular suyuqlikka aylanmasligi kerak edi. Bunday molekulalar orasida orientatsion va induksion tortishish kuchlari bo'lishi mumkin emas. Dispersion kuchning tabiati sxematik ravishda quyidagicha tushuntiriladi. Bu kuchning vujudga kelishiga asosiy sabab, elektronlar yadro atrofida ayrim vaqtlarda (bir onda) notekis taqsimlanishidir. Misol uchun vodorod atomini olsak, uning yagona elektroni yadroning goh bir tomonida, goh ikkinchi tomonida bo'lishi mumkin. Shuning uchun vodorod atomining bir onli dipol momenti nolga teng bo'lmaydi. Agar argon atomini olsak, uning yadrosi atrofida 18 ta elektron aylanib yuradi. Biror paytda bu elektronlarning yarmi yadroning bir tomonida, yarmisi ikkinchi tomonda aylanib yurishi ehtimoldan uzoq. Shuning uchun argonning bir onli dipol momenti nolga teng bo'lishi mumkin emas. Shunday qilib argon dipol momentining qiymati va yo'nalishi har onda turlicha bo'ladi. Lekin elektronlar uzoq vaqt mobaynida yadroning turli tomonlarida guruhlanishi ehtimolligi o'zaro tengdir. Shunga ko'ra argonning dipol momenti nolga teng deyiladi. Tajribada ana shu o'rtacha dipol o'lchanadi.[8]

Atom yoki molekulalarda ma'lum vaqtda vujudga keladigan dipol moment fluktuatsion dipol moment deyiladi. Yuqorida keltirilgan misolda argonning ma'lum vaqtda hosil bo'ladigan, ya'ni fluktuatsion dipoli atom atrofida elektr maydonini vujudga keltiradi. Bu maydon qo'shni atomga ta'sir etib, uning zaryadini siljitadi va natijada argon bilan bu atom orasida tortishish sodir bo'ladi. Bu hodisani sababini quyidagicha tushuntirish to'g'riroq bo'ladi. Ta'sir qiluvchi atom yoki molekulani garmonik ossillyator deb qarash mumkin. Bu holda atom yoki molekuladagi elektronlarning muvozanat holati chegarasida garmonik

tebranayotgan zarrachalar deb qarash mumkin. Elektronlar bunday tebranib turganligidan atomning har daqiqada (o'rtacha dipol momenti nolga teng bo'lsa ham) dipol momenti nolga teng bo'lmaydi. Shuning uchun ossillyatorlar (atom yoki molekulalar) bir-biriga tortiladi. Bunday tortishish kuchini dispersion kuch deb ataladi. Bu kuchni kvant mexanikasi tasavvuri yordamida London kashf etgan va quyidagi tenglama bilan hisoblab chiqargan.

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

Bu yerda I_1 I_2 - birinchi va ikkinchi atomning ionlanish potentsiallari.

$$I = 2E_0 = h\nu_0 \quad (4)$$

E_0 -nolinchi tebranish energiyasi ($T=0$)

ν_0 -nolinchi tebranish energiyasiga to'g'ri kelgan tebranish takroriyligi.

Ikkita bir xil atomdan iborat molekula uchun

$$U_{dis} = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6} \quad (5)$$

Shunday qilib, tug'ma dipoli bor molekula bilan tug'ma dipoli bo'lmagan molekula orasidagi tortishish kuchi orientatsion, induksion, dispersion kuchlar yig'indisiga teng:

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{dis} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT} + \alpha \mu^2 + \frac{3}{4} I \alpha^2 \right] \quad (6)$$

Demak, molekulalararo kuch molekulalar orasidagi masofaning 6-darajasiga teskari proporsional ravishda kamayadi. Molekulalararo kuch kimyoviy kuchga nisbatan anchagina kichik bo'lib, odatda bir necha kkal/mol atrofida bo'ladi.[9]

Bir-biriga ta'sir etuvchi molekulalar o'zaro juda yaqinlashganda ular orasida itarishish kuchi paydo bo'ladi. Umuman yuqoridagi 3 xil asosiy kuchdan boshqa kuchlar ham bor. Molekulalar o'rtasidagi itarishish energiyasi U_{it} taxminan

$$U_{it} = \frac{m}{r^{12}} \quad (7) \text{ ga teng.}$$

m - itarishish konstantasi bo'lib, musbat qiymatli miqdor.

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bu energiya masofaning 12-darajasi bilan o'zgaradi, ya'ni bu energiya juda kichik masofadagina mavjud bo'ladi, masofa kattalashishi bilan katta tezlikda kamayadi.

Molekulalar orasidagi ta'sir kuchi tortishish va itarishish kuchlari yig'indisiga teng:

$$U = U_{tort} + U_{it} = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}} \quad (8)$$

Bu Lennard-Djonson tenglamasidir.

1.4-§. H-bog'lanishli komplekslarning elektro-optik parametrlarni kvantaximik hisoblashlar orqali o'rganish

Bugungi kunda zamonaviy noempirik hisoblash usullari yordamida molekulalarning geometrik strukturalari, energiyalari, dipol momenti, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari mavjud. Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi. Hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olishda bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda [13].

Noempirik hisoblashlar asosiy usullari Xartri-Fok-Rutan sxemasiga asoslanadi. Xartri-Fok-Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyasiya inobatga olinadi. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarni hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar - «ab initio» («Boshlang'ich») qo'llaniladi.

Noempirik usul - tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekulalarning energetik sathlari va to'liq funksiyasini aniqlashga imkon beruvchi Shredinger tenglamasini biror yaqinlashishda yechish usullari orqali amalga oshiriladi. Bu usullar yordamida berilgan elektronlar soniga asoslanib, sistemaning kvant-mexanik holati aniqlanadi. Molekuladagi hisoblashlar adiabatik yaqinlashishda amalga oshiriladi, ya'ni energiya va to'liq funksiyasini aniqlash masalalari yadrolarning fazodagi belgilangan holati bo'yicha alohida-alohida yechiladi. Bu usullar turli xil masalalar uchun turlicha shaklga ega bo'lishi mumkin. Misol uchun, molekulada teng og'irlikdagi yadro konfiguratsiyalari uchun dipol momenti, elektron uyg'onish energiyasi yoki elektronlar zichligini hisoblash uchun bitta elektron masalani yechish kifoya qiladi. Molekuladagi yadrolarning teng og'irlikdagi konfiguratsiyasini aniqlash uchun esa, sirt potensial energiyasining minimumini topish kerak bo'ladi, bu esa har bir nuqta bo'yicha turli xil yadro konfiguratsiyalari uchun elektron masalani bir necha marta yechishni talab qiladi. Nisbatan to'liq hisoblashlar quyidagi ketma-ketlik bo'yicha amalga oshiriladi: o'rganilayotgan obektning elektron holati aniqlanadi va har bir holat yoki holatlar sistemasi hisoblashlar bazisini hosil qiluvchi orbitallar beriladi. Elektron energiyasi va to'liq funksiyasi hisoblanadigan molekula yadrolarining geometrik konfiguratsiyalari to'plami ajratib olinadi. Masalan HCl molekulasining dissosiasiya energiyasini topish uchun eng kamida teng og'irlikdagi atom yadrosi va yetarlicha katta bo'lgan ikkita masofa uchun elektron masalani yechish kerak.

Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan GAUSSIAN dasturida turli xil atom orbitalari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha dasturlarda gauss tipidagi orbitallarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilinadi.

Shunday qilib, noempirik hisoblashlarning asosiy maqsadi molekula tuzilishi va energiyasini bashorat qilishdan iboratdir. Hisoblash usulini tanlash qo'yidagilarni aniqlashga qaratilgan bo'ladi: teng og'irlikdagi geometrik tuzilish,

to'liq elektron energiya, potensial sirtidagi lokal minimumga to'g'ri keluvchi garmonik chastotalar to'plami.

