

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

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

*Qo‘lyozma huquqida
UDK535.33*

XUDAYQULOV BEKZOD BOBOMURODOVICH

**NITROMETAN MOLEKULASI AGREGATSIYALARIDA VODOROD
BOG‘LANISHNI KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLAR
YORDAMIDA O‘RGANISH**

Mutaxassislik: 5A140202 – “FIZIKA (yo‘nalishlar bo‘yicha)”

Magistri akademik darajasini olish uchun yozilgan

D I S S E R T A T S I Y A

**Ish ko‘rib chiqildi va himoyaga qo‘yildi.
«Optika va spektroskopiya» kafedrası
mudiri fizika-matematika fanlari doktori,
prof. Jumabaev A.**

«_____» _____ 2014 yil

**Ilmiy rahbar:
fizika-matematika fanlari
doktori, prof. Jumabaev A**

«_____» _____ 2014 yil

SAMARQAND – 2014

MUNDARIJA

Kirish	3
I BOB. SUYUQLIKLARDA YORUG‘LIKNING SOCHILISHI	
VA MOLEKULALARARO VODOROD BOG‘LANISH..	7
1.1 §. Yorug‘likning suyuqliklarda va eritmalarda sochilishi.....	7
1.2 §. Yorug‘likning kombinatsion sochilishi	22
1.3 §. Molekulalararo vodorod bog‘lanish va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo‘lishi	31
1.4 §. Kvant-kimyoviy hisoblash usullari.....	37
II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA KVANTO-	
KIMYOVIY HISOBLASHLARNI BAHOLASH	43
2.1 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.....	43
2.2 §. Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash.....	47
2.3 §. Kvant-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi....	49
III BOB. TAJRIBA VA NAZARIY HISOBLASHLAR	53
NATIJARINING TAHLILI	
3.1 §. Kombinatsion sochilish spektrlarida nitrometanning tebranish chastotalarini o‘rganish	53
3.2 §. Nitrometanda molekulalararo ta’sir tabiatini kvant-kimyoviy hisoblashlar yordamida o‘rganish	56
Xulosa	69
Foydalanilgan adabiyotlar	70

Kirish

Ishning dolzarbligi: Molekyulalararo o'zaro ta'sirlar ichida vodorod bog'lanish alohida ahamiyatga ega. Bunday bog'lanish yo'naltirilgan o'zaro ta'sir bo'lib, bog'lanish energiyasi 1-2 kkal/mol dan 30-40 kkal/mol gacha bo'ladi. Vodorod bog'lanish kimyo, fizika, biologiya fanlarida o'zining muhim o'rniga ega. Molekulalararo vodorod bog'lanish hayotning muhim tarkibiy qismi hisoblangan suvning va boshqa suyuqliklarning zarrachalari orasidagi ta'sirini vujudga keltiradi. Suv yaxshi erituvchi hisoblanadi. H - bog'lanish elektroni yetishmaydigan atom va yuqori zichlikga ega elektronli molekulalar orasida sodir bo'ladi.

So'nggi yillarda suyuqliklarning statistik nazariyasini yaratishda bir qancha yutuqlarga erishganligiga qaramasdan, ko'plab qiyinchiliklarga duch kelinmoqda. Murakkab moddaning molekulyar spektrlari nurlanishi katta ahamiyatga egadir. Moddaning asosiy xususiyatlari va fizikaviy tabiatini o'rganishda molekulalararo o'zaro ta'sir katta ro'l o'ynaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli optik moddalar orasida eng effektivlirog'i yorug'likning kombinasion sochilish usulidir. Kombinasion sochilish spektrlarini o'rganish shu moddaning tarkibida qanday ximiyaviy elementlar borligini emas, balki elementlarning atomlari qanday qilib molekulaga guruhlanishini ham bildiradi. Bu usul sanoatda, masalan, aviasiyada benzin sifatini tekshirishda va ximiyaviy erituvchilar va boshqalarni tarkibini aniqlashda keng qo'llaniladi. Kombinasion sochilish spektrlari yordamida molekulalararo o'zaro ta'sirlar to'g'risida ma'lumot olish uchun turli xil usullardan foydalanish bo'yicha ko'p yillardan buyon izlanishlar olib borilmoqda va bu sohada bir qancha ishlar qilingan. Bu soha bilan shug'ullanuvchi ko'pchilik tadqiqotchilar bu molekulalarda kuzatiladigan turli effektlarning yuzaga kelishini har xil o'zaro ta'sirlar orqali tushuntirishgan.

Tadqiqot obyekti: Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi hali to'lig'icha o'rganilmagan. Dissertasiya

ishidagi tadqiqotlar nitrometan molekulasini va uning dimetilsulfoksid bilan eritmasida o'tkazildi. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar molekulyar agregatlar hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntirishda mavjud bo'lgan muammolarni yechish uchun xizmat qiladi.

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

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar bajarildi:

- toza nitrometanda molekulalararo o'zaro ta'sir va agregatlar hosil bo'lishining o'ziga xos xususiyatlarini ularning spektral namoyon bo'lishi natijalaridan foydalanib o'rganish;
- nitrometan molekulalararo o'zaro va eritmalaridagi ta'sirlashuvini kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali o'rganish;
- nitrometanning molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishining o'ziga xos xususiyatlarini o'rganish;
- nitrometan molekulasini ishtirokida vodorod bog'lanish vositasida hosil bo'ladigan agregatlar tarkibi va tuzilishini aniqlash.

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

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

Tadqiqot ishning ilmiy yangiligi: nitrometanning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 917 sm^{-1} spektral chizig'ining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari o'rganilgan va bu spektral chiziqlarning maksimumlari orasidagi farq $2,1\text{ sm}^{-1}$ ga teng ekanligi aniqlangan. Nazariy hisoblashlar orqali nitrometan molekulalari o'zaro molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil qilishi va dimerda molekulalar o'zaro ta'sirlashuvi murakkab bo'lishini hamda bu ta'sirlashuvning asosiy mexanizmi dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuvdan iborat ekanligini ta'kidlangan. Shuningdek, uchta

nitrometan molekulalari o'zaro molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali trimer hosil bo'lishi ko'rsatilgan. Nitrometan va demitilsulfioksid molekulalari molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lishi aniqlangan.

Tadqiqot ishining amaliy ahamiyati: bunday tadqiqotlar fundamental xarakterga ega, optika va molekulyar fizikaning muammoli masalalarini yechishga qaratilgan, ya'ni – moddaning suyuq holatida molekulalar agregasiyasi 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.

DISSERTASIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiya ishi kirish, uchta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiya 73 varaq matn, 9 ta rasm, 5 ta jadval va 52 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

Kirish qismida: Ishning umumiy tavsifi hamda dolzarbligi keltirilgan bo'lib, molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishga talluqli tadqiqotlardan foydalangan holda, muammoning qo'yilishi shakllantirilganligi, ishning maqsad vazifalari, ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati keltirilgan.

Birinchi bobda: Dissertatsiyaning adabiyotlar sharhi keltirilgan bo'lib bunda yorug'likning suyuqliklarda va eritmalarda sochilishi, yorug'likning kombinatsion sochilishi, molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning

tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi va kvanto-kimyoviy hisoblash usullariga doir ma'lumotlar keltirilgan.

Ikkinchi bobda: tajriba qurilmasi va uning tavsifi, ya'ni DFS-52 spektrometri lazer manbai yordamida yoritilgan suyuq, kristall va polikristall moddalarda kombinasion sochilish konturini olish va qayd qilish, uning ishlash prinsipi, DFS-52 spektrometrining tarkibi, optik sxemasi, tajriba natijalari va nazariy hisoblashlarni o'tkazish usullari va natijalarni baholash kabi ma'lumotlar keltirilgan.

O'rganilgan moddalarning to'liq tasnifi, nima sababdan shu moddani tanlab olganligi hamda moddalarni qanday qilib tozaligini aniqlash va ularni qanday qilib tozalash, tadqiqot natijalarini olishga tayyorlash va konsentratsiya tayyorlash usullari fizik xossasi, kimyoviy xossasi, o'rganilgan moddalarning turli sohalarda keng ishlatilishi va qo'llanishi batafsil yoritilgan.

Uchinchi bobda: Olingan natijalar va ularning tahlili, tanlab olingan moddaning yorug'likning kombinasion sochilish usuli yordamida olingan tajriba natijalari va nazariy hisoblashlar natijalari tahlili batafsil yoritilgan. Nazariy hisoblashlar Xartri-Fok yaqinlashishida $6-31++G(d,p)$ funksiyalar to'plami negizida amalga oshirilgan.

I BOB. SUYUQLIKLARDA YORUG'LIKNING SOCHILISHI VA MOLEKULALARARO VODOROD BOG'LANISH

1.1 §. Yorug'likning suyuqliklarda va eritmalarda sochilishi

Suyuqliklarda turli zarrachalardan sochilgan yorug'lik interferensiyasi juda kuchli. Shuning uchun suyuqliklarda sochilgan yorug'lik intensivligini har bir zarradan tarqalayotgan ikkilamchi to'lqin summasi deyish qiyin. Bu aytilganlardan ko'rinadiki, Reley nazariyasini suyuqliklar uchun qo'llab bo'lmaydi. [1, 2]

Suyuqliklarda yorug'lik sochilishning fenomenologik nazariyasini Smoluxovskiyning yorug'lik moddalarda zichlik va oriyentatsiya fluktuatsiyasi tufayli sochiladi degan xulosasiga asoslanib Eynshteyn yaratadi.

Yorug'likning suyuqliklarda sochilishining termodinamika qonunlariga asoslangan fenomenologik nazariyasini Eynshteyn yaratdi. Bu nazariyada suyuqlik uzluksiz muhit deb faraz qilinadi va suyuqlik tuzulishining biror modeliga asoslanmaydi. Shu sababli bu nazariya fenomenologik nazariya deyiladi. Sochilish intensivligini topishda faqat zichlik va temperatura fluktuatsiyalari hisobga olinadi. Chunki oriyentatsiya fluktuatsiyasini termodinamika qonunlari asosida hisoblab bo'lmaydi.

Molekulalarning issiqlik harakati zichlik fluktuatsiyasiga olib keladi, bu esa dielektrik singdiruvchanlik fluktuatsiyasiga sabab bo'ladi. Bu bog'lanish quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho \quad (1)$$

bu yerda $\Delta \varepsilon$ - dielektrik singdiruvchanlikning fluktuatsiyasi.

$\Delta \varepsilon$ - ning temperatura fluktuatsiyasiga bog'liq bo'lgan qismi

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \Delta T \quad (2)$$

juda kichik bo'lganidan temperatura fluktuatsiyasi tufayli sochilgan yorug'lik intensivligi umumiy intensivlikning 0,1 – 1% ni tashkil etadi. Shuning uchun ham dielektrik singdiruvchanlik fluktuatsiyasining temperatura fluktuatsiyasiga bog'liq qismini hisobga olmaymiz. Faqat zichlik fluktuatsiyasi hisobga olinadi. Agar suyuqlik elektr maydoniga kiritilsa u qutblanadi va dipol momenti

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E \quad (3)$$

Biror v hajmning dielektrik singdiruvchanligi

$$\varepsilon^1 = \varepsilon + \Delta\varepsilon \quad (4)$$

bu yerda ε - o'rtacha dielektrik singdiruvchanlik, $\Delta\varepsilon$ - ε - ning fluktuatsiyasi. U vaqtda shu hajmining dipol momenti

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} Ev = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} Ev + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} Ev \quad (5)$$

Agar suyuqlikga qutblangan yorug'lik tushayotgan bo'lsa, xar bir molekulada dipol momenti paydo bo'lib, u elektromagnit to'lqinlar tarqata boshlaydi. O'zgaruvchan dipol momentiga ega bo'lgan v hajmdagi molekulalarning tarqatgan elektromagnit to'lqinlarining r masofadagi nuqtada hosil qilgan elektr maydon kuchlanganligini quyidagicha yozsa bo'ladi:

$$E^{s^1} = E^s + \Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} vE \sin \theta + \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} vE \sin \theta \quad (6)$$

Bunda θ - radius vektori r bilan dipolning tebranma yo'nalishi orasidagi burchak, (6) ning ikkinchi hadi o'sha nuqtada maydon kuchlanganligining fluktuatsiyasi,

$$\Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \cdot \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} vE \sin \theta, \quad (7)$$

bunga (1) ni qo'ysak

$$\Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \cdot \frac{E}{4\pi} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \Delta \rho \right) vE \sin \theta \quad (8)$$

Kuchlanganlik fluktuatsiyasi zichlik fluktuatsiyasi bilan xarakterlanadi. Sochilgan yorug'lik intensivligini topish uchun kuzatilayotgan nuqtaga hamma

elementlar hajmlardan kelayotgan elektromagnit to'liqlar maydon kuchlanganliklari fluktuatsiyalarining summasini olib, uni kvadratga ko'taramiz:

$$\left(\overline{\sum \Delta E_i} \right)^2 = \frac{\omega^4}{c^4 r^2} \frac{E^2}{16 \pi^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \sin^2 \theta \left(\overline{\sum v_i \Delta \rho_i} \right)^2 \quad (9)$$

bu formuladagi $\left(\overline{\sum v_i \Delta \rho_i} \right)^2$ ni topamiz:

$$\left(\overline{\sum v_i \Delta \rho_i} \right)^2 = v^2 \overline{\sum \Delta \rho^2} + v^2 \sum \Delta \rho_i \Delta \rho_k \quad (10)$$

$\Delta \rho_i$ va $\Delta \rho_k$ lar bir-biriga bog'liq bo'lmagani uchun $\Delta \rho_i \Delta \rho_k = 0$ u vaqtda

$$\left(\overline{\sum v_i \Delta \rho_i} \right)^2 = v^2 \Delta \rho^2 N = v \Delta \rho V \quad (11)$$

bunda V – umumiy hajm, N – elementlar hajmlar soni. (11) ni (9) ga qo'ysak va

$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ ni hisobga olsak,

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \sin^2 \theta v \Delta \rho^2 V \quad (12)$$

Bu yerda $\Delta \rho^2$ ni hisoblasak, quyidagini hosil qilamiz:

$$\overline{\Delta \rho^2} = \frac{\rho^2}{v} \kappa T \chi \quad (13)$$

(13) ni (12) ga qo'ysak.

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{2 \lambda^4 r^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \kappa T \chi V \sin^2 \theta \quad (14)$$

Bu qutblangan yorug'lik suyuqlikka tushganda sochilgan yorug'likning intensivligi.

Agar tabiiy nur tushayotgan bo'lsa, uni bir-biriga perpendikulyar qutblangan ikki nur deb olib, ularning har biridan sochilgan yorug'liklarning intensivliklarini ko'shsak,

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{2 \lambda^4 r^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \kappa T \chi V (1 + \cos^2 \theta) \quad (15)$$

Bu Eynshteyn-Smoluxovski formulasi, bu yerda Y – sochilish burchagi. Bu formula gazlar uchun chiqarilgan formulaga o'xshaydi. (15) dan sochilish va ekstinksiya koeffitsiyentlarini topsak,

$$R = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \kappa T \chi \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \quad (16)$$

$$h = \frac{16\pi^3}{6\lambda^4} \kappa T \chi \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \quad (17)$$

Eynshteyn-Smoluxovski formulasini izotrop gazlar uchun chiqarilgan formulaga keltirish mumkin. Ma'lumki,

$$R_r T = PV \quad (18)$$

buni N_A ga bo'lamiz:

$$\frac{R_r T}{N_A} = \frac{PV}{N_A} \quad (19)$$

bundan $\kappa T = \frac{P}{N_1}$. Izotermik siqiluvchanlik $\chi = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$. Bu tengliklarni

hamda

$$\rho = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \rho \frac{\partial n^2}{\partial \rho} = 2(n-1) \quad \text{va} \quad n-1 = 2\pi N_1 \alpha$$

ni hisobga olsak,

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 r^2} \cdot \frac{P}{N_1} 4(n-1)^2 V (1 + \cos^2 Y) \quad (20)$$

bundan

$$I = I_0 \frac{2\pi^2}{\lambda^4 r^2} \frac{(n-1)^2}{N_1} V (1 + \cos^2 Y) \quad (21)$$

Shu formulani chiqarish kerak edi.

