

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

ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida

UDK 535.33:539

JALILOV OTABEK JAXBAROVICH

OLIFENLAR ISHTIROKIDA VODOROD BOG'LANISHLI
KOMMPLEKSLARNING TEBRANISH SPEKTRINI
O'RGANISH

Mutaxassisligi: 5A140202 – FIZIKA (yo'nalishlar bo'yicha) Issiqlik fizikasi
va molekulyar fizika

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

Ish tekshildi va himoyaga ruxsat etildi.

„Optika va spektroskopiya“ kedrasi
mudiri _____ prof: A. J. Jumaboyev
_____ << _____ >> 2014-yil

Ilmiy rahbar
dots: _____ G'.Murodov
_____ << _____ >> 2014-yil

SAMARQAND – 2014

MUNDARIJA.

KIRISH

I-BOB. MOLEKULALARNING UMUMIY XARAKTERISTIKASI VA VODOROD BOG'LANISHLI KOMPLEKSLAR

- 1.1.§ Molekula harakatining xaotikligi, tuzilishi va molekulalararo
o'zaro ta'sir kuchlari.....6**
- 1.2.§ Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish
spektrida namoyon bo'lishi16**
- 1.3.§ Vodorod bog'lanishli komplekslarning nazariy hisoblash
orqali o'rganish.....28**

II-BOB. TAJRIBA QURILMASI VA UNING ISHLASH PRINSIPI

- 2.1.§ Molekulalararo o'zaro ta'sirni o'rganuvchi asboblarning
asosiy xarakteristikasi32**
- 2.2.§ Modda molekulasining spektroskopik tadqiqot usullari.....37**
- 2.3.§ Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi.....47**

III-BOB. OLINGAN TAJRIBA NATIJALARI VA ULARNING TAHLILI

- 3.1.§ Olifenlarning fizikaviy va kimyoviy hossalari.....50**
- 3.2.§ Olifenlarning vodorod xlorid bilan komplekslarning
spektal parametrlarini o'rganish.....54**
- 3.3.§ Kvanto-ximik hisoblashlar orqali π -elektronlarning molekulalararo
o'zaro ta'sirini rolini o'rganish60**

XULOSA66

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI67

KIRISH

Ishning dolzarbligi: Molekulalararo o'zaro tasir jumladan vodorod bog'lanish moddalarning har qanday agregat holatida ularning xossalarini belgilab beradi. Molekulalararo o'zaro tasirning alohida turi hisoblangan H-bog'lanishni o'rganish uning spektroskopiyadagi ahamiyatidan tashqari kimyo, biologiya umuman tirik organizmning mavjudligida ham muhim rol o'ynaydi. Shuning uchun uning spektral namoyon bo'lishiga bag'ishlangan turli hajimdagi ilmiy ishlar yildan-yilga ko'payib bormoqda. Lekin ular vodorod bog'lanishning tabiatini to'liq ochib berishga yetarli emasligini guvohi bo'lamiz.

Molekulalararo o'zaro tasirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan biri vodorod bog'lanish ekan bu bog'lanish energiyasi Vann-der-Vaals o'zaro ta'sirning energiyasi atrofida va undan kuchliroq bo'lib, o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalarning spektral parametrlariga kuchliroq ta'sir qiladi. Boshqacha aytganda, molekulaning aylanma harakati ham, atomlarning bir-biriga nisbatan tebranma harakati ham o'zgaradi. Bundan tashqari molekulalarning elektr xossalari va dipol momenti ham o'zgaradi.

Vodorod bog'lanish tarkibida vodorod atomi bo'lgan barcha molekulalarda uchrashi mumkin. Bunday molekulalarda umumiy elektron juft vodoroddan elektromanfiy element tomon siljigan va uning musbat zaryadi esa kichik hajmda to'planganligi uchun bunday proton boshqa atom yoki ionning bo'linmagan elektron jufti bilan o'zaro ta'sirlashadi. Vodorod bog'lanishning energiyalari keng oraliqni egallaydi va elektron, tebranish hamda aylanish spektrida namoyon bo'ladi va bu spektrlarni o'rganish infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektrlari yordamida olib boriladi.

Ishning maqsadi: Bu ishdan ko'zlangan asosiy maqsad olifenlar ishtirokida vodorod bog'lanishli komplekslarning tebranish spektrini o'rganish, olingan tajribalar asosida molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini va ularning spektral

parametrlarini o'rganish. Olifenlardan etilen C_2H_4 , propelin C_3H_6 , butelin C_4H_8 larning vodorod xlorid HCl bilan o'zaro vodorod bog'lanish hosil qilishini kvantoximik hisoblashlar orqali o'rganish.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar qo'yildi:

- Olifenlar ishtirokida vodorod bog'lanishli komplekslarning tebranish spektrini o'rganish.
- Etilen C_2H_4 molekulasini IQ tebranish spektrini o'rganish va kvantoximik hisoblashlar orqali tekshirish.
- Etilen C_2H_4 bilan HCl molekulalarini monomer hosil qilgan spektrlarini tekshirish.
- Propilen C_3H_6 molekulasini IQ tebranish spektrini o'rganish va propilenni kvantoximik hisoblashlar orqali tekshirish.
- Propilen C_3H_6 bilan HCl molekulalarini monomer hosil qilgan IQ spektrlarini o'rganish orqali kvantoximik hisoblash.
- Butilen C_4H_8 molekulasi tebranishini IQ spektrini o'rganish. O'rganilgan spektrni kvantoximik hisoblashlar orqali tekshirish.
- Butilen C_4H_8 bilan HCl molekulalarini monomer hosil qilgan IQ spektrlarini o'rganish va kvantoximik hisoblash orqali tasdiqlashga harakat qilish.

Tadqiqot obyekti: C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 molekulalarning HCl molekulasi bilan hosil qilgan monomerlarini IQ tebranish spektrlarini tahlil qilish.

Suyuqliklarning va gazlarning amaliyotda keng qo'llanilishi va ularning kimyo, biologiya va fizikaning bir qancha sohalarida ishlatilishi sababli suyuq va gaz, muhitning tuzilishi va xossalarini bilishga bo'lgan talab kuchayib bormoqda, buning natijasida esa suyuqliklar va gazlar nazariyasini yanada rivojlantirish talab qilinmoqda.

Tadqiqot usuli: Olifenlardan etilen C_2H_4 , propelin C_3H_6 , butelin C_4H_8 larning vodorod xlorid HCl bilan o'zaro vodorod bog'lanishli kompleks hosil qilishi natijasida tebranish spektrida bo'ladigan o'zgarishlarni kvantoximik hisoblashlar orqali o'rganish.

Tadqiqot ishining amaliy ahamiyati: Dissertatsiya mavzusi bo'yicha tadqiqotlar ham fundamental ham amaliy xarakterga ega, optika va molekulyar fizikaning muammoli masalalarini yechishga qaratilgan, ya'ni - moddaning suyuq va gaz 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. Bu tadqiqotlar va boshqa mualliflarning shunga o'xshash tadqiqotlari moddaning suyuq va gaz holati molekulyar nazariyasini rivojlantirishga imkoniyat yaratadi, bu o'z navbatida suyuq va gaz muhitlarni ishlab chiqarishdagi kamchiliklarni bartaraf etish uchun maqsadli ishlatishga olib keladi. 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 faoliyatga maqsadli ta'sir qilish imkoniyatiga olib keladi.

I-BOB. MOLEKULALARNING UMUMIY XARAKTERISTIKASI VA VODOROD BOG'LANISHLI KOMPLEKSLAR

1.1 Molekula harakatining xaotikligi, tuzilishi va molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari

Molekulalar harakatining haqiqatan ham mavjud ekanligini va uning xaotikligini ingliz botanigi R.Broun tajribada isbotladi. U suvda eritilgan turli xil sporalarning harakatini mikroskop yordamida kuzatganda, ularning harakat trayektoriyasi uzluksiz siniq chiziqlardan iborat ekanligini ko'rdi. Bu tajriba quyidagicha talqin etiladi.

Suyuqlikda eritilgan kolloid zarrachalar shu suyuqlik molekulalari bilan bir statistik sistemani tashkil etadi va suyuqlik molekulalari to'xtovsiz issiqlik harakatida bo'lganligi tufayli suyuqlikda eritilgan kolloid zarrachalarning ham harakati mikroskopda kuzatiladi. Ammo Broun harakati bevosita molekulalarning harakati bo'lmasdan (chunki molekulalar kuchli mikroskop yordamida ham ko'zga ko'rinmasligini biz uqtirgan edik), molekula massasidan bir necha ming marta katta bo'lgan va molekulalar bilan ta'sirlashuvchi kolloid zarrachalar harakatidan iborat. Mikroskopda bevosita kuzatiladigan zarralar harakati molekulalarning ularga turli yo'nalishlardan beradigan zarbasi tufayli qandaydir teng ta'sir etuvchi kuch F ning ta'siri natijasida yuz beradi. Broun zarrasi harakatining xaotikligi esa molekulyar harakatning xaotikligidan kelib chiqadi.[16]

Broun harakatining mohiyatini molekulyar-kinetik nazariya asosida A.Eynshteyn va M.Smoluxovskiy tushuntirdilar. Bu nazariyada Broun zarralarining harakat davomida siljish masofasining vaqtga bog'liq ravishda o'zgarish qonuniyati aniqlandi. Shu nazariya bilan qisqacha tanishaylik.

Suyuqliklar mexanikasidan ma'lumki, radiusi r ga teng bo'lgan sferik sharcha yopishqoqligi r ga teng bo'lgan suyuqlikda v tezlik bilan harakat qilayotgan bo'lsa, bu sharchaga suyuqlik tomonidan uning harakatiga qarama-

qarshi yo'nalishda Stoks ishqalanish kuchi ta'sir etadi[18]. Bu kuch kattaligi

$$f = 6\pi\eta vr \quad (1)$$

ga teng. Shuning uchun ham suyuqlikda zarra biror F kuch ta'sirida harakatlanayotgan bo'lsa, unga ta'sir etuvchi natijaviy kuch $F-f$ ga teng bo'ladi.