Hisoblash natijalarini tajriba natijalari bilan taqqoslash jarayonida xatoliklar va yuqorida aytib o'tganimizdek turli xil ko'paytuvchilarni bilish muhim ahamiyatga ega. Noempirik hisoblashlarda Xartri-Fok usulida organik molekulalar 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 %, konfarmasion o'tishlar (aylanish) energiyasida < 2 kkal/mol, tebranish chastotlarida 10-12 % gacha aniqlikda xatoliklar uchraydi.

Zarracha holatini aniqlashda, zarrachaning har bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinitalarini 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.

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

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:

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

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

T.Klark, V.I.Minkin, B.Ya.Simkin, R.M.Minayev, N.G.Baxshiyev va boshqa mualliflar kitoblarida topish mumkin.

Kvanto- kimyoviy hisoblashlar natijasida tajribalarda spektrlarini tekshirish orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va orientatsiyasi aniqlash imkonini beradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, molekulalararo komplekslar modelida tajriba natijalar nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzarb vazifalaridan biri bo'lib qoldi.

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan obyektlar uchun, vodorod bog'lanish va Van-der-vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molekulyar agregatlarni o'rganishda yangi eksperimental tadqiqotlar va kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning "spektr tuzilishi va xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega [10-11].

Amaliy masalalarni kvant- kimyoviy hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab qilinadi:

- Tayyor dasturlar asosida o'tkaziladigan kvanto- kimyoviy hisoblashlar usulini tanlab olish.
- Molekulaning termodinamik va spektroskopik parametrlarini aniqlaydigan zamonaviy kvanto- kimyoviy hisoblashlarning aniqlik darajasi.
- Molekular tuzilishi o'rganishda va amaliyotda kvanto- kimyoviy hisoblashlar natijalaridan foydalanish darajasi.

Spektroskopik usullar bilan kvanto-kimyoviy hisoblashlar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan obyekt to'g'risida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi.

Umumiy qilib aytganda, kvanto-kimyoviy hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan o'xshashligini ta'minlash uchun molekulyar

sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar o'rqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba o'rqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi. Noempirik hisoblashlar asosiy usullari Xartri –Fok –Rutan sxemasiga asoslanadi. Xartri –Fok –Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyasiya inobatga olinsa, kvanto-kimyoviy hisoblashlarning yarimempirik usullarda esa molekulalararo o'zaro ta'sir inobatga olinadi [13].

Zarracha holatini tariflashda, zarrachaning har bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinatalarini aniq qiymati va impulsning o'qlar bo'yicha tashkil etuvchilari (R_x , R_y , R_z) ning aniq qiymatlarini aniqlash tamoyilidan kelib chiqiladi. Shu bilan uning harakat trayektoriyasini ifodalovchi chiziqni ko'rsatishi mumkin bo'ladi.

Real zarrachalar – mikroobyektlar (elektron, atom, molekulalar) ularning maxsus tabiatiga ko'ra va fizikada ularga mos keluvchi obyektlarni mavjud emasligi tufayli, tariflash mumkin emas. Mikroobyektlarning koordinata va impulsni bir vaqtda o'lchash paytida ularning qiymatlarida xatoliklar (anikmasliklar) ro'y beradi, ular mos ravishda D_x , D_y , D_z , DR_x , DR_y , DR_z ga teng bo'ladi. D_x va DR_x xatoliklar bir vaqtda istalgancha kichik bo'lishi mumkin emas, va koordinata qanchalik kichik xatolik bilan o'lchansa, shunchalik katta xatolik bilan impuls o'lchangan bo'ladi. Masalan, vodorod atomidagi elektron koordinatasiga atom radiusi $D_x = r = 5 \cdot 10^{-11}$ m ga teng xatolikka yo'l qo'yib, orbital tezligi $V = 10^6$ m/s tezlikda $\Delta V \approx 2 \cdot 10^8$ m / s xatolikni aniqlaymiz, bu deyarli yorug'lik tezligiga teng bo'lib, demak, elektronning tezligi umuman noaniq degan so'z. Bundan ko'rinadiki, elektron koordinatani bunday aniq hisoblash mumkin emas ekan, o'z navbatida koordinataning bunday noaniqligi fazoda elektronning "yilganligi"ni aytib turadi va mikroobyekt trayektoriyasi to'g'risidagi tushuncha ma'nosini yo'qotadi.

Mikroobyektlarning fazoda taqsimoti ehtimollik xarakteriga ega va nihoyat, ularni to'liqlar nazariyasining formulalari bilan yoziladi.

Bu masalani, xuddi klassik mexanikadagi Nyuton ikkinchi qonuni o'ynagan rol kabi, bu yerda Shredinger tenglamasi asosidagi kvant mexanikasi yechadi:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{d^2\Psi}{dy^2} + \frac{d^2\Psi}{dz^2} = \frac{8\pi m}{h^2} (E - U)\Psi = 0,$$

bu yerda Ψ - psi-funksiya (tulkin funksiyasi), uning ma'nosi fizika kursining uchinchi kismida tushuntiriladi, E – mikroobyektning to'liq energiyasi, U – potensial energiya. Bu tenglamaning yechimi, biror ehtimollik bilan mikroobyektning berilgan fazoning nuqtasida bo'lishi va uning energiyasi haqida muloxaza yuritish imkonini beradi.

ELEKTRON KORRELYASIYA - atom yoki molekulyar sistemalarda barcha elektronlarning harakatini o'zaro bir butunligini xarakterlovchi kattalik. Korrelyasiya esa o'z navbatida elektronlarning o'zaro elektrostatik itarishishi (Kulonovskaya korrelyasiya) va sistemaning statik afzalliklari (pauli prinsipi) orqali aniqlanadi.

Kvanto- kimyoviy hisoblashlarni o'tkazish vaqtida juda katta integrallarni yechishga to'g'ri keladi, buni mazmuni shundan iboratki hisoblashlar sikllik ravishda o'tkaziladi, ya'ni kompyuter ta'minlashi mumkin bo'lgan chegaraviy aniqlikga ega bo'linmaguncha jarayon takrorlanaveradi [13].

Noempirik hisoblash usullarining eng oddiy usuli – Xartri-Fok usuli, bu usulda elektronlar orasidagi korrelyasion itarishish kuchlari inobatga olinmaydi, faqatgina ularning ta'sirlashishining o'rtacha qiymati hisobga olinadi.

II-BOB. AMALIY QISM

2.1§. Tajriba qurilmasi va uning tavsifi

DFS-52 spektrometri lazer manbai yordamida yoritilgan suyuq, kristal va polikristal moddalarda kombinatsion sochilish konturini olish va qayd qilish uchun muljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar - spektroskopiya oblastida fizika kimyoviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar tarkibi tuzulishini o'rganishga muljallangan [14].