Suyuqliklardan sochilgan yorug'likning molekulyar nazariyasini birinchi marta Ramanatan taqdim qildi. U molekulaga ta'sir etuvchi maydonni quyidagi Lorens maydoniga teng deb oldi:

$$I_{\phi\phi} = \frac{\varepsilon + 2}{3} E \quad (22)$$

Ikkinchidan molekular o'rtasida oriyentatsion o'zaro ta'sir yo'q, ya'ni molekulaning oriyentatsiyasi boshqa molekulalarning oriyentatsiyasiga bog'liq emas deb hisobladi.

Izotrop zarrachalar uchun Ramanatan nazariyasini ko'rib chiqamiz. Agar suyuqlikka qutblangan yorug'lik tushayotgan bo'lsa, uning elektr maydon kuchlanganligi ta'sirida o'zgaruvchan dipolga ega bo'lib qolgan molekula o'zidan ikkilamchi elektromagnit to'lqinlar socha boshlaydi. Bu molekulaning dipol momenti,

$$P = \alpha \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) E \quad (23)$$

Yorug'likning sochuvchi hajmni o'lchovi λ dan kichik bo'lgan elementlar hajmlarga bo'lamiz. Shulardan N zarrachaga ega bo'lgan biror hajmining dipol momenti,

$$P_v = \alpha N \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right) E \quad (24)$$

Shu elementlar hajm sochgan yorug'lik intensivligi quyidagicha bo'ladi:

$$\left(\overline{\Delta \sum E_i^s} \right)^2 = \frac{16 \pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 E^2 \overline{\Delta N^2} \sin^2 \theta \quad (25)$$

Gazlarda $\overline{\Delta N^2} = N$ edi, ammo suyuqliklarda bu tenglik bajarilmaydi. Shuning uchun,

$$\Delta \rho^2 = \kappa T \chi \frac{\rho^2}{v} \quad (26)$$

Tenglikning ikkala tomonini ham zarrachalar massasining kvadratiga bo'lsak, $N = \rho/m$ bo'lganidan,

$$\overline{\Delta N^2} = \kappa T \chi \frac{N^2}{v} = \kappa T \chi N_1^2 v \quad (27)$$

(27) ni (20) ga qo'ysak,

$$\left(\overline{\Delta \sum E_i^s} \right)^2 = \frac{16 \pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \kappa T \chi N_1^2 v \sin^2 \theta \quad (28)$$

Umumiy intensivlikning topish uchun (28) ni elementlar hajmlar bo'yicha qo'shib chiqamiz:

$$I = I_0 \frac{16 \pi^4}{\lambda^4 r^2} \alpha^2 \left(\frac{\varepsilon + 2}{3} \right)^2 \kappa T \chi N_1^2 v \sin^2 \theta \quad (29)$$

Bu yerda $\frac{16 \pi^2}{9} N_1^2 \alpha^2 = \frac{(n^2 - 1)^2}{(n^2 + 2)^2}$ - Lorens-Lorens formulasini hisobga olsak,

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \kappa T \chi V (n^2 - 1)^2 \sin^2 \theta \quad (30)$$

Bu qutblangan yorug'lik tushganda izotrop molekuli suyuqlikdan sochilgan yorug'lik intensivligini hisoblash formulasi.

Sochuvchi suyuqlikka tabiiy yorug'lik tushayotgan bo'lsa, sochilgan yorug'lik intensivligi quyidagicha ifodalanadi:

$$I = I_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} \kappa T \chi V (n^2 - 1)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (31)$$

Bundan sochilish konstantasini topsak,

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \kappa T \chi (n^2 - 1)^2 \quad (32)$$

King-Ramanatan formulasi kelib chiqadi.

Suyuqlik molekullari anizotrop bo'lganda, zichlik fluktuatsiyasi bilan birga anizotropiya fluktuatsiyasini ham hisobga olmoq kerak. Anizotropiya fluktuatsiyasi Ramanatan nazariyasida xuddi gazlarda anizotrop sochilishni topgandagidek hisobga olinadi. Gazlar uchun olganimizda $\left(\overline{\Delta \sum \vec{P}_i \vec{q}} \right)^2$ ning

o'rtacha qiymatini topgan edik.

$$\left(\overline{\Delta \sum \vec{P}_i \vec{q}} \right)^2 = \left(\vec{P}_i \vec{q} \right) \overline{\Delta N^2} + \overline{\left(\vec{P}_i \vec{q} \right)^2} N - \overline{\left(\vec{P}_i \vec{q} \right)^2} N \quad (33)$$

(33) ning birinchi hadi zichlik fluktuatsiyasi tufayli sochilishni hisobga oladi.

Gazlarda $\overline{\Delta N^2} = N$ edi, suyuqliklarda $\overline{\Delta N^2} \neq N$.

Agar $\overline{\Delta N^2}$ ning qiymatini (27) dan (33) ga qo'yib, birinchi va uchinchi hadlarni guruhlab, ikkinchi xadning o'rtacha qiymatini topib intensivlik formulasini

qo'ysak, 90^0 burchak ostida sochilayotgan yorug'lik intensivligining formulasini hosil qilamiz. Agar $n^2 - 1 = (n^2 + 2) \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha$ ni hisobga olsak,

$$I_{\perp} = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_1 V \left(\beta \alpha^2 + \frac{7}{45} \gamma^2 \right) \quad (34)$$

$$I_{\parallel} = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_1 V \frac{6}{45} \gamma^2 \quad (35)$$

Umumiy intensivlik,

$$I_{90} = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 N_1 V \left(\beta \alpha^2 + \frac{13}{45} \gamma^2 \right) \quad (36)$$

Bu yerda $\beta = KTN_1 V$.

Bu formulalar Ramanatan formulalari. (34) va (35) formulalarga asosan Δ ni Ramanatan nazariyasidan suyuqliklarda sochilgan yorug'lik uchun topsak,

$$\Delta = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{\frac{6}{45} \gamma^2}{\beta \alpha^2 + \frac{7}{45} \gamma^2} \quad (37)$$

Bu formula bilan topilgan qutblanish koefitsiyenti tajriba natijalariga to'g'ri kelmaydi. Ramanatan bu farqni o'zi aytganidek molekulalar o'rtasida o'zaro ta'sir yo'q degan faraziga qarshi, molekulalar o'rtasida oriyentatsion o'zaro ta'sir borligidan deb tushuntiradi.

Raman bilan Krishnan bu farqni molekulaga ta'sir qiluvchi maydon anizotrop, anizotropik esa molekulalarning sferik emasligidan kelib chiqqan deb tushuntirmoqchi bo'ldi. Shunday qilib, maydon va molekulaning anizotropiligini hisoblab chiqdi. Lekin natija tajribaga muvofiq tushmadi. Chunki ular hisoblagan effekt hisobga olmaslik darajada kichik edi. Asosiy sabab molekulalar orasidagi oriyentatsion o'zaro ta'siridir [3].

Yorug'lik sochilishning molekulyar nazariyasini Anselm ham yaratishga harakat qildi. Uning nazariyasi Ramanatan nazariyasiga asoslanadi, lekin u o'z nazariyasini yaratishda molekulalar o'rtasida oriyentatsion o'zaro ta'sir mavjud deb hisoblaydi. Uning 90^0 burchak ostida sochilgan yorug'lik intensivligi uchun olgan formulasi quyidagicha:

$$I_{\perp} = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 V \left(\beta \alpha^2 + \frac{7}{45} \gamma^2 + \frac{7}{30} \gamma^2 L \right) \quad (38)$$

$$I_{\parallel} = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 V \left(\frac{6}{45} \gamma^2 + \frac{6}{30} \gamma^2 L \right) \quad (39)$$

Umumiy intensivlik,

$$I_{90} = I_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 V \left(\beta \alpha^2 + \frac{13}{45} \gamma^2 + \frac{13}{30} \gamma^2 L \right) \quad (40)$$

Bu yerda L – integral korrelyasion ko'paytuvchi, suyuqliklar tuzilishidagi yaqin tartib bilan xarakterlanadi. L – ni hisoblash uchun suyuqliklarning tuzilishini bilish kerak, lekin suyuqliklar tuzilishi noma'lum. Shuning uchun Anselm nazariyasini tekshirib bo'lmaydi.

Sochilgan yorug'likning parallel, perpendikulyar, izotrop va anizotrop tashkil etuvchilari orasidagi munosabat. Umumiy sochilish doimiysi izotrop va anizotrop sochilish doimiylari yig'indisini shaklida yozish mumkin: [3]

$$I = I_{iz} + I_{an}$$

yoki

$$R = R_{iz} + R_{an} \quad (41)$$

Izotrop molekula uchun $\Delta=0$. Anizotrop molekulali suyuqliklar uchun $\Delta = 6/7$.

Shuning uchun tajribada o'lchangan intensivlik,

$$I_{\parallel} = \frac{6}{13} I_{an}, \quad I_{\perp} = I_{uz} + \frac{7}{13} I_{an} \quad (42)$$

Bundan

$$\Delta = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{\frac{6}{13} I_{an}}{I_{uz} + \frac{7}{13} I_{an}} \quad (43)$$

Demak,

$$I_{an} = I_{uz} \frac{13 \Delta}{6 - 7 \Delta} \quad (44)$$

Umumiy intensivlik,

$$I = I_{uz} + I_{an} = I_{uz} + I_{uz} \frac{13 \Delta}{6 - 7 \Delta} = I_{uz} \left(1 + \frac{13 \Delta}{6 - 7 \Delta} \right) = I_{uz} \frac{6 + 6 \Delta}{6 - 7 \Delta} \quad (45)$$

$$I = I_{uz} \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta}, \quad R = R_{uz} \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} \quad (46)$$

Bu formuladagi R_{iz} ning Eynshteyn-Smoluxovskiylar formulasidan qiymatini keltirib qo'ysak,

$$R = R_{uz} \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \kappa T \chi_T \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \frac{6 + 6\Delta}{6 - 7\Delta} \quad (47)$$

Bu, Δ ni hisobga olgan holdagi Eynshteyn-Smoluxovskiylar formulasi.

Yorug'likning eritmalarda sochilishi. Eritmalarda yorug'lik sochilishi zichlik va oriyentatsiya fluktuatsiyadan tashqari konsentratsiya fluktuatsiyasi hisobiga ham yuz beradi. Eritmalarda yorug'lik sochilishi nazariyasini Eynshteyn, undan keyin esa Kirkvud rivojlantirdi.

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

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

$$R = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} N_1 \alpha^2 \quad (48)$$

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

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

u holda

$$R = \frac{\pi^2 (n^2 - 1)^2}{2\lambda^4 N_1} \quad (49)$$

Gazni bo'shlikdagi eritma deb olsak bo'ladi. Erituvchining sindirish ko'rsatkichi $n_{\text{erituvchi}}=1$, eritmaniki esa $n>1$. Shuning uchun bu formulani siyrak eritmalar, ya'ni konsentratsiyasi past eritmalariga qo'llash mumkin. Erituvchi zarralarini gaz, erituvchini bo'shliqqa o'xshatib olinsa bo'ladi. U vaqtda (49) ni yozamiz:

$$R = \frac{\pi^2 (n^2 - n_0^2)^3}{2\lambda^4 N_1} \quad (50)$$

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

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

u holda

$$R = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n_0^2 \frac{(n - n_0)^2}{N_1} \quad (51)$$

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

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} n_0^2 \frac{(n - n_0)^2}{N_1} \quad (52)$$

Bu formulani o'zgartiramiz, $N_1 = \frac{N_A}{V}$ desak, bu yerda V – erigan moddaning 1 mol miqdori joylashgan eritma hajmi, (52) ning ikkala tomonini $C \frac{M}{V}$ ga bo'lamiz. Bu yerda C – eritma konsentratsiyasi,

$$\frac{h}{C} = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4 C} n_0^2 \frac{(n - n_0)^2}{N_A} V \quad (53)$$

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

$$\frac{h}{C} = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{C} \right)^2 M \quad (54)$$

Bu yerda

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

deb belgilab olsak,

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

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

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

$$P = \frac{\varepsilon' - 1}{4\pi} E = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E \quad (55)$$

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

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} Ev + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} Ev \quad (56)$$

Bu yerda $E = E_0 \sin \omega t$ tushuvchi yorug'likning elektr maydoni kuchlanganligi. Demak, molekula o'zgaruvchan dipol momentiga ega bo'lib, ikkilamchi elektromagnit to'lqin socha boshlaydi. Birinchi had v – elementlar hajmga to'g'ri kelgan o'rtacha dipol momenti. Lekin shu hisobiga sochilgan elektromagnit to'lqinlar bilan uchrashib so'nadi.

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

$$\Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} v E \sin \theta \quad (57)$$

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

$$\Delta\varepsilon = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right) \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial C} \right) \Delta C \quad (58)$$

Buni (57) ga qo'yamiz,

$$\Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{E}{4\pi} \sin \theta v \left\{ \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right) \Delta\rho + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial C} \right) \Delta C \right\} \quad (59)$$

Intensivlikni topish uchun ikki tomonini ham kvadratga ko'taramiz.

$$(\Delta E^s)^2 = \frac{\omega^4}{c^4 r^2} \frac{E^2}{16\pi^2} \sin^2 \theta v^2 \left\{ \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho} \right)^2 \overline{\Delta\rho^2} + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial C} \right)^2 \overline{\Delta C^2} \right\} \quad (60)$$

Bu yerda $\overline{\Delta\rho\Delta C}$ hadni tashlab ketamiz, chunki $\Delta\rho$ va ΔC bir-biriga bog'liq emas. (60) formulaning birinchi hadi zichlik fluktuatsiyasi hisobiga sochilgan yorug'likning intensivligini bildiradi, buni biz ko'rib chiqqanmiz (Eynshteyn

nazariyasi). (60) formulaning ikkinchi hadini ko'rib chiqamiz. Agar

$\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ ni hisobga olib ikkinchi hadni qayta yozsak,

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

buni umumiy hajm uchun qo'shib chiqsak,

$$I = I_0 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V \nu \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \overline{\Delta C}^2 \quad (61)$$

Ma'lum bir yo'nalishdagi sochilgan yorug'likning intensivligini topish uchun $\overline{\nu \Delta C^2}$ ni aniqlashimiz kerak.

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

$$\Delta C = -\frac{m}{\nu^2} \Delta \nu = -\frac{c}{\nu} \Delta \nu \quad (62)$$

(62) ni kvadratga ko'tarsak,

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

Lekin

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

u vaqtda

$$\overline{\Delta C^2} = -\frac{C^2}{\nu^2} \kappa T \left(\frac{\partial \nu}{\partial P} \right)_T \quad (63)$$

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

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

buni (63) ga qo'ysak,

$$\overline{\Delta C^2} = \frac{c}{\nu} \kappa T \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T \quad (64)$$

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

$$\overline{v\Delta c^2} = C_{\kappa\kappa} \left(\frac{\partial C}{\partial P} \right)_T = C_{\kappa\kappa} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (65)$$

(65) ni (63) ga qo'ysak,

$$I = I_0 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 C_{\kappa\kappa} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (66)$$

yoki

$$I = I_0 = \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V \sin^2 \theta \left(C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \frac{\kappa T}{C \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (67)$$

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

$$R_c = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left(C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \frac{\kappa T}{\left(C \frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (68)$$

Tabiiy yorug'lik uchun:

$$R_c = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left(C \frac{\partial \varepsilon}{\partial C} \right)^2 \frac{\kappa T}{\left(C \frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (69)$$

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

$$C \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} = C \frac{\partial n^2}{\partial c} = 2cn \frac{\partial n}{\partial c} \quad (70)$$

Juda kichik konsentratsiyalar uchun:

$$\frac{\partial n}{\partial c} = \frac{\Delta n}{\Delta c} = \frac{n - n_0}{C} \quad (71)$$

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

$$C \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} = 2n_0(n - n_0) \quad (72)$$

(72) ni (69) ga qo'ysak,

$$R_C = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n_0^2 (n - n_0)^2 \frac{\kappa T}{C \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n_0^2 \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \kappa T \frac{C}{\left(\frac{\partial P}{\partial C} \right)_T} \quad (73)$$

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

$$R_C = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \frac{C}{\left\{ \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{P}{R_r T} \right) \right\}_T} \quad (74)$$

Juda kichik konsentratsiyalar uchun eritmalar nazariyasi asosida osmatik bosimni

$$P = N \kappa T$$

deb yozsa bo'ladi.