Endi suyuqlikda harakatlanayotgan zarraning harakat tenglamasini tuzaylik. Soddalik uchun faqat ma'lum bir x o'qi yo'nalishidagi proyeksiyasini qaraylik.

Nyutonning ikkinchi qonuniga ko'ra zarraning x o'qidagi harakat tenglamasi

$$m \ddot{x} = F_x - f_x = F_x - 6\pi\eta r \dot{x} \quad (2)$$

bo'ladi. Bu yerda F_x zarraga ta'sir etuvchi kuchning x o'qidagi proyeksiyasi. Ta'kidlab o'tish kerakki, zarra siljishi masofasining o'rtacha qiymati nolga teng, ammo siljish masofalari kvadratinig o'rtacha qiymati noldan farqli.

Ilgarilanma harakatlanayotgan molekulalarning kinetik energiyasi

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2}kT \quad \text{ga teng ekanligidan} \quad \overline{\frac{mv^2}{2}} = kT \quad \text{kelib chiqadi. U holda}$$

$$\frac{m}{2} \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} - kT = -3\pi\eta r \frac{d(\overline{x^2})}{dt} \quad (3)$$

deb yozish mumkin. Agar $\frac{d(\overline{x^2})}{dt} = y$ deb belgilash kiritsak

$$\frac{m}{2} \frac{dy}{dt} - kT = -3\pi\eta r y \quad (4)$$

yoki o'zgaravchilarni ajratsak

$$\frac{dy}{y - \frac{kT}{3\pi\eta r}} = - \frac{6\pi\eta r}{m} dt \quad (5)$$

ko'rinishga keladi. Bu tenglama oson integrallanadi. Uning chap qismini 0 dan y gacha, o'ng qismini 0 dan t gacha integrallab

$$\ln \left(y - \frac{kT}{3\pi\eta r} \right) - \ln \left(-\frac{kT}{3\pi\eta r} \right) = -\frac{6\pi\eta r}{m} t \quad (6)$$

tenglikni hosil qilamiz. Bu tenglamani potentsirlasak

$$y = \left(1 - e^{-\frac{6\pi\eta r}{m} t} \right) \frac{kT}{3\pi\eta r} \quad (7)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamadagi $e^{-\frac{6\pi\eta r}{m} t}$ had birga nisbatan hisobga olmaslik

darajada kichik. Chunki $\eta \sim 10^{-2}$ santipauz, $r \sim 10^{-6}$ m, $t \sim 10^{-4}$ s,

$m = \frac{4}{3} \pi a^3 \rho$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ bo'lsa, $e^{-\frac{6\pi\eta r}{m} t} \approx e^{-100} \approx 0$ kelib chiqadi va

$$y = \frac{kT}{3\pi\eta r} = \frac{d(x^{-2})}{dt} \quad (8)$$

deb yozish mumkin. Vaqtning o'lchash mumkin bo'lgan intervali davomida o'rtacha ko'chishlarning kvadrati esa

$$\Delta x^{-2} = \frac{kT}{3\pi\eta r} \Delta t \quad (9)$$

ekanligi kelib chiqadi.

Shunday qilib, At vaqt davomida Broun zarrasining biror o'q bo'ylab ko'chish masofasi kvadratining o'rtacha qiymati shu vaqt oralig'iga to'g'ri proporsional bo'ladi[22].

Nazariy ravishda Eynshteyn va Smoluxovskiylar tomonidan chiqarilgan bu natija J.Perren tomonidan 1909 yilda tajribada isbotlandi. U suyuqlikda eritilgan zarralar harakatini mikroskopda kuzatib, ma'lum vaqt oralig'idagi zarralar ko'chish masofasini belgilab borib, haqiqatan ham ifoda o'rinli ekanligini va tajriba natijalaridan foydalanib, Bolsman doimiysi k ning qiymatini topdi. Uning aniqlagan qiymati $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ga yaqin[33].

Shunday qilib, gaz va suyuqliklar molekulyar harakatining xaotikligini tasdiqlovchi molekulyar kinetik nazariya ham nazariy, ham amaliy ravishda

isbotlandi.

Broun zarralari faqatgina ilgarilanma harakat qilibgina qolmasdan aylanma harakat ham qiladi. Lekin bu harakatni suyuqlikda eritilgan kolloid zarrachalarda kuzatishning iloji yo'q. Shuning uchun Broun aylanma harakati maxsus qurilmada kuzatiladi. Bu qurilma juda ingichka kvarts ipga osilgan ko'zgudan iborat. Ko'zguni o'rab turgan gaz molekulalari unga kelib urilishi tufayli ko'zgu muvozanat holat atrofida burilma harakatlar qiladi. Bu Broun aylanma harakatining natijasidir. Bu harakatni kuzatish uchun ko'zguga ingichka yorag'lik nuri yo'naltiriladi va ko'zgudan qaytgan nur maxsus shkalaga tushiriladi. Qaytgan nurning shkaladagi siljishiga qarab, ko'zguning burilish burchagi φ kvadratining o'rtacha qiymatini aniqlash mumkin[27]:

Molekulararo o'zaro ta'sirning turlicha turlari mavjud bo'lib ularni umumiy holda 2 gruppaga bo'lish mumkin.

Universal va spesifik.

Universal o'zaro ta'sir deyarli hamma vaqt mavjud bo'lib unga Vaan-der-Valls kuchlari kiradi. Bu tortishish va itarish kuchlar bo'lib ular oriyentasiyalanish, induksion, dispersion tabiatga ega bo'ladi.

Universal o'zaro ta'sir ma'lum bir yunalishga ega bo'lmaydi. Molekulararo o'zaro ta'sirning energiyasi o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalarning fizik xossalriga (dipol moment, qutblanuvchanligiga) bog'liq bo'ladi.

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

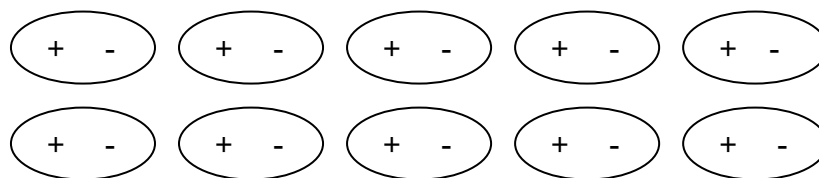
Moddaning kondensirlangan (suyuq yoki qattiq) holati atom va molekulalar orasida o'zaro tortishish kuchlari mavjudligidan dalolat beradi. Masalan, suyuq geliy, argon va hokazolar, atomlar orasidagi o'zaro tortishish kuchlarining mavjudligiga misol bo'ladi. Bundan tashqari atom va molekulalar orasida itarishish kuchlari ham yuzaga keladiki, ularni ma'lum xolatdan so'ng hajmini kichraytirib bo'lmaydi[37].

Atom va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari birinchi navbatda Vaan-der-Vaals kuchlari bo'lib ularning energiyasi 0,1 dan 2 kkal/mol gacha bo'lishi mumkin. Van-der-Vaals kuchlari o'z navbatida oriyentasion (dipol-dipol), induksion va dispersion kuchlarga bo'linadi. Dipol-dipol o'zaro ta'sir qutbli molekulalar orasida vujudga keladi. Bunda dipol momentiga ega bo'lgan bir molekula ikkinchi dipol momentiga ega bo'lgan molekulaning elektr maydonida orentirlanadi. Dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalarda Debay nazariyasiga ko'ra yuqori multipol (kvadrupol, oktopol momentlar) bo'ladi. Yoki bir molekulaning dipol momenti ikkinchi molekulani elektr maydonini induksiyalaydi. Natijada induksion o'zaro ta'sir vujudga keladi. Indusirlangan dipolning oriyentasiyasi xaotik bo'lmasdan, doimiy dipolning yo'nalishi bilan aniqlanadi. Oriyentasion o'zaro ta'sir temperaturaga bog'liq bo'lib induksion o'zaro ta'sir temperaturaga bog'liq bo'lmaydi. Bu hollarda molekulalararo o'zaro ta'sir energiyasi ular orasida masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi. Bundan tashqari inert gazlar molekulalari orasida ham o'zaro ta'sir mavjud. Vaholanki, ularning elektron buluti sferik simmetrik bo'lib hech qanday elektrik dipolga ega emaslar, ular orasida induksion effekt ham vujudga kelmaydi. Atomlar yoki qutbsiz molekulalar o'rtasida vujudga keladigan o'zaro ta'sirni dispersion o'zaro ta'sir deyish mumkin. Sistemaning potensial energiyasining kamayish miqdori dispersion o'zaro ta'sir energiyasi bo'ladi, vujudga kelgan kuch dispersion kuch deyiladi. Bu kuchning kattaligi sistemaning qutblanuvchanligiga bog'liq. London nazariyasiga ko'ra dispersion o'zaro ta'sirning tabiati nolinchii energiyaning mavjudligi bilan bog'liq. Bundan tashqari molekulalar o'rtasida rezonans o'zaro ta'sir ham vujudga keladi[36].

Molekulaning spektral parametrlari deganda spektral chiziqlarning chastotasi, yarim kengligi va formasi tushuniladi. Molekulalar o'rtasidagi Vann-der-Vaals o'zaro ta'sir kuchlari molekulaning spektral parametrlarini bir muncha o'zgartiradi.

Spektral chiziqning chastotasi Vann-der-Vaals o'zaro ta'sir natijasida siljiydi (ko'p hollarda past chastotag tomon) va uning yarim kengligi ortadi. Spektral chiziqning formasi tabiatan simmetrik bo'lishi lozim. Uning assemmetrik ko'rinishga ega bo'lishiga ham asosan molekulalar o'rtasidagi Van-der-Vaals o'zaro ta'siri sabab bo'ladi[41].

Oriyentasion ta'sir. Molekulalar elektr xususiyatining asosiy xarakteristikalarini uning dipol momenti r va qutblanuvchanligidir. Bu kattaliklar molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchini aniqlaydi. Bu kuchlar molekulalar o'rtasidagi masofa kamayganda ularni bog'laydi, gazlar suyuqlikka aylanadi va h.k. Molekulalarning bir - birini tortishiga sabab nima? Bunga javob berish uchun avval qutbli molekulalarni qaraymiz. (1-rasm)



1-rasm

Bunday molekulalarda (+) va (-) zaryadlarning joylashishi har xil bo'lishiga qaramasdan, ular o'zaro elastik kuch bilan tortishishlari mumkin[6].