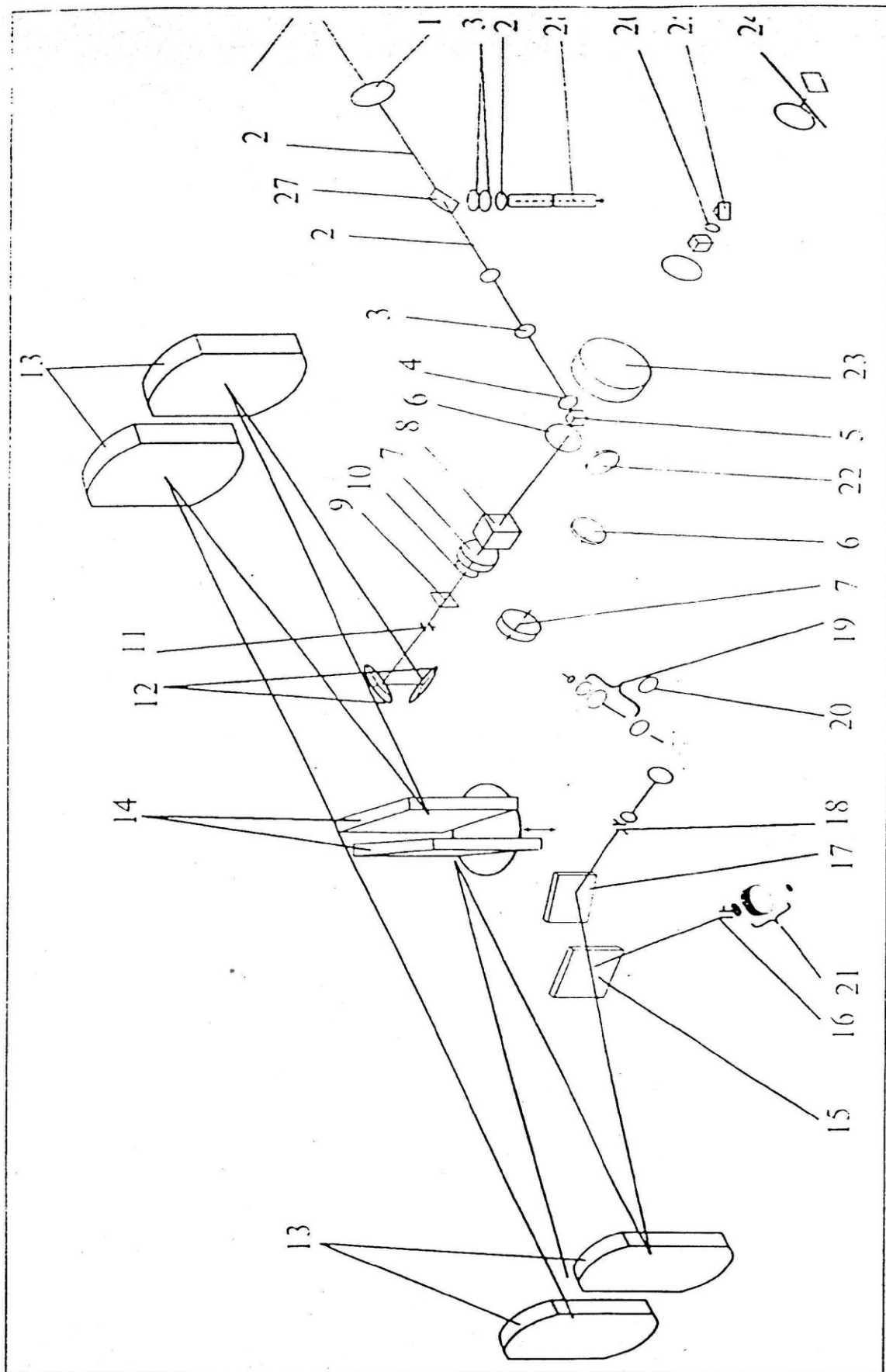
Ishlash prinsipi. Tekshirilgan namunani monoxromatik yorug'lik bilan nurlantirganda sochilgan yorug'likning spektrida kombinatsion sochilish chiziqlari kuzatiladi. Bu chiziqlarning chastotasi namunaga tekshirilayotgan nur chastotasi bilan molekulaning xususiy chastotasining kombinasiyasidan iborat bo'ladi. Kombinatsion sochilish chizig'ining intensivligi kichik bo'lib, ularni qayd qilish uchun yorug'likni kam sochuvchi monoxromatlardan foydalaniladi. Shuningdek shovqin kam yetarlicha stabil bo'lgan, qayd qilishning sezgir chastotalaridan foydalanish zarur. DFS-52 spektrometrining uyg'otuvchi manba sifatida seriyali lazerlar ishlatiladi. Yorug'likni tekshirish uchun yorug'likni kam sochuvchi difraksion panjarali qo'shaloq monoxromatorlardan foydalaniladi. Spekrtni qayd qilish sovitilib 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.[6]

Optik sxemasi. Spektrometrning optik sxemasi yoritish sistemasi, qo`shaloq monoxromator va qabul qiluvchi qurilma elementlaridan iborat. Yoritish sistemasi lazer nurining tekshirilayotgan namuna tekisligiga fokuslanishini ta'minlaydi. Namunadan sochilgan nurlanishni yig'adi va uni qo`shaloq 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 uyg'otadi. DFS-52 spektrometrning optik sxemasi 3-rasmda keltirilgan.

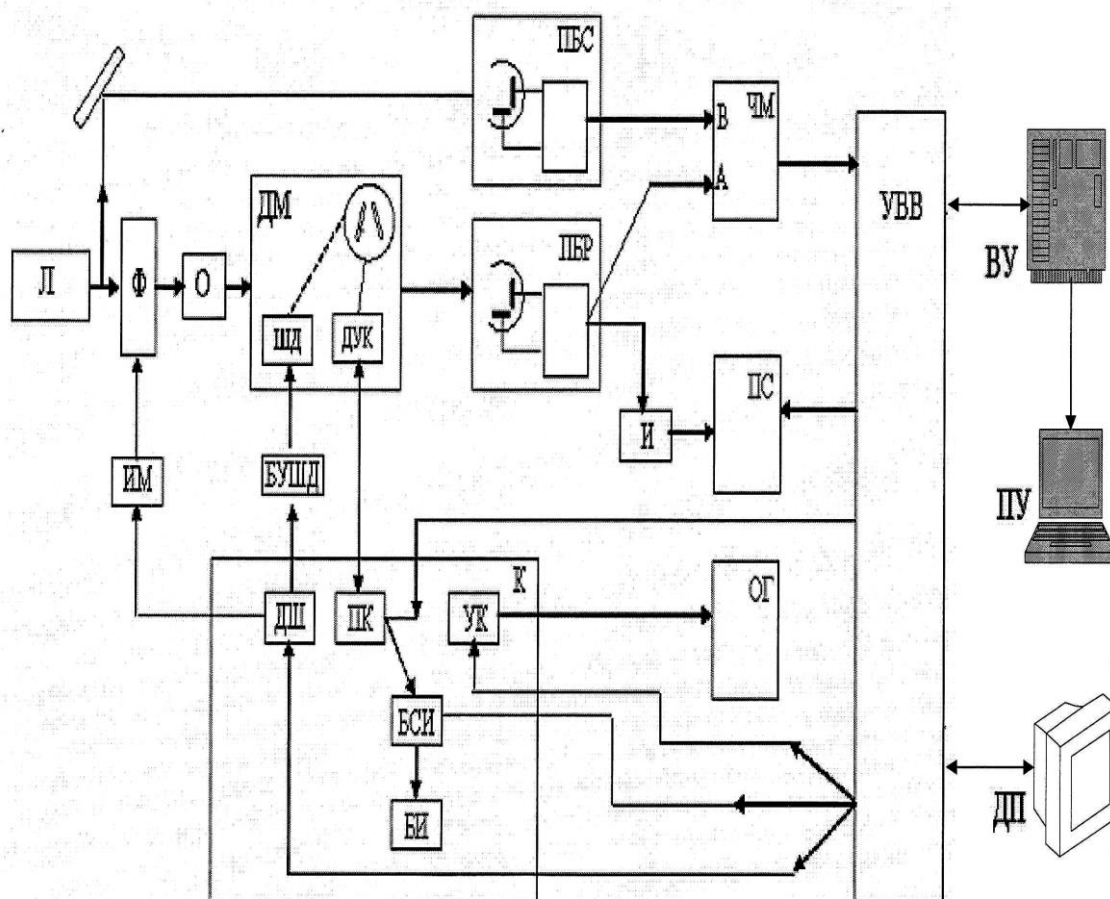
Yorug'lik manbaidan lazerning parallel nurlar dastasi (1) tor yo'lli interferensiyalar yorug'lik filtridan, (2) krisovaya difrakmasidan, (3) qutublovchi plastinkadan, (4) almashtiruvchi obyektlaridan biri orqali namuna (5) tekislikka fokuslanadi. Namunadan sochilgan nurlanish sferik linza (6) lardan biri orqali proyeksiyalovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obyektiv (7) dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qo`shaloq monoxromatorning kirish tirqishi oldidan 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi. Linza oldi bilan obyektiv (7) orasida parallel nurlar dastasiga prizma analizator (8) qo'yish mu mkin. 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.