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

$$P = \frac{c}{m} \kappa T, \text{ buni } N_A \text{ ga ko'paytirsak,}$$

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

Bundan

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

Buni (74) ga qo'ysak,

$$R_C = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 M c \quad (75)$$

Demak, h_c uchun

$$h_c = \frac{16\pi}{3} R_C = \frac{32\pi^2}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 M c, \quad (76)$$

bundan

$$\frac{h_c}{c} = HM \quad (77)$$

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

Erigan moddaning osmatik bosimi uchun nazariya quyidagi formulani beradi:

$$\frac{P}{R_r T} = \frac{C}{M} + BC^2 \quad (78)$$

Bu yerda V – erituvchiga bog'liq koeffitsiyent, (78) dan

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial C} \left(\frac{P}{R_r T} \right) \right\} = \frac{1}{M} + 2BC, \quad (79)$$

u vaqtda (74)

$$R = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \frac{C}{\frac{1}{M} + 2BC} \quad (80)$$

Demak,

$$h = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} \frac{n_0^2}{N_A} \left(\frac{n - n_0}{c} \right)^2 \frac{C}{\frac{1}{M} + 2BC} \quad (81)$$

Bundan

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

Bundan

$$\frac{H}{h_c} C = \frac{1}{M} + 2BC \quad (82)$$

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

Tajribada avval $h = h_c + h_p$ topiladi, h – ni topsak,

$$h_c = h - h_p$$

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

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

Polimerlarda yorug'lik sochilishining nazariyasi Debay tomonidan ishlab chiqilgan. Bu polimer molekulasidagi turli atomlardan sochilgan yorug'likning

interferensiyasini tekshirishga asoslangan. Polimerlar eritmalaridan sochilgan yorug'lik intensivligi turli sharoitga bog'liq. Masalan, oldinga sochilgan yorug'lik intensivligi keyinga sochilgan yorug'lik intensivligidan katta.

1.2 §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi

Muhitga tushgan yorug'lik qaytish, sinish va yutilishdan tashqari sochiladi ham. Yorug'lik maydoni ta'sirida tebranayotgan elektronlarning majburiy tebranishlari tufayli paydo bo'ladigan ikkilamchi to'liqlar yorug'lik to'liqini olib kelayotgan energiyaning bir qismini chetga sochib yuboradi. Boshqacha qilib aytganda moddadan yorug'lik tarqalayotganda yorug'lik sochilishi kerak. Bunday hodisa yuz berishi uchun yorug'lik to'liqining o'zgaruvchi maydoni ta'siri ostida tebrana oladigan elektronlarning bo'lishi etarlidir [4].

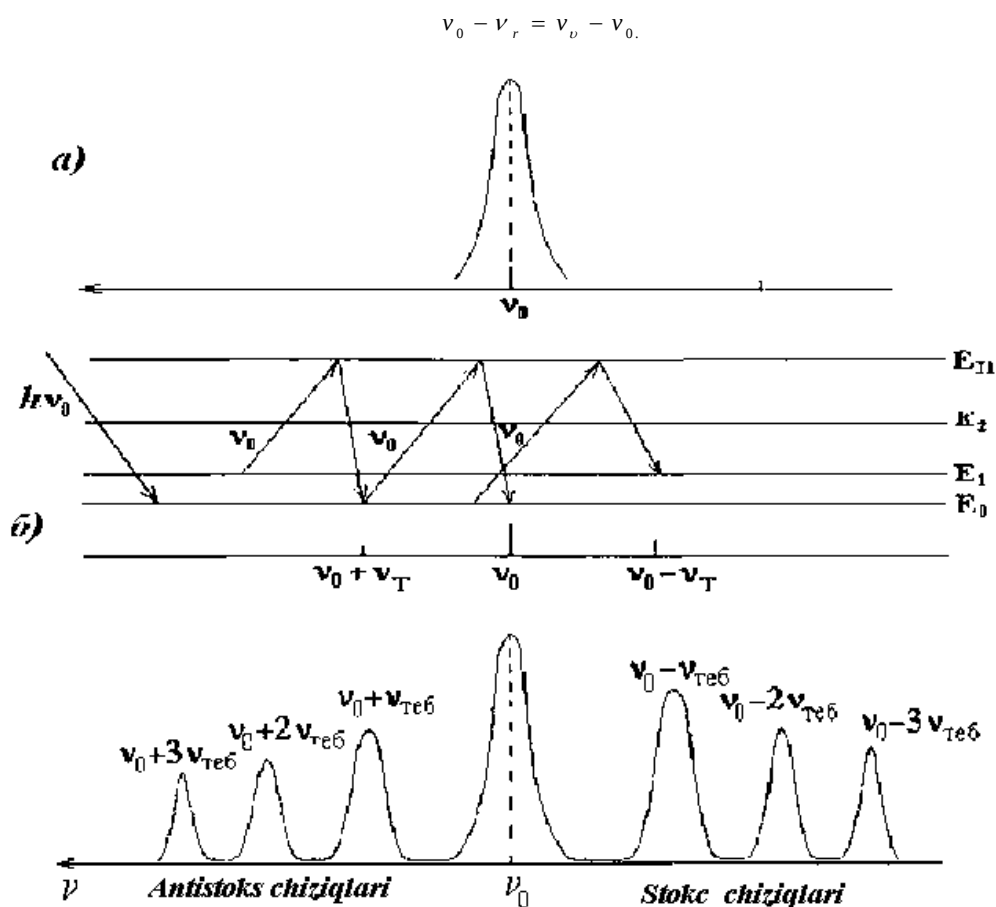
Reley sochilishida sochilgan yorug'lik chastotasi tushuvchi yorug'lik chastotasiga mos keladi. Sochilishning bunday turining birinchi bo'lib Reley aniqlagani uchun bunday sochilish **Reley** sochilish deb yuritiladi. Bu sochilish kogerent tarzda yuz beradi. Shu sababli ham **Reley** sochilishi-yorug'likning kogerent sochilishidir (1-rasm, a). Biroq sinchiklab o'tkazilgan tekshirishning ko'rsatishicha (Raman, G.S.Landsberg va L.I. Mandelshtam, 1928 yil), sochilgan yorug'lik spektrida tushayotgan yorug'likni xarakterlaydigan chiziqlardan tashqari qo'shimcha chiziqlar (yo'ldoshlar) borligi, bular tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida turishi ma'lum bo'ldi (1-rasm).

Yo'ldoshlar tushayotgan yorug'likning har qanday spektral chizig'i yonida kelgani uchun, bu yo'ldoshlarni qanday sharoitda payqash mumkin, degan savol tug'iladi. Yo'ldoshlar ko'rinadigan bo'lishi uchun tushayotgan yorug'lik spektri tutash spektr bo'lmay, balki alohida chiziqlar (monoxromatik chiziqlar) to'plamidan iborat bo'lishi kerak. Bu hodisaning quyidagi qonunlari tajribadan topilgan [4-10].

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

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

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



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

Bu yerda ν_r chastota uyg‘otuvchi chastotalardan uzunroq to‘lqinli tomonda joylashgan yo‘ldoshlarning chastotalarini, ν_ν chastota esa uyg‘otuvchi chastotalardan ikkinchi tomonda yotgan yo‘ldoshlarning

chastotalarini bildiradi. Spektrning qizil qismiga yaqin joylashgan va shuning uchun «qizil» yoʻldoshlar deb ataladigan birinchi yoʻldoshlar «binafsha» yoʻldoshlardan ancha intensivdir (1-rasm).

4) Temperatura koʻtarilganda «binafsha» yoʻldoshlarning intensivligi tez ortadi.

Kombinatsion sochilishni birinchi boʻlib G.S.Landsberg va L.I. Mandelshtamlar hamda Hind olimlari Raman va Krishnanlar kashf etishgan. Hind olimlari Nobel mukofotiga sazovor boʻlishgan [8].

Yorugʻlikni kombinatsion sochilishining mumtoz nazariyasi

Kombinatsion sochilish hodisasi klassik nazariya nuqtai nazaridan quyidagicha tushuntiriladi. Ushbu hodisada yoʻldoshlarning paydo boʻlish sabablari yorugʻlik toʻlqinini sochuvchi muhit molekulasi atomlarining past chastotali tebranishlari bilan modulyatsiyalanishi orqali tushuntirish mumkin. Molekulaning qutublanishi, umuman qaraganda uni tashkil qilgan atomlarning joylashishiga bogʻliq [4,6,9]. Atomlar tebranganda qutublanish α_0 - oʻrtacha qiymat atrofida shu tebranishdini buni quyidagicha izohlash mumkin:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + F(t) \quad (83)$$

Ushbu tebranishlarning chastotasi $10^{12} - 10^{13}$ gs boʻlib, elektromagnit toʻlqin shkalasining infraqizil spektri sohasiga toʻgʻri keladi. Boshqacha aytganda, kattalikni oʻzgarishi tushayotgan yorugʻlikning ($\approx 10^{15}$ Gs) elektr maydonning tebranishiga nisbatan sekinroq oʻzgaradi. Shu sababga koʻra ham tushayotgan yorugʻlik toʻlqining monoxromatik maydonida molekulaning dipol momentini oʻzgarishi

$$p(t) = \alpha \cdot E = [\alpha_0 + F(t)]E_0 \cos \omega t \quad (84)$$

qonun boʻyicha roʻy beradi, yaʼni ampitudasi modulyatsiyalangan tebranishdan iborat boʻladi. Bu yerda $E = E_0 \cos \omega t$ -yorugʻlik toʻlqinining oʻzgaruvchan elektr maydoni, E_0 yorugʻlik toʻlqini elektr maydoni kuchlanganligini amplitudasi, $\omega = 2\pi\nu$ - tushayotgan yorugʻlikning burchak chastotasi, α - molekulaning

qutublanuvchanligi, faqat uning tuzilishi va xossasiga bog‘liq bo‘lgan doimiy [4,6].

Bu jarayonda sochilgan yorug‘lik maydon kuchlanganligining tebranishi ham modulyatsiyalanadi. Bu tebranishlarning eltuvchi chastotasi tushayotgan yorug‘lik to‘lqining chastotasi ω ga teng, modulyatsiya esa ω_i - chastotalarda (sochuvchi modda molekulasidagi atomlarning tebranish chastotasi) yuz beradi. Amplitudasi modulyatsiyalangan bunday tebranishlarning spektri ω - chastotali eltuvchi chastota bilan bir qatorda $\omega \pm \omega_i$, chastotaga ega bo‘lgan kombinatsion tebranishlar hosil bo‘ladi. Boshqa so‘z bilan aytganda sochilgan yorug‘likning spektri shu molekula haqida axborot beradi. Bu spektrni o‘rganish va taxlil etish orqali molekula strukturasini va tuzilishini bilishga muvaffaq bo‘lamiz [9,11].

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

$$I_{\nu} = \frac{16 \pi^4 \nu^4}{3 c^2} \alpha^2 E_0^2 \quad (85)$$

ga teng bo‘lgan monoxromatik nur chiqaradi.

$\alpha \neq const$ hol uchun, ya’ni sochuvchi muhit molekulasining qutublanuvchanligi o‘zgaruvchan bo‘lsa u holda molekulaning dipol momenti ham vaqt bo‘yicha o‘zgaradi. Umuman, molekula qutublanuvchanligi yadro tebranishini dipol tebranishlarida ishtirok etishi sababi bilan ham o‘zgarib turishi kerak. Elektronlar bilan yadroni o‘zaro bog‘langanligi sababli majburiy ν chastotada tebranayotgan elektronlar yadroning ham tebranishini yuzaga keltiradi. Biroq yadroning massasi elektronning massasiga nisbatan nihoyatda katta (1836 marta) bo‘lgani uchun yadroning tebranishi juda ham kuchsiz bo‘ladi. Bu esa molekulaning qutblanishini o‘zgarishiga olib keladi. Natijada sochilgan yorug‘likni chastotasi o‘zgaradi va siljish nokogerent bo‘lib qoladi.

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

$$I_{s,A} = \frac{4\pi^4}{3C^2} (\nu_R^{S,A})^4 \alpha^4 E_0^2 = \frac{4\pi^4}{3C^2} (\nu_0 \mp \nu_i)^4 \alpha^4 E_0^2 \quad (86)$$

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

Mumtoz elektrodinamika nuqtai nazaridan stoks va antistoks chiziqlarining intensivligi teng ekanligi kelib chiqadi. Eksperiment natijalaridan yaxshi bilamizki, ushbu chiziqlarning (yoʻldoshlarning) intensivligi teng emas, jumladan qizil yoʻldoshlar-stoks chiziqlarining intensivligi binafsha yoʻldoshlarning intensivligidan yuqori ekanligini koʻrsatadi. Klassik fizika qizil va binafsha yoʻldoshlarning intensivliklari orasidagi ushbu miqdoriy farqni tushuntirib bera olmadi. Yorugʻlikning kombinatsion sochilishdagi intensivliklarning miqdoriy muammosini faqat kvant tasavvurlari asosida toʻgʻri tushuntirish mumkin [4, 6, 9].

Yorugʻlikni kombinatsion sochilishini kvant nazariyasi

Yorugʻlik kvantlari toʻgʻrisidagi soddalashtirilgan tasavvurdan foydalanib, kombinatsion sochilish hodisasining mohiyatini anglab yetish mumkin. Kvant tasavvurlariga asosan, ν_0 chastotali yorugʻlik maʼlum bir ulushlar (kvantlar) tarzida tarqalib, bularning miqdori $h\nu_0$ ga teng bu yerda $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s - Plank taklif etgan universal doimiydir. Shuning uchun oʻzida ν_0 chastotali tebranishlar boʻlayotgan atom $h\nu_0$ energiya zahirasiga ega boʻladi. Bu energiyani atom oʻshanday chastotali yorugʻlik tarzida chiqarishi mumkin. Bu nuqtai nazardan yorugʻlikning molekulalarda sochilishini yorugʻlik kvantlarining (yaʼni fotonlarning) molekulalar bilan toʻqnashishi deb qarash mumkin, bu toʻqnashish natijasida fotonlar uchish yoʻnalishini oʻzgartiradi, yaʼni chetga sochiladi. Fotonlar bilan molekulalar oʻrtasidagi toʻqnashishlar elastik boʻlishi ham, noelastik boʻlmasligi ham mumkin. Toʻqnashish elastik toʻqnashish boʻlgan holda molekulaning energiyasi va fotonning ν_0 chastotasi

o'zgarmaydi, bu hol Reley sochilishiga mos keladi (1-rasm). Releycha sochilish paytida sochilgan yorug'lik kvantlarining chastotasi muhitga tushayotgan yorug'lik kvantlarining chastotalariga mos keladi. Shuning uchun ham Releycha sochilishga **elastik** sochilish ham deyiladi [5-9].

To'qnashish elastik bo'lmagan holda fotonning energiyasi $h\nu_i$ tebranma kvant miqdorida ortadi yoki kamayadi. Agar yorug'lik tebranish holatida bo'lmagan molekula bilan o'zaro ta'sir qilishsa, yorug'lik molekulaga energiyasining tegishli qismini berib, $h\nu' = h\nu_0 - h\nu_i$ yoki $\nu' = \nu_0 - \nu_i$ tenglamaga muvofiq ravishda kichik chastotali nurga (qizil yo'ldosh, Stoks chizig'iga) aylanadi, bu yerda ν_0 o'yg'otuvchi yorug'lik chastotasi, ν_i molekula tebranishlarining chastotasi.

