

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

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

Qo'lyozma huquqida

UDK 535.33:539.1

QURBONOVA MASHHURA SIDOJITDINOVNA

**γ -PIKOLIN MOLEKULASINING SUV MOLEKULASI
KOMPONENTALARI BILAN O'ZARO TA'SIRINI KVANTO-
KIMYOVIY HISOBLASHLAR YORDAMIDA O'RGANISH**

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

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

**Ish tekshirildi va himoyaga ruxsat berildi.
«Optika va spektroskopiya» kafedrası
mudiri f.-m.f.d., prof. Jumabaev A.**

« _____ » _____ 2013 y.

**Ilmiy rahbar:
f.-m.f.d., professor
Jumabayev A.**

« _____ » _____ 2013 y.

SAMARQAND – 2013

MUNDARIJA

KIRISH	3
I BOB. Molekulararo o'zaro ta'sir va yorug'likning sochilishi	6
1.1§ Molekulararo o'zaro ta'sir kuchlari va ularning turlari	6
1.2§ Molekulararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi.....	20
1.3§ Yorug'likning kaminatsion sochilishi va uning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi	26
1.4§ Nazariy hisoblashlarda molekulararning elektron tuzilishini hisoblash usullari	36
II BOB. Tajriba qurilmasi tasnifi va kvanto-kimyoviy hisoblashlar xatoligi	52
2.1§ DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi	52
2.2§ Tadqiqot obyektini tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash	56
2.3§ Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi.....	58
III BOB. Tajriba va kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari tahlili.....	61
3.1§ γ -pikolin eritmalarida kombinatsion sochilish spektrlari.....	61
3.2 § γ -pikolin molekulasini kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali o'rganish.	63
Asosiy natijalar va xulosalar	68
Foydalanilgan adabiyotlar	69

KIRISH

Ishning dolzarbligi: Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin tutadi. Molekulalarning bu o'zaro ta'siri tirik organizmlar faoliyatida muhim ahamiyatga ega, shuningdek bunday tadqiqotlar katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, suyultirilgan gazlar va suyuqliklarni ishlab chiqarishda samarali foydalanish mumkin. Molekulalararo o'zaro ta'sir molekulalararo vodorod bog'lanishda molekulalarning tebranma spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Bu esa muhitlar strukturasi va xossalari to'g'risidagi ma'lumotlarni o'rganish imkonini beradi.

Dissertasiya ishining vazifasi molekulalararo o'zaro ta'sir to'g'risida kombinasion sochilish spektrlaridan foydalanib, qo'shimcha ma'lumotlar olishdan iborat. Bunda asosiy e'tibor kombinasion sochilish spektrlarida molekulalararo vodorod bog'lanishning namoyon bo'lish xususiyatiga asoslangan holda molekulalararo vodorod bog'lanishni o'rganishga qaratilgan.

Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi hali to'lig'icha o'rganilmagan. Dissertasiya ishidagi tadqiqotlar γ -pikolin molekulasi va uning suv bilan eritmasida o'tkazildi. Kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar molekulyar agregatlar hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntirishda mavjud bo'lgan muammolarni yechish uchun xizmat qiladi.

Ishning maqsadi va vazifalari: kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali γ -pikolin va uning suv bilan eritmasi misolida molekulalararo vodorod bog'lanishning spektral namoyon bo'lishi haqida yangi ilmiy ma'lumotlar olishdan iborat.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar qo'yildi:

- toza γ -pikolinda molekulararo o'zaro ta'sirni o'rganish;
- γ -pikolin molekulasining protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suv bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishining o'ziga xos xususiyatlarini o'rganish;

- γ -pikolin molekulasi eritmalardagi ta'sirlashuvini kvantokimyoviy hisoblashlar orqali o'rganish;

Muammoning ishlab chiqilish darajasi: ilmiy maqolalar, konferensiyalarda ma'ruzalar va tezislar.

Tadqiqotning ilmiy yangiligi:

- γ -pikolin molekulasida nafaqat protonoakseptor xususiyatga, balki protonodonorlik xususiyatga ega ekan. γ -pikolin molekulasida protoakseptor markaz va bir qancha protonodonor markazlarning bo'lishi ichki molekulyar vodorod bog'lanish va toza γ -pikolinda dimer agregatlar paydo bo'lishiga olib kelar ekan. Bu esa kombinatsion sochilish spektrlarida γ -pikolin molekulasida tebranish polosasining murakkab ko'rinishga kelishiga sabab bo'ladi.
- γ -pikolin suv bilan eritmasida konsentratsiya o'zgarishi bilan γ -pikolin tebranishlari spektrida ro'y beradigan o'zgarishlar γ -pikolin va erituvchi molekulalar hosil qiladigan agregatlar tarkibining o'zgarishi bilan bog'liq.
- Eritmalarda γ -pikolin molekulasi agregatsiyasi kvantokimyoviy hisoblashlarga asosan tebranish polosalarining turli molekulyar agregatlarga ajralishiga olib keladi.

Tadqiqot predmeti: γ -pikolin molekulasida agregatsiyasining o'ziga xos xususiyatlarini boshqa turdagi agregatsiyalardan farqli ravishda aniqlash.

Tadqiqot obyekti: ushbu ishda azotli molekulalardan γ -pikolin molekulasida va erituvchi sifatida protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvni tanlab oldim.

Tadqiqot usuli: kombinatsion sochilish spektroskopiyasi va kvantokimyoviy hisoblashlar.

Tadqiqot ishining ilmiy - amaliy ahamiyati: Dissertatsiya mavzusi bo'yicha tadqiqotlar fundamental xarakterga ega, optika va molekulyar fizikaning muammoli masalalarini yechishga qaratilgan, ya'ni – moddaning suyuq holatida molekulalar agregatsiyasi masalalarini yechish, moddaning

makroskopik xossalarini aniqlashda agregasiyalar o'rnini aniqlash, molekulalararo vodorod bog'lanish muammolarini o'rganish uchun molekulyar spektroskopiya usullarini rivojlantirish. Molekulyar agregasiyalar va molekulalararo vodorod bog'lanishning tirik organizmlar hayoti va faoliyatidagi o'rnini hisobga olganda, bunday tadqiqotlar tirik organizmlar faoliyati jarayonida molekulyar agregasiyalar molekulalararo va ichki molekulyar vodorod bog'lanish rolini chuqurroq tushunishiga olib keladi. Bu esa bu faoliyatga maqsadli ta'sir qilish imkoniyatiga olib keladi.

Bu tadqiqotlar kondensirlangan muhitlar spektroskopiya nazariyasini rivojlantirishga imkoniyat yaratadi.

I BOB. MOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIR VA YORUG'LIKNING SOCHILISHI

1.1 § Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari va ularning turlari

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar elektr jihatidan neytral molekulalar yoki atomlar orasida o'zaro ta'sirlar suyuqliklar va molekulyar kristallar mavjudligini hamda real va ideal gazlar farqini aniqlaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar bu molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir bo'lib, uzilishga yoki yangi kimyoviy bog'lanishga olib kelmaydi. Bu o'zaro ta'sirlar asosida kimyoviy bog'lanishlar kabi elektrostatik o'zaro ta'sirlar yotadi. Bug' kondensatsiyasida suyuq fazaning hosil bo'lishi molekulalarning bir-biriga tortishish kuchlari tufayli ro'y beradi [1-3]. Barcha molekulalararo o'zaro ta'sir turlarini shartli ravishda ikkita katta guruxga bo'lish mumkin, spetsifik va universal. Universal guruxda shunday o'zaro ta'sirlar tushuniladiki, qaysikim molekulalar orasidagi joy barcha mustasno bo'lmagan hollarda ya'ni ularga odatdagi Van-der-vaals kuchlarining tortishish orientatsion induksion va dispersion tabiati shuningdek itarishish kuchlari, shartli molekulalarning o'zaro kirishmasligidadar. Universal o'zaro ta'sirlashishning farqli jixatlari qat'iy yoki yaqinlashish additivligi va ifodalangan yo'nalishining yo'qligi hisoblanadi. Universal molekulalararo kuchlar energiyasi fizik xossalar qutblanganligi, dipol momenti va h.k.) o'zaro ta'sir molekulalari va konfiguratsiya hamda hajm bo'yicha o'rtalashtirilgandan so'ng aniqlanadi va berilgan molekulalar xossasi molekulalar atrofidagi kollektiv ta'sirni harakterlaydi [4-7]. Spetsifik o'zaro ta'sirlarda yo'nalgan kuchlar masalan vodorod bog'lanish tushiniladi. Bu holda bog'lanish aniq guruhlar (vodorod atomi mavjud bo'lgan) bitta molekula va Cl, F, O, N atomiga ega guruxlar va h.k. huddi shu molekula yoki qo'shni molekula orqali hosil bo'ladi. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi molekulalar xossasi va (muhit xossasi) molekulalardan tuzilgan muhit xossasiga bog'liq. Yuqoridagi universal o'zaro ta'sir deb nomlangan molekulalararo o'zaro ta'sirni batafsilroq

ko'rib chiqamiz. Agar o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalar dipol momentiga ega bo'lsa, ikki molekula orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini oson tushuntirish mumkin. Agar ikki dipol bir to'g'ri chiziqda joylashgan bo'lib va bir xil orientatsiyalangan bo'lsa, u holda ular orasidagi masofaning uchinchi darajasiga teskari proporsional kuch bilan tortishadi. Bir-biridan qisqa masofada parallel tekisliklarda (dipollarning «birining tagidan biri» joylashsa, ya'ni dipollarning anti-parallel joylashishi) joylashgan ikkita qarama-qarshi yo'nalgan dipollar orasida analogik kuch ta'sir qiladi. Ikkala holda ham ular shunday orientirlanadiki, natajada sistema energiyasi minimal bo'lib qoladi. Agar dipollar orientirlanmagan bo'lsa, u holda dipollar o'rtasida radial o'zaro ta'sirdan (tortishish yoki itarishish) tashqari aylantiruvchi moment paydo bo'ladi [3,5].

Oriyentasion ta'sir. Molekulalar elektr xususiyatining asosiy xarakteristikalarini uning dipol momenti r va qutblanuvchanligi α dir. Bu kattaliklar molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchini aniqlaydi. Bu kuchlar molekulalar o'rtasidagi masofa kamayganda ularni bog'laydi, gazlar suyuqlikka aylanadi va h.k. Molekulalarning bir – birini tortishiga sabab nima? Bunga javob berish uchun avval qutbli molekulalarni qaraymiz. Bunday molekulalarda (+) va (-) zaryadlarning joylashishi har xil bo'lishiga qaramasdan, ular o'zaro elastik kuch bilan tortishishlari mumkin [2].

Turli ishoraga ega bo'lgan zaryadlarning o'zaro tortishish va bir xil ishoraga ega bo'lgan zaryadlarning itarishish energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$U = - \frac{e^2}{(r + 2l)} - \frac{e^2}{r} + \frac{2e^2}{(r + l)}. \quad (1)$$

(1) ni boshqacha ko'rinishda ham yozish mumkin:

$$U = - \frac{2e^2 l^2}{(r + 2l)(r + l)r} \quad (1')$$

Agar $l \ll r$ deb olsak, u holda (1') ni quyidagicha yozish mumkin:

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

Ma'lumki, molekulaning dipol momenti $r=el$. Bundan:

$$U = - \frac{2 p^2}{r^3}$$

Demak, oriyentatsion ta'sir energiyasi:

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

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning dipol momentlari har xil bo'lsa, (3) formulani quyidagicha yozamiz:

$$U_{op} = - \frac{2 p_1 p_2}{r^3} \quad (4)$$

Issiqlik xarakati molekulaning oriyentatsiyasiga ta'sir qiladi. Xuddi shuningdek, bu harakat oriyentatsion ta'sir energiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi [1]. Shu tufayli oriyentatsion ta'sir energiyasini bilish uchun issiqlik xarakatining ta'sirini hisobga olish kerak. Bu ta'sirni hisobga olish uchun α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan sistemaning kuchlanganligi E bo'lgan maydondagi qutblanishini qaraymiz. Bunday maydon ta'sirida induksiyalangan dipol momenti r' hosil bo'ladi. Dipolning ana shu maydondagi energiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$U = p' E \cos (p' E) \quad (5)$$

Molekulaning dipol momenti maydon tomonidan induksiyalanganligi uchun uning yo'nalishiga mos tushadi, natijada $\cos(r'E)=1$ bo'ladi. Bu hosil bo'lgan maydon kattaligining o'zgarish chegarasi 0 dan E gacha bo'ladi. Natijada oriyentatsion ta'sir energiyasi quyidagicha hisoblanadi:

$$U_{op} = - \int_0^E p' dE = - \int_0^E \alpha E dE = -\alpha \frac{E^2}{2}$$

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (6)$$

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

hisoblaymiz:

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{(r+l)^2} \quad \text{yoki}$$

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2 + 2rl} = \frac{2pr}{r^4 + 2r^3l} \quad (7)$$

kichik miqdor bo'lganligi uchun (7) dagi $2r^3l$ ni hisobga olmasak ham bo'ladi, natijada:

$$E = \frac{2pr}{r^4} = \frac{2p}{r^3} \quad (8)$$

Oriyentasion qutblanuvchanlik kattaligi

$$\alpha = p^2 / 3kT$$

u holda oriyentasion ta'sir energiyasining ko'rinishi quyidagicha bo'ladi:

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

$$U_{op} = -\frac{2p^4}{3kTr^6} \quad (9)$$

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

$$U_{op} = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kTr^6} \quad (10)$$

Energiyaning manfiy ishorasi ikkita dipolning tortishishini ko'rsatadi [2].

Induksion ta'sir. Har bir dipol qo'shni molekulada o'z yo'nalishiga mos bo'lgan dipolni induksiyalaydi. Induksiyalovchi molekulaning qutblanuvchanligi α qancha katta bo'lsa, induksiyalangan dipol momenti ham shuncha katta bo'ladi.

Endi doimiy dipol momentiga ega bo'lgan va induksiya natijasida hosil bo'lgan dipol momentlari o'rtasidagi o'zaro tortishish energiyasini aniqlaymiz. Bizga ma'lumki,

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad \text{edi. Xuddi shuningdek,}$$

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

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2p^2}{r^6} \quad (11)$$

Induksion ta'sir birinchi marta Debay tomonidan hisoblangan edi. Shuning uchun ham ba'zan bu ta'sirga Debaycha ta'sir ham deyiladi. Induksion ta'sir, oriyentasion ta'sirdan farqli o'laroq, temperaturaga bog'liq emas.

Dispersion ta'sir. Doimiy dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalarning o'zaro ta'sirini hisoblash biroz boshqacharoq.. Bunday molekulalar ham o'zaro tortishish xususiyatiga egadirlar, chunki bu xususiyat bo'lmaganda temperaturani pasaytirib, bosimni oshirib gazlarni suyuqlikka aylantirib bo'lmas edi. Misol: havo bir necha simmetrik molekulalar N_2 , O_2 , CO_2 , Ar larning aralashmasidan iborat [8-9]. Dipolsiz atom yoki molekulalarning o'zaro ta'sirini faqat kvant mexanikasi asosida tushuntirish mumkin. Londonning ko'rsatishicha, bu ta'sir molekulaning nolinchii energiyaga ega ekanligi bilan bog'lik.