Oriyentasion ta'sir energiyasi:

$$U_0 = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6} \quad (10)$$

bu yerda: μ_1, μ_2 – bir-biriga ta'sir etayotgan molekulalarning tug'ma dipole momenti, k – Bolsman doimiysi, r – molekulalar orasidagi masofa, T – absolyut temperatura. Issiqlik tasiridagi harakat qutblangan molekulalarning tartibli joylashishiga to'sqinlik qilganligidan, orientasion kuch temperaturaga teskari proporsional bo'ladi. Tenglama oldidagi (-) ishorasi ta'sir energiyasi tortishish energiyasi ekanligini ko'rsatadi (itarishish energiyasi (+) ishorasi bilan ifodalanadi). Qutblangan molekulalarda molekulalararo tortishuv kuchli bo'lganligidan, molekulalararo tortishuv kuchi kam bo'lgan qutblanmagan molekulalarga nisbatan yuqori temperaturada suyuqlanadi va qaynaydi.

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

$$U_{or} = - \frac{2 p_1 p_2}{r^3} \quad (11)$$

Issqlik xarakati molekulaning oriyentasiyasiga ta'sir qiladi. Xuddi shuningdek, bu harakat oriyentasion ta'sir energiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi. Shu tufayli oriyentasion ta'sir energiyasini bilish uchun issqlik xarakatining ta'sirini hisobga olish kerak. Bu ta'sirni hisobga olish uchun a qutblanuvchanlikka ega bo'lgan sistemaning kuchlanganligi E bo'lgan maydondagi qutblanishini qaraymiz. Bunday maydon ta'sirida induksiylangan dipol momenti r' hosil bo'ladi. Dipolning ana shu maydondagi energiyasi quyidagicha bo'ladi[36]:

$$U = p' E \cos(p' E) \quad (12)$$

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

$$U_{or} = - \int_0^E p' dE = - \int_0^E \alpha E dE = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (13)$$

$$U_{or} = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (14)$$

Induksion ta'sir. Xar bir dipol qo'shni molekulada o'z yo'nalishiga mos bo'lgan dipolni induksiylaydi. Induksiyllovchi molekulaning qutblanuvchanligi a qancha katta bo'lsa, induksiylangan dipol momenti ham shuncha katta bo'ladi. Doimiy dipol momentiga ega bo'lgan va induksiya natijasida hosil bo'lgan dipol momentlari o'rtasidagi o'zaro tortishish energiyasi

$$U_{or} = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (15)$$

edi. Xuddi shuningdek,

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{E^2}{2} = -\alpha_{ind} \frac{(2p/r^3)^2}{2} = -\alpha_{ind} \frac{2p^2}{r^6} \quad (16)$$

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2p^2}{r^6} \quad (17)$$

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

Dispersion ta'sir. Doimiy dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalarning o'zaro ta'sirini hisoblash biroz boshqacharoq. Bunday molekulalar ham o'zaro tortishish xususiyatiga egadirlar, chunki bu xususiyat bo'lmaganda temperaturani pasaytirib, bosimni oshirib gazlarni suyuqlikka aylantirib bo'lmas edi. Misol: havo bir necha simmetrik molekulalar N_2 , O_2 , CO_2 , Ar laming aralashmasidan iborat. Dipolsiz atom yoki molekulalarning o'zaro ta'sirini faqat kvant mexanikasi asosida tushuntirish mumkin. Londonning ko'rsatishicha, bu ta'sir molekulaning nolinchi energiyaga ega ekanligi bilan bog'lik[13].

Biz atomdagi elektronni o'z muvozanat holati atrofida garmonik tebranma xarakat qiluvchi zarracha yoki ossillyator deb qaraymiz. Atomning dipol momenti nolga teng. Lekin elektronning tebranishi tufayli hosil bo'lgan ossillyator dipol momentining oniy qiymati nolga teng emas. Demak, ossillyatorlar o'zaro ta'sir qilishlari mumkin.

Dispersion kuchning tabiati sxema ravishda quyidagicha tushuntiriladi. Bu kuchning vujudga kelishiga asosiy sabab, elektronlar yadro atrofida ayrim vaqtlarda (bir onda) notekis taqsimlanishidir. Masalan: vodorot atomini olsak, uning yagona elektroni yadroning goh bir tomonida, goh ikkinchi tomonida bo'lishi mumkin. Natijada bir onli dipol vujudga keladi. Shuning uchun elektrik simmetrik molekulalarda (vodorod atomining) o'rtacha dipol momenti nolga teng bo'lsada, bir onli dipol qo'shni molekulalarga tasir qilib uni induksiylaydi. Masalan, argon atomi yadrosi atrofida 18 ta eelektron aylanib yuradi. Bir paytda bu elektronlarning yarmi yadroning bir tomonida, yarmi

ikkinchi tomonida aylanib turishi ehtimoldan uzoq, shuning uchun argonning bir onli dipol momenti nolga teng bo'lishi mumkin emas. Shunday qilib argon dipol momentining qiymati va yo'nalishi har onda turlicha bo'ladi. Lekin elektronlarning uzoq vaqt mobaynida yadroning turli tomonlarida guruhlanish ehtimolligi tengdir. Shunga ko'ra, argonning dipol momenti nolga teng deyiladi. Tajribada ana shu o'rtacha dipol o'lchanadi.

Atom yoki molekulalarda malum vaqtda vujudga keladigan dipol momenti *fluktatsion dipol momenti* deyiladi. Yuqorida keltirilgan misollarimizda argonning malum vaqtda hosil bo'ladigan, yani fluktatsion dipol atom atrofida oniy elektrostatik maydonni vujudga keltiradi. Bu maydon qo'shni atomga tasir etib, uning zaryadini siljitadi va natijada argon atomlar orasida tortishish sodir bo'ladi. Bu hodisaning sababini quyidagicha tushuntirish to'g'riroq bo'ladi. Tasir qiluvchi atom yoki molekulalarni garmonik ossilyator deb qarash mumkin. Bu holda atom yoki molekulalardagi elektronlarni muvozanat holati chegarasida garmonik tebranayotgan zarrachalar deb qarash mumkin. Elektronlar bunday tebranib turganligidan, atomning har daqiqadagi (o'rtacha dipol momenti nolga teng bo'lsa ham) dipol momenti nolga teng bo'lmaydi.

Shuning uchun ossilyatorlar (atom yoki molekulalar) bir-biriga tortiladi. Bunday tortishish kuchi **dispersion** kuch deyiladi. Bu kuchni kvant mexanika tassavuri yordamida dastlab London kashf etgan. dumaloq simmetrik tuzilishdagi molekula uchun quyidagi tenglama bilan hissoqlab chiqargan edi.

$$U_D = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{a_1 a_2}{r^6} \quad (18)$$

bu yerda I_1, I_2 -birinchi va ikkinchi atomning taxminan ionlanish potentsiallariga teng, ($I = h \gamma_0$), $a_1 a_2$ -ularning qutblanuvchanligi, r - molekulalar yadrosi o'rtasidagi masofa. Ikkita bir xil atomdan iborat molekula uchun:

$$U_D = -\frac{3}{4} \cdot \frac{h \gamma_0 a^2}{r^6} \quad (19)$$

γ_0 - absolyut noldagi tebranish energiyasiga mos tebranish chastotasi.

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

$$U = U_0 + U_u + U_D = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu^4}{3kT} + 2a\mu^2 + \frac{3}{4}h\gamma a^2 \right] = -\frac{n}{r^6} \quad (20)$$

Demak, molekulalararo kuch molekulalar orasidagi masofaning oltinchi darajasiga proporsional ravishda kamayadi. Molekulalararo kuch kimyoviy kuchga nisbatan anchagina kichik, taxminan bir necha kkal-mol atrofida bo'ladi. Induksion kuch ham kichik bolib, Van-Der -Vaals kuchining atigi 5% ni tashkil etadi. Tug'ma dipol momenti kichik bo'lgan molekulalar (CO, HJ) da orientasion kuch juda kichik, kuchli qutblangasn molekulalarda esa birmuncha kattaroq qiymatga ega bo'ladi va Van-Der-Vaals kuchining asosiy qismini dispersion kuch tashkil etadi. Umuman yuqoridagi uch xil asosiy kuchdan boshqa kuchlar ham bor, masalan kvadrupol o'zaro tasir kuchlari, oktopol o'zaro tasir kuchlari va hokazo. Lekin ularning qiymati juda kichik bo'lganligi uchun ular ustida to'xtalmaymiz.

Bir-biriga tasir etuvchi molekulalar o'zaro juda yaqinlashganda ular norasidagi itarishish kuchi paydo bo'ladi. Molekulalar o'rtasidagi itarishish energiyasi U_{it} taxminan,

$$U_{it} = \frac{m}{r^{12}} \quad (21)$$

ga teng. bu yerda m- itarishish konstantasi (musbat qiymatli miqdor).

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, bu energiya masofaning 12- darajasi bilan o'zgaradi, yani bu energiya juda kichik masofadagina mavjud bo'ladi, masofa kattalashishi bilan katta tezlikda kamaya boradi [40]. Molekulalar orasidagi tasir kuchi tortishish va itarishish kuchlari yig'indisiga teng:

$$U = U_{Tortishish} + U_{Itarishish} = -\frac{n}{r^6} + \frac{m}{r^{12}} \quad (22)$$

bu Lennard- Jonson tenglamasidir.

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

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladagi kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa, u boshqa molekulaning yoki xudi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanish hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish kimyoviy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'ziida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H\cdots B$ 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[7].

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. $A-H\cdots B$ o'zaro ta'sirning kuchiga qarab N bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi [3].

Masalan, fluorli birikmalarda bu bog'lanish energiyasi 10 kkal/mol ni tashkil qilsa, $C-H\cdots B$ 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 [19].