-рисунок. DFS-52 спектрометрическая оптическая схема.

Monoxromatorning obyektivi (13) sifatida parobolasimon-ko'zgular ishlatiladi. Difraktsion panjaralar (14) ni almashtirish mumkin (to'lqin uzunligi 400-600 Nm diapozonida 1mm da 1800 mm chiziqli 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. Bu esa lazer nurining



DFS-52 spectrometrining funksional sxemasi
1-rasm

moddadan qayta o'tishini ta'minlaydi. Ko'zgu (23) 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 mo'ljallangan idishga proyeksiyalaydi. Plastinka (27) lazer nurining 1.5-2% ni yorug'lik o'tkazgichining (26) kirishiga uzatiladi.

Yorug'lik o'tkazgichi orqali nurlanishni taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi. Bunda yorug'lik oqimining intensivligining qo'pol regulirovkasi yorug'lik dastasiga yorug'lik filtri (29) ni kiritishi bilan amalga oshiriladi.

2.2§. Tajriba natijalari va kvanto- kimyoviy hisoblashlarni baholash

Kvanto- kimyoviy hisoblashlar tajriba olingan natijalarni to'g'riligini taqqoslash bilan birga, ularni tahlil qilishni osonlashtiradi. Turlicha hisoblash usullariga asoslangan kvanto- kimyoviy hisoblashlar uchun ishlatiladigan dasturlar bugungi kunda ko'plab yaratilmoqda. Bizning ishimizda qo'llanilgan hisoblashlar Gaussian 98W dasturi yordamida Xartri-Fok usulida amalga oshirildi. Monomer va dimer molekulasi optimizatsiyalangan ko'rinishlari uchun kvanto- kimyoviy hisoblashlar Xartri-Fok usulida 6-31G(d) Gauss funksiyalari yordamida amalga oshirildi. Energiyalari bo'yicha optimizatsiya tekshirilayotgan obekt uchun butun ichki koordinatalar bo'yicha amalga oshirildi. Normal tebranishlar chastotalari umumiy energiyadan ikkinchi darajali hosila olish yordamida hisoblandi.

Kvanto- kimyoviy hisoblashlar natijalarida quyidagi tartibda xatoliklarni hisobga olish talab qilinadi [13], bog'lanish uzunliklari 0,01 - 0,02 Å gacha aniqlikda hisoblanadi.;

- valent burchaklar ~ 1 % gacha aniqlikda;

- Energiyalar 2 kkal/mol gacha aniqlikda hisoblanadi.

- Chastotalar uchun esa 10-12 % ga yuqori chiqadi, tajriba natijalari bilan taqqoslash uchun ko'paytuvchi $0,89 \pm 0,01$ ishlatiladi.

Moddani oldindan tayyorlash xarakterini o'lchash uchun yaroqli spektrni olish uchun zarur bo'lgan quyidagi asosiy talablar bilan aniqlanadi.

1. Molekulaga tegishli bo'lmagan sochilishni qaytarish uchun modda tozalangan bo'lishi kerak.
2. Modda fluorestsentsiyalangan erkin bo'lishi kerak. Ko'p hollarda fluorestsensiya tozzalanmagan suyuqliklarda oz miqdorda aralashmalar borligi tufayli kelib chiqadi. Fluorensiya natijasida spektrni kuzatishga, ayniqsa tekshirilayotgan moddaning kichik konsentrasiyasini o'lchashga halaqit beradigan kuchli fon kelib chiqadi.
3. Modda iloji boricha rangsiz bo'lishi kerak. Hamma tekshirilayotgan moddalar "X4" va "4DA" markazdan o'lchab olingandan keyin qo'shimcha ishlov berilgan suyuqlik oldidan fosfor yordamida quritiladi. Suv miqdori **forming** kuchayishiga, fosforning yuvilib ketishiga va kombinatsion sochilish chizig'ining qo'pollashib ketishiga olib keladi. Binar aralashmalarni tayyorlashda eritilgan modda molekulaning soni erituvchi modda molekula soniga nisbati bilan o'lchanadi. Binar aralashmalarni solishtirishni osonlashtirish uchun nisbiy mol tarkibli eritilgan modda erituvchi hajmlarining nisbati orqali aniqlanishi mumkin. 1:1 konsentratsiyada ya'ni eritilgan modda molekulalarning soni erituvchi molekulaga teng bo'lgan konsentratsiyada nisbiy mol tarkibini modda hajmlarining nisbati orqali quyidagicha aniqlanadi:

$$\frac{M_1 \cdot d_1}{M_2 \cdot d_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

Bu yerda M_1 , M_2 - eritilgan modda va eritiluvchi moddaning molekulyar og'irliklari, d_1 va d_2 - ularning zichliklari, V_1 , va V_2 — ularning hajmlari (sm^3 da). Bu formuladan ko'rinadiki, istalgan konsentratsiyali eritilgan modda hajmining

erituvchi hajmiga nisbati orqali aniqlash mumkin. Bu yerda idishni to'ldirish va konsentraciyani olish uchun shprezdan foydalaniladi. Bunday oddiy qurilma zarur konsentraciyani yetarlicha tez va aniq tayyorlashga imkon beradi.

III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

3.1§. Siklogeksanon va uning eritmalarida C=O tebranish polosasining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari holatiga molekulalararo o'zaro ta'sirlarning ta'sirini o'rganish