Biz atomdagi elektronni o'z muvozanat holati atrofida garmonik tebranma xarakter qiluvchi zarracha yoki ossillyator deb qaraymiz. Atomning dipol momenti nolga teng. Lekin elektronning tebranishi tufayli hosil bo'lgan

ossillyator dipol momentining oniy qiymati nolga teng emas. Demak, ossillyatorlar o'zaro ta'sir qilishlari mumkin. Elektronlar o'z muvozanat xolatlaridan chetga chiqqanlarida ossillyatorlarning o'zaro ta'sir energiyasi:

$$U' = - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (12)$$

x_1, x_2 lar – 1 chi va 2 chi elektronning (ossillyatordagi) muvozanat holatdan chetlanishini xarakterlaydi. Ikkita ossillyatorning o'zaro ta'sir energiyasi shu erkin ossillyatorlarning potensial energiyalari va ularning o'zaro ta'sir energiyalarining yig'indisidan iboratdir:

$$U = U_1 + U_2 + U' = \frac{kx_1^2}{2} + \frac{kx_2^2}{2} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (13)$$

Bu ossillyatorlarning xarakat tenglamalari:

$$\begin{aligned} f &= - \frac{\partial u}{\partial x} & m \ddot{x} &= - \frac{\partial u}{\partial x} \\ f &= m \ddot{x} \end{aligned}$$

$$m \ddot{x}_1 = -kx_1 + \frac{2e^2}{r^3} x_2$$

$$m \ddot{x}_2 = \frac{2e^2}{r^3} x_1 - kx_2$$

Normal tebranishlar chastotasi.

$$\omega_{1,2} = k \pm \frac{2e^2}{r^3} / m$$

(12) va (13) formulalarga asosan potensial energiyani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = \frac{m}{4} \left\{ \omega_1^2 (x_1 - x_2)^2 + \omega_2^2 (x_1 + x_2)^2 \right\} = \frac{m}{4} \left\{ \frac{k + \frac{2e^2}{r^3}}{m} (x_1 - x_2)^2 + \frac{k - \frac{2e^2}{r^3}}{m} (x_1 + x_2)^2 \right\}$$

Quyidagi belgilashlarni kiritamiz:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 - x_2) = x_1' \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(x_1 + x_2) = x_2'$$

Natijani quyidagicha yozamiz:

$$U = \frac{m \omega_1^2}{2} x_1'^2 + \frac{m \omega_2^2}{2} x_2'^2 \quad (15)$$

ω_1 – 1 chi ossillyatorning tebranish chastotasi,

ω_2 – 2 chi ossillyatorning tebranish chastotasi.

Kvant mexanikasiga asosan ossillyatorning to'liq energiyasi:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \frac{\omega}{2\pi}$$

$n=0, 1, 2, 3$.

to'liq energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\varepsilon_{n_1 n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \left(w_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \frac{h}{2\pi} + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \left(w_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \frac{h}{2\pi}$$

Agar ossillyatorlar bog'lanmagan, ya'ni erkin bo'lsa, u holda ularning to'liq energiyasi:

$$\varepsilon_{n_1 n_2}^{(0)} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} w_0 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} w_0 \quad (16)$$

Atom va molekulalar juda past temperaturalarda, ya'ni uyg'onmagan holda ham o'zaro ta'sir qiladilar. Bunday hol uchun $n_1=n_2=0$ bo'ladi. Natijada energiya quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\varepsilon_{0,0} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left\{ \left(w_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} + \left(w_0^2 - \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \right\}$$

Agar $\frac{2e^2}{mr^3} \ll \omega_0^2$ ekanligini hisobga olsak, (10) formulani quyidagicha yozish

mumkin:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0,0} &\approx \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left\{ \left(\omega_0 + \frac{e^2}{mr^3\omega_0} - \frac{e^4}{2m^2r^6\omega_0^3} \right) + \left(\omega_0 - \frac{e^2}{mr^3\omega_0} - \frac{e^4}{2m^2r^6\omega_0^3} \right) \right\} = \\ &= \frac{h}{2\pi} \omega_0 - \frac{h}{4\pi} \frac{e^4}{m^2r^6\omega_0^3} \end{aligned} \quad (17)$$

Lekin o'zaro ta'sir bo'lmaganda ossilyatorning energiyasi quyidagicha aniqlanadi.

$$\varepsilon_{0,0}^0 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} (\omega_0 + \omega_0) = \frac{2}{2} \frac{h}{2\pi} \omega_0 = \frac{h}{2\pi}. \quad (18)$$

Demak, (17) va (18) formulalardan ko'rinadiki, o'zaro ta'sir natijasida sistemaning energiyasi quyidagi natijaga teng bo'ladi:

$$U_d = - \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{e^4}{m^2r^6\omega_0^3} \quad (19)$$

Buning ma'nosini tushuntirish uchun ω_0 chastota bilan garmonik tebranma harakat qiluvchi ossilyatorning qutblanuvchanligi α ni hisoblaymiz [1]. Agar ossilyatorga tashqi maydon ta'sir etayotgan bo'lsa, u holda unga quyidagi kuchlar ta'sir etadi:

1. $F_1 = -kx$ (kvazielastik kuch).
2. $F_2 = eE$ (mexanik kuch). Statik maydon ossilyatorning doimiy siljishini ta'min etadi, bu holda yuqoridagi kuchlar muvozanatlashadi:

$$kx = eE \quad (20)$$

(20) ning 2 la tomonini e ga ko'paytirib, k ga bo'lamiz:

$$ex = e^2 / kE.$$

$r = yex$ - sistemaning dipol momenti. Boshqa tomondan, $r = \alpha Ye$.

$$R = yex = \alpha Ye = ye^2 / k \quad Ye \text{ dan} \quad \alpha = \frac{e^2}{k}.$$

Ma'lumki, $\omega_0^2 = \frac{k}{m};$

$$k = m \omega_0^2 \quad \text{dan}$$

$$\alpha = e^2 / m \omega_0^2 .$$

$$U_d = - \frac{h}{4\pi} \frac{\alpha^2 \omega_0}{r^6} = - \frac{\alpha^2}{r^6} \frac{h\nu}{2} \quad (21)$$

Bundan ko'rinadiki, 2 ta bir xil qutblanuvchanlikka ega bo'lgan ossillyatorning o'zaro ta'sir energiyasi qutblanuvchanlikning kvadratiga, izolyasiya qilingan alohida nolinchi energiyasiga, ya'ni $h\nu/2$ ga to'g'ri proporsional bo'lib, masofaning 6 chi darajasiga teskari proporsionaldir. (21) dan ko'rinadiki, molekulaning o'zaro tortishishiga sabab nolinchi energiyaning kamayishi, ya'ni kvantomexanik effektdir. Aniq nazariya dispersion ta'sir energiyasi uchun quyidagi natijani beradi:

$$U_d = - \frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6}, \quad (22)$$

bu yerda I - atom yoki molekulaning ionizasiya energiyasi. Agar 2 ta atom va molekulalar o'zaro ta'sirda bo'lsa, u holda (22) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_d = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_6}$$

Uchala U_{op} , U_{ind} , U_d kuchlarning yig'indisiga Van-der-Vaals kuchlari ham deyiladi. Shunday qilib, r_0 dipol momentiga va α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan molekulaning o'zaro ta'sir energiyasi quyidagilarning yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$U = U_{op} + U_{ind} + U_d = - \left(\frac{2}{3} p_0^4 \frac{1}{kT} + 2\alpha p_0^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2 \right) \frac{1}{r^6} \quad (23)$$

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

Nazariy ravishda hisoblangan dispersion ta'sir energiyasi uning tajribada topilgan qiymatidan farq qiladi. Dispersion ta'sir energiyasini tajribada Van-der-Vaals tuzatmalari va bug'lanish issiqligini bilib hisoblash mumkin. Bu yerda asosiy qiyinchilik itarish kuchlarini hisobga olishdir. Shunga qaramasdan nazariya va tajriba yo'li bilan topilgan dispersion ta'sir energiyasi bir xil kattalikka egadir.

$$a_6 = \frac{4\pi^2}{9} \cdot N_A^3 / U_d / r^6$$

Molekulalararo ta'sir kuchlari 3-5 Å masofalarda katta bo'lib, masofaning oshishi bilan bu kuchlar tez kamayadi. 3-5 Å masofa suyuq holdagi moddaning molekulalari o'rtasida bo'ladi.

Agar ikki zarraning o'zaro ta'sir kuchi F faqat ular orasidagi masofaga bog'liq bo'lsa bunday kuchga markaziy kuch deyiladi. Bunga misol qilib inert gazlar molekulalari orasidagi ta'sir kuchlarini ko'rsatish mumkin. Umumiy holda F kuch faqat zarralar orasidagi masofaga bog'liq bo'lmasdan, balki ularning o'zaro oriyentatsiyasiga ham bog'liq bo'ladi [5-6].

Ikkita zarra o'zaro ta'sirini xarakterlovchi potensial energiyani U bilan belgilaymiz. Molekulalar bir-biridan cheksiz uzoq masofada joylashgan bo'lsa U nolga intiladi. Markaziy o'zaro ta'sir holida F va U o'zaro quyidagicha aloqada bo'ladi:

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr}; \quad U(r) = \int_r^\infty F(r)dr$$

O'zaro ta'sir potensial energiyaning potensial qiymati – potensial o'ra chuqurligini ε bilan belgilaymiz.

Ikkita zarra o'rtasidagi muvozanat masofa d_0 ga teng bo'lganda

$$U(d_0) = -\varepsilon.$$

$$F(d_0) = -\left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=d_0} = 0$$

$r < d_0$ bo'lgan holda $F(r) > 0$ va molekularlar bir-birini itaradi. Ammo $r > d_0$ bo'lganda $F(r) < 0$ bo'lib, bu holda molekularlar bir-birini tortadi.

O'zaro ta'sir etuvchi ikkita molekularning radiuslarini shartli ravishda r_1 va r_2 ga teng deb olsak, $\sigma = r_1 + r_2$ kattalik bir xil molekular uchun molekulaning diametriga teng bo'ladi.

Qutbsiz va sferik shaklga ega bo'lgan molekularning o'zaro juft ta'sirini xarakterlovchi Lennard-Jons potentsiali quyidagi ko'rinishga ega:

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right].$$

Bu tenglik $r > \sigma$ bo'lganda bajariladi. Agar $r < \sigma$ bo'lsa, $U = \infty$ bo'ladi.

Van-der-Vaals doimiysi v va σ o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \pi N_A \cdot \sigma^3$$

N ta atomdan tashkil topgan molekularlarda atomlar qandaydir kuch ta'sirida ushlab turiladi. Bu kuchlar uncha katta emas va shuning uchun molekularlar absolyut kattik bulmasdan atomlar o'zining muvozanat vaziyati atrofida kuchsiz tebranadi. Bir atomning o'zgarishi o'zaro ta'sir yordamida hamma atomlarning, ya'ni butun sistemaning tebranishiga olib keladi [3-5]. N atomli sistema har-xil usullarda $(3N-5)$ xil tebranish mumkin. Fizik, pi molekular uchun bu son $(3N-6)$ gacha oshadi. Haqiqatdan ham har bir atom uchta erkinlik darajasiga ega buladi. Bulardan uchasi og'irlik markazining xolatini va uchasi butun molekulaning aylanishi bilak aniqlanadi. ular har bitta yagona kattalik, ya'ni mos keluvchi chastota bilan xarakterlangani uchun $3N-6$ yoki $3N-5$ ta tebranishning har-xil usullari bulishi kerak [8-9].

Dispersion o'zaro ta'sirlar ko'pchilik jismlarni tashkil qiluvchi molekulararo o'zaro ta'sirlarda katta rol o'ynaydi. Ular shuningdek gidrofobil qobiqlarni shakllantiradi. Gidrofobil bog'lanishlar hisobiga nukleotidlar radikal va oqsil strukturasi aminokislotalar radikallarini qutblanmagan uchastkalari,

lipid qobiqlaridagi lipid radikallari tartibli joylashadi va ular molekula va butun organoidda noaniqlik xolatini yaratmaydilar. Kondensirlangan fazoda molekulalar spektroskopiyasining prinsipial jixati shuki umumiy holda o'rganilayotgan molekulaning faqat fizik-kimyoviy xossalari emas, balki yorug'lik to'liqining maydon kuchlanganligi kondensirlangan muhitda ta'sirlashishi va energetik satxlar o'rtasidagi shartli o'tishlar holati hisoblanadi.

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladan 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 [10-11]. 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 guruhlardan biri A-H proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhleri (O-H) aminoguruhlar (N-H) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, xlor va hakoza bo'lishi mumkin [12].

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 molekulasi orasida 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.

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 nechtasi bo'lishi mumkin. 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 xossalarning o'zgarishiga olib keladi. Moddalarning tuzilishini, molekulyar qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi o'zaro ta'sir kuchlari to'liq aniqlaydi. Moddalar qo'shilishida ularning xossalari odatda kuchli o'zgaradi va qo'shilishdan oldin hosil bo'lgan moddalarning xossalari ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog'lanish molekulalarning faqat massasi, o'lchamlari va shakliga emas, 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 xossalarning o'zgarishi, gaz qonunlarida chetlanish kabi xodisalarni ko'rish mumkin. Bundan tashqari moddaning spektroskopik parametrlari ham o'zgaradi. Bu esa infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektrida chastotalarning siljishiga Ua MR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi. Vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi tebranish spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Vodorod bog'lanish tufayli past chastotali uzoq infraqizil yutilish oblastida yotuvchi molekulalarning tebranishlariga mos keluvchi yangi chiziqlar paydo bo'ladi. Demak, vodorod bog'lanish molekulalararo o'zaro ta'sirlarning bir turi bo'lib, uni bir molekulaning vodorod atomi bilan ikkinchi molekulaning xuddi shu molekulaning manfiy zaryadli atomlari hosil qiladi. Agar ayni bir molekulaning ichida aytilgan o'zaro ta'sir mavjud bo'lsa, bunga ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi. Agar o'zaro ta'sirda turli molekulalar qatnashsa u vaqtda molekulyar vodorod bog'lanish hosil qiladi [10-13]. 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 Ua MR spektrlari yordamida olib boriladi.

1.2 § Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish spektrlarida 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 xuddi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H...B$ deb belgilanadi. Bunda $A-H$ bog'lanishdagi elektronlarning zichligi, A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi va ajoyib xususiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun ham vodorod ioni boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [10–12].

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, $A-H...B$ tipdagi komplekslarda 2-3 kkal/mol ni tashkil qiladi. Shunday qilib spetsifik o'zaro ta'sir bir yoki turli xil molekulalarning ikkita funksional guruppasini o'z ichiga oladi.

Bu guruhlardan biri 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 hakoza bo'lishi mumkin.

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

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida bog'lanishlardan iborat. Hosil bo'lgan komplekslar dimerlar deyiladi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin. Ular trimer, tetramer va hakoza bo'lishi mumkin. Molekulalararo vodorod bog'lanish ko'pchilik organik birikmalar uchun xosdir. Masalan, kislorod nitrofenolda ichki molekulyar vodorod bog'lanish bor. Paranitrofenolda esa molekulalararo bog'lanish, chunki bu birikmalar O-H guruhining vodorodi nitroguruhi kislorodidan uzoqlashadi [12, 13].

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, absorbsiya, kataliz, fermentlar aktivligi va hakoza.

Vodorod bog'lanish tirik organizmda ham namoyon bo'ladi. Inson o'zi ham vodorod bog'lanishli birikmalardan tashkil topgan. Tirik organizmdagi murakkab molekulalarning tuzilishi va xossalari ko'p hollarda molekulalar ichidagi bog'lanishlarga bog'liq bo'ladi. Bitta katta molekula ichida bunday bog'lanishlardan bir nechtasi bo'lishi mumkin [13].