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 tarqalgan turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida orasida bog'lanishlardan iborat. Hosil bo'lgan komplekslar demirlar deyiladi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin. Ular trimer, tetramer va hakoza bo'lishi mumkin. Molekulalararo vodorod bog'lanish ko'pchilik organik birikmalar uchun xosdir. Masalan, kislorod nitrofenolda ichki molekulyar vodorod bog'lanish bor. Paranitrofenolda esa molekulalararo bog'lanish, chunki bu birikmalar O-H guruhining vodorodi nitroguruhi kislorodidan uzoqlashadi [11].

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

Vodorod bog'lanish tirik 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 [21].

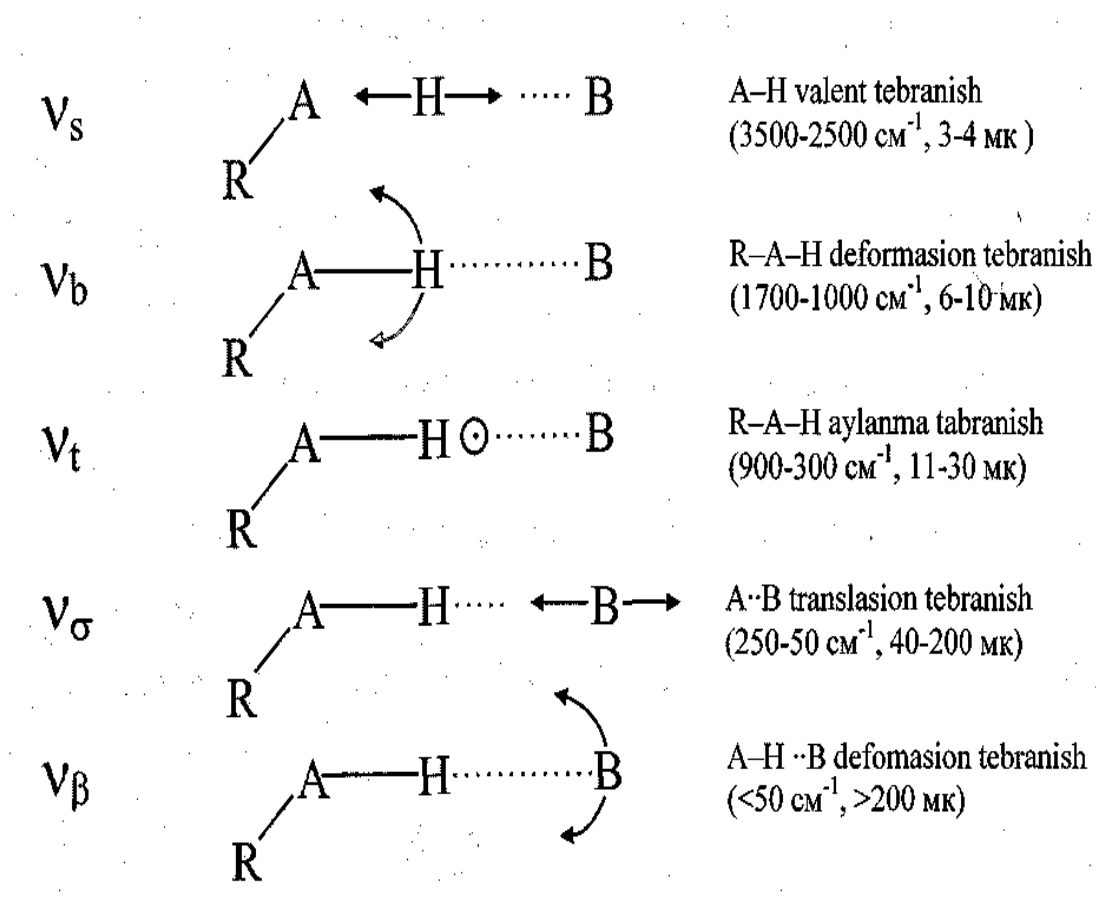
Haqiqatdan ham bu bog'lanishlarda oqsil va nuklein kislotalar tuzilishida o'ziga xoslikni aniqlaydi va sintetik polimerining ko'pchiligida muhim rol o'ynaydi. Toza moddada yoki eritmada molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi moddaning ko'p fizikaviy xossalari o'zgarishiga olib keladi. 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, funktsionlar guruhlarining elektron tuzilishini ham o'zgartiradi. Boshqacha aytganda vodorod bog'lanish tufayli moddaning termodinamik va elektr xossalari o'zgaradi. Ko'p hollarda erish va qaynash haroratining ko'tarilishi, bug' hosil bo'lish issiqligining kuzatilishi, ideal eritma va elektr o'tkazuvchanlikning, dielektriklar xossalari o'zgarishi, gaz qonunlarida chetlanish kabi xodisalar 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 [22].

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 [1].

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

Vodorod bog'lanish muammolari uning spektral namoyon bo'lish masalalari doirasi juda keng bo'lib, ko'p ilmiy ishlarda ko'rib chiqilgan. Vodorod bog'lanish energiyalari keng oraliqni egallaydi. Ular elektron tebranish va aylanish spektrlarida namoyon bo'ladi. Ularni o'rganish infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektri va YaMR spektrlari yordamida olib boriladi [31]. (2-rasm)



2-rasm.

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 beravchi bir qator belgilari. Aniqlangan, A-H...B tipdagi vodorod bog'lanish hosil qilganda ham, A-H bog'lanishning ham B guruhlarining chastotalari o'zgaradi. A-H Bunda quyidagi tebranishlar kuzatiladi [2].

$\nu_\sigma, \nu_s, \nu_b, \nu_\beta$ - tebranishlar R-A-H molekulada vodorod bog'lanish bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. ν_σ ba ν_β - tebranishlar esa vodorod

bog'lanish bo'lgandan keyin hosil bo'ladi.

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

I. A-H guruhining valent tebranishi – ν_s

1. Valent tebranish polosasi 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 polosa 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 polosaning chastotasida va intensivligining keskin o'zgarishiga olib keladi.

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

II. R- A-H guruhining ν_d defarmatsion tebranishi.

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

2. ν_d tebranish polosaning 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 $20\text{-}200\text{cm}^{-1}$ oblastda yotadi.

Vodorod bog'lanishni o'rganishda to'liq spektroskopik ma'lumotni infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektrlarini birgalikda qo'llagandagina olish mumkin. Bu ikki usul tebranish spektrini o'rganishda

bir-birini to'ldiradi. Tanlash qoidasiga ko'ra, yuqori simmetriyaga ega bo'lgan molekulalarda infraqizil yutilish spektrida kuzatiladigan kombinatsion sochilish spektrida kuzatiladigan tebranishlar IQ yutilish spektrida kuzatilmaydi [39].

Bundan tashqari past chastotalardagi tebranishlarni yorug'likni kombinatsion sochilish usuli bilan o'rganish qulay. Umuman olganda vodorod bog'lanishni o'rganishning juda ko'p usullari mavjud. Masalan yorug'likning molekulyar sochilishi, ultraakustik usul, yadro magnit rezonans usuli va hokoza. Lekin bu usullar vodorod bog'lanish haqida IQ yutilish va KS usullari beradigan to'liq ma'lumotni bera olmaydi [11].

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

Chastota siljishi bilan asosiy holda vavlent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bog'larrishning muxim belgisi bo'la oladi. Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroformtiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini A-H polosaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, A-H polosaning intensivligi bir necha marta oshadi [27].

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

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

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

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

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 [17].

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

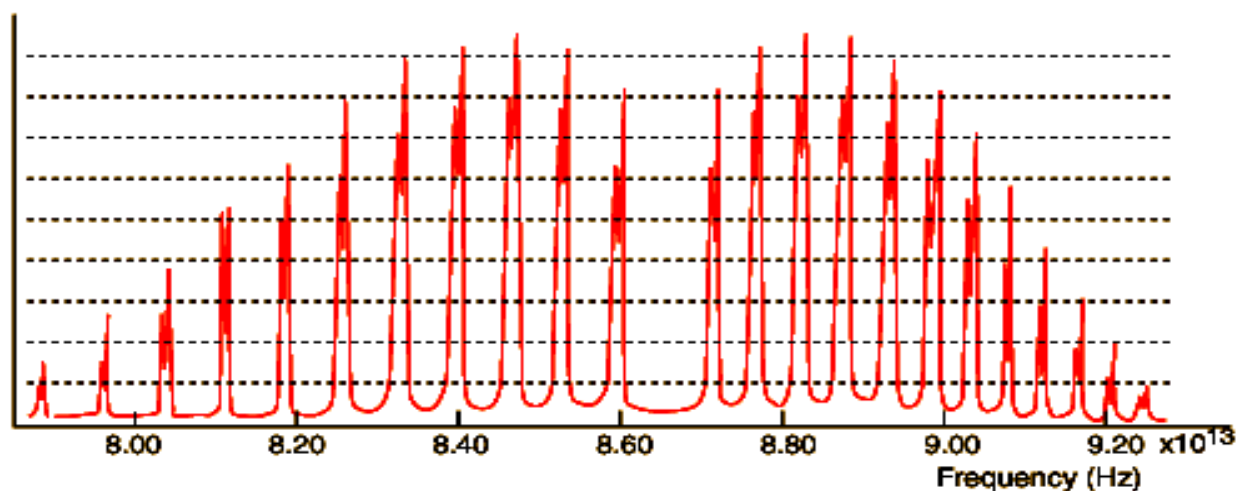
Molekulalarning spetrokopik parametri deganda uning chastotasi polosaning yarim kengligi, intensivligi va hokazolar tushuniladi. Molekula bir agregat holatdan boshqa bir agregat holatga o'tganda uning spektral parametrlari ma'lum miqdorda o'zgaradi. Molekula faqat siyraklashtirilgan gaz holatida bo'lgandagina uning spektral parametrlari molekuladagi real harakatlarga tegishli bo'lgan o'tishlarni xarakterlashi mumkin. Gaz holatdagi molekulalarning zinchligi orta borishi bilan esa molekulalararo o'zaro ta'sir hisobiga spektroskopik parametrlar o'zaro boradi. Bu o'zgarishlar qo'yidagicha namoyon bo'ladi:

- 1) yutilish va nurlanish polosasi siljiydi;
- 2) polosaning intensivligi o'garadi;
- 3) polosaning formasi o'zgaradi (yarim kengligi, simmetrikligi)
- 4) yangi polosalar paydo bo'ladi.