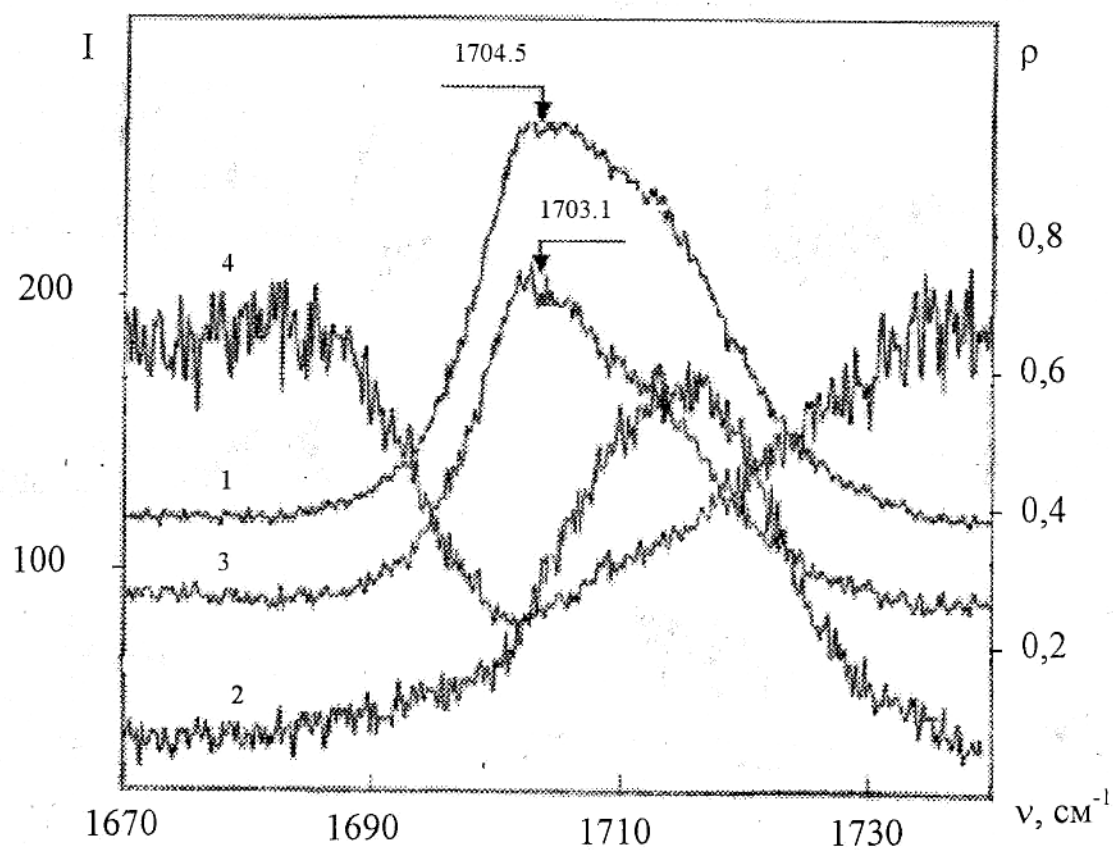
Ketonlar uchun KS spektrida 1700 sm^{-1} sohada yotuvchi C=O guruhi tebranish polosasining perpendikulyar va paralel tashkil etuvchilari maksimumlari chastotalarining mos tushmasligi xarakterlidir [16,17,18,21]. Ketonlar erituvchilarga aralashtirilganda bu chastotalar farqi yo'qoladi. Ammo bu hollarda chastotalarning farqi boshqa sabab bilan bog'langan bo'lishi mumkun, aynan, C=O tebranish polosasi spektrida ikkita yaqin joylashgan turli depolyarizasiya koefitsientiga ega bo'lgan polosalarning mavjudligi va ketonlar molekulalaridan hosil bo'lgan monomer va agregasiyalangan hosilalarning bo'lishidir. Suyuq kislotalarda, masalan, bu tebranishga turli depolyarizasiya koefitsientiga ega bo'lgan birlaridan yetarlicha uzoqlashgan uchta polosa mos keladi. Bu polosalar turli H-agregatlangan hosilalar bilan bog'lanadi [19,20]. Bu yerda manzara kislotalarda kuzatilganga o'xshash va faqat shu bilan farq qiladiki, polosalar juda ham yaqin va spektral apparatlar bilan ajratila olinmaydi va yana agregatlangan molekulalararo vodorod bog'lanish bilan emas, balki molekulalarning qoldiq zaryadlarning o'zaro ta'siri bilan bog'liqdir. O'zining tarkibida C=O bog'lanishi bo'lgan molekulalarga ketonlar ham kiradi. Siklogeksanonning C=O tebranishi uchun ham shunga o'xshash manzara kuzatiladi [22]. Siklogeksanon uchun yuqorida aytib o'tilgan C=O tebranish polosasining murakkabligi haqidagi taxminlar yanada keskin argumentlanish topadi. Mazkur ishda siklogeksanonning $20-100^{\circ}\text{ C}$ gacha temperatura oralig'ida toza va eritma holidagi C=O tebranish polosasining parallel $I_{\parallel}(\nu)$ va perpendikulyar $I_{\perp}(\nu)$ qutblangan tashkil etuvchilarining tuzulishi, shakli va kengligini tadqiq qilish natijalari keltirilgan. Bu modda uchun yana suyuq agregat holatidagi kvanto-kimyoviy hisoblashlar ham o'tkazilgan.

Siklogeksanonning turli qutblanishlarda C=O tebranishi KS ning 25°C temperaturadagi spektri 1-rasmda keltirilgan. Xuddi shu rasmda polosalar chegarasida depolyarizasiya koeffitsientning o'zgarishi ham keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki C=O tebranish polosasining murakkabligi aniq va hech bo'lmaganda ikkita polosalardan tashkil topgan. Polosalarni tashkil etuvchilarga taxminiy tarzda ajratish $\nu=1715 \text{ sm}^{-1}$ chastotali maksimumdagi depolyarizasiya koeffitsienti $p(\nu)=0.36$ yuqori chastotali polosaga va maksimumi chastotasi $\nu=1703 \text{ sm}^{-1}$ hamda dipolyarizasiya koeffitsienti $p(\nu)=0.24$ bo'lgan past chastotali polosani berar ekan.

Temperatura oshishi bilan polosa shaklining sezilarni darajada o'zgarishi ro'y beradi (2-rasm). 50°C temperaturadayoq $I_{\parallel}(\nu)$ tuzilishi qoplanib keta boshlaydi va bunda $I_{\parallel}(\nu)$ va $I_{\perp}(\nu)$ polosalarning mos tushmasligi haqida gapirish mumkin bo'ladi. Bundan ko'rinadiki temperaturaning oshishi $I_{\perp}(\nu)$ ning yuqori chastotalar tomonga ba'zur seziladigan siljishiga ($\sim 1 \text{ sm}^{-1}$) olib keladi. $I_{\parallel}(\nu)$ maksimumi esa yuqori chastotalar tomonga biroz kattaroq siljiydi. Natijada esa adabiyotlarda aseton eritmasining neytral erituvchilar bilan aralashmasi uchun tushuntirish keltirilganidek, parallel tashkil etuvchi perpendikulyar tashkil etuvchini „quvib yetadi“ va maksimumlar chastotalari farqi esa kuchliroq aralashtirilganida kamayadi.

Siklogeksanon eritmasi bilan qilingan tajribalar C=O tebranish polosasining murakkabligini tasdiqlaydi va bu murakkablikning kelib chiqish manzarasini tushuntirib beradi. Birinchi navbatda qutblanmagan erituvchilardagi eritmalariga to'xtalib o'tamiz, misol tariqasida to'rt xlorli uglerod va geptanlar tanlab olindi.

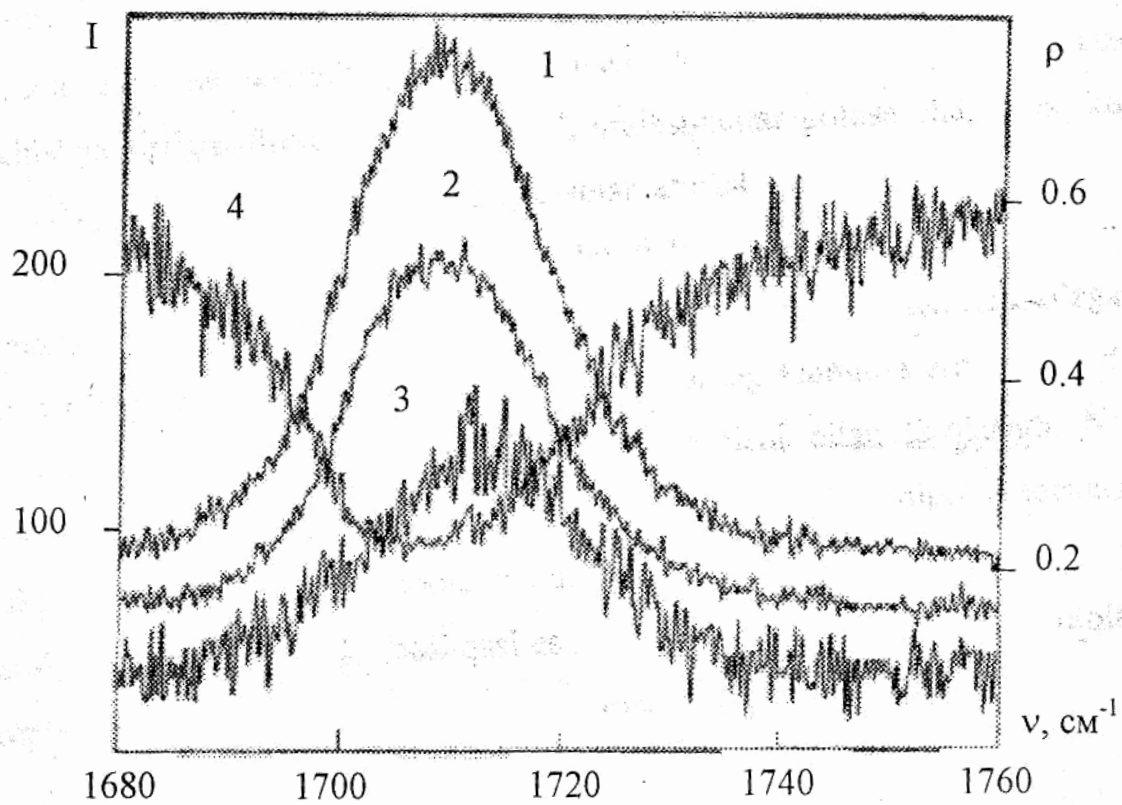
3-rasmda Siklogeksanonning CCl_4 eritmasi uchun polosaning $I_{\parallel}(\nu)$ tashkil etuvchisi keltirilgan. Rasmdan ko'rinadiki, aralashmalar polosa shaklining kuchli o'zgarishiga olib kelar ekan. Bu o'zgarishlar aralashma konsentratsiyasi oshishi bilan yuqori chastotali polosa intensivlik bo'yicha yanada kattalashib borar ekan. Geptan bilan aralashmada $I_{\parallel}(\nu)$ va $I_{\perp}(\nu)$ murakkab polosalar shaklining o'zgarishi shunga o'xshashdir, faqat bunda Siklogeksanonning kamgina aralashmasidayoq polosa shaklining kuchli o'zgarishi boshlanib ketishi bilan farqlanadi.