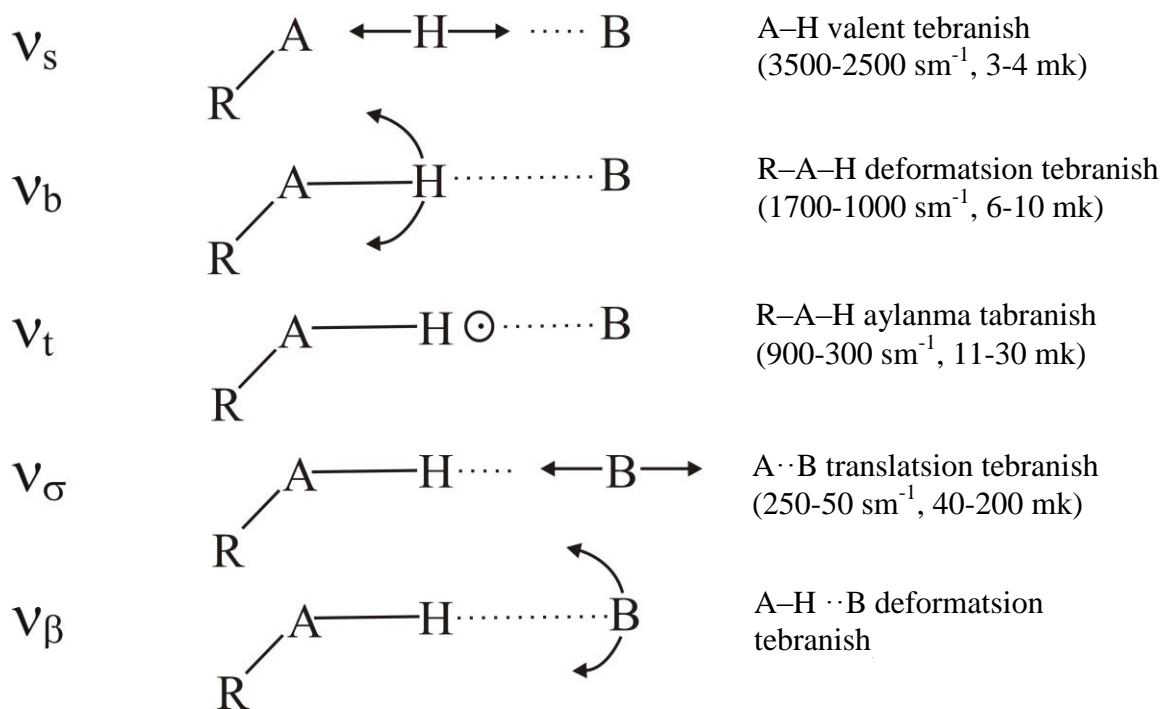
Haqiqatdan ham bu bog'lanishlarda oqsil va nuklein kislotalar tuzilishida o'ziga xoslikni aniqlaydi va sintetik polimerining ko'pchiligida muhim rol o'ynaydi. Toza moddada yoki eritmada molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi moddaning ko'p fizikaviy xossalarning o'zgarishiga olib keladi. 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 xossalaridan ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog'lanish molekulalarning faqat massasi, o'lchamlari va shakligina emas, funksional guruhlarining elektron tuzilishini ham o'zgartiradi. Boshqacha aytganda, vodorod bog'lanish tufayli moddaning termodinamik va elektr xossalari o'zgaradi. Ko'p xollarda erish va qaynash haroratining ko'tarilishi, bug' hosil bo'lish issiqligining kuzatilishi, ideal eritma va elektr o'tkazuvchanlikning, dielektriklar xossalarning 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 YaMR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi [14-19].

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

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

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

Vodorod bog'lanish muammolari uning spektral namoyon bo'lish masalalari doirasi juda keng bo'lib, ko'p ilmiy ishlarda ko'rib chiqilgan. Vodorod bog'lanish energiyalari keng oraliqni egallaydi. Ular elektron tebranish va aylanish spektrlarida namoyon bo'ladi. Ularni o'rganish infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektri va YaMR spektrlari yordamida olib boriladi [10-13].



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

ν_s, ν_t, ν_β - tebranishlar R-A-H molekulada vodorod bog'lanish bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. ν_s va ν_p - tebranishlar esa vodorod bog'lanish bo'lgandan keyin hosil bo'ladi [10].

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 molekularlarning aylanma va ilgarilanma erkinlik darajalari sonining kamayishiga olib keladi va yangi tebranma erkinlik darajasi vujudga keladi. Valent va defarmatsion tebranish chastotasi $20-200\text{sm}^{-1}$ 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 spektirini 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 [15].

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 [15,17].

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 10sm^{-10} dan minglab sm^{-1} gacha o'zgaradi.

Chastota siljishi bilan asosiy holda valent 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 [10-13].

Oxirgi yillarda kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarini o'rganish uchun matritsali izolyatsiya deb ataladigan yangi usul muvofaqqiyatli 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 § Yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi

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'ga, 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 [20-23]. Umuman olganda vodorod bog'lanishni o'rganishning juda ko'r 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-N valent tebranish polosasining past chastotalarga tomon siljishiga olib keladi. Qo'shni molekulalarning proton donorlik va proton akseptorlik qobiliyatlariga qarab siljishning kattaligi 10 sm^{-1} dan minglab sm^{-1} gacha o'zgaradi [20].

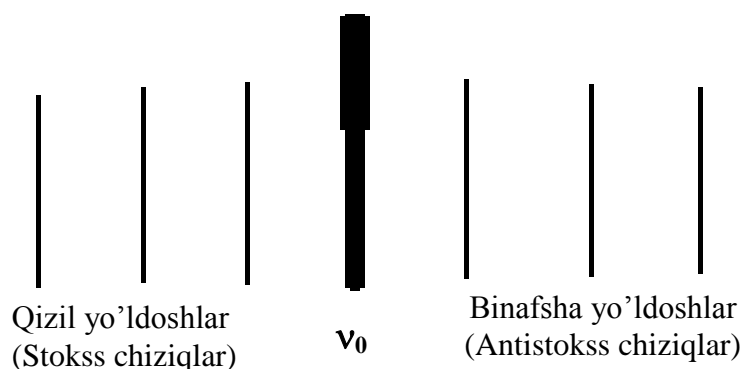
Chastota siljishi bilan asosiy holda valent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bog'lanishning maksimum belgisi bo'la oladi. Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini ν A-N polosaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, ν A-N polosaning intensivligi bir necha marta oshadi [21]. 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.

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 holatlarda kengayish sabablari haqida o'ylash tabiiidir.

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

Oxirgi yillarda kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarini o'rganish uchun matritsali izolyatsiya deb ataladigan yangi usul muvaffaqiyatli ravishda qo'llanilmoqda. Bu usul vodorod bog'lanishli modda bilan ko'r miqdorda inert gaz aralashmasini diffuziya yuz bermaydigan haroratda tez sovutishdan iborat. Sovutilgan ideal gaz shunday qattiq matritsani hosil qiladiki, unda kondensatsiya vaqtida mavjud bo'lgan barcha asossiatsiyalar izolyatsiyalanadi.

Yorug'likning molekulyar sochilishida tushuvchi nurning to'liq uzunligiga sochilgan yorug'likning to'liq uzunligi bilan mos tushadi. Lekin 1928 yilda rus olimlari L.I. Mandelshtam, T.S. Landsberg va hind olimi Ch.V. Raman ko'rsatdilar ki [7,20-21], yorug'lik sochilishining shunday turi mavjudki, sochilgan yorug'lik spektrida tushuvchi monoxromatik to'liqni xarakterlovchi spektral chiziqlardan tashqari har bir monoxromatik spektral chiziqning ikkala tomonida joylashadigan qo'shimcha spektral chiziqlar ham hosil bo'ladi. Faraz qilaylik suyuqlikka tushuvchi nurning chastotasi ν^0 bo'lsin (1-rasm).



1-rasm

Qo'shimcha hosil bo'lgan yo'ldoshlar chastotasini $\nu^1 \nu^{11} \nu^{111}$ bilan belgilaymiz. Tushuvchi nur chastotasi bilan har bir yo'ldosh chastotasi o'rtasidagi farq yorug'lik sochuvchi modda uchun xarakterli bo'lib bu farq ana shu modda molekulalarining xususiy xususiy tebranishlar chastotasiga tengdir.

$$\begin{aligned}
 \Delta \nu_1 &= \nu_0 - \nu' = \pm \nu_{1i} \\
 \Delta \nu_2 &= \nu_0 - \nu'' = \pm \nu_{2i} \\
 \Delta \nu_3 &= \nu_0 - \nu''' = \pm \nu_{3i}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \Delta \nu_1 \\ \Delta \nu_2 \\ \Delta \nu_3 \end{aligned}} \right\} \quad (24)$$

Tajriba ko'rsatdiki, bu shartlar hamma vaqt ham bajarilmaydi. Kombinatsion sochilishda kuzatiladigan yo'ldosh infraqizil nurlanishda yoki infraqizil yutilish sohasida hamma vaqt hosil bo'lmaydi. Bunga sabab bu

kombinatsion sochilish spektrini hosil bo'lishi uchun modda molekulasining qutblanuvchanligi α o'zgarishi kerak. Infraqizil yutilish spektrlar hosil bo'lishi uchun modda molekulasining dipol momenti o'zgarishi kerak. Shuning uchun ham infraqizil yutilish spektrida hosil bo'ladigan ba'zi chiziqlar kombinatsion sochilish spektrida kuzatilmaydi va aksincha [23].

Yorug'likning kombinatsion sochilish hodisasini soddalashtirilgan kvant nazarisi asosida quyidagicha tushuntirish mumkin. Odatdagi sharoitda modda molekulasining aksariyati uyg'onmagan holatda bo'ladi. Ana shunday holatdagi molekulalarga

$$\varepsilon=h\nu \quad (25)$$

formula bilan aniqlanadigan kvant energiyaga ega bo'lgan tushganda, bu kvant o'z energiyasining bir qismini molekulaga beradi va natijada chastotasi kichik va to'lqin uzunligi katta bo'lgan kvantga aylanadi, ya'ni bu holda qizil yo'ldoshlar hosil bo'ladi. Ikkinchi holda kvant uyg'ongan molekula bilan uchrashadi, bu holda molekula o'z energiyasining bir qismini kvantga beradi. Natijada chastota va energiyasi katta bo'lgan va to'lqin uzunligi kichik bo'lgan kvant, ya'ni binafsha yo'ldoshlar hosil bo'ladi. Odatdagi sharoitda binafsha yo'ldoshlar intensivligi qizil yo'ldoshlar intensivligidan kichik bo'ladi. Bunga sabab shundan iboratki moddaning uyg'onmagan atom va molekulalar soni uyg'ongan atom va molekulalar sonidan ko'p bo'ladi.

Temperaturaning oshishi bilan binafsha yo'ldoshlar intnsivlig tez oshadi. Bunga sabab shundan iboratki, bu holda moddaning uyg'ongan atom va molekulalar soni temperatura oshishi bilan tez oshadi. Qizil yo'ldoshlar intensivligi temperaturaning oshishi bilan sezilarli o'zgarmaydi yoki biroz kamayadi.

Yorug'likning kombinatsion sochilish mumtoz nazariyasini rus olimlari G.S. Landsberg va L.I. Mandelshtam yaratdilar [7]. Bu nazariyaning mohiyat quyidagidan iborat. Yorug'likning elektr maydon kuchlanganligi (E) ta'siri ostida molekula ichidagi elektronlar tebranib molekula kattaligi $P=\alpha E$ ga teng bo'lgan dipol momentiga ega bo'ladi. Mumtoz nuqtai nazarga asosan

molekulaning qutblanuvchanligi α uni atom yadrolarining oniy vaziyati bilan aniqlanadi. Yadrolarning o'zi tinch turmasdan balki tartibsiz harakatda bo'ladi. Shu sababli qutblanuvchanlik doimiy qolmasdan balki vaqt bo'yicha o'zgaradi. Buni chastotalari atom yadrolarining tebranishi bilan aniqlanadigan garmonik tebranishlarning ustma-ust tushishi ko'rinishida tasavvur etish mumkin. Bu chastotalar molekulaning xususiy infraqizil chastotasi bilan mos tushadi. Natijada induksiyalangan dipol momentlarining (R) modulyasiyasi yuzaga keladi. Agar tashqi elektr maydoni E vaqt bo'yicha ν chastota bilan garmonik qonun bilan o'zgarsa u holda R dipol momentining tebranishlarida $\nu \pm \nu_{inf}$ kombinatsion chastotalar hosil bo'ladi. Xuddi shunday chastotalar bu dipol momentlarning nurlanishlarida ya'ni sochilgan yorug'liklarda ham hosil bo'ladi [20-21].

Bu bayon ksilolgan mulohazani matematik usulda quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin. Agar molekuladagi yadrolar soni N ga teng bo'lsa, u holda bu molekulalarning erkinlik darajasi $3N$ ga teng bo'ladi. Bundan uchasi ilgariylanma va yana uchasi molekulaning aylanma harakatiga tegilshi bo'ladi. Qolgan $N^1=3N-6$ erkinlik darajalari molekula yadrolarining ichki harakatiga ya'ni tebranma harakatiga mos kladi. Yadrolarning ichki harakatini tavsifi uchun N^1 koordinatalar ya'ni $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots q_N$ kerak bo'ladi. Yadro muvozanat holatida bo'lganda barcha koordinatalar nolga teng. Muvozanat holatidan ozroq chetlashganda issiqlik harakati paytida har ibr q koordinata erkin garmonik tebranishda bo'ladi. Bunday tebrinish uchun

$$q = a \cos(\Omega_u t + \delta) \dots \quad (26)$$

uning infraqizil astotasi Ω ga teng bo'ladi va xaotik ravishda o'zgaradigan δ fazaga ega bo'ladi. Tebranishni kichikligi tufayli qutblanuvchanlik tenzori α ni qatorga yoyib q ni birinchi darajali hadlari bilan kifoyalanish mumkin, soddalik uchun α ni skalyar deb qabul qilamiz:

$$\alpha = \alpha_o + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q \dots \quad (27)$$

Agar bu tenglikni e'tiborga olsak

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot \cos(\Omega_u t + \delta) = \alpha_0 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i(\Omega_u t + \delta)} + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{-i(\Omega_u t + \delta)} \quad (28)$$

$$E = E_0 \cdot e^{i\omega t} \dots \quad (29)$$

Natijada molekulaning dipol momenti quyidagicha aniqlanadi.

$$P = \alpha_0 E_0 e^{i\omega t} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega + \Omega_u)t + \delta]} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega - \Omega_u)t - \delta]} \dots \quad (30)$$

Bu tenglikdan ko'rinadiki sochilgan nurlanishda faqat tushuvchi nur chastotasi ω ga ega bo'lgan yorug'lik emas, balki $\omega \pm \Omega_u$ kombinasiyaga ega bo'lgan chastotali yorug'lik nurlari ham hosil bo'ladi. Alohida molekulalar tomonidan sochiladigan to'lqinlar o'zaro kogerentemas, chunki yadrolarning tebranishlarni issiqlik uyg'onishida va bir molekuladan ikkinisiga va bir tebranishdan ikkinchisiga o'tishidan fazalar δ o'zgarishi davriy bo'lmaydi. Qizil va binafsha yo'ldoshlarning intensivliglari o'rtasida kvant nazariyasiga asosan quyidagicha bog'lanish mavjud.

$$I_{\text{qizil}} = I_{\text{binafsha}} \exp \left(\frac{\eta \hbar |\Omega_{nm}|}{kT} \right) \quad (31)$$

$$\Omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\eta} \quad (32)$$

bunda E_n va E_m molekula foton bilan to'qnashganda uni n ni sathdan m sathga o'tishdagi energiyalarini ifodalaydi $E_n > E_m$ bo'lsa binafsha yo'ldosh hosil bo'ladi. $E_n < E_m$, bo'lsa qizil yo'ldosh hosil bo'ladi. bunda N_n, E_n

$$\frac{I_{\text{qizil}}}{I_{\text{binafsha}}} = \frac{N_n}{N_m} \quad (33)$$

sathdagi molekulalar soni, N_m – esa E_m sathdagi molekulalar sonidir. Optikada spektr deb biror manbaning nurlanishini ifodalovchi monoxromatik tebranishlar chastotalarining yig'indisiga aytiladi. Spektr grafik usulda nurlanish

intensivligining chastota bo'yicha taqsimlanishi ko'rinishida ifodalanadi. Spektr asosan uch xil bo'ladi.