Agar yorug'lik tebranish holatida turgan molekulaga, ya'ni $h\nu_i$ -energiyaga ega bo'lgan molekulaga ta'sir qilsa, u holda yorug'lik molekuladan bu energiyani tortib olib, $h\nu' = h\nu_0 + h\nu_i$ yoki $\nu' = \nu_0 + \nu_i$ tenglamaga muvofiq ravishda katta chastotali nurga (Binafsha yo'ldosh, antistoks chizig'iga) aylanadi. Buni 1-rasmdan osongina tushinish mumkin. Yuqorida aytilganlardan kelib chiqib kombinatsion sochilishga quydagicha ta'rif berish mumkin: Sochilgan yorug'likning chastotasi tushayotgan yorug'likning chastotasi ν_0 bilan molekular ichida bo'ladigan tebranishlar chastotasining ν_i kombinatsiyasidan tarkib topadi. Shuning uchun bu sochilish kombinatsion sochilish deb ataladi [4, 6, 9].

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

chiziqlarining ikki xil temperaturada intensivliklarining qiymati quyidagi nisbatda bo‘ladi:

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT_2}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT_1}}\right)} \quad (87)$$

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

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{KT_1}}}{e^{-\frac{h\nu}{KT_2}}} \quad (88)$$

Stoks va antistoks chiziqlarining intensivliklari nisbati

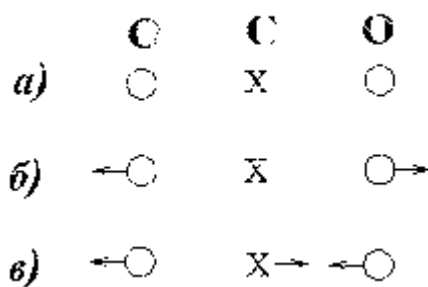
$$\frac{I_{ac}}{I_c} \approx \left(\frac{\nu_0 + \nu_{teb}}{\nu_0 - \nu_{teb}} \right)^4 \quad (89)$$

bundan ko‘rinadiki chastotaning turtinchi darajasiga proporsional ekan.

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

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

Masalan: CO₂ molekulasida atomlar tebranganda (2-rasm, b) ularning joylashishi shunday o‘zgaradiki, bunda molekulaning qutblanuvchanligi ko‘p o‘zgarib, uning elektr momenti o‘zgarmaydi, chunki kislorodning bir xil ishorali zaryadlangan ikki atomi tebranish vaqtida uglerod zaryadidan ikki tarafga simmetrik joylashganicha qolaveradi.



2-rasm. CO_2 molekulasida atomlar tebranishining xillari. a – atomlarning dastlabki vaziyati; b – qutblanuvchanlikni o‘zgartiradigan tebranish; v - elektr momentini o‘zgartiradigan tebranishi.

Boshqacha tebranishda (2-rasm, a) qutblanuvchanlik o‘zgarmaydi, chunki kislorod atomlaridan biri uglerodga yaqinlashganda ikkinchisi uzoqlashadi va aksincha; biroq bu tebranishlarda molekulaning elektr momenti o‘zgaradi.

Shuning uchun birinchi tur tebranishda (2-rasm, b) kombinatsion sochilish chizig‘i paydo bo‘ladi, bu chiziqning chastotasini kombinatsion sochilish spektridan aniqlash mumkin; ikkinchi tur tebranishda (2-rasm, v) chastotani infraqizil yutilish polosasining vaziyatiga qarab topish mumkin.

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

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

murakkab aralashmasi bo'lgan benzinlarning tarkibi kombinatsion sochilish metodi yordamida samarali ravishda analiz qilinadi [9-11].

Yuqorida gap dastlabki nurlanishning muhit molekulalari bilan o'zaro ta'sir qilishda paydo bo'ladigan kombinatsion sochilish to'g'risida bordi. Yorug'likni atom yoki ionlar sochib yuborganda ham shunga o'xshash hodisa yuz beradi. Masalaning mohiyatiga tushunib yetish uchun atom holidagi gazlarda yorug'likning yutilishi va dispersiyasini o'rganish natijalarini esga olish kerak bo'ladi. Atomni ossillyatorlar to'plami deb qarash mumkin; bu ossillyatorlarning xususiy chastotalari atomning ixtiyoriy ikki kvant holatidagi energiyalari ayirmasi bilan aniqlanadi. Shuning uchun atomlar bilan molekulalar o'rtasidagi farq faqat ossillyatorlar tabiatida bo'ladi: molekula bo'lgan holda ossillyatorlar yadrolar harakatini tavsiflaydi, atomlar holida esa ossillyatorlar elektronlar harakatini tavsiflaydi. Bu o'xshashlikni nazarda tutib, yuqorida yuritilgan mulohazalarni klassik modulyatsion manzara nuqtai nazaridan ham soddalashtirilgan kvant sxema nuqtai nazaridan ham endi atomlarga nisbatan takrorlash mumkin [5, 7].

Fotonlarning elastik bo'lmagan sochilishi ularning atomlar bilan qiladigan o'zaro ta'siriga asoslanib nazariy ravishda oldindan aytilgan edi (A.Smekal 1923 yil). Biroq bu hodisa tajribada molekulyar kombinatsion sochilishdan ancha keyin topildi. Ionlarning kombinatsion sochish hodisasi 1963 yilda, atomlarning kombinatsion sochilish hodisasi 1967 yilda topildi.

Yorug'likning kombinatsion sochilishi hodisasini klassik fizika doirasida turib tushuntirib berish mumkin, lekin uning kvant talqini yorug'likni kvant tabiatini mohiyatan tasdiqlaydi [6, 9].

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

1.3 §. 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 [12–14].

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 funktsional guruppasini o'z ichiga oladi.

Bu guruhlardan biri A-H proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhlari (O-H) aminoguruhlar (N-H) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, xlor va hakovlar 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 [14, 15].

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, absorpsiya, 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 nechta bo'lishi mumkin [15].

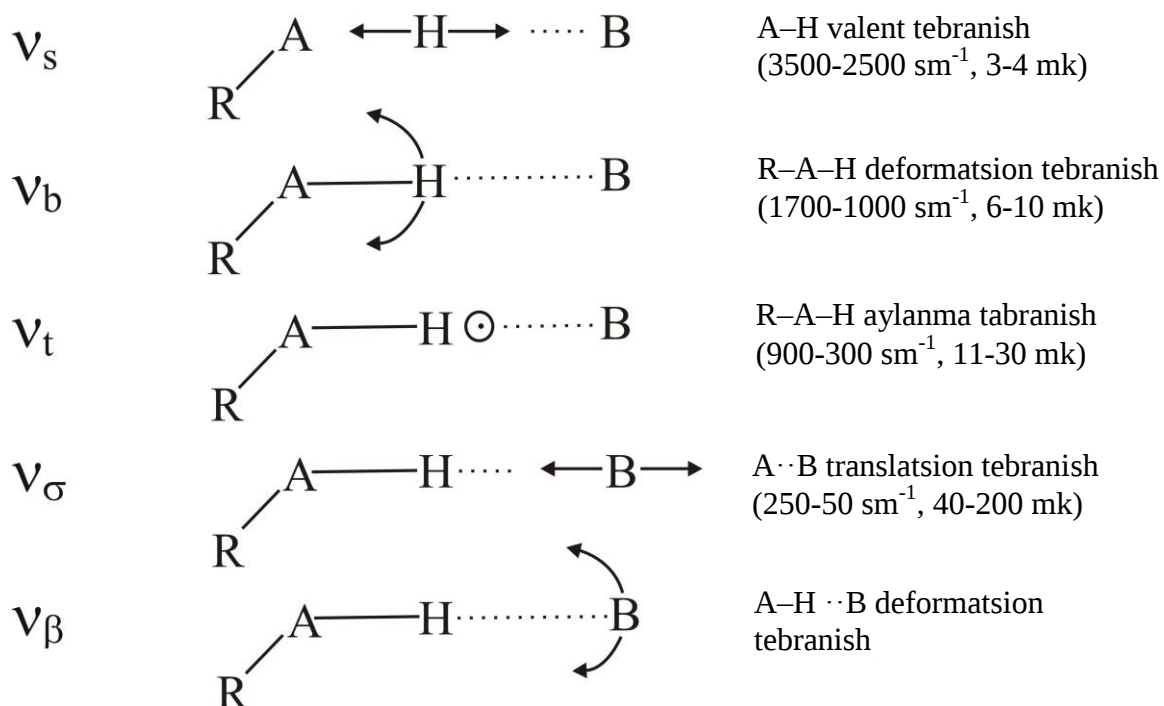
Haqiqatdan ham bu bog'lanishlarda oqsil va nuklein kislotalar tuzilishida o'ziga xoslikni aniqlaydi va sintetik polimerining ko'pchiligida muhim rol o'ynaydi. Toza moddada yoki eritmada molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi moddaning ko'p fizikaviy xossalari o'zgarishiga olib keladi. Moddalarning tuzilishini, molekulyar qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi o'zaro ta'sir kuchlari to'liq aniqlaydi. Moddalar qo'shilishida ularning xossalari odatda kuchli o'zgaradi va qo'shilishdan oldin hosil bo'lgan moddalarning xossalari ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog'lanish molekulalarning faqat massasi, o'lchamlari va shakliga emas, funksional guruhlarining elektron tuzilishini ham o'zgartiradi. Boshqacha aytganda, vodorod bog'lanish tufayli moddaning termodinamik va elektr xossalari o'zgaradi. Ko'p hollarda erish va qaynash haroratining ko'tarilishi, bug' hosil bo'lish issiqligining kuzatilishi, ideal eritma va elektr o'tkazuvchanlikning, dielektriklar xossalari o'zgarishi, gaz qonunlarida chetlanish kabi 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 [16-21].

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 qatnasha 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 [12-15].



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 A_2H , 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 ba ν_p - tebranishlar esa vodorod bog'lanish bo'lgandan keyin hosil bo'ladi [12].

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

I. A-H guruhining valent tebranishi - ν_s

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

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

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

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

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

II. R A-H guruhining ν_d defarmatsion tebranishi.

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

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

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

Vodorod bog'lanish molekulalarning aylanma va ilgarilanma erkinlik darajalari sonining kamayishiga olib keladi va yangi tebranma erkinlik darajasi vujudga keladi. Valent va defarmatsion tebranish chastotasi $20-200\text{ sm}^{-1}$ 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 [17].

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 hokozalar. Lekin bu usullar vodorod bog'lanish haqida IQ yutilish va KS usullari beradigan to'liq ma'lumotni bera olmaydi [17, 19].

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 10 sm^{-10} dan 1000 lab sm^{-1} gacha o'zgaradi.

Chastota siljishi bilan asosiy holda valent tebranishlari chiziqli 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 dissosiyatsiya.
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 [12-15].

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

1.4 §. Kvanto-kimyoviy hisoblash usullari

Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni kvant ximiyaviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini byeradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi. Kvant-ximiyaviy hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistyemalarning tuzilish myexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun bu usullardan kyeng foydalanib kyelinmoqda. Noempirik hisoblashlar natijasida tajribalarda olingan spektrlarni tekshirish orqali turlicha agregatlarning molyekulyar xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va oriyentatsiyasi aniqlash imkonini byeradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, molyekulalararo komplyekslar modelida tajriba natijalari nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzab vazifalaridan biri bo'lib qoldi.

Tanlab olingan ob'yektlar uchun, vodorod bog'lanish va Van-dyer-vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molyekulyar agregatlarni o'rganishda yangi eksperimental tadqiqotlar va kvanto-ximik hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning "spektri, tuzilishi va xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega. Amaliy masalalarni noempirik hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab etiladi. Tayyor dasturlar asosida o'tkaziladigan noempirik hisoblashlar usulini tanlab olish. Molekulaning termodinamik va spektroskopik parametrlarini aniqlaydigan zamaonaviy noempirik hisoblashlarning aniqlik darajasi. Molyekulyar tuzilishini o'rganishda va amaliyotda hisoblashlar natijalaridan foydalanish darajasi.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlar bilan spektroskopik usullar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan ob'yekt to'g'risida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi. Umumiy qilib aytganda, noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adyektivatligini ta'minlash uchun molyekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shredingyer tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Noempirik hisoblashlarning kelb chiqish tarixiga bir nazar tashlasak, bu sohada o'tgan asrning o'rtalarida rivojlanish bosqichiga o'tganligini guvohi bo'lamiz. Bu soha atom va molekula tuzilishi to'g'risidagi fundamental bilimlar Plankning nurlanishning kvantlanishi haqidagi g'oyasidan keyin bu sohada yangi bosqich paydo bo'ldi. Atom va molekulalar tuzilishi to'g'risidagi muammolar kvant mexanikasida De-Broyl, Shredinger, Diran va boshqalarning ishlaridan keyin juda tez rivojlandi. Kvant mexanikasi yadro-elektron sistemalar tuzilishini aniqlash va ular xossalari hisoblash usullarini yaratilishiga asos bo'ldi. Molekulalarda elektron va yadrolar harakatini ajratish Born va Oppengeymer (1927) va boshqalarning ishlarida asoslab berildi.

Murakkab molyekulyar tuzilmalarning va effyektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi.

Noempirik usul - tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekulalarning energetik sathlari va to'lqin funksiyasini aniqlashga imkon beruvchi Shrodinger tenglamasini biror yaqinlashishda yechish usullari orqali amalga oshiriladi. Bu usullar yordamida berilgan elektronlar soniga asoslanib, sistemaning kvant-mexanik holati aniqlanadi. Molekuladagi hisoblashlar adiabatik yaqinlashishda amalga oshiriladi, ya'ni energiya va to'lqin funksiyasini aniqlash masalalari yadrolarning fazodagi belgilangan holati bo'yicha alohida-alohida yechiladi. Bu usullar turli xil masalalar uchun turlicha shaklga ega bo'lishi mumkin [22]. Misol uchun, molekulada teng og'irlikdagi yadro konfiguratsiyalari uchun dipol momenti, elektron uyg'onish energiyasi yoki elektronlar zichligini hisoblash uchun bitta elektron masalani yechish kifoya qiladi. Molekuladagi yadrolarning teng og'irlikdagi konfiguratsiyasini aniqlash uchun esa, sirt potensial energiyasining minimumini topish kerak bo'ladi, bu esa har bir nuqta bo'yicha turli xil yadro konfiguratsiyalari uchun elektron masalani bir necha marta yechishni talab qiladi. Nisbatan to'liq hisoblashlar quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi. Tadqiq qilinayotgan obyektning elektron holati aniqlanadi va har bir holat yoki holatlar sistemasi hisoblashlar bazisini hosil qiluvchi orbitallar beriladi. Elektron energiyasi va to'lqin funksiyasi hisoblanadigan molekula yadrolarning geometrik konfiguratsiyalari to'plami ajratib olinadi. Masalan NSI molekulasi uchun dissosiasiya energiyasini topish uchun eng kamida teng og'irlikdagi atom yadrosi va yetarlicha katta bo'lgan ikkita masofa uchun elektron masalani yechish kerak. Hisoblashlar jarayonida, misol uchun teng og'irlikdagi izomerlar yoki o'tish holatlarini qidirishda, yadrolarning geometrik konfiguratsiyalari to'plami o'zgarishi mumkin. Har bir yadro konfiguratsiyalari uchun quyidagi umumiy ko'rinishdagi molekulyar integrallar hisoblanadi:

$$\int \varphi_a(1) \tilde{A}(1) \varphi_b(1) d\tau_1 \text{ qisqacha ko'rinishda } \left\langle \varphi_a \left| \tilde{A} \right| \varphi_b \right\rangle$$

Bu yerda, $\tilde{A}$ - bir elektronli operator. Bu integrallar har bir elektron holat energiyasini baholash va molekulyar orbitallarni topish imkonini beradi. Bundan keyin, variatsion usullar yordamida elektronlar harakatining muvofiqlashtirilganligi – elektron korrelyasiyani hisobga olgan holda ma'lumotlar aniqlashtiriladi. Buning uchun esa, valent bog'lanishlar usuli ishlatiladi. Olingan ko'p elektronli to'liq funksiyasi molekula xossalarini, misol uchun dipol yoki kvadrupol momentlari, qutblanganligini va boshqalarni hisoblash imkonini beradi [23]. Ushbu keltirilgan hisoblashlar amalga oshirilgandan keyin molekulalarning har bir elektron holati uchun yadrolarning teng og'irlikdagi geometrik konfiguratsiyalari topiladi.