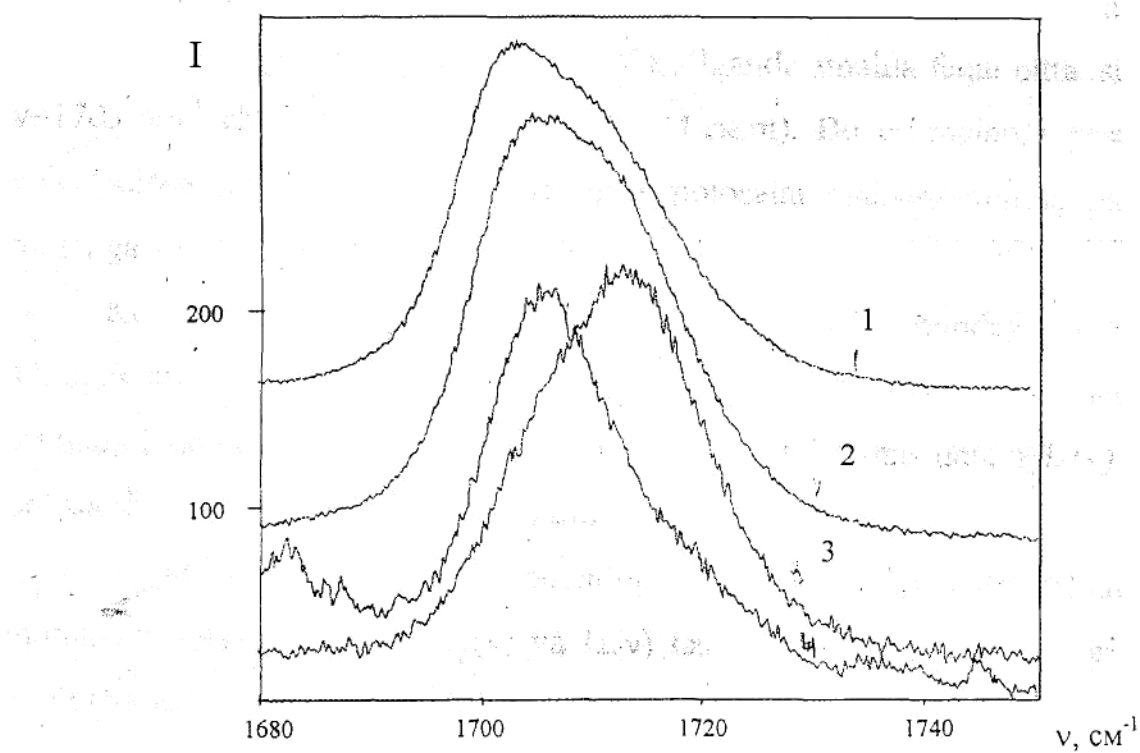
1-rasm. Siklogeksanon C=O tebranish polosasining parallel (1),
perpendikulyar (2), vatebranma (3) tashkiletuvchilari,
4- depolyarizasiyakoeffisienti.

Neytral erituvchida kuchli aralashtirilganida Siklogeksanonning dipol-dipol assotsiatsiyasi buzilishi kerak va monomer molekulalar soni ko'payib ketadi. Polosalarning biri intensivlik bo'yicha o'sishi, boshqasi esa kamayishi kerak. Polosaning qutblangan komponentalari siklogeksanon qo'shilib borishi bilan yanada yuqoriroq chastotalar tomonga kamgina siljiydi, bunda $I_{\parallel}(\nu)$ tashkil etuvchining siljish tezligi ancha yuqori. Parallel tashkil etuvchisi komponentasi $I_{\parallel}(\nu)$ maksimumi polosa chegarasida yuqori chastotalar tomonga siljiydi va butun polosa, $I_{\perp}(\nu)$ komponenta ham yuqori chastotalar tomonga siljigandek tuyiladi. $I_{\parallel}(\nu)$ tashkil etuvchining tez siljiganligi sababli $I_{\parallel}(\nu)$ va $I_{\perp}(\nu)$ komponentalari maksimumlari chastotalaring farqi kamayadi. Polosaning $I_{\parallel}(\nu)$ tashkil etuvchisi polosasi o'zini shunday tutadiki, yuqorida ko'rsatib o'tilgan ikkita polosalardan yuqori chastotasining intensivligi kattalashadi, past chastotali chiziq esa kamayadi. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki, yuqori chastotali polosa monomer molekulalariga tegishli, past chastotaligi polosa esa siklogeksanon molekularining agregatlariga tegishli bo'ladi. Shunday qilib siklogeksanonning CCl_4 va geptan bilan aralashmasidagi $\text{C}=\text{O}$ tebranishning murakkab polosasi $I_{\parallel}(\nu)$ va $I_{\perp}(\nu)$ tashkil etuvchilarini o'rganish bo'yicha ma'lumotlar suyuqlikda agregatlar va monomerlar mavjudligini tushuntiruvchi polosaning murakkabligi haqidagi farazlarni tasdiqlaydi. Siklogeksanonning CCl_4 va geptandagi qo'shilgan aralashmasida kuchli kamayishi natijaviy $I_{\parallel}(\nu)$ va $I_{\perp}(\nu)$ polosalarning maksimumlari chastotalari farqining kamayishiga olib keladi. Polosa shaklining o'zgarishini boshqacha manzarasini biz kuchli qutblangan erituvchilarda ko'zatamiz. Siklogeksanon + nitrometanli eritmalarida ikkitadan iborat past chastotali polosa intensivligi o'sadi, yuqori chastotali asimmetriya kamayadi. Siklogeksanon miqdori 0.1 m.d bo'lganda amalda faqat bitta simmetriyali $\nu=1705 \text{ cm}^{-1}$ chastotali polosa kuzatiladi.

Bu eritmalarda past chastotali $I_{\perp}(\nu)$ polosa intensivligi o'sadi. Natijaviy polosalar maksimumining past chastota tomonga siljishini qayd qilish mumkin.



2-rasm. Siklogeksanon C=O tebranish polosasining parallel (1,2)
 vaperpendikulyar (3) tashkiletuvchilari, 90°C (1,3), 98°C (2),
 4- depolyarizasiyakoeffisienti (90°C).



3-rasm. Siklogeksanon C=O tebranish polosasining inert erituvchi CCl_4 bilan aralashmalarida parallel tashkil etuvchilari (1-1,0 m.u.) 2-0.5 m.u., 3-0.1 m.u. siklogeksanon), 4-nitrometan+siklogeksanon (0,1 m.u.).

Konsentratsiyasi bo'yicha qo'vib o'tuvchi bunday o'zgarishlarni siklogeksanonning nitrometan eritmasi kabi siklogeksanon-dimetilsulfoksid eritmalari uchun ham kuzatiladi.