- 1). Yalpi yoki tutash spektr
- 2). Chiziqli yoki diskret spektr
- 3). Yo'l-yo'l spektr

Yalpi spektrni qattiq jismlarni qizdirganda hosil qilish mumkin. Chiziqli spektrni gazlar yoki bug'lar hosil qiladi. Yo'l-yo'l spektr suyuqliklarda hosil bo'ladi [7].

Monoxromatik nurlanish elektronni garmonik tebranishi natijasida hosil bo'ladi. Elektronni xususiy tebranish chastotasi ω_0 va atomning dipol momenti R_0 ga teng bo'lganda bunday nurlanish intensivligi quyidagi formula yordamida aniqlanadi.

$$I = (\omega_0^4 / 3c^3) P_0^2 \quad (34)$$

ya'ni bu holda nurlanish chastotasi ω_0 elektronning xususiy tebranish astotasiga mos keladi. Tebranish so'nuvchi bo'lganda uning amplitudasi vaqtning o'tishi bilan quyidagi eksponensial qonun bo'yicha kamayadi.

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega t + \varphi) \quad (35)$$

Bunda $\frac{2q^2\omega_0^2}{3mc^3}$ va $\omega^2 = \omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}$ q - elektronning zaryadini ifodalaydi. m – uning massasi, ω_0 so'nmaydigan tebranishlar chastotasi. Umumiy holda tebranish tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin.

$$E = E_0(t) \cos[\omega t - \varphi(t)] \quad (36)$$

Agar $E_0(t)$ amplituda va $\varphi(t)$ faza ω chastotaga ega bo'lgan asosiy tebranishlarga nisbatan vaqt bo'yicha sekin o'zgarsa u holda bu tenglik bilan ifodalanadigan to'lqinlarga kvazimonoxromatik to'lqinlar deyiladi. Yorug'lik to'lqinining murakkab impulsi uni alohida tashkil etvchilarga ajratuvchi asbob – spektrograf yoki spektrometrga tushsa, u holda bu asbob chekli kenglikka ega bo'lgan spektral chiziqni qayd etadi, chunki berilgan yorug'lik to'lqini katiy

monoxromatik bo'lmagan balki unga biror $I(\omega)$ spektral taqsimlanish mos keladi. Bunga sabab shundan iboratki yukoridagi formula bilan ifodalanuvchi to'liq davriy jarayonni ifodalaymaydi, chunki tebranish amplitudasi vaqtga bog'liqdir. Haqiqatdan ham xulosa qilish mumkin, so'navchi tebranish yalpi spektrni beradi. Buni isbotlash uchun davriy bo'lmagan funksiyani yoyilmasini Furiye integralida hisobga olamiz va bu holda integrallash barcha chastotalar bo'yicha amalga oshiriladi. Endi $E(t)$ ni Furiye integraliga yoyamiz

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (37)$$

monoxromatik tashkil etuvchi $E(\omega)$ quyidagicha aniqlanadi.

$$E(t) = -\frac{I}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (38)$$

Agar $t < 0$ bo'lsa $E(t) = 0$ bo'ladi va (38) tenglikka asosan

$$E(t) = \frac{I}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (39)$$

Bu formulaga $E(t) = E_0 e^{-\gamma t/2}$ ni qiymatni qo'yib quyidagi ifodani hosil qilamiz

$$E(\omega) = \frac{E_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{\gamma}{2}t} dt = \frac{E_0}{2\pi} \frac{I}{i(\omega_0 - \omega) + \frac{\gamma}{2}} \quad (40)$$

Monoxromatik tashkil etuvchi $E(\omega)$ ni bilib har bir spektral chiziqning garmonik tashkil etuvchisi $I(\omega)$ intensivligining spektral taqsimotini aniqlash mumkin

$$I(\omega) = a |E(\omega)|^2 = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \frac{I}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (41)$$

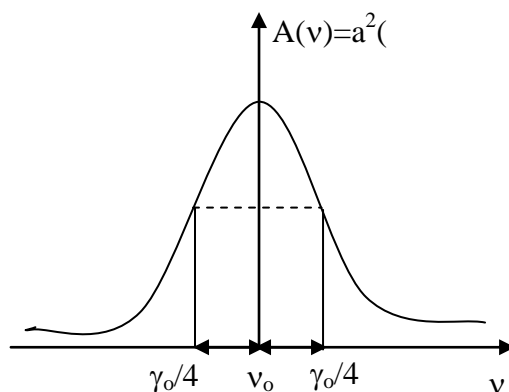
Bu tenglikdagi mutanosiblik koefitsiyenti a quyidagi shartga asosan aniqlanadi bunda I_0 nurlanishning to'liq intensivligi

$$a \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = I_0 \quad (42)$$

$$I_0 = a \int_0^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \frac{2\pi}{\gamma} = a \frac{E_0^2}{2\pi\gamma} \quad (43)$$

bundan $a = (2\pi\gamma/E_0^2) I_0$ (44)

$$I(\omega) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (45)$$



2-rasm

2-rasm rasmda ko'rsatilgan $I(\omega)$ ni ω ga bog'liqlik grafigiga spektral chiziqning konturi deyiladi [24]

Agar $\omega=0$ bo'lsa $I(0) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{\omega_0^2 + \frac{\gamma^2}{4}}$ (46)

va ω ni oshishi bilan spektral chiziqning mos garmonik tashkil etuvchisini intensivligini oshib $\omega=\omega_0$ bo'lganda maksimal qiymatiga ega bo'ladi, ya'ni

$$I_{max} = \frac{2}{\pi\gamma} I_0 \quad (47)$$

va oxirida $\omega \rightarrow \infty$ $I \rightarrow 0$. Agar spektral chiziqning kengligi tebranishning so'nishi natijasida yuzaga kelsa, bunday kenglikka spektral siziqning tabiiy kengligi deyiladi va $I(\omega) = \frac{1}{2} I_{max}$ mos keluvchi spektral chiziqni kengligiga uning yarim

kengligi deyiladi. Keltirilgan va ifodalarga asosan

$$\frac{I_0}{\pi\gamma} = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (48)$$

Bundan
$$\omega_{,2} = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2} \quad (49)$$

Shunday qilib spektral chiziqning chastota shkalasidagi kengligi

$$\Delta \omega = \omega_2 - \omega_1 = \gamma = \frac{2q^2 \omega^2}{3mc^3} \quad (50)$$

Hisoblashlar ko'rsatadiki ko'zga ko'rinadigan yorug'lik nurining to'lqin uzunligi $\lambda=500$ nm bo'lganda chastota shkalasidagi spektral chiziqning tabiiy kengligi $\Delta \nu_{\text{mao}} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ga teng bo'ladi. To'lqin uzunligi shkalasidagi spektral chiziqning tabiiy kengligi

$$\Delta \lambda_{\text{mao}} = (2\pi / \omega^2) \Delta \omega = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ A} \quad (51)$$

Atomlarning to'qnashishi natijasidagi kenglik $R=1\text{atm}$. $T=292$ K ga teng bo'lganda $\Delta \nu_{\text{mao}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ bo'ladi. Bundan tashqari Dopler samarasi natijasida ham spektral chiziq kengayadi. Bunday kengayish kattaligi quyidagi formula yordamida aniqlanadi

$$\Delta \nu_{\text{d}} = \lambda (2\kappa T / m)^{1/2} \sin \theta \quad (52)$$

bunda θ sochilish burchagi. Gazlarda $\Delta \nu_{\text{d}} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$. Demak spektral chiziqning Doplercha kengayishi uni tabiiy kengayishidan yuzlab marta katta bo'lar ekan.

Agar spektral chiziq konturida intensivlikni taqsimlanishi quyidagi formulaga bo'ysunsa bunday konturga Lorens konturi deyiladi.

$$I = I_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\gamma/2)^2 + x^2} \quad (53)$$

Bunda x – kontur markazidan boshlab hisoblanadigan masofa. Atomlar bir-biri bilan to'g'nashganda tebranishlar yutilish tufayli so'nadi. Tebranishni yutuvcha har bir atomni ulushi spektral chiziq konturining barcha qismlarida bir xil bo'lsa, bunday kengayishga bir jinsli kengayish deyiladi. Bunday kengayishga tabiiy va loorenscha kengayishni misol qilib ko'rsatish mumkin [22-24]. Bir jinsli kengayishda har bir atoga mos keladigan nurlanish chizig'ining shakli bilan o'zaro mos tushadi. Agar bu shart bajarilmasa kengayish bir jinsli bo'lmaydi.

1.4 § Nazariy hisoblashlarda molekulalarning elektron tuzilishini hisoblash usullari

Hozirgi zamon tushunchasida molekula moddaning barcha ximiyaviy xossalari o'zida jamlagan eng kichik zarrasi. Molekula mustaqil mavjud bo'la olish xususiyatiga ega. U bir xil atomlardan, kislorod 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 Broun harakatini o'rganayotganda, birinchi bo'lib, molekulalarning mavjudligini eng ishonchli tarzda eksperimental isbot qilib berdi. Perrenning ko'rsatishicha, broun harakati, molekulalarning issiqlik harakatidan boshqa narsa emas [25].

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 [25-26].

Molekulalarda atomlar bir-biri bilan muayyan ketma-ketlikda bog'langan va fazoda muayyan tarzda taqsimlangan. Atomlararo bog'lanishlar turli mustahkamlikka ega; u atomlararo bog'lanishni uzish uchun sarflash zarur bo'lgan energiya kattaligi bilan baholanadi.

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

Molekulalar muayyan o'lcham va shakl bilan xarakterlanadi. Agar molekulyar og'irlik va ushbu modda zichligi ma'lum bo'lsa, u holda uning

molekulalari o'lchamini aniqlash qiyin emas. Buning uchun moddaning grammolekulasi egallaydigan hajmni Avogadro soniga 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-, elektron va neytronografiya yordamida, molekulyar spektroskopiya va boshqa metodlar vositasida o'rganiladi [25].

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 yoʻnalishlarda bir xil) dir. Koʻp elektronli sistemalar (molekulalar) da elektron zaryadlari bir tekis va sferik simmetrik taqsimlanmagan. Bu – molekulalardagi ximiyaviy bogʻlarni hosil qiladigan kuchlar ion bogʻlardagi kabi hamma tomonga bir xilda yoʻnalmaganligini koʻrsatadi. Kovalent bogʻning bu xususiyati shu bogʻni vujudga keltiradigan elektron bulutlarning fazoda yoʻnalishiga ega boʻlishidan kelib chiqadi. Elektron bulutlarning fazoviy yoʻnalishga ega boʻlishining 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. Klorodda esa, ikkita umumlashmagan elektron jufti bor. Maʼlumki, elementning sirtqi qavatida nechta toq spinli elektroni boʻlsa, u bogʻ hosil qilishda shu elektronlari va ular joylashgan orbitallari bilan ishtirok etadi [25]. Azot atomi va vodorod atomlaridan ammiak hosil boʻlishida azot atomining p - orbitallari vodorodning $1s$ – orbitallari bilan qoplanadi. $1s$ – orbitallar sharsimon boʻlganidan p - orbitallar bilan qoplanganida, ularning fazodagi oʻrni p - orbitallarning joylashishiga bogʻliq. Uchta p - orbitalni fazoda x , y , z oʻqlari boʻylab joylashtirish mumkin. Koordinata markazi azot atomiga muvofiq keladi. Koordinata markazidan turib turgan holda oʻqlar yoʻnalishlarini pastga qaratisa B ga oʻxshagan shakl, uch burchakli piramida hosil boʻladi. p - orbitallarning ikkinchi yarmi ham xuddi shunday piramida hosil qiladi. Endi vodorod atomlarining $1s$ – orbitallarining uchta p - orbital bilan qoplangan holati (V) ni olib koʻraylik. ($1s$ – orbitallar gantellarning pastki pallalari bilan qoplanadimi yoki yuqoridagilari bilan qoplanadimi, buning ahamiyati yoʻq. Har ikkala qoplanish bir xil natijaga olib keladi. Sxemada pallalarning pastki qismi bilan qoplanish koʻrsatilgan) [27-29]. Uchta qoplanish joyining har birida ikkitadan, jami oltita elektron boʻladi. Elektronlarning uchtasini uchta vodorod atomi, qolgan uchtasini azot atomi berganligi tufayli uchta juft azot va vodorod atomlari uchun umumiydir. x , y , z koordinata oʻqlari bir – biriga perpendikulyar, ular orasidagi burchak esa 90° . u

holda azot atomidan piramidaning asoslari tomon yoʻnalgan chiziqlar – azot atomining valentliklari orasidagi burchak ham shunga teng boʻladi. Odatda bu hol azot atomining valentliklari piramida uchidan uning asoslari tomon yoʻnalgan deyiladi. Demak, ammiak molekulasida uch burchakli piramida tuzilishiga ega boʻlishi, N – H bogʻlar oʻrtasidagi burchak 90° ga teng boʻlishi kerak. p - orbitallarning x, y, z oʻqlari boʻylab joylashishi sababi sxema V dan koʻrinib turibdi: qoplanish joyidagi elektron juftlar bir – biridan qochadi. Ana shunday joylashgandagina ular orasidagi masofa eng uzoq va oʻzaro itarilish kuchlari minimal boʻladi. Shunday qilib, p - orbitallarni fazoda muayyan tartibda joylashishga majbur qiladigan omil ular boshqa biror orbital (misolimizda $1s$) bilan qoplanganida, qoplanish joyida mavjud elektron juftlarning bir – biridan qochishi hamda molekulaning bu itarilishni minimumga keltirishga intilishdir. Shunga oʻxshash mulohazalar asosida, kislorodning ikkita p va vodorod atomlarining ikkita $1s$ – orbitallari qoplanib, suv molekulasida hosil qilinishida ham p - orbitallar x, y, z oʻqlari boʻylab joylashishini, ularning ikkitasi vodorodning $1s$ – orbitallari bilan qoplanishini, qoplanish joyida ikkita elektron juft boʻlishini, elektronlarning ikkitasi kislorodning toq elektronlari, yana ikkitasi vodorodga tegishli elektronlar ekanligini, uchinchi p -orbitalda kislorodning umumlashmagan jufti joylashishini isbot qilish mumkin. O-N bogʻlar oʻrtasidagi burchak 90° ga teng boʻlishi tushunarli [27].

Demak, suv molekulasida burchakli (yassi) tuzilishli boʻlishi kerak. Lekin spektral maʼlumotlar va boshqa tadqiqotlar ammiak va suv molekularining tetraedrik tuzilganligini, ammiakdagi N-N, suvdagi O-N bogʻlar oʻrtasidagi valent burchaklar muvofiq ravishda $107,3$ hamda $104,5^{\circ}$ ga tengligini koʻrsatadi.

Molekulalarning hajmlari toʻgʻrisidagi dastlabki maʼlumotlar kinetik nazariya asosida olingan boʻlib, bu nazariyaga binoan molekular elastic shartlar deb qabul qilinadi. Kinetik energiyaga binoan molekular toʻqnashish vaqtida oʻzaro 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 $2V$ (shar) gat eng bo`ladi.

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

Bundan

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

Demak,

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

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

Demak, r_0 ni topish uchun real moddalarning kritik parametrlaridan biri bo`lgan kritik hajmni topish kifoY.

Bundan tashqari gaz holdagi modda molekularining ozod yo`l uzunligi

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

Formulasidan ham foydalanish mumkin. Bu yerda N_1 – hajm birligidagi molekular soni pd^2 – molekularni o`rab turgan va boshqa molekular kirolmaydigan sharning kesmasining yuzasi; d – molekulaning diametri.

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

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

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

$$\eta_2 = \frac{N_1^2 m_2 W_2}{3} \sqrt{2 \pi d_2^2}$$

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

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

$$d_2^2 = \frac{\eta_2 \cdot m_1 W_1^2}{\eta_1 \cdot m_2 W_2} \text{ bo'yicha tekshirilayotgan gaz molekulasi}$$

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

Ba'zi moddalar molekulalarining effektiv diametrlari

Modda	$D_{\text{eff}} (d_2)_1$	A Modda	$D_{\text{eff}} (d_2)$
He	3.20	N_2	3.80
Ar	3.66	C_7H_{16}	26.7
H_2	2.75	C_8H_{18}	34.9

Kimyoviy bog'larning uzunligi renttsi nurlari va elektron oqimlarining ularning to'liqsimon tabiati tufayli diffraksiyanishiga 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 orbitallarining hiliga bog'liq.