Ayniqsa modda gaz holatdan kondinsasiyalangan holatga o'tganda (suyuq yoki qattik) bu effektlar kuchliroq namoyon bo'ladi. Bu effektlarning qanchalik kuchli yoki kuchsiz namoyon bo'lishi molekulaning qutbli yoki qutbsizligiga, molekulalararo o'zaro ta'sirga qanchalik moyilligiga bog'liq. Masalan ikki

atomli HCl molekulasining tebranish spektrida P va R qanotlardan tashkil topgan aylanma strukturaga ega bo'lgan spektr ko'zatiladi. Agar gazning zichligini oshir-sak u holda aylanma tebranma strukturaga ega bo'lgan chiziqlar bir biriga ko'shilib R va R qanotdan tashkil topgan polosa kuzatiladi [4]. (3-rasm)

HCl molekulasining turli erituvchilardagi spektral parametrlari quyidagi jadvalda keltirilgan.



3-rasm.

1-jadval

	Gaz	Ar (T=90 K)	Kr (T=120K)	Xe (T=180K)	CCl ₄ (T=300K)	Xe (T=200K)
ν (cm ⁻¹)	2886	2869	2861	2848	2833	2550
A (cm ⁻² s ⁻¹ mol ⁻¹)	19	27	34	50	47	57

$$A = \frac{c}{Nl} \int I_0 \tau(\nu) \frac{\frac{cm}{сек} cm^{-1}}{\frac{молек}{cm^3} cm} = cm^{-2} сек^{-1} молек^{-1}$$

Molekulararo o'zaro ta'sirning turlicha turlari mavjud bo'lib ularni umumiy holda 2 gruppaga bo'lish mumkin.

Universal o'zaro ta'sir deyarli hamma vaqt mavjud bo'lib unga Van-der-Vals kuchlari kiradi, bu tortishish va itarish, oriyentasiyalanish, induksion, dispersion tabiatga ega bo'ladi [16].

Universal o'zaro ta'sir ma'lum bir yunalishga ega bo'lmaydi. Molekulararo o'zaro ta'sirning energiyasi o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalarning fizik xossalariga (dipol moment, qutblanuvchanligiga bog'liq bo'lib) ~ 1 kkal/mol ni tashkil qiladi.

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

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

Atom va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kuchlari birinchi navbatda Van-der-Vaals kuchlari bo'lib ularning energiyasi 0,1 dan 2 kkal/mol gacha bo'lishi mumkin. Van-der-Vaals kuchlari o'z navbatida oriyentasion (dipol-dipol), induksion va dispersion kuchlarga bo'linadi. Dipol-dipol o'zaro ta'sir qutbli molekulalar orasida vujudga keladi. Bunda dipol momentiga ega bo'lgan bir molekula ikkinchi dipol momentiga ega bo'lgan molekulaning elektr maydonida orentirlanadi. Dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalarda Debay nazariyasiga ko'ra yuqori multipol (kvadrupol, oktupol momentlar) bo'ladi. Yoki bir molekulaning dipol momenti ikkinchi molekulani elektr maydonini induksiyalaydi. Natijada induksion o'zaro ta'sir vujudga keladi [5].

Indusirlangan dipolning oriyentasiyasi xaotik bo'lmasdan, doimiy dipolning yo'nalishi bilan aniqlanadi. Oriyentasion o'zaro ta'sir temperaturaga bog'liq bo'lib induksion o'zaro ta'sir temperaturaga bog'liq bo'lmaydi. Bu

hollarda molekulalararo o'zaro ta'sir energiyasi ular orasida masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi. Bundan tashqari inert gazlar molekulalari orasida ham o'zaro ta'sir mavjud. Vaholanki, ularning elektron buluti sferik simmetrik bo'lib hiech qanday elektrik dipolga ega emaslar, ular orasida induksion effekt ham vujudga kelmaydi. Atomlar yoki qutbsiz molekulalar o'rtasida vujudga keladigan o'zaro ta'sirni dispersion o'zaro ta'sir deyish mumkin. Sistemaning potensial energiyasining kamayish miqdori dispersion o'zaro ta'sir energiyasi bo'ladi, vujudga kelgan kuch dispersion kuch deyiladi. Bu kuchning kattaligi sistemaning qutblanuvchanligiga bog'liq. London nazariyasiga ko'ra dispersion o'zaro ta'sirning tabiati nolinni energiyaning mavjudligi bilan bog'liq. Bundan tashqari molekulalar o'rtasida rezonans o'zaro ta'sir ham vujudga keladi [8].

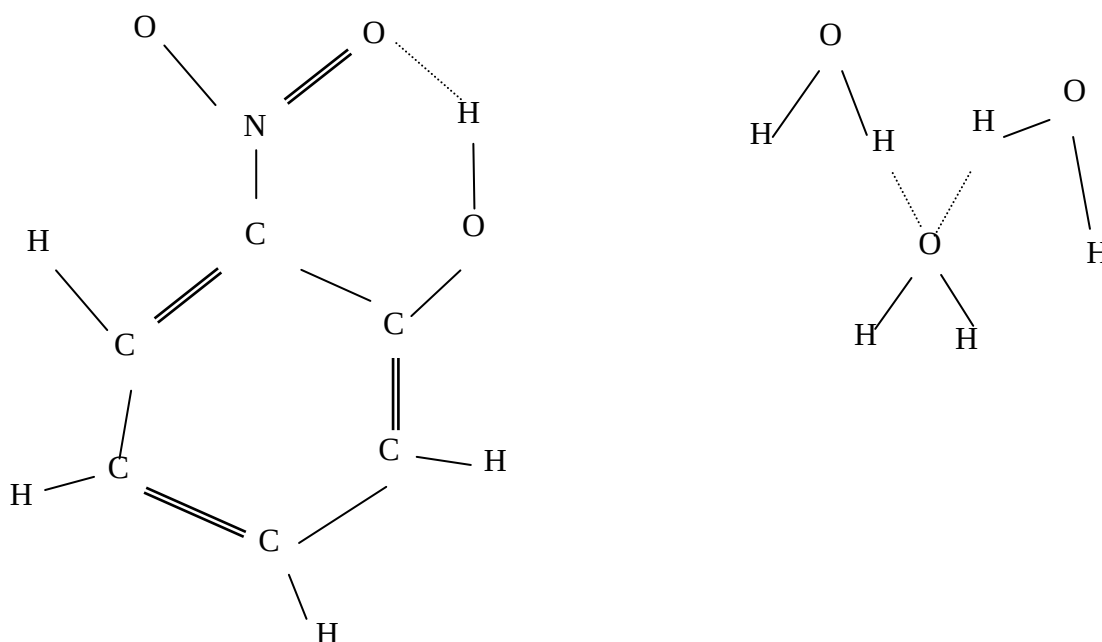
Molekulaning spektral parametrlari deganda spektral chiziqning chastotasi, yarim kengligi va formasi tushuniladi. Molekulalar o'rtasidagi Vann-der-Vaals o'zaro ta'sir kuchlari molekulaning spektral parametrlarini bir muncha o'zgartiradi. Spektral chiziqning chastotasi Vann-der-Vaals o'zaro ta'sir natijasida siljiydi (ko'p hollarda past chastotag tomon) va uning yarim kengligi ortadi. Spektral chiziqning formasi tabiatan simmetrik bo'lishi lozim. Uning assemmetrik ko'rinishga ega bo'lishiga ham asosan molekulalar o'rtasidagi Vann-der-Vaals o'zaro ta'siri sabab bo'ladi.

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan biri vodorod bog'lanishdir. Bir molekula tarkibida ximiyaviy bog'langan vodorod atomi boshqa molekulaning elektromanfiy guruhi bilan yana qushimcha bog'lanish hosil qiladi. Bu bog'lanishga vodorod bog'lanish deyiladi. Vodorod atomining bir vaqtda ikkita bog'lanishda qatnashishi xususiyati XVIII asr oxirida ma'lum bo'lgan [10].

Vodorod bog'lanish bitta molekula ichida bo'lishi mumkin. Bunga ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi. Masalan, orto-xlorfenol, orto-nitrofenol va hokazo molekulalarda ichki molekulyar vodorod bog'lanish

kuzatiladi. Vodorod bog'lanish bir xil yoki turli xil molekulalar orasida bo'lishi mumkin. Bunga molekulalararo vodorod bog'lanish deyiladi.

Bu bog'lanishning tabiati quyidagicha: vodorod atomi ximiyaviy bog'lanish jarayonida o'zining yagona elektronini boshqa atomga beradi va u atomning elektron qobig'ini to'ldiradi. Natijada vodorod atomining protoni yalang'och bo'lib qoladi. Agar bu protonga biror tomondan elektromanfiy atom yaqinlashsa u bilan o'zaro tortishadi.



4-rasm

Vodorod bog'lanishni odatda $A-H \cdots B$ ko'rinishda belgilaydi. A-H guruh protonni beruvchi – donor, B guruh esa protonni qabul qiluvchi – akseptor deyiladi.

Vodorod bog'lanishli komplekslarni energiyasiga qarab shartli ravishda 3 guruhga bo'lish mumkin:

1. Kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslar $\Delta H \sim 1-2$ kkal/mol. Masalan $HgCl \cdots N_2$, $HgCl \cdots CO$
2. Tipik vodorod bog'lanishli komplekslar $\Delta H \sim 2-8$ kkal/mol.
3. Kuchli vodorod bog'lanishli komplekslar $\Delta H \sim 9-30$ kkal/mol.

Bunga karbon kislotalari, fosfororganik birikmalar va hokazo misol bo'lishi mumkin.

Vodorod bog'lanish tebranish spektrida quyidagicha namoyon bo'ladi.