Hozirgi kunda noempirik hisoblash usullari molekula tuzilishi va o'zaro joylashishi hamda ularning elektromagnit nurlanish bilan o'zaro ta'sirlashishini yetarli darajada o'rganish imkonini beradi. Kichik molekulalar uchun noempirik hisoblashlar aniq natijalar berib, ayrim hollarda tajriba natijalaridan ham ustunlikka ega bo'ladi. Hisoblash qurilmalari – kompyuterlarning rivojlanishi sababli yetarlicha murakkab sistemalar, misol uchun kislotali birikmalarning ham xossalarini hisoblash imkonini yaratdi. Bu birikmalarda olingan spektroskopik tajriba natijalarini tasdiqlash va suyuq holatlarda agregatlarning hosil bo'lish mexanizmlarini izohlashda katta qulayliklar tug'dirmoqda [23]. Noempirik hisoblashlar natijasini spektroskopik usullar yordamidagi tadqiqotlar natijalari bilan solishtirish orqali o'rganilayotgan sistemaning tabiati va o'ziga xos tomonlarini yetarli darajada tushuntirish mumkin bo'ladi. Kvant kimyoviy hisoblashlar jarayonida o'rganilayotgan jarayon modellashtiriladi va real tajribalarda olingan natijalarga asosan hisoblashlar amalga oshiriladi.

Taklif qilingan modelning o'lchangan tajriba natijalariga mosligiga erishish uchun aniqlangan yaqinlashish doirasida molekulyar sistema uchun Shredinger tenglamasini yechish orqali amalga oshiriladi. Shredingerning elektron tenglamasi yechimini fizik-matematik qonunlarga asoslangan Xartri-

Fok yoki boshqa bir elektron korrelyasiyani hisobga oluvchi usullar yordamida olish mumkin. Buning uchun esa fundamental fizik doimiylar va atom yadrolarining soni va tarkibini bilish talab qilinadi. Birinchi navbatda, Born-Oppengeymer yaqinlashishini qo'llab, yadrolar koordinatalari ko'rinishida molekula tuzilishi beriladi. Shundan keyin, molekulyar orbitallar yaqinlashishi tanlanadi va atom orbitallari tasvirlovchi analitik funksiya tanlanadi. Bu funksiyaga «bazis funksiya» yoki oddiy qilib «bazis» deyiladi. Shu bilan tashqi ma'lumotlar chegaralanadi va zarur integrallarni hisoblash orqali o'za'ro moslashgan hisoblashlar amalga oshiriladi. Zarur hollarda molekulaning simmetriyasi inobatga olinadi. Molekulyar orbitallarning bunday hisoblash usuli noempirik yoki ab initio deb ataladi [24]. Hisoblashlarning murakkablik darajasi turlicha bo'lishi mumkin: hisoblashlarda to'liqlik darajasini oshirish uchun uyg'ongan elektron konfiguratsiyalarini qo'llash mumkin, yoki bo'lmasa Xartri-Fok usuli bilan cheklanish ham mumkin. Noempirik hisoblashlarda qo'llaniladigan bazis funksiyalar soni ham turli xil bo'lishi mumkin. Barchasi hisoblashlarning maqsadi va qo'llanilayotgan kompyuter darajasi orqali aniqlanadi [24-25]. Noempirik hisoblashlar bugungi kunda turli xil bazis qatorlariga ega bo'lgan Xartri-Fok sxemasiga asoslanadi. Molekulyar sistemaning xossalari aniqlash bazis qatori va korrelyasion effektlarga monoton bog'liq bo'ladi [24-25]. Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan Gaussian [26] dasturida turli xil atom orbitallari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha zamonaviy dasturlarda gaus tipidagi orbitallarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilish mumkin. Shunday qilib, noempirik hisoblashlarning asosiy maqsadi molekula tuzilishi va energiyasini bashorat qilishdan iboratdir. Hisoblash usulini tanlash qo'yidagilarni aniqlashga qaratilgan bo'ladi:

- Teng og'irlikdagi geometrik tuzilish;
- To'liq elektron energiya;

- Potensial sirtidagi lokal minimumga to'g'ri keluvchi garmonik chastotalar to'plami.

Bu keltirilgan natijalarni hisoblash quyidagi ketma ketlikda amalga oshiriladi: Birinchi bo'lib, boshlang'ich geometrik tuzilish bitta determinantli Xartri-Fok usuli bilan 6-31G* (HF/6-31G*) bazislar to'plamida amalga oshiriladi [27]. Zaryadlar, dipol moment hisoblanadi va oxirgi qadamda garmonik chastotlar va umumiy energiya hisoblanadi. Chastotlar 6-31G*(Xartri-Fok strukturasi) [27] orqali hisoblanib, nazariyaga asosan tajriba natijalari bilan mos kelishini ta'minlash maqsadida 0.8929 faktorga ko'paytiriladi. Xartri-Fok yaqinlashishidani hisoblash usuli dissertasiyaning 2-bobida batafsil keltiriladi.

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 [28-31].

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 sovitgichning 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 [28].

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 [31].

Spektrni tekshiris uchun yorug'likning kam sochuvchi difraksion panjarali qo'shaloq monoxramatordan foydalaniladi. Spektrni qayd qilish sovetib 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 [31].

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 manbaidan chiqqan lazerning parallel nurlar dastasi tor yo'l interfrension 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.

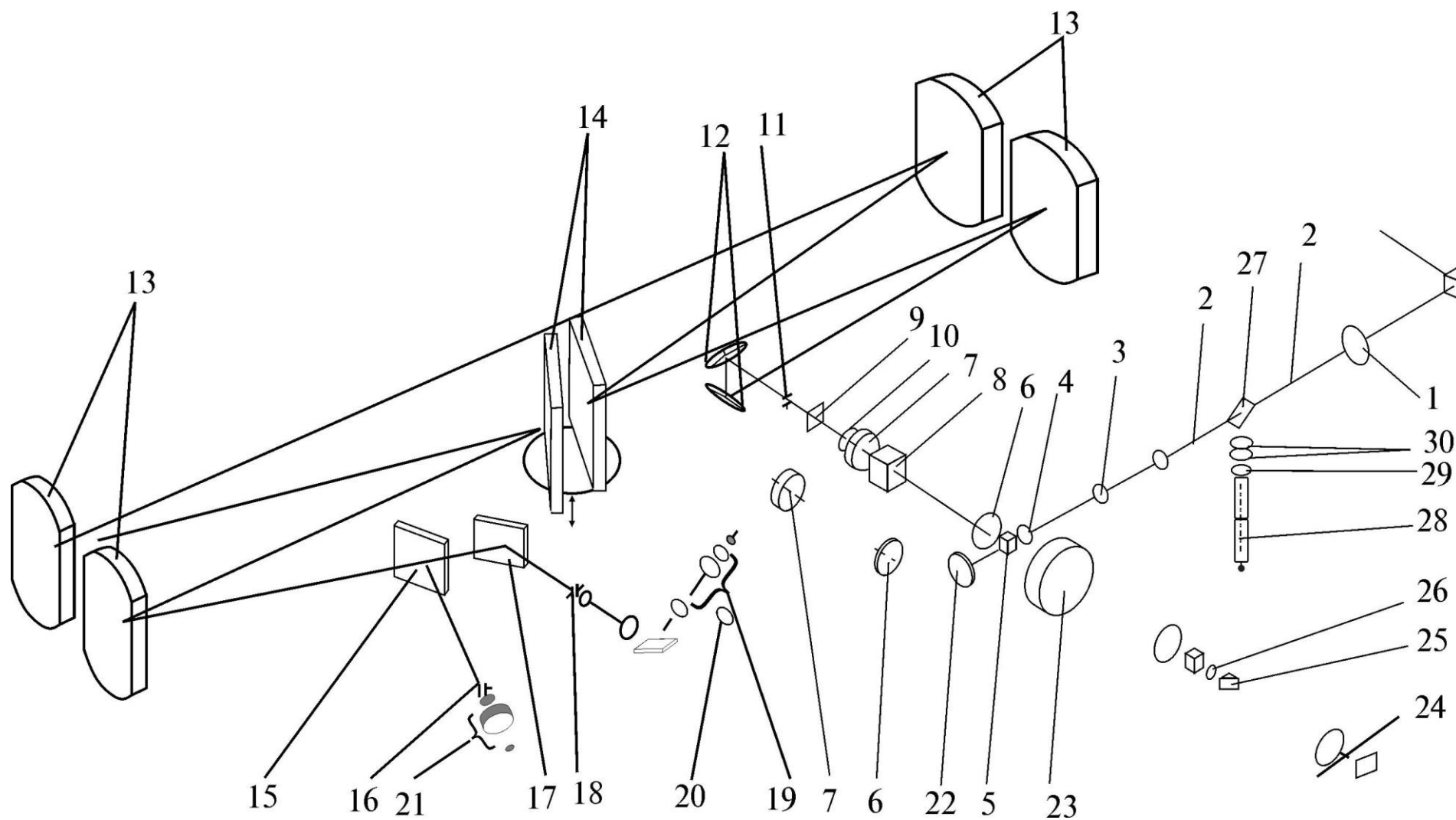
Linza 6 bilan obyektiv 7 orasida parallel nurlar dastasiga prizma-analizator 8 qo'yilishi mumkin. Polyarizatsion tekshirishlar o'tkazganda monoxramatorning kirish tirqishi oldiga depolyarizatsiyalovchi klin 9 qo'yiladi. Yorug'lik filtri 10 spektrining 80 nm yuqori oblastida ishlaydi.

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 obektiv 13 sifatida parabolasion 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 1 dan 20 kattalashtirishda akslantiriladi [31].

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.

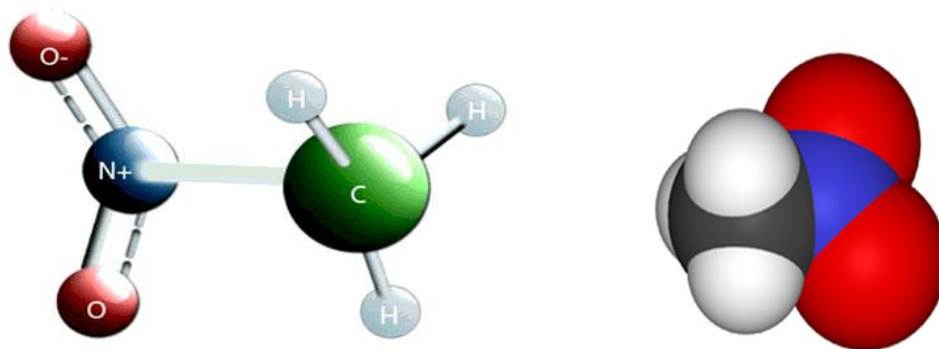


3-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

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

2.2 § Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash

Fizikaviy xossalari: Nitrometan ya’ni CH_3NO_2 rangsiz yuqori qutbli suyuqlik bo‘lib uning dielektrik singdiruvchanligi $\varepsilon = 35,87$ ga teng. U achchiq bodom kabi hidga ega. Qaynash temperaturasi $t_{\text{qayn}}=101,2^\circ\text{C}$ erish temperaturasi $t_{\text{erish}}=-28,5^\circ\text{C}$, zichligi (20°C) $1,138\text{g}/\text{sm}^3$. Nitrometan suvda cheklangan miqdorda eriydi, ya’ni 100g suvda 10,5g gacha va 100g nitrometanda 1,93g suvni eritadi, organik erituvchilar bilan aralashadi, suv bilan azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Yonish temperaturasi 4000°C bo‘lib sariq alanga hosil qiladi [32-33].



Kimyoviy xossalari: Nitroguruh mavjudligi tufayli nitrometanda vodorod atomlari qo‘zg‘aluvchi bo‘lib asoslar ta’sirida eritmada ular ajralishi mumkin. Nitrometan nitradol reaksiya yoki Anri reaksiyasida ketonlar, aldegidlar bilan o‘zaro ta’sirlashadi.

Ortiqcha formaldegid qo'llanilganda nitrometandagi 3 ta vodorod atomi ham almashinib trinitrometan ya'ni gidrooksimetilin nitrometan hosil bo'ladi u qayta tiklanish reaksiyasida tri (gidrooksimetilen) metilani hosil qiladi [32].

Olinishi: Kimyo sanoatida odatda nitrometan quyi alkanlarni destruktiv nitratlash yo'li bilan olinadi. Masalan, propanni $400-700^{\circ}\text{C}$ 50-70% li azot kislotasi bilan destruktiv nitratlash yo'li bilan olinishi mumkin. Ushbu jarayonda nitrometan bilan birgalikda nitroetan, 1-nitropropan va 2-nitropropan ham hosil bo'ladi. Aralshmadan nitrometan fraksiyalash orqali ajratiladi.

Brometanning kumush nitrati bilan reaksiyalashadi: hamda dimetil sulfatning natriy nitrati bilan reaksiyasida olinishi mumkin.

Qo'llanilishi: Nitrometan asosan efirselyuloza laklari, vinil polimerlar, sianakrilatlar, ba'zi bo'yoqlar uchun erituvchi sifatida qo'llaniladi. Bundan tashqari u aromatik uglevodorodlar ekstraksiyasida, xlorpikrina ishlab chiqarishda va ba'zi portlovchi moddalarda qo'llaniladi. Nitrometan reaktiv yoqilg'i va poyga bolidlari uchun yoqilg'i sifatida va yonilg'iga qo'shimcha sifatida ham foydalaniladi. Shuningdek, nitrometan monopropellant sifatida ya'ni kislorodsiz yonuvchi yoqilg'i sifatida ham qo'llanilishi mumkin.

Nitrometan sanoatda va texnikada muhim amaliy ahamiyatga ega bo'lganligi tufayli uning xossalarini turli usullar, xususan, spektroskopiya usullari bilan o'rganish muhim ahamiyat kasb etadi [32-33].

Dimetilsulfoksid molekulasining kimyoviy formulasi, $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$ molyar massasi, 78.13 g/mol, zichligi: $1,1\text{g/sm}^3$, qaynash temperaturasi $t_{\text{qayn}}=189^{\circ}\text{C}$

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 molekulalari sonining erituvchi molekulalari soniga nisbati ko'rinishida hisoblanadi (nisbiy molyar tarkib). Binar aralashmalarni taqqoslashni osonlashtirish uchun nisbiy molyar tarkibni eritilgan modda va erituvchi konsentratsiyasining nisbati orqali ifodalash mumkin. 1:1 konsentratsiyada eritilgan modda molekulalari soni erituvchi moddalarning molekulalari soniga teng bo'ladi va bu xolda nisbiy molyar tarkibni modda hajmlarining nisbati orqali quyidagicha ifodalash mumkin:

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

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

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

V_{α} va V_{β} - ularning hajmlari (cm^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 [34].

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. **Gaussian** (*gaussian*) – molekulyar modellastirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi. 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 [34].

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 [34].

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

To'liq funksiyasi xususiy vektorlarning matrisasi ko'rinishida beriladi. Bundan tashqari, o'rganilayotgan molekulalarning boshqa fizik-ximik xarakteristikalar ham energiyaning har yadro koordinatalari bo'yicha n-tartibli hosila orqali aniqlangan bo'lib, jadval va matrisalar ko'rinishida beriladi. Shuning uchun ham hisoblashlar natijalarini tahlil qilish va ulardan foydalanish juda murakkab jarayon bo'lib, juda qiyin masala hisoblanadi. Katta massiv ko'rinishidagi natija fayllar bilan ishlash uchun maxsus interpretator-dasturlar ishlatiladi. Bu dasturlar natijalarni birinchi darajada tahlil qilish va natijalarni uch o'lchamli fazoda grafik ko'rinishida olish imkonini beradi. Bundan tashqari, keyingi hisoblashlar uchun kirish fayllarini tayyorlash mumkin [35-37].