AO:	s	bog'lanishda	tanlangan yo'nalishi yo'q.			
	p	bog'lanishlar	90^0	burchak	ostida	
yo'nalish						
	sp	"	180^0	"	"	"
	sp^2	"	120^0	"	"	"
	sp^3	"	$109^0 20'$	"	"	"
	$sp^2 d$	"	90^0	"	"	"
	$sp^3 d^2$	"	90^0	"	"	"

Molekulalar o'z geometrik tuzilishiga qarab sferik (s), to'g'ri burchakli (p), chiziqlar (sp), planar (sp^2), teatdaedri (sp^3), planar kvadratik (sp^2d), oktaekdrik (sp^3d^2) bo'lishi mumkin. Boshqacha holler ham bo'lishi mumkin [4].

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 sp^2 xilidagi gibridlanish mavjud [25].

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.

Molekulalardagi atomlarning joylashishi ma'lum simmetriyaga ega. Mazkur sistemaning simmetriya xilini bilish molekulaning fazoviy buzilishini, turli (optik, elektrik va boshqalar..) xossalarni 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 [27].

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

Simmetriya tekisligi deb, molekula bu ntekislikda 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 dastalari holatiga ayniy holatga o`tishini ko`rsatadi. Suv molekulasi 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 kinetic 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 potinsial to`sqining energiyasi 3 kkal yaqin bo`lsa, aylanish ozod kechadi. Bunga etan molekulasidagi

metal guruhlarining bir –biriga nisbatan aylanishi misol bo`ladi. Agar potinsial to`siqning qiymati uchtadan katta bo`lsa, aylanish tormozlangan bo`ladi. Buni 1,2 – dixloretan molekulasi misolida ko`rish mumkin.

Agar potinsial bar`or 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 – 20⁰ 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.

Molekulyar orbitallar usuli. Valent bog`lanishlar usuli, elektron orbitallarining gibridlanish usuli bilan uyg`unlashgan holda turli tuman moddalarning tuzilishi [25-27], molekuladagi valent bog`larning yo`nalishi, molekulalarning geometriyasini juda ko`p moddalar uchun to`g`ri tushuntiradi. Valent bog`lanishlar usuli quyidagi kamchiliklarga ega:

- ba`zi moddalarda elektron juftlar yordamisiz bog`lanish yuzaga kelib chiqadi. Masalan, XIX asrning oxirida Tomson molekulyar vodorod ionini vodorod (H_2^+) molekulasini elektronlar bilan bombardimon qilib oldi. Bunga asoslanib 2 yadro bir-biri bilan birgina elektron yordamida bog`lana oladi degan xulosa kelib chiqadi.

- tarkibida toq elektronlar bo`lgan moddalargina magnitga tortiladi. Kislorodni valent bog`lanishlar usuliga asoslanib unda toq elektronlar borligini ko`rsata olmaymiz. Lekin kislorod qattiq holda magnitga tortiladi. Buni valent bog`lanishlar usuli tushuntirib beraolmaydi.

- erkin radikallar tarkibida ham juftlanmagan elektronlar bo`ladi.

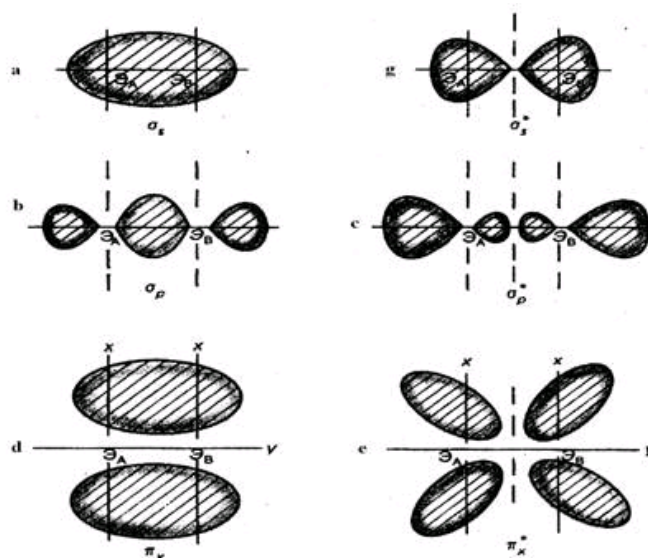
- benzolga o`xshash aromatik uglevodorodlarning tuzilishini valent bog`lanishlar tushuntirib bera olmaydi.

- molekula hosil bo'lishida toq elektronlarning rolini ko'rsatadigan nazariya 1932 yilda Xund va Malliken tomonidan yaratilgan bo'lib, bu nazariya molekulyar orbitallar nazariyasi nomini oldi.

Molekulyar orbitallar nazariyasini yaratishda atom orbitallarning tuzilishi haqidagi kvant-mexanik tasavvurlarni molekula tuzilishi uchun qo'llash mumkin deb hisoblandi. Farqi shundaki, atom bir markazli (bir yadroli) sistema bo'lsa, molekula ko'p markazli sistemadir. Bu nazariyaga ko'ra, har qaysi elektron molekuladagi barcha yadro va ko'p markazli orbitallar ta'sirida bo'lishi e'tiborga olinadi. Molekulyar orbitallar (MO) usulining bir necha variantlari bor. Atom orbitallarining chiziqli kombinasiya usuli (AOCHK) eng ko'p qo'llaniladi. Bu usulda elektronning molekulyar to'lqin funksiyasi, o'sha molekulani tashkil etgan barcha atomlardagi elektronlarning to'lqin funksiyalaridan kelib chiqadigan chiziqli kombinasiya, ya'ni molekulyar orbitallarni tasvirlovchi funksiyalarni molekulani tashkil etgan atomning funksiyalarini bir-biriga qo'shish va bir-biridan ayirish natijasida topiladi [28].

Agar elektron bog'lanayotgan atomlar yadrolaridan tashqarida joylashgan bo'lsa, elektron bulut yadrolar orasida zichlana olmaydi, binobarin yadrolar bir-biridan uzoqlashadi. Elektronning bunday holatiga bo'shashtiruvchi orbital mos keladi. Bunday molekulyar orbitalda ikkita yadro oralig'ida elektronlarning zichligi juda kichik bo'ladi. Bunday orbital molekulaning turg'unligini kamaytiradi. Agar elektronning harakati simmetrik funksiya bilan ifodalansa, elektron buluti yadrolar orasida juda zich holatni egallaydi, buning natijasida yadrolar bir-biriga tortiladi va ular o'zaro birikadi. Bu orbital bog'lovchi orbital deb atalib, bir xil zaryadga ega bo'lgan zarrachalar - yadrolarni bir-biridan itarilishini kuchsizlantirib, kimyoviy bog'lanishni kuchaytiradi.

Molekulaning barqaror yoki barqaror emasligi uning tarkibidagi bog'lovchi va bo'shashtiruvchi elektron orbitallarning nisbiy miqdoriga bog'liq bo'ladi. Agar sistemada birgina bo'shashtiruvchi orbital hosil bo'lsa, u bir bog'lovchi orbitalning ta'sirini yo'q qiladi.



3-rasm. Ikki atomli molekularning molekulyar orbitallari: a,b - bog'lovchi s-molekulyar orbitallar; g,c - bo'shashtiruvchi s-molekulyar orbitallar; d-bog'lovchi va c-bo'shashtiruvchi p- orbitallar.

Molekulyar orbitallar usulida molekula tarkibidagi elektronlarning o'zaro ta'siri e'tiborga olinmaydi. Atomda har qaysi elektron orbital s, p, d, f harflar bilan ifodalangani kabi, molekulyar orbitallar ham s, p, l va j harflari bilan belgilanadi. Atom orbitaldagi elektronning energiyasi bosh va orbital kvant sonlarga bog'liq bo'lib, magnit kvant songa bog'liq emas. Molekulyar orbitaldagi elektronning energiyasi ayni orbitalning yo'nalishiga, ya'ni magnit kvant songa ham bog'liq, chunki molekulada yadrolarni bir-biriga bog'lab turgan yo'nalish boshqa yo'nalishlardan farq qiladi [28-29].

Demak, molekulyar orbitallar usuli molekularning tuzilishi va xossalarini to'g'ri tushuntiradi. Molekulyar orbitallar usuli bir qancha afzalliklarga ega: bu usul har qanday yadrolar sistemasi va elektronlar barqarorligini tushuntira oladi; molekulyar orbitallar usuli molekularning va kompleks birikmalarning magnit va optik xossalarini to'g'ri tushunturadi; molekuladagi har bir elektronning holatini baholash imkoniyatini beradi.

Valent bog'lanishlar usuli. Bu nazariyaga binoan kompleks hosil qiluvchi va ligandlar orasida kovalent bog' donor-akseptor mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi. Kompleks hosil qiluvchining bo'sh orbitallari bor,

ya'ni u akseptor bo'ladi. Ligandlarda esa bo'linmagan elektronlar jufti bo'lib uni kompleks hosil qiluvchining bo'sh orbitalariga joylashtiriladi, ya'ni ligandlar elektronlar donoridir. Ammiak molekulasida azot atomi sp^3 gibridlangan holda bo'lib, gibrid orbitalaridan birida bo'linmagan elektron jufti bor. Shu tufayli ammiak molekulai H^+ ioni bilan NH_4^+ ni hosil qiladi va u tetraedrik konfiguratsiyaga ega. $[NiCl_4]^{2-}$ ioni ham xuddi shunday tuzilishga ega. Bunda Cl^- ioni elektrondonor, Ni^{2+} ioni akseptor bo'ladi [29].

Vodorod atomining asosiy (quyi) 1s- holat energiyasini va to'liq funksiyasini hisoblash.

Vodorod atomi uchun Gamilton operatori quyidagicha bo'ladi

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{r} \quad (54)$$

Markaziy sferik simmetrik maydondagi harakatda elektron ma'lum burchak momenti qiymatiga ega bo'ladi. Lekin asosiy quyi holat burchak momenti qiymati nolga teng. Demak, asosiy quyi holat to'liq funksiyasi burchak argumentiga bog'liq bo'lmay faqat radial koordinata r ning funksiyasi bo'ladi. Agar $r \rightarrow \infty$ intilsa, funksiya nolga intilish kerak (zarracha cheksizlikka ketolmaydi). Shuning uchun sinov ψ -funksiya ko'rinishini quyidagicha tanlaymiz, masalan:

$$\Psi(r, \gamma) = C \exp(-\gamma r) \quad (55)$$

Bu funksiyada noma'lumlar ikkita bulib, S – ni normallashtirish shartidan, variasion parametr γ ni esa energiyani minimum shartidan topamiz. Normallashtirish shartiga ko'ra

$$C^2 \int_0^{\infty} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \exp(-2\gamma r) dr = 1 \quad (56)$$

Oxirgi tenglikdan (integral jadval integraliga keltirish mumkin) S – ni topamiz

$$C = \left(\frac{\gamma^3}{\pi} \right)^{1/2} \quad (57)$$

(57) va (55) ni (54) ga quyib differensiallash va integrallashni bajarib, quyidagiga ega bo'lamiz

$$E[\gamma] = \frac{2\gamma^2 \hbar^2}{m} \int_0^{\infty} \exp(-\gamma r) \nabla^2 \exp(-\gamma r) r^2 dr - 4\gamma^3 e^2 \int_0^{\infty} \exp(-2\gamma r) r dr \quad (58)$$

(58) ifodadagi birinchi integralni quyidagicha hisoblaymiz:

$$\int_0^{\infty} \exp(-\gamma r) \nabla^2 \exp(-\gamma r) r^2 dr = - \int_0^{\infty} \left[\frac{\partial}{\partial r} \exp(-\gamma r) \right]^2 r^2 dr = -(4\gamma)^{-1} \quad (59)$$

(58) ifodadagi ikkinchi integralni quyidagicha hisoblanadi:

$$\int_0^{\infty} \exp(-2\gamma r) r dr = (2\gamma)^{-2} \quad (60)$$

(59) va (60) natijalarni (58) ga quyib, quyidagiga ega bo'lamiz:

$$E[\gamma] = \frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} - e^2 \gamma \quad (61)$$

$E[\gamma]$ ning γ buyicha minimum qiymati $\gamma_0 = 1/a$, ($a = \hbar/mc^2$ -atom birligi dagi uzunlik) ga teng bo'lib, asosiy holat energiyasi qiymati uchun quyidagiga ega bo'lamiz:

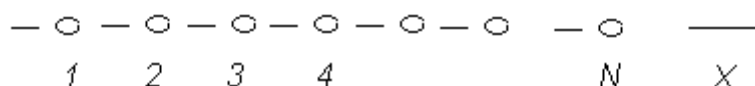
$$E_{1s} = E[\gamma_0] = - \frac{e^2}{2a} \quad (62)$$

Bunga mos to'liq funksiyasi endi quyidagicha ko'rinish oladi:

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} \exp(-r/a) \quad (63)$$

Ushbu holda biz Vodorod atomi uchun quyi holat energiyasi va to'liq funksiyasini aniq yechimiga kelamiz [25].

Elektronning atomlar zanjiridagi holati. Elektronning bir o'lchovli atomlar hosil qilgan zanjiri (bir o'lchovli kristall) dagi holatini o'rganish



masalasi - qattiq jismlarda zonalar hosil bo'lish nazariyasining eng sodda misollaridandir. Shulardan biri – “atomga kuchli bog'langan elektron” (KBE) taqribiy usulidir. Kvant ximiyasida buni “atom orbitallarining chiziqli kombinatsiyasi” usuli deb ham atashadi. KBE usulining mohiyati quyidagicha. Faraz qilaylik, X o'qida yotuvchi N ta atomdan iborat zanjir (kristall) berilgan bo'lsin, hamda, yakkalangan m - chi atomda elektron holati masalasi yechilgan bo'lsin [26].

$$K \varphi_m(r) + W(r - R_m) \varphi_m(r) = \varepsilon_0 \varphi_m(r), \quad \varphi_m(r) = \varphi(r - R_m) \quad (64)$$

ya'ni, $\varphi_m(r) = \varphi(r - R_m)$ - elektronning m - chi yakkalangan atomda quyi holat normallashtirilgan to'lqin funksiyasi (haqiqiy funksiya), $W(r - R_m)$ - elektronning m - chi atom bilan ta'sir potentsiali, ε_0 - shu atomdagi to'la energiyasini ma'lum deb olamiz. Zanjirdagi elektron holati masalasi quyidagicha bo'ladi:

$$[K + V(r)] \psi(r) = E \psi(r), \quad V(r) = \sum_{m=1}^N W(r - R_m) \quad (65)$$

Bu yerda E - elektronning N ta atomdan iborat zanjirdagi quyi holat energiyasi, $\psi(r)$ - to'lqin funksiyasi (xaqiqiy funksiya), bo'lar noma'lum, ularni topish kerak. $V(r)$ - elektronning zanjirdagi N ta atom bilan ta'sir potentsiali. (49) ni chap tomonidan $\psi(r)$ ga ko'paytirib, butun fazo bo'yicha integrallaylik, u holda quyidagini funksionalga ega bo'lamiz

$$E[\psi(r)] = \frac{\int \psi(r)[K + V(r)] \psi(r) dV}{\int \psi(r)^2 dV} \quad (66)$$