Dimetilsulfoksid va nitrometanning dipol momentlari katta. Shuning uchun murakkab polosalarning va $I_{\parallel}(\nu)$ va $I_{\perp}(\nu)$ tashkil etuvchilarning yuqori chastotali komponentalarining intensivliklari kamayishi kerak. $I_{\perp}(\nu)$ tashkil etuvchida yuqori chastotali komponentaning kamayishi va past chastotali chiziq intensivligining oshishi sababli natijaviy polosaning maksimumi polosa chegarasida past chastotalar tomonga siljishi lozim.

Shunday qilib siklogeksanon spektirida C=O tebranishning yuqori chastotali polosasining mavjudligi monomer molekulalarga, past chastotali polosani esa dipol-dipol assotsiatsiyalarga tegishli deb olish mumkin. Bunday farazlarni tasdiqlab olish uchun siklogeksanonning bitta molekulasining va siklogeksanonning ikkita molekulasidan tashkil topgan (dimer) dipol-dipol assotsiatsiyasining hosil bo'lish energiyasini va optimallashtirish geometriyasini hisoblashlar o'tkazildi. Dimerning boshlang'ich tuzilishini modellashtirishda molekulalararo o'zaro ta'sirning elektrostatik xarakteri haqida faraz qilindi. Siklogeksanon molekulasida $\sim 2,8$ D dipol momentiga egaligini va C=O bog'lanish bo'ylab yo'nalganligini e'tiborga olsak, u holda ikkita qarama-qarshi yo'nalgan parallel dipollarning o'zaro ta'siridan dipol-dipol assotsiatsiyaning hosil bo'lish ehtimolyatini ko'rish mumkin [15].

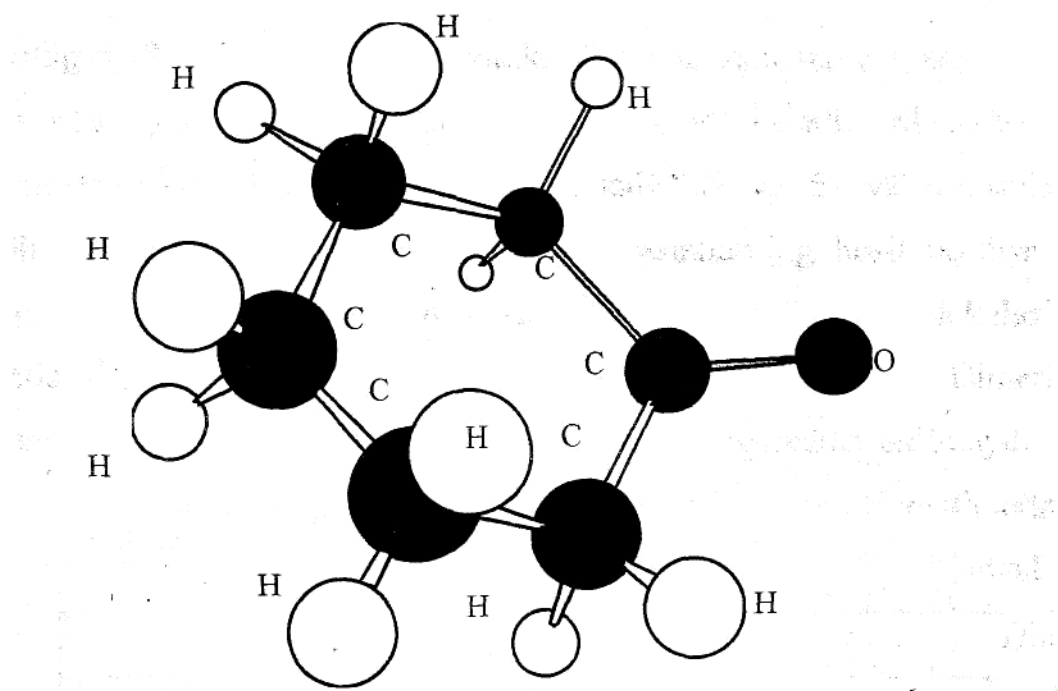
Spektroskopik tadqiqot usullarining kvanta-kimyoviy hisoblashlar bilan birgalikda qo'shib ketishi tadqiq qilinayotgan sistemalarning tabiati va o'ziga xos xarakterini yetarlicha to'liq tushuntirishga imkon beradi. Kvanta-kimyoviy hisoblashlarda taklif qilingan modelning o'lchashdagi natijalari bilan o'xshashligini isbotlash ma'lum yaqinlashishlar chegarasida molekulyar sistemalar uchun Shredinger tenglamasini yechish yo'li bilan amalga oshiriladi. MINDO/3 yarim emperik yaqinlashish ikki o'n yilliklar davomida molekulalarning turli parametrlarini hisoblashlarda foydalanilib kelinmoqda. Bu usulning gamiltaniani parametrlashtirish minimal STO-3G bo'lgan va valent ajraluvchi asosni 3-21G va

4-31G noempirik hisoblashlar aniqligida aniqlash bilan natijalar olish mumkin.

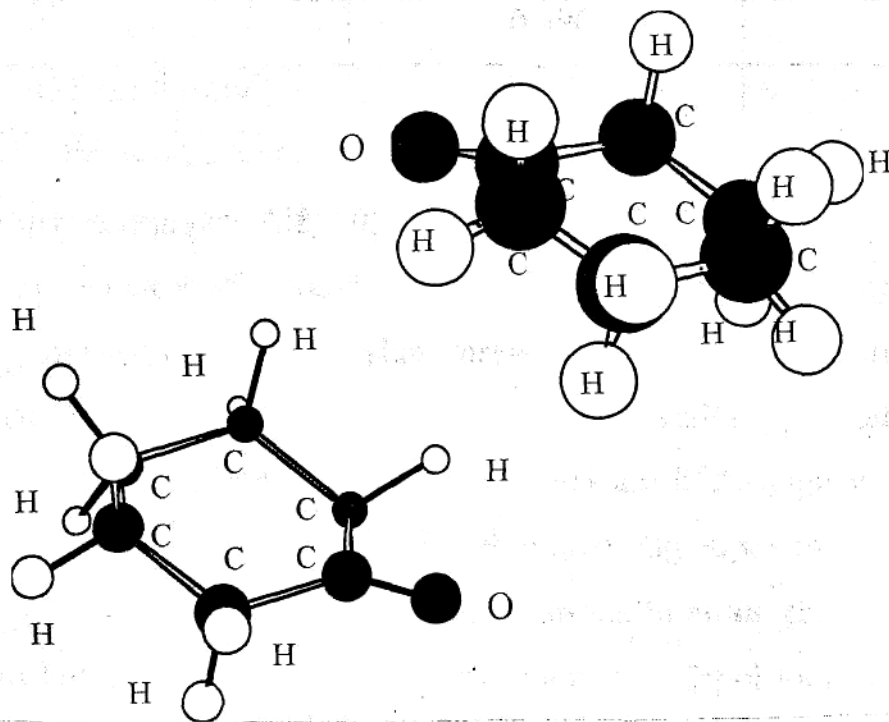
Molekulyar komplekslarni qarashda uzoqdan ta'sir qiluvchi va elektrostatik kuchlar klassik qonunlar asosida hisoblanadi. Bunday yondashish Gellman-Feynmanning mashhur nazariyasiga asoslangan bo'lib, bunda potensial energiyaning kvant-kimyoviy yuzalar bo'yicha aniqlangan yadroga ta'sir qiluvchi kuchlar aniqlik bilan klassik elektrostatika asosida hisoblanadi va elektronlarning taqsimoti ehtimoliyati zichligini bilish kuchlariga mos keladi. Boshqacha aytganda, Shredinger tenglamasi yechimidan elektron buluti taqsimoti aniqlanishi bilan yadroga ta'sir qiluvchi kuchlarni elektrostatik formulalar yordamida hisoblash mumkin bo'ladi. Gellman-Feynman taqsimotini isbotlash yadroga ta'sir qiluvchi kuch ushbu zaryadning shu yadro joylashan nuqtada hosil qilingan maydonga qo'shiluvchi elektr maydoniga ko'paytmasiga tengligini tasdiqlash olib keladi.