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 NAZARIY HISOBLASHLAR

NATIJALARINING TAHLILI

3.1 §. Kombinasion sochilish spektrlarida nitrometanning tebranish chastotalarini o'rganish

Molekyulalararo o'zaro ta'sirlar ichida vodorod bog'lanish alohida ahamiyatga ega. Bunday bog'lanish yo'naltirilgan o'zaro ta'sir bo'lib, bog'lanish energiyasi 2-3 kkal/mol dan 15-20 kkal/mol gacha bo'ladi. Vodorod bog'lanish energiyasi Van-der-Vaal's o'zaro ta'sir energiyasidan ancha kattaligi ko'rinib turibdi. Vodorod bog'lanish kimyo, fizika, biologiya fanlarida o'zining muhim o'rniga ega. Molekulalararo vodorod bog'lanish hayotning muhim tarkibiy qismi hisoblangan suvning va boshqa suyuqliklarning zarrachalari orasidagi ta'sirini vujudga keltiradi. Suv yaxshi erituvchi hisoblanadi. H- bog'lanish elektroni yetishmaydigan atom va yuqori zichlikka ega elektronli molekulalar orasida sodir bo'ladi. So'ngi tekshiruvlar ko'rsatdiki, molekulalarning protonodonorli va protonoakseptorli xususiyatli moddalar ro'yxati yangi ma'lumotlar bilan to'ldi. Ushbu ro'yxatda π - elektronlari proton akseptorlari hisoblanadi degan xulosa beradi. Masalan [38-39] da benzol molekulalar va metanol o'rtasida vodorod bog'lanish hosil bo'lishi va ftor benzolning molekulalari bilan komplekslar hosil qilgan. Ya'ni C-H...Y tipidagi H- komplekslarining hosil bo'lish haqidagi masala ko'rib chiqilgan [40-41]. Y- elektron molekulalararo vodorod bog'lanishda ishtirok etayotgan molekulalar qatori yangi malumotlar to'lmoqda.

Molekyulalararo vodorod bog'lanishni o'rganishda molekulyar spektroskopiya muhim ro'l o'ynaydi. Vodorod bog'lanish hosil bo'lishi aynan spektroskopiyada o'rganiladi. Yani X-H...Y H- bog'lanish hosil bo'lishi X-H bog'lanishning zaiflashuviga olib keladi, Y atomning elektron qatlami proton donori tomoniga siljiydi. X-H bog'lanishning zaiflashuvi X-H tebranish chastotasining kamayishi bilan tushuntiriladi, bu chiziq IQ spektrlarda o'zgaradi

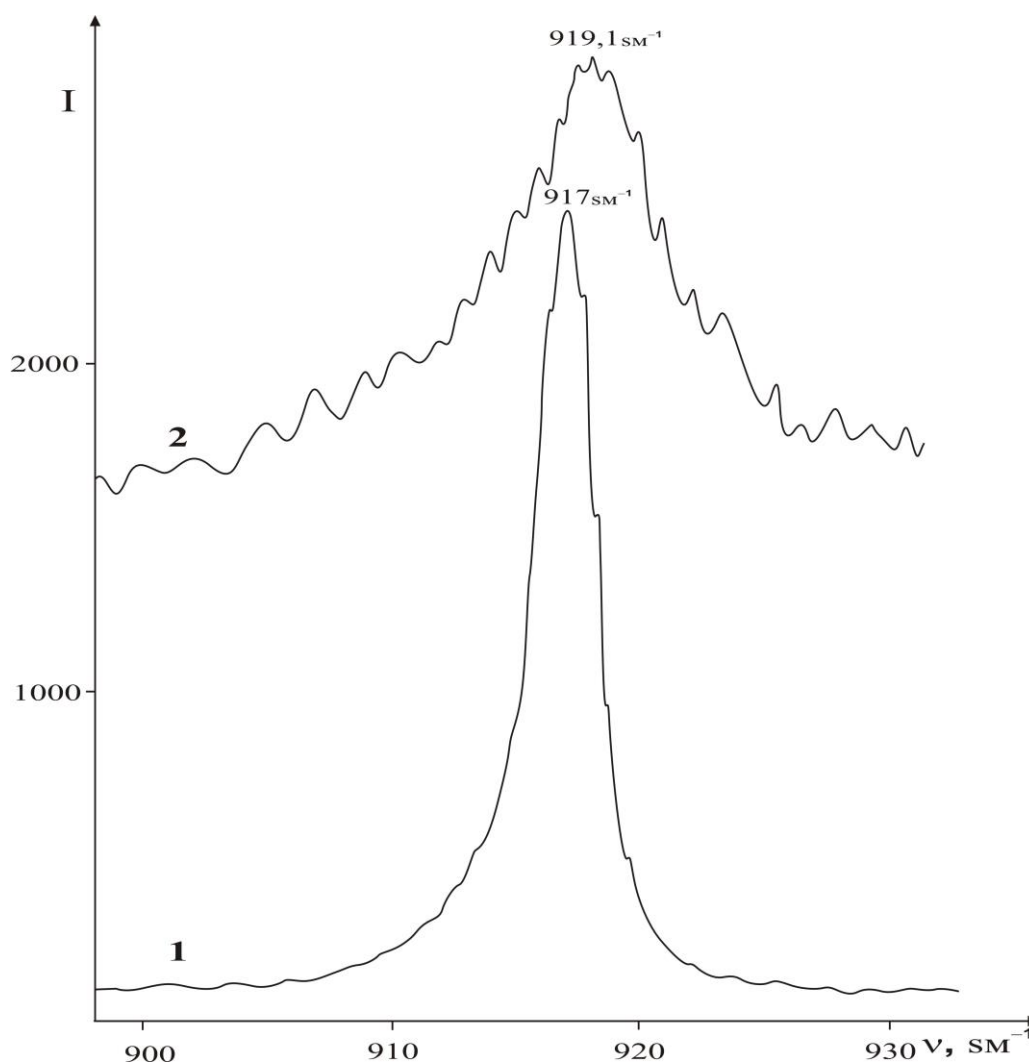
va KS spektrida quyi chastota tomoniga siljiydi va kengligi ortadi. Lekin vaziyat juda murakkab chiqdi. Xloroform uchun vodorod bog'lanish hosil bo'lishi ba'zan C-H tebranish chizig'ining eng yuqori chastotalari tomonga siljishi bilan kuzatiladi [42-44]. Tajriba va hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, vodorod bog'lanish bo'lishi X-H tebranishning hususiyatlarini o'zgarishi bilan cheklanmaydi [21]. Vodorod bog'lanish R_1 -X-H va Y- R_2 radikallarini tafsiflovchi kattaliklarni o'zgarishiga ham olib kelishi mumkin. Bu o'zgarishlar X-H o'zgarishlardek aniq spektral namoyon bo'lmaydi. Hisoblashlar ko'rsatdiki, bir turdagi molekulalar orasidagi H- bog'lanish $2\text{-}10\text{ sm}^{-1}$ to'lqin sonlarning farqi bilan chiziqlarning ajralishiga olib keladi [14-15]. Turli molekulalarga tegishli tebranishlarning chastotasi o'zgaradi, yani depolerizatsiya koeffsenti o'zgaradi. Monomerli molekulalarning muvozanat holatida va chiziqlarning ham ajralishida bunday chiziqlarni joylashtirish, sochilgan yorug'likning turli izotrop va anizotrop tashkil etuvchilarini farqlab, chiziqlarning maksimumlari chastotasiga to'g'ri kelmaydi. [45-46] KS spektrlarida sochilgan yorug'likning turli polarizatsiyasidagi X-H tebranish chizig'ining shakli farq qiladi, bu esa chiziqning murakkabligini anglatadi, chiziqlar farqi $60\text{-}70\text{ sm}^{-1}$.

Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlar tabiatini o'rganish hozirgi zamon fizikasining asosiy dolzarb muammolaridan biridir, chunki moddalarning asosiy xususiyatlarini va fizik-ximiyaviy tabiatini o'rganishda molekulalararo ta'sir kuchi katta rol o'ynaydi. Odatda molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari tabiatini o'rganish uchun turli xil optik usullardan foydalaniladi. Bunday usullardan biri bu yorug'likning kombinatsion sochilish usuli bo'lib bu usulning afzalligi shundan iboratki bu yorug'likning kombinatsion sochilish usuli yordamida bir vaqtning o'zida sochilish yorug'likning parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarini alohida-alohida o'rganish imkoniyatiga ega bo'lib bu imkoniyat tufayli molekulalarning tebranma va aylanma harakatlarini alohida-alohida ma'lumot olish mumkin.

Bunday imkoniyat infraqizil yutilish spektrida mavjud emas, ya'ni yutilish spektrini parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarini alohida-alohida ajratib o'rganish mumkin emas.

Bu ishning maqsadi nitrometanning dimetilsulfioksid eritmalarida sodir bo'ladigan molekulararo ta'sir kuchini yorug'likni kombinatsion sochilish spektri hamda kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganishdan iboratdir.

Qo'yilgan maqsadlarga erishish uchun biz avtomatik ravishda ishlovchi DFS-52 spektrometri [31] va yorug'lik manbai sifatida esa to'lqin uzunligi $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ gat eng bo'lgan He-Ne lazeridan foydalanildi, dastlab toza holda nitrometanni $\nu = 917 \text{ sm}^{-1}$ kombinatsion sochilish chizig'i o'rganildi.



4-rasm. Nitrometanning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 917 cm^{-1} spektral chizig'i. 1- parallel tashkil etuvchisi; 2- perpendikulyar tashkil etuvchisi .

Tajriba natijalariga to'xtaladigan bo'lsak, 4-rasmning 1-holda nitrometanning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 917 sm^{-1} spektral chizig'ining parallel tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, uning yarim kengligi 6 sm^{-1} ga teng. 2-holda esa nitrometanning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 917 sm^{-1} spektral chizig'ining perpendikulyar tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, uning yarim kengligi esa $12,5\text{ sm}^{-1}$ ga teng. Parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari maksimumlari orasidagi farq 2 sm^{-1} ga teng ekan. Bu esa polosaning murakkabligidan dalolat beradi. Suyuqlik tarkibida monomerlardan tashqari, nitrometanning o'zaro dimer va trimerlari mavjudligi uchun polosa murakkab ko'rinishga kelganligini ta'kidlash mumkin.

Haqiqatdan ham 4-rasmdan ko'rinadiki, nitrometanning parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumiga mos keluvchi chastotalar bir-biriga nisbatan 2 sm^{-1} ga siljigan bo'lib, uning perpendikulyar tashkil etuvchisi past chastota tomonidan assimetriyaga ega ekan.

Chastotalarning bunday siljishi va 917 sm^{-1} chiziqlarning assimetriya ega ekanligi chiziqlarning murakkabligidan ya'ni, chiziq bir emas bir nechta chiziqlardan iborat ekanligidan dalolat beradi.

3.2 §. Nitrometanda molekulalararo ta'sir tabiatini kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish

Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli xil optik usullar qo'llaniladi, yorug'likning kombinatsion 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 [47-51]. 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 oriyentasiyasi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimlanishi, depolyarizasiya koeffitsiyentlari, tebranish chastotalari, dimer va trimer xosil bo'lish energiyalari aniqlandi. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar Gaussian-98 dasturida Xartri-Fok yaqinlashishda $6-31G^{++}(d,p)$ funksiyalar to'plami negizida amalga oshirildi [34].

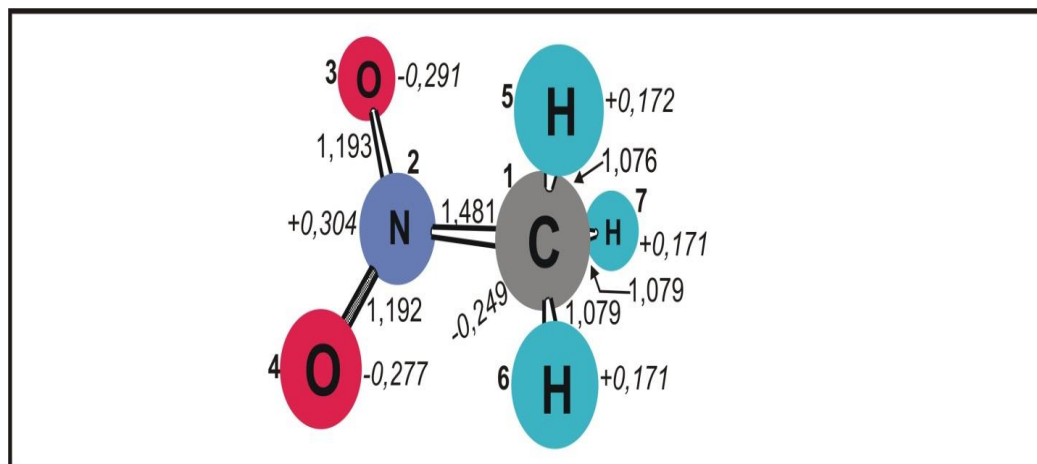
Yuqorida aytib o'tilgandek keyingi yillarda hisoblash texnikasi rivojlanishi yangi nazariy kvanto-ximik hisoblashlarni paydo bo'lishga olib keldi. Kvanto-ximik hisoblashlarning afzalligi shundan iboratki bevosita tajribada aniqlash mumkin bo'lmagan fizik kattaliklarni aniqlashda muhim ro'l o'ynaydi, ya'ni atomlarni joylashishi chastotalarini, bog' uzunligi, zaryadlarning taqsimoti kabi kattaliklar to'g'risida ma'lumotga ega bo'lish imkoniyatini yaratdi, bunday fizik kattaliklarni topish esa o'z o'rnida tajribada olingan natijalarni tahlil qilishda muhim ro'l o'ynaydi.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlar natijalari shuni ko'rsatadiki nitrometan molekulali monomer, dimer va trimer holatlarda mavjud bo'lar ekan. Nitrometan molekulasining bunday holatlarda mavjud bo'lishi uning $\nu = 917 \text{ sm}^{-1}$ chizig'i murakkab bo'lib ya'ni bu chiziq bir emas bir qancha chiziqlardan iborat degan xulosani tasdiqlaydi [52].

Biz yuqorida ko'rib o'tdikki, yorug'likning kombinatsion sochilish spektri yordamida bir vaqtni o'zida sochilgan yorug'likning turlicha qismlarini (komponentalarini) ya'ni izotrop va anizotrop qismlarini alohida-alohida o'rganish mumkin ekan. Sochilgan yorug'likning bu qismlari molekulalarni tebranma va aylanma harakatlari bilan bog'liqdir.

5-rasmda nitrometan molekulasining monomeri uchun kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari keltirilgan. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali atomlarning bog' uzunliklarini, zaryad taqsimotini va geometrik joylashuvini keltirilgan (1-

jadval). Bu yerda atomlarining bog' uzunliklari mos ravishda (O^3-N^2) $1,193A^0$, (O^4-N^2) $1,192A^0$, (C^1-N^2) $1,481A^0$, (H^5-C^1) $1,076A^0$, (H^6-C^1) $1,079A^0$ ga teng ekan. Zaryadlar taqsimoti esa mos ravishda (C^1) $-0,249$, (N^2) $+0,304$, (O^3) $-0,291$, (O^4) $-0,277$, (H^5) $+0,172$, (H^6) $+0,171$, (H^7) $+0,171$ ga teng ekan(1-jadval). Bundan tashqari unin dipol moment 4 D ga tengligi kelib chiqdi. Bu esa adabiyotlarda keltirilgan qiymatga yaqin.