KBE usulining mohiyatiga ko'ra, $\psi(r)$ - to'lqin funksiyasini, yakkalangan atomdagi elektron to'lqin funksiyalari $\varphi_m(r)$ ning chiziqli kombinatsiyasi ko'rinishida izlanadi

$$\psi(r) = \sum_{m=1}^N C_m \varphi_m(r) \quad (67)$$

Endi, $\psi(r)$ noma'lum, o'rniga N ta C_m noma'lum koeffitsiyentlar paydo bo'ldi (haqiqiy sonlar). Bu yerda $|C_m|^2$ ma'nosi - elektronni m -chi tugunda topilish ehtimolini bildiradi. Noma'lum C_m koeffitsiyentlarni topish uchun, (67) ni (66) ga quyamiz. Dastlab, maxrajdagi integralni hisoblaylik

$$\int \psi(r)^2 dV = \sum_{m,n} C_m C_n \int \varphi_m(r) \varphi_n(r) dV \approx \sum_{m,n} C_m C_n \delta_{m,n} = \sum_m C_m^2 \quad (68)$$

Bu yerda $\varphi_m(r)$ atom funksiyalarni zanjir tugunlarida, (ya'ni bitta atomga nisbatan) normallashtgan va qushni tugunlarga nisbatan esa "eksponensial kichik" deb (ortogonallashtgan) deb qabul qilindi. Endi, (66) ni suratini qaraymiz

$$\begin{aligned} \int \psi(r)[K + V(r)] \psi(r) dV &= \int \psi(r)[K + \sum_n W(r - R_n)] \psi(r) dV = \\ &= \int \psi(r)[K + W(r - R_m) + \sum_{n \neq m} W(r - R_n)] \psi(r) dV = \\ &= \sum_{k,m} C_k C_m \int \varphi_k(r)[K + W(r - R_m) + \sum_{n \neq m} W(r - R_n)] \varphi_m(r) dV = \\ &= \sum_{k,m} C_k C_m \int \varphi_k(r)[K + W(r - R_m)] \varphi_m(r) dV + \sum_{k,m} C_k C_m \int \varphi_k(r) \sum_{n \neq m} W(r - R_n) \varphi_m(r) dV = \\ &= \sum_{k,m} C_k C_m \int \varphi_k(r) \varepsilon_0 \varphi_m(r) dV + \sum_{k,m} C_k C_m \int \varphi_k(r) \sum_{n \neq m} W(r - R_n) \varphi_m(r) dV = \\ &= \varepsilon_0 \sum_k C_k^2 + \sum_m C_m \{ C_{m+1} \int \varphi_{m+1}(r) W(r - R_{m+1}) \varphi_m(r) dV + \\ &+ C_{m-1} \int \varphi_{m-1}(r) W(r - R_{m-1}) \varphi_m(r) dV \} = \varepsilon_0 \sum_k C_k^2 - t \sum_m C_m [C_{m+1} + C_{m-1}] \end{aligned} \quad (69)$$

bu yerda

$$t = - \int \varphi_{m-1}(r) W(r - R_{m-1}) \varphi_m(r) dV = - \int \varphi_{m+1}(r) W(r - R_{m+1}) \varphi_m(r) dV > 0$$

sakrash integrali, deyiladi. Endi, (67) va (68) ni (66) ga qo'yib quyidagini olamiz:

$$E[C_m] = \frac{\varepsilon_0 \sum_k C_k^2 - t \sum_m C_m [C_{m+1} + C_{m-1}]}{\sum_m C_m^2} = \varepsilon_0 - t \frac{\sum_m C_m [C_{m+1} + C_{m-1}]}{\sum_m C_m^2} \quad (70)$$

bu yerda, ε_0 va t - ma'lum parametrlar deb hisoblaymiz. Funktsional (70) ni o'lchovsiz ko'rinishga o'tkazamiz:

$$\varepsilon [C_1, C_2, \dots, C_N] = \frac{E[C_m] - \varepsilon_0}{t} = - \frac{\sum_{m=1}^N C_m [C_{m+1} + C_{m-1}]}{\sum_{m=1}^N C_m^2} \quad (71)$$

Agar zanjirni xalqa ko'rinishga keltirilsa, yoki cheksiz deb hisoblansa, chegaraviy shartlar yo'qoladi va barcha C_m koeffitsiyentlar bir xil - ya'ni o'zaro teng bo'lar edi. Boshqacha qilib aytganda, elektron barcha tugunlarda bir xil topilish ehtimoliga ega bo'lar edi. Lekin, zanjir chekli bo'lsa, C_m koeffitsiyentlar bir xil bo'lmaslik kerak. Chunki chegaraviy shart

$$C_0 = C_{N+1} \quad (72)$$

ta'sirida elektron potensial yashikdagi kabi zanjir chegarasidan qaytish va ehtimollik zanjir o'rtasida maksimumga ega bo'lishi kerak. Bu yerda variasion usulni qo'llab, $\varepsilon [C_1, C_2, \dots, C_N]$ energiyani barcha C_1, C_2, \dots, C_N lar bo'yicha minimumini qidirib, $\varepsilon_{\text{extr}}$ qiymatini topish mumkin.

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

2.1 § DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.

DFS-52 spektrometrli lazerlar manbai yordamida yoritilgan suyuq kristall, polikristall moddalardan kombinatsion sochilish spektrini olish va qayd qilish uchun mo'ljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar spektroskopiya oblastida fizik-kimyoviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar, (loyqa) suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar va kraskalarining tarkibi hamda tuzilishini o'rganishda ishlatish mumkin [30-33].

Spektrometrning tuzilishi

Spektrometrning tarkibiga almashtiriluvchi difraksion panjaralari qo'shaloq monoxramator, qabul qiluvchi blok, yoritish qurilmasi, chastotometr va hisoblash qurilmasiga ega bo'lgan elektron qayd qiluvchi qurilma. ERU-53 termoelektrik sovuqchining ta'minlash manbai, alfavit-raqamli displey va yozuvchi qurilma (programmani tayyorlash sistemasi-15 IPG 32-003 ga kiruvchi). Laboratoriya o'zi yozuvchi asbobi LKS4-003, ulash kabellari va o'tkazgichlar jamlanmasi, almashtirish va ehtiyot qismlari kiradi [30].

Ishlash prinsipi

Tekshirilayotgan namunani monoxromatik yorug'lik bilan nurlantirilganda sochilgan yorug'likning spektrida qo'shimcha chiziqlar (kombinatsion sochilish chiziqlari) kuzatiladi. Bu chiziqlarni chastotalari namunaviy tushayotgan nur chastotasi bilan molekulaning xususiy chastotasining kombinatsiyasidan iborat bo'ladi. Kombinatsion sochilish spektrlarining intensivligi kichik bo'lib, ularni qayd qilish uchun yorug'likni kam sochuvchi monoxramatorlardan foydalanish zarur. Shuningdek, shovqinni ham yetarlicha stabil bo'lgan qayd qilishning sezgir sistemalaridan foydalanish kerak. DFS-52 spektrometrda uyg'otuvchi manba sifatida He-Ne lazeri ishlatiladi [33].

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

Optik sxemasi

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

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

Ikkilangan ko'zguli monoxramator almashtiruvchi difraksion panjaraga ega bo'lib, u uyg'otuvchidan 20 sm masofada 8 dan 25 sm^{-1}/mm gacha teskari chiziqli dispersiyani ta'minlaydi. Qabul qilish blokining qayd qilish kanaliga o'rnatilgan obyektiv fotoelektron ko'paytirgichni qabul qilish maydonida monoxramator qorachig'ining ta'sirini beradi. Qabul qilish bloki (taqqoslash kanalining) oldiga o'rnatilgan yorug'lik o'tkazgich unga lazer nurlanishining bir qismini uzatadi [33].

Qo'shaloq monoxramatorning optik sxemasi va ishlatilishi

Yoritish sistemasi va qabul qilish bloki bo'lgan yorug'likning kombinatsion sochilishi uchun, spektrni olish va uni elektr signallariga aylantirish (sochilish spektrida energiyani taqsimlanishini harakterlovchi) uchun mo'ljallangan. Spektrometrning optik sxemasi 2-rasmda tasvirlangan. Yorug'lik manбайдan chiqqan lazerning parallel nurlar dastasi tor yo'l interfirension yorug'lik filteridan, diafragmadan 2, qutblanuvchi plastinkadan 3 ($\lambda/2$ yoki $\lambda/4$) va almashtiruvchi obektivlarini 4 biri orqali namuna 5 tekisligiga fokuslanadi. Namunadan sochilgan nurlanish asferik linza 6 lardan biri orqali proektsialovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obektivga 7 yo'naladi. Linza va

obektiv 7 dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qo'shaloq monoxramatorning kirish tirqishi oldida 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi.

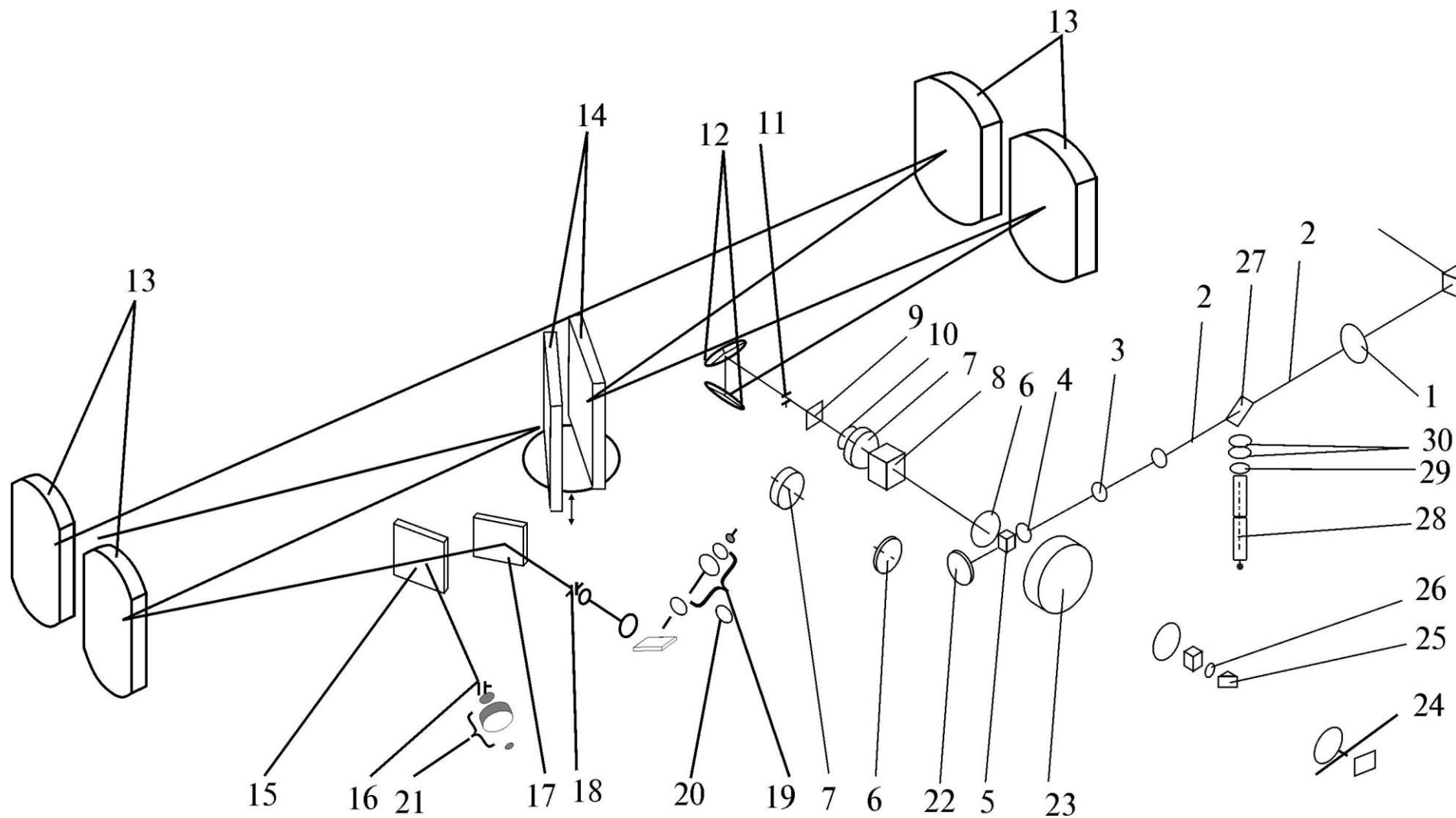
Linza 6 bilan obyektiv 7 orasida parallel nurlar dastasiga prizma-analizator 8 qo'yilishi mumkin. Polyarizatsion tekshirishlar o'tkazganda monoxramatorning kirish tirqishi oldiga depolyarizatsiyalovchi klin 9 qo'yiladi. Yorug'lik filtri 10 spektrining 80 nm yuqori oblastida ishlaydi.

Kirish tirqishi 11 (qo'shaloq monoxromatorning) gorizontal joylashgan. Kirish tirqishining orqasiga 2 ta yassi buruvchi ko'zgudan iborat sistema 12 qo'yilgan. Bu sistema yorug'lik dastasini buradi.

Monoxromatorning obektivi 13 sifatida parabolasiimon ko'zgular 14 almashtirilishi mumkin. To'lqin uzunliklarining 400-600 nm diapazonida 1800 ta chizig'i bo'lgan panjaralar ishlatiladi. Chiqishdagi buruvchi ko'zgu 15 difraksiyalangan yorug'likni chiqish tirqishiga 16 yo'naltiradi. 15 ko'zguni yorug'lik dastasi olganda buruvchi ko'zgu (17 yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga) 18 yo'naltiradi. Bu esa spektrning oblastini okulyar 20 li tirqish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obektiv 21 asbobning qorachig'ini fotoelektron ko'paytirgichining katodiga 1dan 20 kattalashtirishda akslantiriladi [33].

Lazerning yorug'lik dastasiga to'la foydalanish maqsadida yoritish sistemasida shaffof moddalar bilan ishlaganda sferik ko'zgu 22 qo'yiladi. Bu esa lazer nurining moddadan qayta o'tishini ta'minlaydi. Ko'zga 23 yorug'likda dastaning namunada kuzatish yo'nalishiga qarama qarshi yo'nalishda sochilgan qismdan foydalanishini ta'minlaydi.

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



4-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

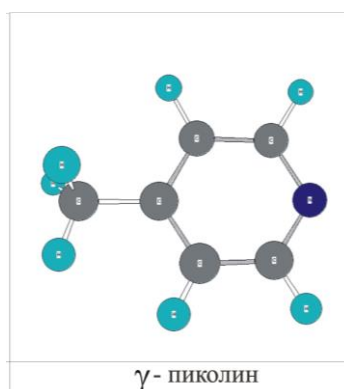
Plastina 27 lazer nurining 1,5-2,01 ni yorug‘lik o‘tkazgichning 28 kirishiga uzatadi. Yorug‘lik uzatgich orqali nurlanish taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi. Bunda yorug‘lik oqimi intensivligini qo‘pol regulirovkasi yorug‘lik dastasidagi susaytiruvchi yorug‘lik filteri 29 ni kiritish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

2.2 § Tadqiqot obyektini tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash

Suyuqliklarning tuzilishi, anomal xossalari va molekulalararo vodorod bog‘lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat‘iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o‘rganishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu haqda adabiyotlarda ma‘lumotlar juda ko‘p keltirilgan. Ushbu keltirilgan fikrlarga asoslangan holda ushbu dissertasiya ishida molekula xossalari va ular orasidagi o‘z‘aro ta’sirlarni o‘rganish uchun pikolinning molekulasini tanlab oldik [34-36].

γ -pikolin ishlab chiqarish, tibbiyot, neft-gaz va elektrotexnikada keng qo‘llanilganligi sababli shu moddani tanlab oldik. U suvda va spirtlarda yaxshi eriydi. γ -pikolinning molyar massasi 93,13 g/mol, zichligi 0,96 g/sm³, qaynash temperaturasi esa 145,4 °C ga teng [37].

Quyidagi rasmda γ -pikolin molekulasining struktura formulasi keltirilgan.



5-rasm. γ -pikolin molekulasining struktura formulasi

Suyuqlikning inson faoliyatida juda keng qo'llanilishini inobatga olgan holda uni suvli va spirtli eritmalarda o'rganish masalasi dolzarb masala hisoblanadi.