1. A-H tebranishning polosasi past chastotaga tomon siljiydi. Bu siljish bog'lanish energiyasiga qarab o'ta kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarda bir necha sm^{-1} dan o'ta kuchli vodorod bog'lanishli komplekslarda 1000 sm^{-1} gacha bo'lishi mumkin.

2. A-H tebranish polosasinnig formasi kuchli vodorod bog'lanishli komplekslarda tubdan o'zgarib ketadi.

3. A-H polosaning intensivligi IQ yutilish spektrida keskin ortadi.

1.3 Vodorod bog'lanishli komplekslarning nazariy hisoblashlar orqali o'rganish

1970-1980 yillarda kvanto-kimyoviy hisoblash usullari juda tez suratlarda bilan rivojlandi. Natijada geometrik strukturalarni, energiyalarni, dipol momentlar, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari paydo bo'ldi. Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham kvanto-kimyoviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish ko'chaydi. Kvanto-kimyoviy hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda [30].

Kvanto-ximik hisoblashlar natijasida tajribalarda spektrlarini tekshirish orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va oriyentatsiyasi aniqlash imkonini beradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, molekulalararo komplekslar modelida tajriba natijalar nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzarb vazifalaridan biri bo'lib qoldi [19].

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

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

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

Spektroskopik usullar bilan kvanto-ximiyaviy hisoblashlar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan obyekt to'g'risida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi. Umumiy qilib aytganda, kvanto-ximik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shredinger tenglamasining yechimini topishjarayoni deb qarash mumkin. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalari hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar - «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi. Noempirik hisoblashlarning asosiy usullari Xartri -Fok -Rutan sxemasiga asoslanadi. Xartri -Fok -Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyasiya inobatga olinsa, kvanto-ximiyaviy hisoblashlarning yarimempirik usullarda esa molekulararo o'zaro ta'sir inobatga olinadi [13].

Zarracha xolatini tariflashda, zarrachaning xar bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinitalarini anik qiymati va impulsning ular buyicha tashkil etuvchilari (R_x, R_y, R_z) ning anik qiymatlarini aniklash tamoyilidan kelib chikiladi. Shu bilan uning xarakat trayektoriyasini ifodalovchi chizikni kursatishi mumkin buladi.

Real zarrachalar - mikroobyektlar (elektron, atom, molekular) ularning maxsus tabiatiga kura va fizikada ularga mos keluvchi obyektlarni mavjud emasligi tufayli, tariflash mumkin emas. Mikroobyektlarning koordinata va impulslarni bir vaqtda ulchash paytida ularning qiymatlarida xatoliklar (anikmasliklar) beradi, ular mos ravishda $Dx, Dy, Dz, DR_x, DR_y, DR_z$ ga teng buladi. Dx va DR_x xatoliklar bir vaktida istalgan kichik bulishi mumkin

emas, Geyzenbergning noaniqlik munosabati koordinata kanchalik kichik xatolik bilan ulchansa, shunchalik katta xatolik bilan impuls ulchangan buladi. Masalan, vodorod atomidagi elektron koordinatasiga atom radiusi $Dx = r = 5 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ ga teng xatolikka yul kuyib, orbital tezligi $v = 10^6 \text{ m/s}$ tezlikda $\Delta v \approx 2 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ xatolikni aniklaymiz, bu deyarli yorug'lik tezligiga teng bo'lib, demak, elektronning tezligi umuman noanik degan suz. Bundan kurinadiki, elektron koordinatani bunday anik xisoblash mumkin emas ekan, uz navbatida koordinataning bunday noanikligi fazoda elektroning harakatini aytib turadi va mikroobyekt trayektoriyasi to'g'risidagi tushuncha ma'nosini yuqotadi.

Mikroobyektlarning fazoda taqsimoti extimollik xarakteriga ega va nixoyat, ularni tulkinlar nazariyasining formulalari bilan yoziladi [16].

Bu masalani, xuddi klassik mexanikadagi Nyutonning ikkinchi qonuni kabi, bu yerda Shredinger tenglamasi asosidagi kvant mexanikasi yechadi:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{8\pi m}{h^2}(E - U)\psi = 0 \quad (23)$$

bu yerda ψ - funksiya elementar zarraning fazodagi ma'lum bir joyda bo'lish ehtimolligi (to'liq funksiya), uning ma'nosi fizika kursining uchinchi qismida tushuntiriladi, E - mikroobyektning to'liq energiyasi, U -uning potensial energiyasi. Bu tenglamaning yechimi, biror extimollik bilan mikroobyektning berilgan fazoning nuqtasida bo'lishi va uning energiyasi haqida muloxaza yuritish imkonini beradi[14]. Elektron korrelyasiya - atom yoki molekulyar sistemalarda barcha elektronlarning harakatini o'zaro bir butunligini xarakterlovchi kattalik. Korrelyasiya esa o'z navbatida elektronlarning o'zaro elektrostatik itarishishi (Kulonovskaya korrelyasiya) va sistemaning statik afzalliklari (Pauli prinsipi) orqali aniqlanadi. Kvanto-ximik hisoblashlarni o'tkazish vaqtida juda katta integrallarni yechishga to'g'ri keladi, buni mazmuni shundan iboratki hisoblashlar siklik ravishda o'tkaziladi, ya'ni kompyuter ta'minlashi mumkin bo'lgan chegaraviy aniqlikka ega bo'linmaguncha jarayon takrorlanaveradi [42].

Noemperik hisoblash usullarining eng oddiy usuli - Xartri-Fok usuli, bu

usulda elektronlar orasidagi korrelyasion itarishish kuchlari inobatga olinmaydi, faqatgina ulardagi ta'sirlashishining o'rtacha qiymati hisobga olinadi.

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. **Gaussian** (gaussiari)- molekulyar modellashirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalari hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi.

Bu dastur nobel mukofoti laureati Djon Poplo va uning tadqiqot guruhi tomonidan yaratilgan bo'lib, bugungi kunda ham yangilanib kelinmoqda. Dasturning Gaussian-2003 (G03) versiyasi Gaussian-98 (G98) versiyasidan farq qiladi. Dasturning foydalanishdan eng so'nggisi Gaussian-09 hisoblanadi

Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham assosiy, ham uyg'ongan holatlarida energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotlari, hamda bir qator molekula xossalari to'g'risida ma'lumot beradi [43].

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.

II BOB. TAJRIBA QURILMASIVA UNING ISHLASH PRINSIPI

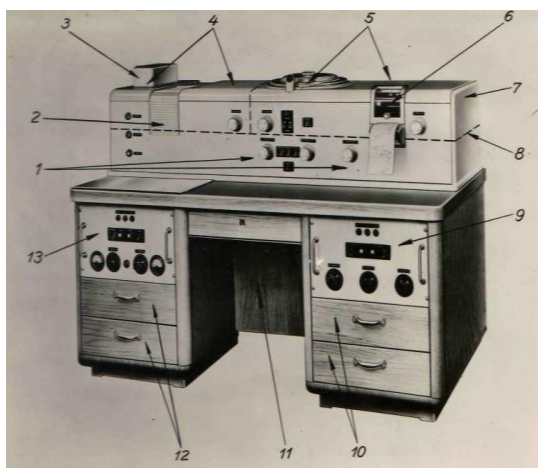
2.1 Molekulalararo o'zaro ta'sirni o'rganuvchi asboblarning asosiy xarakteristikasi

1. Molekulalarning tebranma va aylanma harakatiga mos keluvchi yutilish va nurlanish elektromagnit to'lqinlar shkalasining IQ sohasida yetadi. Shuning uchun moddalarning tebranma va aylanma-tebranma harakatiga mos keluvchi spektrini yoriig'likning IQ yutilishi prinsipi asosida ishlovchi asboblari yordamida o'rganish qulay. Bu asboblari prizmalı yoki difraksiya panjarali bo'lib yorug'lik manbai sifatida global ishlatiladi. Bu asboblari ikki nurlı sxema asosida ishlaydi, ya'ni globardan chiqayotgan yorug'lik nuri maxsus ko'zgular orqali ikkiga ajraladi va bu nurlardan biri o'rganilayotgan modda orqali o'tadi. Ikkinchisi esa solishtiruvchi kyuveta orqali o'tadi. Buning ustunligi shundaki, har ikkala nur havoda, o'rganilayotgan modda eritilgan erituvchida bir xilda yutiladi. Natijada o'rganilayotgan modda yutgan yoki o'tkazgan nur bilan ikkinchi kanaldan o'tgan nur o'zaro solishtiriladi [10].