5-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari (monomeri)

1-jadval

Nitrometan (monomer) molekulasini atomlarining bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti

Atom nomeri	O'zaro bog' uzunligi	Atom nomeri	Zaryad
O^3-N^2	1,193	C^1	-0,249
O^4-N^2	1,192	N^2	+0,304
C^1-N^2	1,481	O^3	-0,291
H^5-C^1	1,076	O^4	-0,277
H^6-C^1	1,079	H^5	+0,172
H^7-C^1	1,079	H^6	+0,171
		H^7	+0,171

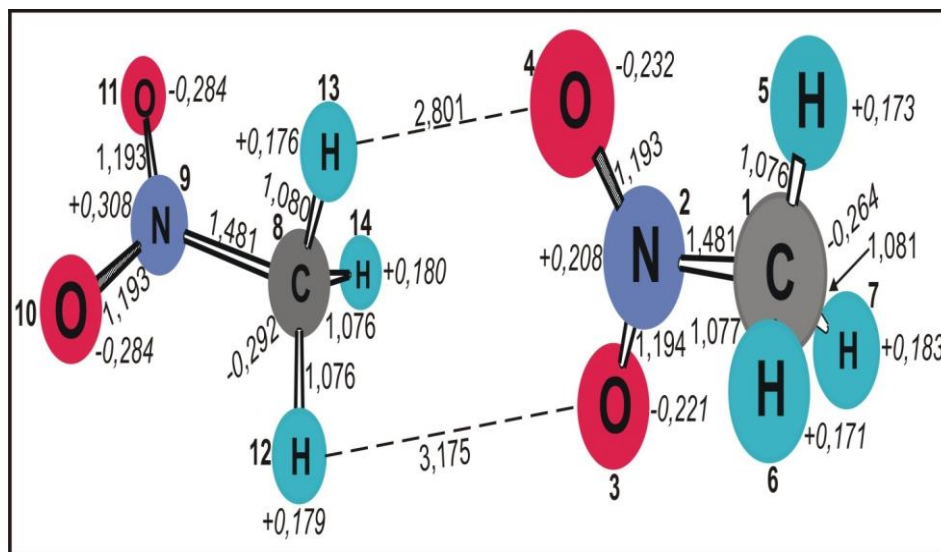
6-rasmda esa nitrometan molekulasi uchun nazariy hisoblash natijalari keltirilgan. Nazariy hisoblashlarga ko'ra bog' uzunliklari mos ravishda (2-jadval) quyidagiga (O^4-N^2) 1,193 Å, (O^3-N^2) 1,194 Å, (C^1-N^2) 1,481 Å, (C^1-H^5) 1,076 Å, (C^1-H^7) 1,081 Å, (C^1-H^6) 1,077 Å, ($H^{13}-C^8$) 1,080 Å, ($H^{14}-C^8$) 1,076 Å, ($H^{12}-C^8$) 1,076 Å, (C^8-N^9) 1,481 Å, ($O^{11}-N^9$) 1,193 Å, ($O^{10}-N^9$) 1,193 Å ga teng ekan. Zaryadlarning taqsimoti esa mos ravishda (C^1) -0,264, (N^2) +0,208, (O^3) -0,221, (O^4) -0,232, (H^5) +0,173, (H^6) +0,171, (H^7) +0,183, (C^8) -0,292, (N^9) +0,308, (O^{10}) -0,284, (O^{11}) -0,284, (H^{12}) +0,179, (H^{13}) +0,176, (H^{14}) +0,180 ga teng ekan.

2-jadval

*Nitrometan (dimer) molekulasining
bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti*

Atom nomeri	O'zaro bog' uzunligi	Atom nomeri	Zaryad
O^4-N^2	1,193	C^1	-0,264
O^3-N^2	1,194	N^2	+0,208
C^1-N^2	1,481	O^3	-0,221
C^1-H^5	1,076	O^4	-0,232
C^1-H^7	1,081	H^5	+0,173
C^1-H^6	1,077	H^6	+0,171
$H^{13}-C^8$	1,080	H^7	+0,183
$H^{14}-C^8$	1,076	C^8	-0,292
$H^{12}-C^8$	1,076	N^9	+0,308
C^8-N^9	1,481	O^{10}	-0,284
$O^{11}-N^9$	1,193	O^{11}	-0,284
$O^{10}-N^9$	1,193	H^{12}	+0,179
		H^{13}	+0,176
		H^{14}	+0,180

Bundan tashqari nitrometan bir molekulasidagi O⁴ kislorod atomi bilan ikkinchi molekulasidagi H¹³ vodorod atomi bilan bog' uzunligi 2.801 A⁰ ga teng bo'lgan kuchsiz vodorod bog'lanish hosil qilayapti. Xuddi shu birinchi molekuladagi O³ kislorod atomi bilan ikkinchi molekuladagi H¹² vodorod atomi bilan bog' uzunligi 3,175 A⁰ ga teng bo'lgan kuchsiz vodorod bog'lanish hosil qilar ekan.



6-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari (dimeri)

Rasmdan ko'rinadiki, nitrometanning monomerida vodorod bog' hosil qilishda qatnashayotgan O⁴ ning zaryadi dimerda -0,277 dan -0,232 ga oshayapti demak bu vodorod bog'lanishda qatnashayotgan H¹³ ga tortilayapti va elektron buluti ta'sirida O⁴ kislorodning zaryadini o'zgartirayapti. Xuddi shuningdek H¹³ vodorod atomining zaryadi ham O⁴ kislorod atomining elektron bulutiga tortilib zaryadini o'zgartirayapti. Ikkinchi tarafdan nitrometanning birinchi molekulasidagi O³ kislorod atomi H¹² vodorod atomining zaryadi ham o'zaro vodorod bog'lanish tufayli zaryadlari o'zgarayapti.

Demak nazariy hisoblashlar shuni ko'rsatadiki nitrometanning ichida monomer va dimerlar ma'lum vaqt yashar ekan. Nitrometanning ikki molekulasi o'rtasida o'zaro vodorod bog'lanish hosil bo'lishi tufayli o'zaro yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan [52].

Yuqorida bayon etilganlardan kelib chiqadiki, dimerda molekulalar o'zaro ta'sirlashuvi murakkab bo'lar ekan: ta'sirlashuvning asosiy mexanizmi dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuvdan iborat [52]. Ushbu o'zaro tasirlashuv energiyasiga molekulalararo vodorod bog'lanish uncha katta bo'lmagan hissa qo'shadi. Dimer hosil bo'lish energiyasi 2,9 kkal/mol ni tashkil etadi.

7-rasmda uchta nitrometan molekulalari uchun nazariy hisoblash natijalari keltirilgan. Kvant-kimyoviy hisoblashlarga ko'ra bog' uzunliklari mos ravishda (3-jadval) quyidagiga: (C¹-H⁵) 1,076, (C¹-H⁷) 1,081, (C¹-N²) 1,480, (N⁹-O¹⁰) 1,192, (N⁹-O¹¹) 1,196, (N⁹-C⁸) 1,481, (C⁸-H¹²) 1,076, (C⁸-H¹³) 1,080, (C⁸-H¹⁴) 1,077, (C¹⁵-H¹⁹) 1,076, (C¹⁵-H²¹) 1,081, (C¹⁵-H²⁰) 1,081, (C¹⁵-N¹⁶) 1,481, (N¹⁶-O¹⁷) 1,196, (N¹⁶-O¹⁸) 1,19 8 ga teng bo'lar ekan. Zaryadlar taqsimoti esa mos ravishda (C¹) -0,251, (N²) +0,253, (O³) -0,230, (O⁴) -0,231, (H⁵) +0,164, (H⁶) +0,151, (H⁷) +0,171, (C⁸) +1,29, (N⁹) -0,235, (O¹⁰) -0,232, (O¹¹) -0,207, (H¹²) +0,165, (H¹³) +0,191, (H¹⁴) +0,168, (C¹⁵) -0,277, (N¹⁶) +0,259, (O¹⁷) -0,248, (O¹⁸) -0,238, (H¹⁹) +0,155, (H²⁰) 0,177, (H²¹) +0,164 ga teng ekan.

3-jadval

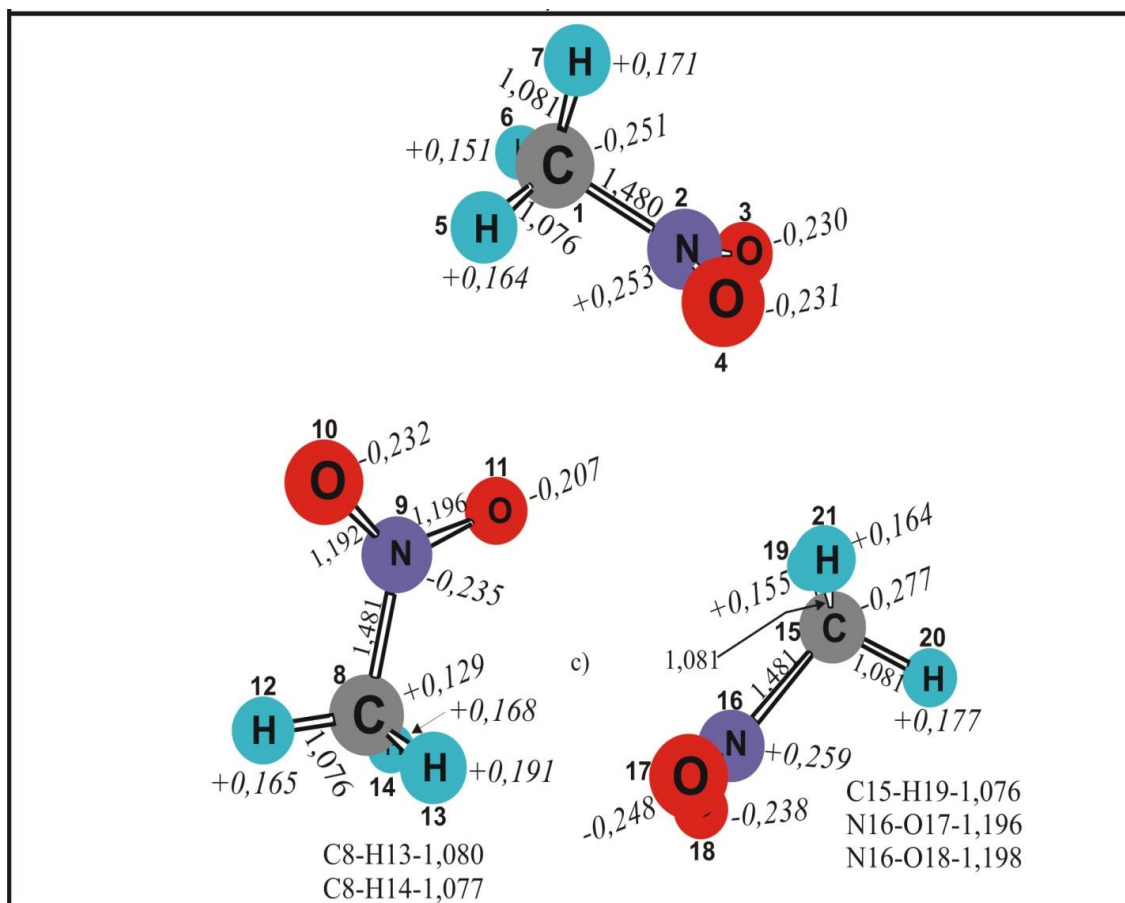
Nitrometan (trimer) molekulasi atomlarining bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti

Atom nomeri	O'zaro bog' uzunligi	Atom nomeri	Zaryad
C ¹ -H ⁵	1,076	C ¹	-0,251
C ¹ -H ⁷	1,081	N ²	+0,253
C ¹ -N ²	1,480	O ³	-0,230
N ⁹ -O ¹⁰	1,192	O ⁴	-0,231
N ⁹ -O ¹¹	1,196	H ⁵	+0,164,
N ⁹ -C ⁸	1,481	H ⁶	+0,151
C ⁸ -H ¹²	1,076	H ⁷	+0,171
C ⁸ -H ¹³	1,080	C ⁸	+1,29

C^8-H^{14}	1,077	N^9	-0,235
$C^{15}-H^{19}$	1,076	O^1	-0,232
$C^{15}-H^{21}$	1,081	O^{11}	-0,207
$C^{15}-H^{20}$	1,081	H^{12}	+0,165
$C^{15}-N^{16}$	1,481	H^{13}	+0,191
$N^{16}-O^{17}$	1,196	H^{14}	+0,168
$N^{16}-O^{18}$	1,19 8	C^{15}	-0,277
		N^{16}	+0,259
		O^{17}	-0,248
		O^{18}	-0,238
		H^{19}	+0,155
		H^{20}	+0,177
		H^{21}	+0,164

7-rasmdagi nitrometan molekulasining trimer agregatidan strukturasidan ko'rish mumkinki, CH_3 guruhining qo'shni molekulalar NO_2 guruhi tomoniga orientatsiyasi bo'lgan yopiq agregat hosil bo'lar ekan. Bunda metil guruhlar C-H bog'lanishlar uzunligi umuman o'zgarmaydi. Har bir molekulaning NO_2 guruhi N-O bog'lanishi haqida ham xuddi shu fikrni bildirish mumkin. C-N bog' uzunligi o'zgarishi ro'y bermaydi, lekin trimer hosil bo'lishida atomlar zaryadlarining sezilarli o'zgarishi ro'y beradi [52]. Bu trimer hosil qiluvchi molekulalar uchun turlichadir. Bu holat har bir molekulaning NO_2 guruhi uchun sezilarlidir. Trimerning bir molekulasidan ikkinchisiga o'tganda azot atomining musbat zaryadi va uglerod atomining manfiy zaryadi sezilarli o'zgaradi. Trimerda molekulalar orasida kuchsiz vodorod bog'lanish ham hosil bo'ladi: O^4-H^{21} -3,193 Å, $O^{17}-H^{11}$ – 3,366 Å, H^5-O^{10} – 2,805 Å, $O^{17}-H^{21}$ – 2,401 Å.

Trimeri uchun dipol o'zaro ta'sirlashuv va kuchsiz vodorod bog'lanish hisobiga trimer hosil bo'lish energiyasi 10,5 kkal/molga teng ekan, dipol momenti 2,22 D ni tashkil etadi.



7-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari (trimer)

Kombinatsion sochilish spektrida o'zaro va birgalikda tebranishlarning qator kichik chastotalari namoyon bo'ladi. Dimer uchun $11,5 \text{ sm}^{-1}$, trimer uchun $22,0 \text{ sm}^{-1}$. Dimer va trimer uchun ham bu spektral chiziqlar intensivliklari kichik va Reley chizig'i, qanoti fonida (200 sm^{-1} gacha) kuzatilishi qiyin. Ichki tebranishlar holida spektral chiziq dubletga ajraladi, ular yuqori va past chastotalar sohasiga siljiydi. Masalan, KS spektirida monomerning $3384,7 \text{ sm}^{-1}$ ($\Delta = 0,74$) spektral chiziqiga dimerda $3385,3 \text{ sm}^{-1}$ va $3392,7 \text{ sm}^{-1}$ (ikkalasi uchun ham $\Delta = 0,75$) ni spektral chizig'i mos keladi. Bu spektral chiziqlar bir molekulaning C-H tebranishi va ikkinchi molekulaning C-H tebranishiga mos keladi. Monomerning $11042,5 \text{ sm}^{-1}$ $\Delta = 0,0739$ spektral chizig'iga dimerda 1041 sm^{-1} ($\Delta = 0,12$) va $1042,8 \text{ sm}^{-1}$ ($\Delta = 0,06$) spektral chiziqlar mos keladi va h.k. C-H tebranishlar spektral chiziqlari siljiydi. Trimer ichki molekulyar tebranishlariga ham xuddi shunday manzara

kuzatiladi. Bunda ham C-H tebranishlar uchun past chastotalar tomonga siljish mavjud [52]. Ta'kidlash lozimki, trimerda har bir spektral chiziq o'rta tashkil etuvchiga ajraladi, qator hollarida depolyarizatsiya koeffisienti o'zgaradi. Masalan, hisoblashlarga muvofiq 1677 sm^{-1} spektral chiziq to'lqin sonlari $1680,7\text{ sm}^{-1}$, $1684,9\text{ sm}^{-1}$, $1686,6\text{ sm}^{-1}$, depolyarizatsiya koeffisientlari most ravishda 0,19, 0,71, 0,73 bo'lgan uchta spektral chiziqqa ajraladi, monomerning $3250,8\text{ sm}^{-1}$ spektral chizig'i to'lqin sonlari $3249,8\text{ sm}^{-1}$, $3249,9\text{ sm}^{-1}$ va $3252,5\text{ sm}^{-1}$ depolyarizatsiya koeffisientlari most ravishda 0,06, 0,055 va 0,01 bo'lgan spektral chiziqlarga ajraladi.