Moddani eksperimentga tayyorlash

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.

Modda iloji boricha toza bo'lishi kerak. Fluoresensiya tozalanmagan suyuqliklarda kam miqdordagi aralashmalarning borligi tufayli kelib chiqadi. Fluoresensiya natijasida kuchli fon hosil bo'ladi va spektrni kuzatishda, ayniqsa tekshirilayotgan moddaning kichik konsentratsiyalarini 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 (F_2O_5) yordamida quritiladi. Chunki suv miqdori kuchayishga va kombinatsion sochilishning susayishiga olib keladi. Binar aralashmalarini tayyorlashda konsentratsiya eritilgan modda molekulari sonining erituvchi molekulari 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 molekulari soni erituvchi moddalarning molekulari 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 (sm^3 da)

Formuladan ko‘rinadiki, istalgan konsentratsiyani eritilgan modda va erituvchi hajmlarning nisbati orqali ifodalash mumkin. Idishni to‘ldirish va kerakli konsentratsiyani tayyorlash uchun shpritsdan foydalaniladi. Bunday oddiy qurilma kerakli konsentratsiyadagi eritmani tez va aniq tayyorlashga imkon beradi.

2.3 § Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o‘lchangan natijalar bilan adekvatligini ta‘minlash uchun molekulyar sistemalarda ma‘lum bir yaqinlashishlar 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 – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang‘ich») qo‘llaniladi [38].

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 [38].

Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham assosiy, ham uyg‘ongan holatlarida energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotlari, hamda bir qator molekula xossalari to‘g‘risida ma‘lumot beradi. Bu dastur molekulani o‘rganishda bir qancha sharoitlarni, qisqa vaqt yashovchi birikmalar va o‘tuvchi

tuzilmalarni, tajribalarda kuzatish mumkin bo'lmagan holatlarni hisobga olishi bilan bugungi kunda noempirik hisoblashlarda eng ko'p qo'llanilayotgan dastur hisoblanadi. Bundan tashqari, dastur foydalanuvchi uchun ham qulay interfeysga va yuqori samaradorlikka egaligi bilan farq qiladi.

G98 i G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

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

Gaussian dasturiy majmuasining kamchiligi sifatida hisoblash vaqtining kattaligi va hisoblash apparatlariga bo'lgan talabning yuqoriligini keltirish mumkin [38].

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

To'lqin funksiyasi xususiy vektorlarning matrisasi ko'rinishida beriladi. Bundan tashqari, o'rganilayotgan molekulalarning boshqa fizik-ximik

xarakteristikalari ham energiyaning har yadro koordinatalari bo'yicha n-tartibli hosila orqali aniqlangan bo'lib, jadval va matrisalar ko'rinishida beriladi. Shuning uchun ham hisoblashlar natijalarini tahlil qilish va ulardan foydalanish juda murakkab jarayon bo'lib, juda qiyin masala hisoblanadi. Katta massiv ko'rinishidagi natija fayllar bilan ishlash uchun maxsus interpretator-dasturlar ishlatiladi. Bu dasturlar natijalarni birinchi darajada tahlil qilish va natijalarni uch o'lchamli fazoda grafik ko'rinishida olish imkonini beradi. Bundan tashqari, keyingi hisoblashlar uchun kirish fayllarini tayyorlash mumkin [27-29].

Xuddi shunday dasturlardan eng ko'p ishlatiladiganlaridan biri GaussView – dasturi imkoniyatlariga qisqacha to'xtalib o'tmoqchimiz. GaussView (<http://www.gaussian.com/>) dasturi Gaussian dasturiy majmuasi yordamida amalga oshirilgan kvanto-ximik hisoblash natijalarini interpretasiya qiladi. Bu dasturning imkoniyatlaridan biri hisoblanayotgan brikmaning boshlang'ich geometriyasini ineraktiv rejimda tayyorlash imkoniyatini berib, kirish faylini (Gauss Job File) hosil qilish va hisoblashlarni kuzatib borish imkoniyatini beradi.

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

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

- bog'lanish uzunliklari 0,01 – 0,02 Å aniqlikda hisoblanadi;
- elektron zichlik - 10%;
- bog'lanish uzunliklari va valent burchaklar - ~ 1 %;
- konformatsion o'tishlar (aylanish) energiyasi - < 2 kkal/mol;
- tebranish chastotalari 10-12 % ga yuqori hisoblanadi. $0,89 \pm 0,01$ ko'paytuvchi orqali tajriba bilan mos keltirish mumkin.

III BOB. TAJRIBA VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASH NATIJALARI TAHLILI

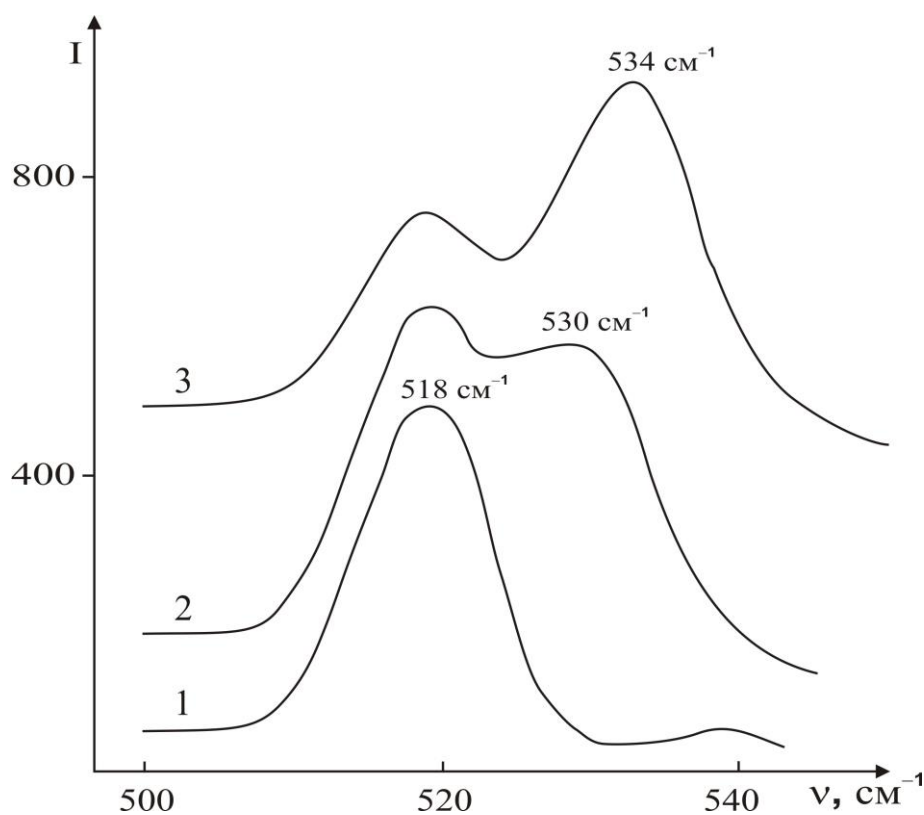
3.1 § γ -pikolin eritmalarida kombinatsion sochilish spektrlari

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin egallaydi. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi esa hali to'lig'icha o'rganilmagan. Shuning uchun suyuqliklarning tuzilishi, anomal xossalari, molekulalararo vodorod bog'lanishi va molekulyar manzarasi bo'yicha hozirgi kungacha ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Shuning uchun suyuqliklarni o'rganish masalasi hozirgi vaqtgacha dolzarbdir. Azotli molekulalardan piridin va xinolin bo'yicha juda ko'plab ilmiy tadqiqot ishlari olib borilgan bo'lib, ularning kombinatsion sochilish spektrlaridagi spectral chiziqlari murakkab ko'rinishga ega ekanligi bo'yicha xulosalar chiqarilgan [39-47]. Ushbu tadqiqot ishida azotli molekulalardan yana biri γ -pikolin molekulasida tajribalar o'tkazdik.

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu haqda adabiyotlarda ma'lumotlar juda ko'p keltirilgan [48-52]. Ushbu keltirilgan fikrlarga asoslangan holda ushbu dissertasiya ishida molekula xossalari va ular orasidagi o'zaro ta'sirlarni o'rganish uchun γ -pikolinning molekulasini tanlab oldik va γ -pikolin xususiyatlarini kombinatsion sochilish spektrlari hamda kvanto-kimyoviy hisoblashlarda o'rgandik. α -, β -, γ -pikolinlar eritmalarining kombinatsion sochilish (KS) spektrlaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirining yuzaga chiqishi hususiyatlari o'rganilgan [50]. Protonodonorli erituvchilar (suv, metil va etil spirti)da pikolinlarning yuqorida sanab o'tilgan erituvchi bilan molekulalararo vodorod bog'lanishining spektral namoyon bo'lishi o'rganilgan bo'lib, bunda pikolin molekulasidagi azot atomlari ishtirokidagi atomlarning ba'zi bir tebranish

polosalari ikkita polosaga ajratiladi: monomerlar polosasiga va agregatlar polosasiga, bunda agregatlar polosasining chastotasi monomerlar chastotasidan katta bo'ladi. Agregatsiyalanishlarning bunday spektral namoyon bo'lishi ko'pgina azotli molekularlar uchun xarakterlidir [39-50].

Tajribada γ -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 520 cm^{-1} spektral chizig'i bo'yicha natijalar olindi. Tajriba natijalariga to'xtalib o'amiz.



6-rasm. γ -pikolin molekulasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 520 cm^{-1} polosasi: 1) toza γ -pikolin; 2) γ -pikolin va suv (0,25:0,75 m.u.); 2) γ -pikolin va suv (0,2:0,8 m.u.).

6-rasmda γ -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 520 cm^{-1} spektral chizig'i keltirilgan. 1-holda toza γ -pikolinning 520 cm^{-1} spektral chizig'i keltirilgan bo'lib, spektral chizig'imiz yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega. Bu esa polosaning murakkabligidan dalolat beradi. Bu marakkablikni

tushuntirish maqsadida γ -pikolinni protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda eritdik. Bu holda ya'ni teng konsentrasiyada γ -pikolin monomerlariga tegishli bo'lgan 520 cm^{-1} spektral chizig'imizning yaqqol namoyon bo'lganligi, shuningdek, yuqori chastota tomondan turli xil tipdagi assosiatlarga tegishli bo'lgan 530 cm^{-1} spektral chiziq hosil bo'lganligin kuzatdik. Tajribani davom ettirgan holda, γ -pikolin miqdorini kamaytirib suv miqdorini oshirganimizda 3-holda spektral chizig'imiz hosil bo'ldi. Bunda ham γ -pikolinning monomerlariga tegishli bo'lgan 520 cm^{-1} spektral chizig'imizning yaqqol namoyon bo'lganligini, shuningdek, yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli 530 cm^{-1} spektral chizig'imiz intensivligi oshib yuqori 534 cm^{-1} chastota tomonga siljiganligin kuzatdik.

Tajriba natijalaridan shuni xulosa qilish mumkinki, toza γ -pikolin molekulasini protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda eritilganda, yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli spektral chiziq hosil bo'lar ekan, bu chiziq konsentrasiya o'zgarishi bilan yana o'zgarar ekan.

3.2 § γ -pikolin molekulasini kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali o'rganish

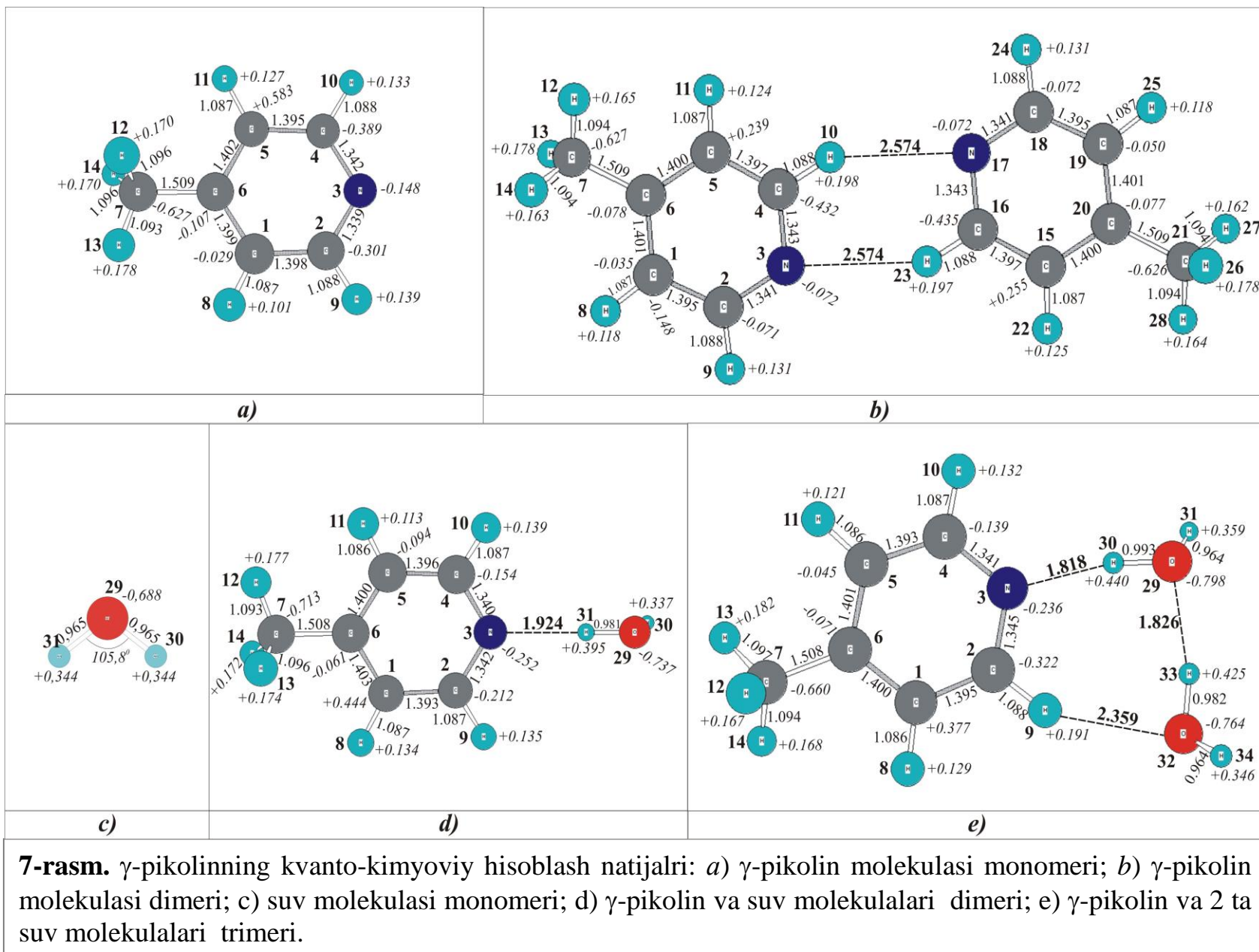
Molekulalararo o'zaro ta'sir tabiatini o'rganish zamonaviy molekulyar fizikaning asosiy tushunchalaridan biridir. Moddalarning asosiy xususiyatlarini va fizik tabiatini o'rganishda molekulalararo ta'sir katta rol o'ynaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli xil optik usullar qo'llaniladi, yorug'likning kombinasion sochilish spektrlarini tahlil qilish orqali modda xususiyatlarini o'rganish va natijalarni zamonaviy kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali olingan natijalar bilan solishtirish bugungi kunda eng yaxshi natijalar beradigan usullardan hisoblanadi [53-57]. Moddalarning xossalari uning qanday molekulalardan tuzilganligiga va bu molekulalar o'zaro qanday

joylashganligiga bog'liq. Amaliyotda ko'pgina masalalarni hal qilishda moddadagi molekulalarning miqdorini, ularning tuzilishini va boshqa xossalarni turli agregat holatlarda bilish talab etiladi. Shu maqsadda γ -pikolin va suv molekulalari uchun kvanto-kimyoviy hisoblash natijalarini o'tkazdik.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda γ -pikolinning monomer, dimer va protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda molekulalarning o'zaro orientatsiyasi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimlanishi, depolyarizasiya koeffitsiyentlari, tebranish chastotalari, dimer va trimer xosil bo'lish energiyalari aniqlandi. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar Gaussian-98 dasturida B3LYP yaqinlashishda 6-31G⁺⁺(d,p) funksiyalar to'plami negizida amalga oshirildi [38].