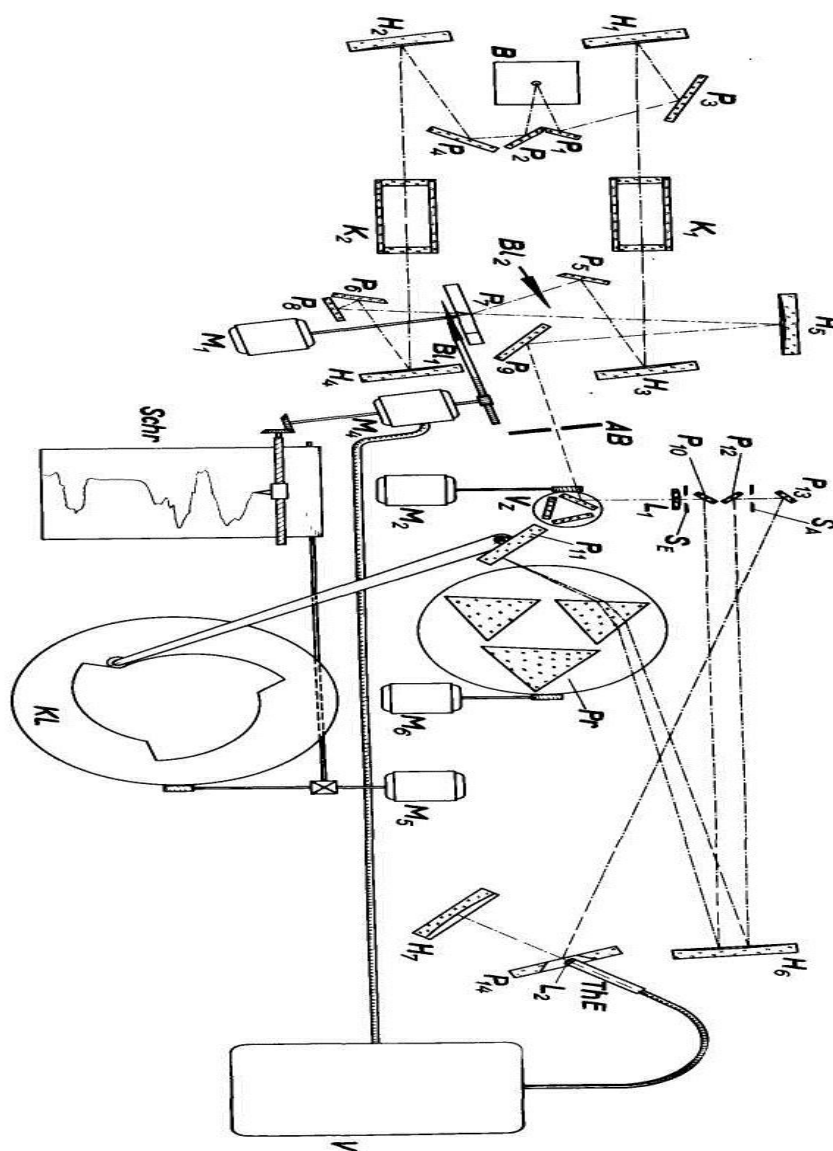
Bunday spektrometrlardan biri UR-20. U $400 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ gacha bo'lgan oraliqda ishlaydi. Bu oraliqda molekulalarning tebranma va aylanma-tebranma spektri joylashgan. Bu tipdagi spektrofotometrlarda spektni qayd qilish avtomatlashtirilgan. 1-nurlanish manbaidan chiqayotgan yorug'lik 12 o'rganilayotgan modda solingan kyuveta va 2 solishtiruvchi kyuvetalar orqali o'tib 4 modulyatorga beradi (4-rasm).

Navbat bilan 6 qabul qiluvchiga beradi. Fotometrik sistema yozuvchi pero bilan bog'langan va natijada o'rganilgan modda molekulalari qaysi sohada yutsa shu sohada tushayotgani yomg'likning qancha qismi molekulaning qaysi atomining tebranma harakati hisobiga yutayotganligini qayd qiladi [14].

Quyida UR-20 spektrometrining umumiy ko'rinishi va optik sxemasi keltirilgan



4-rasm. UR-20 spektrometrining umumiy ko'rinishi.



5-rasm. UR-20 spektrometrining optik sxemasi.

UR-20 spektrometrida dispersiyalovchi element sifatida 3 ta prizma xizmat qiladi. KBR prizmasi $400-800 \text{ cm}^{-1}$ da, NaCl- prizmasi - $800-3000 \text{ cm}^{-1}$, prizmasi LiF $1600-5000 \text{ cm}^{-1}$ da ishlaydi. Asbobning ajrata olish qobiliyati LiF prizmasida 2400 cm^{-1} oblastda 1 cm^{-1} ni tashkil qiladi (5-rasm).

Suyuqliklarda molekulalararo o'zaro ta'sirni o'rganishda bu tajrata olish qobiliyati to'lig'icha etarli hisoblanadi [17].

2. Yorag'likni kombinatsion sochilishi. Yorug'likni kombinatsion sochilishi hodisasi 1928 yil G.S. Landsberg va L.J. Mandelshtam tomonidan kristallarda I.V Roman va K.Krishnan tomonidan esa suyuqliklarda kuzatgan.

Kombinatsion sochilishda tushayotgan yorug'likni harakterlovchi chiziqlardan tashqari qushimcha chiziqlar bo'ladi. Bu tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida turadi. Yo'ldoshlar ko'rinadigan bo'lish uchun tushayotgan yorug'lik spektorida tutash bo'lmay alohida chizilgan to'plamidan iborat bo'lishi kerak. Bu hodisani quyidagi qonunlari tomonidan topilgan.

1 .Yo'ldoshlar tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida bo'ladi.

2.Tushayotgan yorug'lik spektral chizig'ining $\nu^l, \nu^m, \nu^n \dots$ chastotasi Bilan yo'ldoshlardan har biri chiziqlarning ν^l, ν^m, ν^n chastotasi orasidan ν^l farq sochiluvchi modda uchun harakterli bo'lib, uning molekulalarining xususiy tebranishlari chastotalari ν ga teng.

$$\Delta \nu_1 = \nu_0 - \nu' = \nu_1^i$$

$$\Delta \nu_2 = \nu_0 - \nu'' = \nu_2^i$$

$$\Delta \nu_3 = \nu_0 - \nu''' = \nu_3^i$$

3. Yo'ldoshlar uyg'otuvchi chiziqdan ikki tomondan simmetrik yotuvchi chiziqlarning ikki sistemadan iborat, yani

$$\nu_0 - \nu_2 = \nu_1 - \nu_0$$

Bu erda ν_2 uyg'otuvchi chastotalardan uzoqroq to'lqin tomonda joylashgan yuldotslarning chastotalari, ν uyg'otuvchi chastotalardan ikkinchi tomonda yotgan yo'ldotslarning chastotalarini bildiradi. Spekrning qizil qismida yotgan ya'ni yaqin joylashgan „qizil“ yo'ldotslar „binafsha“ yo'ldotslardan ancha intensivdir.

4.Temperatura oshganda „binafsha“ yo'ldotslarning intensivligi tez ortadi. Temperatura ko'tarilgan sari uyg'otilgan molekulalar soni tez ko'payadi, shunga yarasha binafsha yo'ldotslarning intensivligi tez ortishi kerak.

Yorug'likni sochilishining bu turi yuz berganda tushayotgan yorug'lik chastotasi o'zgarib borishi kerak. Boshlangich chastotali yorug'lik bilan birga o'zgargan chastotali chiziqlar ham paydo bo'lishi kerak. Demak sochilgan yorag'likning chastotasi tushayotgan yorug'lik chastotasi bilan molekulalar ichida bo'ladigan tebranishlar chastotasining kombinatsiyasidan tarkib topadi. Shuning uchun bu sochilish kombinatskm sochilish deyiladi [19].

Yorug'likni kombinatsion sochilishi hodisasi soddalashtirilgan kvant nazariyasi asosida quyidagicha tushuntirish mumkin.

Odatdagi sharoitda modda molekulalarining aksariyati uyg'onmagan holatda bo'ladi. Ana shunday holatdagi molekulalarga $E = h\nu$ kvant energiyaga ega bo'lgan energiya tushganda, bu kvant o'z energiyasining bir qismini katta bo'lgan kvantga aylanadi, ya'ni bu nolda „qizil“ yo'ldotslar hosil bo'ladi.

Ikkinchi holda kvant uyg'ongan molekula bilan uchrashadi, u holda molekula o'z energiyasini bir qismini kvantga beradi. Natijada chastota va energiya katta bo'lgan va to'lqin zichligi kichik bo'lgan kvant, ya'ni „binafsha“ yo'ldotslar hosil bo'ladi.

Odatdagi sharoitda binafsha yo'ldotslarning intensivligi qizil yo'ldotslar intensivligidan kichik bo'ladi. Bunga sabab, moddaning uyg'onmagan atom va molekulalar sonidan ko'p bo'ladi.

Temperatura oshishi bilan binafsha yo'ldotslar intensivligi tez ortadi. Qizil yo'ldotslar intensivligi temperaturani oshishi bilan sezilarli o'zgarmaydi yoki bir oz kamayadi.

Molekula qisqa vaqt oraliqda turli energetik sathlar orasidagi kvant ulushlarini 2ga bo'lish mumkin

1. Agar molekula o'zidan kvant chiqarib o'zgartirilsa, nurlanishsiz va aksincha.
2. Faton urib o'zgartirilsa nurlanishli bo'lishi mumkin.

Molekulaga elektromagnit nurlanish maydoni ta'sir qilsa, molekulalar mumkin bo'lgan utishlarda energiya kvantini nurlantirilsa, bunday o'tishlarda energiya kvantini nurlantirilsa, bunday o'tishlar tanlash qoidalariga mos bo'lib, yorug'likning yutilishi kuzatiladi. Shuning uchun molekula energiyasi bo'lgan uyg'onmagan asosiy holatga ikki yo'l bilan qaytib kelishi mumkin.

- 1) Ixtiyoriy (spontan) nurlanish
- 2) Majburiy nurlanish

Asosan ikki fatonli o'tishlarda molekula bilan fatonni har bir elementar ta'sirlashuvda bir vaqtning energiyasi hosil bo'lgan 2ta faton yutiladi va nurlanadi. Ular energiyasining yig'indisi esa uyg'ongan molekulalarning energiyasi yig'indisiga teng.

$$hev = hev_1 - hev_0 \quad (24)$$

Moddaga monaxramatik yorug'lik tushganda uni katta bo'lmagan qismi esa turli yo'nalishlar bo'yicha sochiladi. Sochilgan yorug'likda uchta nurlanish chastotasi kuzatiladi.

ν_0 , $\nu_0 - \nu_1$, $\nu_0 + \nu_1$ sochilishda chastotasi o'zgarmay qolgan qismini Releycha sochilish chastotasi, o'zgargan qismi esa kombinatsion sochilish chizigi deyiladi.

2.2 Modda molekulasining spektroskopik tadqiqot usullari

Moddalarning xossalari uning qanday molekulalardan tuzilganligiga va bu molekulalar o'zaro qanday joylashganligiga bog'liq. Fizika, kimyo va biologiyadagi ko'pgina fundamental masalalarni hal qilishda moddadagi molekulalarning miqdorini, ularning tuzilishini va boshqa xossalarini keng temperatura, bosim va konsentrasiya intervalida hamda turli agregat xolatlarda bilish talab etiladi. Bunday talablarga javob bera oladigan universal metodlardan biri molekulyar spektroskopiyadir. Molekulyar spektroskopiya elektromagnit to'lqinlarning modda bilan o'zaro ta'siri natijasida moddalarning xususiyatlarini moddalarni tashkil etgan molekulalarning harakatiga qarab o'rganuvchi fandır[1].