Hisoblashlar uchun tanlangan MINDO/3 usuli oldin Toshkenboyev U.N. va boshqalar tomonidan vodorod bog'lanishli molekulyar sistemalarni o'rganishda o'zini yaxshi tomonini ko'rsatadi. Ushbu ishlarda MINDO/3HB dasturining vodorod bog'lanish sestemasi uchun maxsus yaratilgan versiyasidan foydalaniladi.

MINDO/3HB versiyasidan tashqari bizlar yana MORAS dasturining klassik versiyasidan ham foydalandik, versiya CS Chem office dasturlari to'plamiga



5-rasm Siklogeksanon molekulasining monomeri



6-rasm. Siklogeksanon molekulasining dipol-dipolagregati.

kiritilgan. Shuni aytib o'tish lozimki siklogeksanon molekulasi uchun bu ikkala dasturlar yordamida olingan natijalar mos keladi. Monomer va dimer geometriyasini optimallashtirishning 1-jadvalda va 5- va 6-rasmlarda taqdim qilingan natijalar bizning dipol-dipol assotsiatlarning hosil bo'lishi ehtimolyati haqidagi farazlarni tasdiqlaydi. Siklogeksanonning ikkita molekulasi bir-biridan $6,662 \text{ \AA}$ masofada joylashgan parallel tekisliklarda joylashadi. Dimerli sestemada monomerga nisbatan hech qanday strukturaviy o'zgarishlar bo'lmaydi.

**Siklogeksanon molekulasining monomer va dimerlarining optimal-
lashtirilgan natijalari (MINDO/3). 1-jadval**

Kattaliklar	Monomer	Dimer
E, (kkal/mol)	-65,7528	-131,7741
$R_{C=O} (\text{\AA})$	1,2065	1,2065, 1,2071
R I-II ($\text{\AA}$)	-	6.662
q_c a. e.	0.545	0.548
q_o , a.e.	-0.490	-0.494
Dipol momenti	2.508	0.230

Siklogeksanonning ikkita molekulasining bog'langan holatining hosil bo'lish energiyasi $\Delta H_f = -0,268 \text{ kkal/mol}$. Ma'lumki, molekulalararo o'zaro ta'siri elektrostatik xarakterga ega, shu sababli bog'langan holat $C=O$ bog'lanish yo'nalishi bo'ylab zaryad taqsimotining o'zgarishi bilan birga kechadi. C va O atomlardagi nuqtaviy zaryadlarqiymatlari monomer va dimerli tuzilishlarida C uchun $\Delta q = 0,003$ a.b kattaligiga va O uchun $\Delta q = -0,004$ a.b.kattaligiga farq qiladi. Monomerning dipol momenti $2,508 \text{ D}$ ga teng bo'lib, bu adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlar bilan juda ham yaxshi mos keladi, dimer uchun esa 2.30 D gat eng. Dipol momentlarining yetarli qarama-qarshi yo'nalganligi, ammo parallel joylashganligi sababli dipol momenti vektorining natijaviy qiymati tashkil etuvchilarning qiymatidan kichik bo'ladi.

XULOSA

1. Chastotalar maksimumlari mos kelmaslik hodisasi adabiyotlarda ko'rsatilgan omillar bilan bir qatorda monomer va agregatlarga tegishli bir necha bir-biriga yaqin turli depolyarizasiya koeffisientiga ega bo'lgan spektral chiziqlar tufayli yuzaga keladigan polosalarning murakkabligi ham muhim rol o'ynashi ko'rsatilgan.
2. Siklogeksanonning C=O tebranishi polosasi murakkab va maksimumlari to'liq sonlari 12 cm^{-1} farq qiladigan hamda depolyarizasiya koeffitsienti qiymatlari mos holda 0,24 va 0,36 bo'lgan ikkita spektral chiziqdan tashkil topganligi aniqlangan. Past chastotadagi spektral chiziq dipol-dipol agregatlarga, yuqori chastotadagi spektral chiziq monomer molekulalarga tegishli ekanligi ko'rsatilgan.
3. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar molekulalardagi qoldiq zaryadlarning o'zaro ta'siri agregatlarning hosil bo'lishiga olib kelishi tasdiqlangan. Qoldiq zaryadlar o'zaro ta'siri hisobiga paydo bo'ladigan molekulyar agregatlarning kombinatsion sochilish spektrlarida namoyon bo'lishi ko'p jihatdan molekulalararo vodorod bog'lanishning spektral namoyon bo'lishiga o'xshashligi aniqlangan.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman spectroscopy.//Academic. Press. Inc. 1994. P.363
2. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию света – 70 лет.// УФН. 1998. Т.168. №12. С.1341-1360.
3. Murodov G., Hushvaqtoy H. “Spektroskopiya asoslari”. Toshkent 2014. Voris nashriyoti. 191 бет.
4. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света.// Соросовский Образовательный Журнал. 1997. №8. С.78-86.
5. Бахшиев М.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. – Ленинград: Наука. 1972. С.4-22.
6. Шахпаранов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва. Знание. 1983. -64 с.
7. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. Высшая школа. М. 1984. -156 с.
8. Грибов Л.А, Баранов В.И., Зеленцов Д.Ю. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. Москва, 1997.
9. Денисов Г.С., Соколов Н.Д. Водородная связь. //Химическая энциклопедия. Москва: Сов.Энциклопедия. 1988. Т.1. С.403-404.
10. Соколов Н.Д. Водородная связь. Москва: Наука, 1989.
11. Чуев Г.Н., Базилевский М.В. Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях.//Успехи химии, 2003, Том 72, № 9, С.827-851.
12. Тухватуллин Ф.Х., Ташкенбаев У.Н., Жумабаев А и др. Структура молекулярных агрегатов в жидкостях и их проявления в спектрах комбинационного рассеяния. Ташкент: Фан, 2014. -288 с.
13. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры: под. ред. Дж.Сигал. в 2-х томах. Москва. Мир. 1990. -327 с.

14. Технические описание спектрометра ДФС-52.
15. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград, Химия. 1991. -432 с.
16. Tukhvatullin F.N., Tashkenbaev U.N., Jumabaev A., Osmanov S.F., Mamatov Z.U., Hushvaktov N. 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.
17. Redondo M.I., Raso M.A., Garcia M.V. IR spectra of ethyl acetate and perfluoroterbutanol – ethyl acetate complex at temperatures.//J.Mol. Struct. 1990. V.218.P.213-218.
18. Yarwood J. Spectroscopic studies of intermolecular forces in dense phases. // Annual. Reports on the Progress of Chemistry, 1982. V.79.P. 157-164.
19. Тухватуллин Ф.Х, Ташкенбаев У.Н., Жумабоев А., Маматов З.У., Хушвактов Х.А. Спектры комбинационного рассеяния С=О колебаний этилацетата и его растворов.// Илмий тадқиқотлар ахборотномаси. СамГУ. 2001. №3. С.53-62.
20. Ташкенбаев У.Н. Межмолекулярная водородная связь в уксусной кислоте и ее растворах по спектрам комбинационного рассеяния.//Узб. Физ.журн. 1998. №6. С.60-65.
21. Жумабоев А., Муродов Г., Хушвактов Х., Абсанов А., Маматов З., Худойбердиев Б., Шарифов Г. Изучение структуры молекулярных агрегатов водных растворов метилового спирта с использованием современных методов функционала плотности.//Узб.физ.журн.2017. №3.С.167-174.
22. Кулматова Г., Суярова Ю., Сирожиддинов А. Изучение агрегации в жидком циклогексаноне и его растворах по спектрам комбинационного рассеяния света. Материалы Республиканской конференции. Роль одаренной молодежи в развитии физики. Тошкент-2018. С.84-85.