O'tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblash natijalarini tahlil qilib chiqamiz. 7a-rasmda γ -pikolin monomeri keltirilgan bo'lib, barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan azot atomi esa manfiy zaryadlangan, bunda azot atomiga qo'shni turgan N⁹, N¹⁰ va SH₃ guruhidagi vodorod atomlari zaryadlari katta. Xuddi piridinga o'xshash H⁹N³ va H¹⁰N³ atomlar orasidagi masofalar 2,064 va 2,065 Å ga teng. Shuningdek, N⁹S²N³ va N¹⁰C⁴N³ atomlar orasidagi burchaklar 116⁰ ga teng bo'lsa, C¹C²N⁸ va H⁹C⁴C⁵ atomlar orasidagi burchak 120⁰ ga tengdir. Demak, azot atomiga qo'shni turgan N⁹ va N¹⁰ atomlar azot atomi bilan kuchli o'zaro ta'sirlashadi va bog' uzunliklari ham vodorod bog' uzunligiga to'g'ri keladi. Bu esa molekula ichida ichki molekulyar vodorod boglanish mavjud degan xulosaga olib keldi. Hisoblashlarda γ -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 500 sm⁻¹ spektral chizig'iga 518,9 sm⁻¹ polosa va 1000 sm⁻¹ spektral chizig'iga 1012,6 sm⁻¹ polosa mos kelar ekan.

7-b rasmda γ -pikolin molekulasining dimer keltirilgan. Hisoblashlar ikkita γ -pikolin molekulasini o'rtasida o'zaro vodorod boglanish mavjud bo'lib, yopiq strukturali dimer hosil qilishini ko'rsatdi. Birinchi vodorod bog'lanish birinchi γ -pikolin molekulasining 3N atomi bilan ikkinchi γ -pikolin molekulasining 23 H atomi orasida vujudga kelib, bu bog uzunligi 2,574 Å ni tashkil etadi. Ikkinchi



vodorod boglanish birinchi γ -pikolin molekulasi bilan ikkinchi γ -pikolin molekulasi orasida vujudga keladi, bu bog uzunligi $2,574 \text{ \AA}$ ga teng ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi $1,6 \text{ kkal/mol}$ ni tashkil etadi. Bunday dimer hosil bo'lishi tajriba natijalaridagi polosaning yuqori chastota tomonidan assimetriyaga egaligini tushuntirib, bu γ -pikolin dimerlariga tegishli ekanligini ko'rsatadi.

Hisoblashlarda γ -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 500 sm spektral chizig'iga $518,9 \text{ sm}^{-1}$ polosa mos kelsa, γ -pikolin dimeri hosil bo'lishda bu chiziq ikkiga ajralar ekan, ya'ni $521,3$ va $521,6 \text{ sm}^{-1}$ chiziqlardir. Bu esa dimer hosil bo'lish energiyasi kamayishiga olib keladi.

7-c rasmda suv molekulasi monomeri keltirilgan. 7-d rasmda γ -pikolin va suv molekularining dimeri keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, vodorod boglanish γ -pikolin molekulasi bilan suvning H atomi orasida vujudga keladi, bu bog uzunligi $1,924 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi. Dimer hosil bo'lish energiyasi $5,5 \text{ kkal/mol}$ ni tashkil etadi. γ -pikolin molekulasi atomlar orasidagi masofa sezilarli ravishda o'zgarib borgan. Zaryadlar taqsimotining o'zgarishi ham kuzatildi. Vodorod boglanish hosil qilgan $\text{O}^{30}\text{H}^{31}\text{N}^3$ atomlar orasidagi burchak 180° ga teng.

Hisoblashlarda γ -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 500 sm spektral chizig'iga $528,7 \text{ sm}^{-1}$ polosa, 1000 sm spektral chizig'iga $1022,6 \text{ sm}^{-1}$ polosa mos keldi.

7 e-rasmda bitta γ -pikolin molekulasi va 2 ta suv molekularining o'zaro orientatsiyasi keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, bunday tipdagi agregatlarning hosil bo'lishida 3 xil boglanishga ega bo'lgan molekulararo vodorod boglanish hosil bulishi natijasida yopik strukturali trimer kuzatilar ekan. Birinchi vodorod boglanish birinchi suv molekulasi bilan 30N atomi bilan γ -pikolin molekulasi bilan 3N atomi orasida vujudga keladi, bu bog uzunligi $1,818 \text{ \AA}$ ga teng. Ikkinchi vodorod boglanish birinchi suv molekulasi bilan 29 O atomi bilan

ikkinchi suv molekulasining 33N atomi o'rtasida vujudga keladi. Bu boglanish uzunligi 1,826 Å ga teng, Uchinchi vodorod boglanish ikkinchi suv molekulasining 32O kislorod atomi bilan γ -pikolin molekulasidagi azot atomiga qo'shni turgan 9 N vodorod atomi o'rtasida xosil buladi. Bu bog uzunligi 2,359 Å ga teng bo'lib, trimer hosil bulish energiyasi 12,6 kkal/mol ni tashkil etadi.

Hisoblashlarda γ -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 500 sm spektral chizig'iga 533,9 sm^{-1} polosa, 1000 sm spektral chizig'iga 1024,5 sm^{-1} polosa mos kelar ekan.

XULOSA

1. γ -pikolin boshqa ba'zi azotli molekulalar kabi protonodonorli molekulalar bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan. Bunday vodorod bog'lanish hosil bo'lishida tebranish polosasi monomeriga nisbatan yuqori chastota tomonga siljir ekan. Bu siljish vodorod bog'lanishda qatnashuvchi molekulalarga bog'liq bo'lib, protonodonorlik xususiyati qancha katta bo'lsa, siljish ham shuncha katta bo'lar ekan.
2. γ -pikolinning vodorod bog'lanish hosil qilishi va π elektronlarning o'zaro ta'siri halqaning mustahkamligini oshiradi hamda γ -pikolin halqasi tebranishiga tegishli spektral chiziqning yuqori chastota tomonga siljishiga olib kelar ekan.
3. γ -pikolinning azot atomi hamda unga eng yaqin turgan vodorod atomi, qo'shni molekulalarning xuddi shunday atomlari bilan vodorod bog'lanish yordamida kuchsiz dimer hosil qilar ekan.
4. Azot atomi bilan unga eng yaqin turgan vodorod atomlari o'rtasida kuchli o'zaro ta'sir mavjud. Bu o'zaro ta'sirdagi atomlar orasidagi masofa vodorod bog' uzunligiga yaqin bo'lganligi uchun bu ta'sirni ichki vodorod bog'lanish deb aytish mumkin.
5. γ -pikolin molekulalari protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan molekulalar bilan nafaqat dimerlar, balki, yopiq strukturali trimerlar hosil qilar ekan. Bunday trimerlar hosil bo'lishi spektral chiziqning yanada yuqori chastota tomonga siljishiga olib keladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – Москва: Наука, 1982, -312 С.
2. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. -Л. Изд. Наука. 1972. -265 С.
3. Преждо В.В., Крайнов И.П. Межмолекулярные взаимодействия и электрические свойства молекул. - Харьков, 1994, -239 С.
4. Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва: Знание. 1983. - 64 с.
5. Валькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. –Москва, Ленинград, 1955, -638 С.
6. Краснова К.С. Строение вещества. -Москва, Высшая школа, 1995, -512 С.
7. Ландсберг Г.С. "Оптика" . Тошкент "Ўқитувчи"— 1981 йил.
8. Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. Пер. с англ. Е.А.Пазюк. М.: Мир, 1984, -216 С.
9. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. Пер. англ.; под ред. Б.В. Локшина. М.: Мир, 1985. -272 С.
10. Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
11. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.
12. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462
13. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
14. Ojha A.K., Srivastava S.K., Schlucker S., Kiefer W., Asthana B.P., Singh R.K. Improper hydrogen bonding motional narrowing in in binary mixtures of 2- and 3-bromopyridine in methanol probed by polarized polarized Raman and DFT calculations //J. Raman Spectrosc. 2007, 38, pp.1656-1664.

15. Barnes R.B., Gore R.C., Liddel U., Williams V.Z. Infrared spectroscopy, industrial applications and bibliography. New-York, Reinhold Pub. Corp., 1944, p. 11.
16. Asthana B.P., Takashi H., Kiefer W. Study of vibrational dephasing and frequency shifts in hydrogen-bonded systems by four-channel Raman difference spectroscopy // Chem. Phys. Let., 1983 V.94, Is.1, pp. 41-47.
17. Lalanne L., Tassaing T., Danten Y., Besnard M. Raman and infrared studies of hydrogen-bonding in supercritical ethanol // J. Mol. Liq. 2002, 98-99, pp. 201
18. Schlucker S., Singh R.K., Asthana B.P., Popp J., Kiefer W. Hydrogen-bonded pyridine–water complexes studied by density functional theory and Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. A, 2001, 105 (43), pp 9983–9989.
19. Hobza R., Havlas Z. Blue-Shifting Hydrogen Bonds // Chem. Rev. 2000. 100, pp. 4253-4264.
20. Брандмюллер И. Мозер Г. "Введение в комбинационная спектроскопия" Мир - 1972 г.
21. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman spectroscopy.//Academic. Press. Inc. 1994, p.363
22. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Сор. Обр.Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
23. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию.//УФН. 1998. №12(168). С.1341-1360.
24. Хабибуллаев П.К., Булавин Л.А., Погорелов В.Е., Тухватуллин Ф.Х., Лизенгевич А.И., Отажонов Ш.О., Жумабаев А. Динамика молекул в жидкостях. Изд. «Фан», АН РУз, Ташкент, 2009, - 410 С.
25. Шорыгин П.П., Бурштейн К.Я. Применение методов квантовой химии при спектроскопических исследованиях органических соединений // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 8. С. 1345-1375.
26. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Изд-ва “Мир” и “МГУ”, М., 2001, -518 С.

27. Frish M.J, Head-Gordon M, Pople J.A. Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties // J. Chem. Phys. 1990, 141, pp. 189-196.
28. Becke A.D. Density functional thermochemistry 3 the role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993, 98 (7), pp. 5648-5652.
29. Lee C., Yang W.R., Parr G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988, 37, pp. 785.
30. Лебедова В.В. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. - 353 С.
31. 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.
32. Раутиан С.Т. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517.
33. Технический описание спектрометра ДФС — 52.
34. Литвиненко М.С. Химия продуктов коксования. - Киев, 1974. -95 С.
35. Свентославский В.В. Физическая химия каменноугольной смолы. -М.: Химия, 1968. -218 С.
36. Петренко Д.С. Пиридиновые и хинолиновые основания. -М.: Металлургия, 1973. С. 9.
37. www.wikipedia.ru
38. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
39. Tukhvatullin F.H., Hudayberdiev B.G., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A. Aggregation of molecules in liquid pyridine and its solutions. Raman spectra and quantum-chemical calculations // J. Mol. Liq. 2010, 155, pp. 67-70.
40. Schlucker S., Singh R.K., Asthana B.P., Popp J., Kiefer W. Hydrogen-bonded pyridine–water complexes studied by density functional theory and Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. A, 2001, 105 (43), pp 9983–9989.

41. Singh R.K., Asthana B.P., Verma A.L. Pathak C.M. Raman study of the concentration dependence of the frequency shifts and linewidth changes in a (3Cl-pyridine + methanol) system // Chem. Phys. Let., 1997. T.278. №1-3. C. 35-40.
42. Kreyenschmidt M. Eysel H.H. Asthana B.P. Study of the pyridine–methanol system using four-channel Raman spectroscopy: Concentration dependence of frequencies, line widths and integrated intensities // J. Raman Spectrosc. 1993, V.24, Is.10, pp. 645-652.
43. Singh R.K., Asthana B.P., Singh P.R., Chakraborty T., Verma A.L. Raman study of the vibrational relaxation of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretching mode of acrylonitrile in binary liquid mixtures with hydrogen donor solvents // J. Raman Spectrosc. 1998, 29, 7, pp. 561-566.
44. Singh D., Vikram K., Singh D.K., Kiefer W., Singh R.K. Raman study of hydrogen-bonded 2- and 3-chloropyridine with methanol // J. Raman Spectrosc. 2008, 39, pp. 1423-1432.
45. Berg E.R., Freeman S.A. Green D.D., Ulness D.J. Effects of hydrogen bonding on the ring stretching modes of pyridine // J. Phys. Chem. A, 2006, 110, pp. 13434-13446.
46. Szatyłowicz H. Structural aspects of the intermolecular hydrogen bond strength: H-bonded complexes of aniline, phenol and pyridine derivatives // J. Phys. Org. Chem., 2008, 21, pp. 897-914.
47. Balon M., Guardado P., Munoz M.A., Carmona C. A spectroscopic study of the hydrogen bonding and π – π stacking interactions of harmane with quinoline // Biospectroscopy. 1998, V. 4, Issue 3 pp. 185-195.
48. Warycha S., Rytting J.H. Vapor pressure studies of pyridine, picolines and 2,6-lutidine in isooctane // J. Solution Chem., 1984, V. 13, Is. 8, pp. 589-598.
49. Wawer I., Warycha S. ^1H and ^{13}C NMR study of the interaction of pyridine, picolines and 2,6- dimethylpyridine with 2,2,4-trimethylpentane // Polish J. Chem. 1985, 59, pp. 565-572.

50. Сагитова Э.В., Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К. Изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах пиколинов по спектрам комбинационного рассеяния // *Опт. и спектр.* 1970. Т.28. В. 3. С. 465-470.
51. Sabirov L.M., Semenov D.I., Khaidarov Kh.S. Temperature and concentration dependences of the frequency shift of the Rayleigh line fine-structure components in aqueous solutions of γ -picoline // *Opt. and spectros.*, 2007, 103, 3, pp. 490-495.
52. Sabirov L.M., Semenov D.I., Khaidarov Kh.S. Mandelshtam-Brillouin scattering spectra of aqueous solutions of γ -picoline and manifestation of a phase transition of the structural type in these spectra at low concentrations of γ -picoline // *Opt. and spectros.*, 2008, 105, pp. 369-376.
53. Deckret V., Asthana B.P., Mishra P.C., Kiefer W. Dimer and trimer in pyridine-ethanol mixture reinvestigated applying the scanning multi-channel raman difference technique and AM1 molecular orbital calculations // *J. Raman Spectrosc.* 1996, V. 27, Is.12 , pp. 907-913.
54. Singh R.K., Srivastava S.K., Ojha A.K., Arvind U., Asthana B.P. Study of vibrational dephasing of C-Cl stretching mode of 2Cl-pyridine and 3Cl-pyridine in methanol environment by polarized Raman study and DFT calculations // *J. Raman Spectrosc. (Kiefer special issue)*, 2006, 37, pp.76-84.
55. Ojha A.K., Srivastava S.K., Schlucker S., Kiefer W., Asthana B.P., Singh R.K. Improper hydrogen bonding motional narrowing in in binary mixtures of 2- and 3-bromopyridine in methanol probed by polarized polarized Raman and DFT calculations // *J. Raman Spectrosc.* 2007, 38, pp.1656-1664.
56. Doroshenko I., Lizengevych O., Pogorelov V., Savransky L. Associates of methanol molecules: quantum-chemical calculations and vibrational spectra // *Ukr. J. Phys.* 2004. V.49, 6, pp. 540-544.
57. Boyd S., Boyd R. A density functional study of methanol clusters // *J. Chem. Theory Comput.* 2007, 3, pp. 54-61.