Hisoblashni yana davom ettirib, demetilsulfoksid molekulasi monomeri uchun hisoblashlar o'tkazdik. Nazariy hisoblashlarda atomlarning zaryad taqsimoti va bog' uzunliklarini aniqladik va ular quyidagi 4-jadvalda keltirilgan.

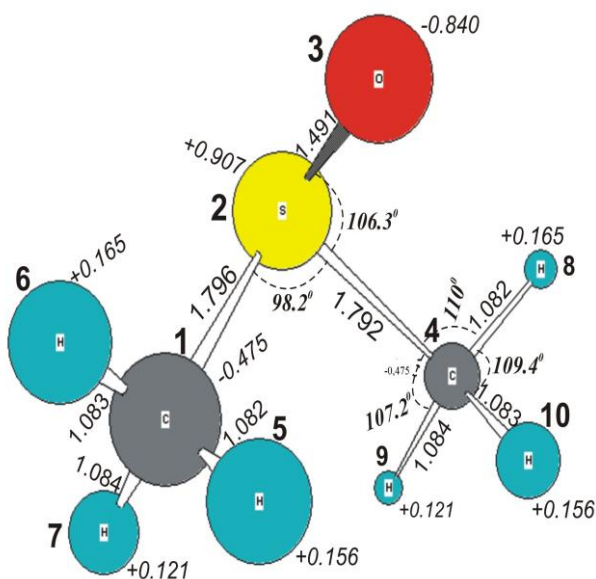
4-jadval

Monomer holatdagi demetilsulfoksid molekulasi atomlarining bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti

Atom nomeri	O'zaro bog' uzunligi	Atom nomeri	Zaryad
C^1-H^6	1,083	C_1	-0,475
C^1-H^7	1,084	S^2	+0,907
C^1-H^5	1,082	O^3	-0,840
C^1-S^2	1,796	C^4	-0,475
C^4-H^9	1,084	H^5	+0,156
C^4-H^{10}	1,083	H^6	+0,165
C^4-H^8	1,082	H^7	+0,121
C^4-S^2	1,792	H^8	+0,165
S^2-O^3	1,491	H^9	+0,121
		H^{10}	+0,156

Bu yerda zaryadlar taqsimoti mos ravishda (C^1) -0,475, (S^2) +0,907, (O^3) -0,840, (C^4) -0,475, (H^6) +0,165, (H^7) +0,121, (H^8) 0,165, (H^9) +0,121, (H^{10}) +0,156 ga teng ekan. O'zaro kimyoviy bog'lanish uzunliklari esa mos ravishda (C^1-H^6) 1,083, (C^1-H^7) 1,084, (C^1-H^5) 1,082, (C^1-S^2) 1,796, (C^4-H^9) 1,084, (C^4-H^{10}) 1,083, (C^4-H^8) 1,082, (C^4-S^2) 1,792, (S^2-O^3) 1,491 ga teng ekan. Dipol momenti esa 4.88 D ga teng.

8-rasmda demtilsulfoksid molekulasini monomerining geometrik joylashuvi keltirilgan. Bu yerda $S^2-C^1-C^4$ atomlar orasidagi burchak $98,2^\circ$ ni tashkil etadi. $S^2-C^4-O^3$ atomlar orasidagi burchak esa $106,3^\circ$ ni tashkil etar ekan. Keyingi atomlar orasidagi burchak kattaligi ko'rinib turibdi [52]. Bunga sabab H^5 vodorod atomi joylashgan atomlar sistemasi bilan H^9 joylashgan atomlar sistemasining o'zaro ta'siri tufayli bo'lishi mumkin.



8-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari demetilsulfoksid molekulasini monomeri

Qo'yilgan muammoni oydinlashtirish maqsadida kvanto-ximik hisoblashlar yordamida nitrometan - demetilsulfoksid molekulasini dimerini o'rgandik. 9-rasmda nitrometan va demetilsulfoksid molekulasini uchun molekulasini oriyentatsiyasi keltirilgan. Bunda zaryadlar taqsimoti, bog' uzunliklarini va

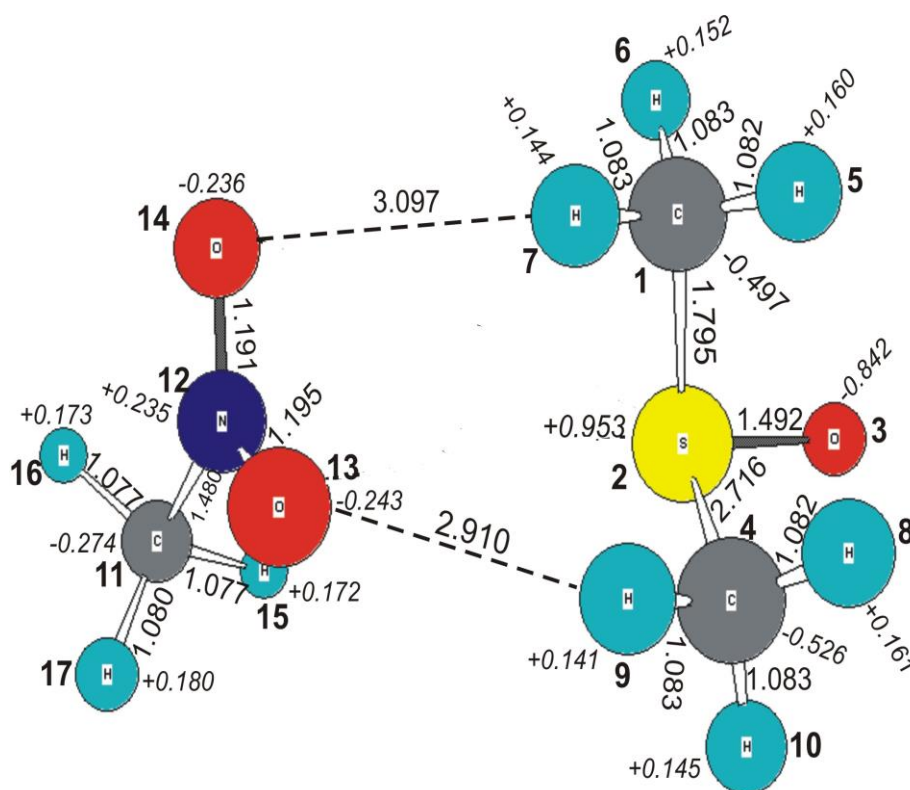
atomlarning o'zaro burchaklarini va h.k.larni hisobladik (5-jadval). Zaryadlar taqsimoti mos ravishda (C_1) -0,495, (S^2) +0,953, (O^3) -0,842, (C^4) -0,526, (H^5) +0,160, (H^6) +0,152, (H^7) +0,144, (H^8) +0,161, (H^9) +0,141, (H^{10}) +0,145, (C^{11}) -0,274, (N^{12}) +0,235, (O^{13}) -0,243, (O^{14}) -0,236, (H^{16}) +0,173, (H^{17}) +0,180 ga teng ekan. Kimyoviy bog' uzunligi esa mos ravishda (C^1-H^6) 1,083, (C^1-H^7) 1,083, (C^1-H^5) 1,082, (C^1-S^2) 1,795, (C^4-H^9) 1,083, (C^4-H^{10}) 1,083, (C^4-H^8) 1,082, (C^4-S^2) 1,795, (S^2-O^3) 1,492, ($O^{14}-N^{12}$) 1,191, ($N^{12}-O^{13}$) 1,195, ($N^{12}-C^{11}$) 1,480, ($C^{11}-H^{16}$) 1,077, ($C^{11}-H^{17}$) 1,080, ($C^{11}-H^{15}$) 1,077 ga teng ekan.

5-jadval.

Nitrometan -demetilsulfoksid dimer molekulasini atomlarining bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti

Atom nomeri	O'zaro bog' uzunligi	Atom nomeri	Zaryad
C^1-H^6	1,083	C_1	-0,495
C^1-H^7	1,083	S^2	+0,953
C^1-H^5	1,082	O^3	-0,842
C^1-S^2	1,795	C^4	-0,526
C^4-H^9	1,083	H^5	+0,160
C^4-H^{10}	1,083	H^6	+0,152
C^4-H^8	1,082	H^7	+0,144
C^4-S^2	1,795	H^8	+0,161
S^2-O^3	1,492	H^9	+0,141
$O^{14}-N^{12}$	1,191	H^{10}	+0,145
$N^{12}-O^{13}$	1,195	N^{12}	+0,235
$N^{12}-C^{11}$	1,480	O^{13}	-0,243
$C^{11}-H^{16}$	1,077	O^{14}	-0,236
$C^{11}-H^{17}$	1,080	H^{15}	+0,172
$C^{11}-H^{15}$	1,077	H^{16}	+0,173
		H^{17}	+0,180

Bundan tashqari dipol momenti 4,78 D ga teng ekan. Nitrometan dimetilsulfoksid molekulasi bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilganda (9-rasm) zaryadlar taqsimoti va bog' uzunliklari o'zgarar ekan ya'ni zaryadlar qayta taqsimlanar ekan.



XULOSALAR

Yuqorida keltirilgan tadqiqot natijalari va nazariy hisoblashlar asosida quyidagicha xulosaga kelindi.

1. Nitrometanning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 917 sm^{-1} spektral chizig'ining parallel tashkil etuvchisining yarim kengligi 6 sm^{-1} ga, perpendikulyar tashkil etuvchisining yarim kengligi esa $12,5\text{ sm}^{-1}$ ga teng ekan.
2. Nitrometanning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 917 sm^{-1} spektral chizig'ining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari maksimumlari orasidagi farq $2,1\text{ sm}^{-1}$ ga teng ekan.
3. Nazariy hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, nitrometan molekulalari o'zaro molekulalaro vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil qilar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi $2,9\text{ kkal/mol}$ ni tashkil etar ekan.
4. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar dimerda molekulalar o'zaro ta'sirlashuvi murakkab bo'lishini va bu ta'sirlashuvning asosiy mexanizmi dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuvdan iborat ekanligini ko'rsatdi.
5. Uchta nitrometan molekulalari o'zaro molekulalaro vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali trimer hosil qilar ekan. Trimer hosil bo'lish energiyasi $10,5\text{ kkal/mol}$ ni tashkil etar ekan.
6. Kuchsiz molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'llishi natijasida trimer hosil bo'lishida dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuv mavjud ekan.
7. Trimer hosil bo'lishida molekulaning CH_3 guruhidagi H-atomi NO_2 guruhi tomonga orientatsiyalanadi hamda yopiq halqa ko'rinishga ega bo'lishi aniqlandi.
8. Nitrometan va demitilsulfioksid molekulalari molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil qilar ekan.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Вукс М.Ф., Атоходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. Крыло линии релеевского рассеяния света в жидкости и релаксационные явления // Современные проблемы физической химии. Том 5. М.: Изд. МГУ, 1970. с. 210-223.
2. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. с. 318.
3. Собиров Л.М., Жураев Б.С. Молекуляр оптика, Самарканд, 2009.
4. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman Spectroscopy. Academic. Press Jns. 1994. p.363.
5. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
6. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию. УФН. 1998. №12 168. С.1341-1360.
7. Сущинский М.М. Вынужденное комбинационное света. М.: Наука, 1985. с.173.
8. Ландсберг Г.С. Оптика, Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
9. Брандмюллер И. Мозер Г. Введение в комбинационная спектроскопия. Мир - 1972 г.
10. Калтрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.Изд-во ИЛ. 1952. С.217.
11. Хабубиллаев П.К., Булавин Л.А., Погорелов В.Е., Тухватуллин Ф.Х., Лизенгиевич А.И., Отажонов Ш.О., Жумабаев А. “Динамика молекул в жидкостях”. Издательства Наук. Республики Узбекистан. 2009 г.
12. Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
13. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.
14. Пиментал Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462

15. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
16. Ojha A.K., Srivastava S.K., Schlucker S., Kiefer W., Asthana B.P., Singh R.K. Improper hydrogen bonding motional narrowing in binary mixtures of 2- and 3-bromopyridine in methanol probed by polarized Raman and DFT calculations // J. Raman Spectrosc. 2007, 38, pp.1656-1664.
17. 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.
18. 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.
19. 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
20. Schlucker S., Singh R.K., Asthana B.P., Popp J., Kiefer W. Hydrogen-bonded pyridine–water complexes studied by density functional theory and Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. A, 2001, 105 (43), pp 9983–9989.
21. Hobza R., Havlas Z. Blue-Shifting Hydrogen Bonds // Chem. Rev. 2000. 100, pp. 4253-4264
22. Драго Р. Физические методы в химии. – Москва: МИР. 1981. – 197с.
23. Давыдов А.С. Квантовая механика. Физматгиз, М. 748 с. (1963).
24. Кларк Т, “Компьютерная химия”. - Москва. Изд. “МИР” 1990. -269 с.
25. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. “Теория строения молекул”.- Москва. ВШ. 1979. -359 с.
26. Pople A., Head-Gordon M., Fox D.J., Raghavachari K. and Curtiss L.A. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. //J. Chem. Phys. 1989. 90, p.5622.

27. Seeger R. and Pople J. A. "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XVIII. Constraints and Stability in Hartree-Fock Theory"//J. Chem. Phys. 1977.66, p.2344.
28. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. -353 С.
29. 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.
30. Раутиан С.Т. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517.
31. Технический описание спектрометра ДФС — 52.
32. www.wikipediya.ru
33. Гороховский И.Т. и др. Краткий справочник по химии. Киев - 1987.
34. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
35. 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.
36. Becke A.D. Density functional thermochemistry 3 the role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993, 98 (7), pp. 5648-5652.
37. 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.
38. Suzuki S., Green P.G., Bumgarner R.E., Dasgupta S., Goddard W.A., Blake G.A. Science (1992), 257, 942.
39. Pribble R.N., Garret A.W., Haber K., Zwier T.S. J. Chem. Phys. (1995), 103, 531.
40. Djafari S., Lembach G., Barth H.D., Brutschy B.Z. Phys. Chem. (1996), 195, 253

41. Djafari S., Barth H.D., Buchhold K., Brutschy B. J. Chem. Phys. (1997), 107, 10573.
42. Budnesinsky M., Fiedler P., Arnold Z. Synthesis (1989), 858.
43. Boldeskul I.E., Tsymbal I.F., Ryltsev E.V., Latajka Z., Barnes A. J. Mol. Struct. (1997), 436, 167.
44. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.Қ., Жумабаев А., Ташкенбаев У.Н., Муродов Г. Журн. Прикл. спектр. Т. 56, № 6, (1991), С. 10.
45. Pereligin I.S., Krauze A.S. Optics and Spectroscopy. (1996), 81: 929.
46. Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Tashkenbaev U.N., Tursunkulov A. and Shaymanov A. J. Raman spectroscopy. (1998), 29, P. 1027-1029.
47. 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.
48. 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. 2006, 37, pp.76-84.
49. Ojha A.K., Srivastava S.K., Schlucker S., Kiefer W., Asthana B.P., Singh R.K. Improper hydrogen bonding motional narrowing in binary mixtures of 2- and 3-bromopyridine in methanol probed by polarized Raman and DFT calculations //J. Raman Spectrosc. 2007, 38, pp.1656-1664.
50. 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.
51. Boyd S., Boyd R. A density functional study of methanol clusters // J. Chem. Theory Comput. 2007, 3, pp. 54-61.
52. Тухватуллин Ф.Х., Ташкенбаев У.Н., Жумабаев А., Хушвактов Х., Абсанов А., Шарифов Г. // Неэмпирические расчеты агрегации молекул в жидком нитрометане. «Вестник СамГУ» 2014, № 1. С. 38-41