Umuman olganda, suyuqlik molekulasi geometrik, mexanik, elektr, magnit va optik xossalar bilan xarakterlanadi. Molekulaning geometrik xossasi uning radiusi, hajmi, simmetrik joylashishi va hokazolar bilan xarakterlanadi. Molekulaning mexanik xossasi uni tashkil etgan atomlarning tebranish chastotalari bilan molekulaning o'zining bir butun shaklda tebranish chastotasi bilan xarakterlanadi. Molekulaning bu xossasini bilish uchun uning aylanma va tebranma spektrlari o'rganiladi. Molekulaning elektr va magnit xossalari uning atomlari elektr va magnit xossalari bilan xarakterlanadi. Molekulaning optik xossasi esa elektr va magnit xossalari bilan mustahkam bog'liqdir [10].

Molekulaning tuzilishi haqidagi asosiy ma'lumotlarni yorug'likning suyuqlik sirti yuzidan qaytishi, sinishi va sochilishini o'rganish natijasida olish mumkin. Molekulaning asosiy fizik xossalari uning elektron spektrlarida juda aniq namoyon bo'ladi. Umuman aytganda, molekulaning tuzilishini to'liq bilish uchun uning beshta xossasini bilish zarur. Bu xossalarni bilish uchun esa turli tekshirish metodlari, jumladan, optik, dielektrik yo'qotish, elektro-nografiya, rentgenografiya, neytronografiya, ultratovush, viskozimetriya metodlari mavjud.

Optik metodiardan biri bo'lgan yorug'likning kombinasion sochilishi

yordamida molekular ichidagi atomlarning tebranish parametrlari aniqlansa, molekulyar (Releycha) sochilishda molekularning tebranish parametrlari aniqlanishi mumkin.

Elektronograflya yoki rentgenograflya metodi yordamida molekula tarkibidagi atomlar o'rtasidagi valent burchaklari va kimyoviy bog'lanish uzunligini o'lchash mumkin.

Ultratovush metodi yordamida suyuqliklarda ultratovush tarqalish tezligini o'lchab, suyuqlikning adiabatik qisiluvchanlik koeffitsiyentini aniqlash mumkin.

Viskozimetrik metod yordamida suyuqlik va eritmalarining yopishqoqligini o'lchash mumkin. Suyuqlikning yopishqoqligi uning molekulasi harakatini xarakterlaydi

Elektromagnit nurlanish modda bilan ta'sirlashganda modda tomonidan yutilishi, sochilishi va qaytishi mumkin. Elektromagnit nurlanishning to'lqin uzunligi bo'yicha taqsimlanishi spektr deyiladi. Nurlanishning modda bilan ta'siriga qarab nurlanish spektri, yutilish spektri, sochilish spektri va qaytish spektriga ajraladi. Spektroskopiyani umumiy xolda atom spektroskopiyasi va molekulyar spektroskopiyaga bo'lib o'rganadi. Kogerent yorag'lik manbai-lazerlar kashf kilinganidan keyin spektroskopiya yana kogerent nurlar spektroskopiyasi, ya'ni lazerlar spektroskopiyasi va kogerent bo'lmagan nurlar spektroskopiyasiga, klassik spektroskopiyaga bo'lindi [3].

Elektromagnit nurlanishning sohasiga qarab spektroskopiya quyidagi turlarga bo'linadi [12]:

1. γ -nurlar spektroskopiyasi to'lqin uzunligi 10^{-10} - 10^{-11} nm yoki chastotasi $3 \cdot 10^{18}$ - $3 \cdot 10^{20}$ Gs.

2. Rentgen nurlari spektroskopiyasi $\lambda=10^{-8}$ - 10^{-10} , $\nu=3 \cdot 10^{16}$ - $3 \cdot 10^{18}$ Gs.

3. Optik spektroskopiya $\lambda=10^{-3}$ - 10^{-8} m, $\nu=3 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{16}$ Gs.

Bu sohaning o'zi yana infraqizil, ko'rish oblasti va ultrabinafsha oblastlarga bo'linadi.

4. Radiospektroskopiya $\lambda=10^{-4}$ - 10^{-2} m, $\nu=3 \cdot 10^{12}$ - $3 \cdot 10^{16}$ Gs. (bunga

mikroto'ltin spektroskopiyasi, EPR, YaMR lar kiradi).

Har bir oblast molekulyar sistema harakatining ma'lum bir turi haqida ma'lumot beradi. Masalan, ko'rish va ultrabinafsha sohada elektron o'tishlar haqida ma'lumot olinsa, infrakizil oblastda molekula atomlarining muvozanat vaziyati atrofida tebranishi haqida ma'lumot olinadi.

Molekulaning spektri moddaning xususiyatlari haqida to'liq ma'lumot beradi. Molekulaning spektriga qarab nafaqat modda qanday molekulalardan tashkil topganligi haqida, hatto molekulalarning o'zaro joylashishi bir-biri bilan qanday bog'langanligi haqida ham ma'lumot olish mumkin. Masalan $AlCl$, $Al_2 Cl_6$, CH_2Cl_2 , O-, p- xlorbenzol....va xokazolarning tuzilishini karash lozim.

Molekulyar spekroskopiyaning muhim ustunliklaridan biri tajriba paytida modda o'zgarmay qoladi, ya'ni moddaning barcha xususiyatlari saqlanib qoladi.

Molekulalarning spektri atomning spektriga nisbatan ancha murakkab. Molekulalarda elektronlarning harakati bilan birgalikda atom yadrolarining bir-biriga nisbatan tebranma harakati va fazodagi holatining davriy o'zgarishi aylanma harakati mavjud. Shuning uchun spektrni hosil qiladigan energetik sathning holatiga qarab aylanma, tebranma- aylanma, elektron-tebranma- aylanma spektrlar mavjud [13].

Molekulaning to'liq energiyasi

$$E = E_{el} + E_{teb} + E_{ayl} + E_{el}E_{teb} + E_{el}E_{ayl} + E_{teb}E_{ayl} \quad (25)$$

Molekulyar spekroskopiya amaliy fan hisoblanadi. Uning fan va texnikada qo'llanilishiga bir necha misol keltiramiz [14].

a) Moddalarni qanday molekulalardan tuzilganligini aniqlash, identifikasiya qilish. Kar bir molekula faqat o'ziga xos bo'lgan spektrga ega bo'lib bir molekulaning spektri ikkinchi molekula spektridan farq qiladi. Bu xususiyatdan moddalarni sifat analiz qilishda qo'llaniladi.

b) Miqdor analizi. Molekulalar spektrining intensivligiga qarab har qanday agregat holatdagi moddaning miqdorini aniqlash mumkin, shuningdek

aralashmadagi har bir moddaning miqdorini aniqlash mumkin.

c) Funksional yoki struktura-gruppali analiz. Molekulalardagi O-N, SN_3 , S=O, N-H gruppalar o'zlarining xarakteristik polasasiga ega. Ana shu xarakteristik polosalarga qarab modda tarkibidagi molekulalarning u yoki bu funksional gruppasi borligi to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

d) Molekulalarning energetik holatlarini aniqlash u bilan bog'liq bo'lgan doimiyliklar, yadrolar orasidagi masofa, tebranish chastotasi, dissosiasiyalanish energiyasi va hokazolarni topish mumkin.

f) Modda molekulalarining tuzilishi va molekulalarning fazodagi vaziyati to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

Lazerlarning kashf qilinishi molekulyar spektroskopiyaning imkoniyatlarini yanada oshirib yubordi.

Endi elektromagnit to'lqin tebranishi bilan molekula xarakati orasida qanday bog'lanish borligini qaraylik.

Ma'lum chastota bilan tarqalayotgan to'lqin harakatining tenglamasi. $x = A \sin wt$. Bu funksiyaning grafigi sinusoida. Bu yerda A - amplituda. w - siklik chastota. t -vaqt. $w = 2\pi\nu$ ligini hisobga olib $x = A \sin(2\pi\nu t)$ deb yozish mumkin. Agar ma'lum yo'nalishi bo'yicha tarqalayotgan to'lqinni karasak unda to'lqin t vaqtda l masofani o'tadi.

$$l=ct \text{ bundan } t=l/c \text{ va } x = A \sin \left(\frac{2\pi\nu l}{c} \right) \quad (26)$$

Bu ma'lum ν -chastota bilan tarqalayotgan to'lqin funksiyasi sinusoidadan iborat. To'lqin tebranish chastotasidan tashqari yana to'lqin uzunligi bilan ham xarakterlanadi.

Agar $c=m/s$ yorug'lik tezligi bo'lsa, $\nu=l/sek$ chastota bo'lsa $\lambda=c/\nu$ metrlarda o'lchanadi.

Aytaylik ikki atomli HCl molekulasiga elektromagnit to'lqin tushayapti.

Bunday molekulani dipol deb qarash mumkin. Bu molekulaning aylanma harakati haqidagi ma'lumotni mikroto'ldin oblastida ko'rish mumkin [12].

Spektroskopiyada to'lqin uzunligini o'lchash uchun turlicha birliklardan foydalaniladi. Masalan mikroto'lkin oblastda λ , sm yoki mm larda IQ oblastda mikronlarda o'lchanadi.

$$1 \text{ mkm} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ sm.}$$

Ko'rish va ultrabinafsha oblastda A^0 - ishlatiladi. $1 A^0 = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ sm.}$

SI-sistemasida nanometr qo'llaniladi $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10 A^0$. Spektroskopiyada to'lqin uzunligidan tashqari to'lqin soni, ya'ni to'lqin uzunligiga teskari bo'lgan kattalik ishlatiladi, o'lchov birligi sm^{-1} .

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \text{ sm}^{-1} \quad (27)$$

To'lqin sonining fizik ma'nosi ma'lum uzunlikdagi to'lqindan 1 sm da joylashgan to'lqinlar sonini bildiradi. Amaliy spektroskopiyada to'lqin sonining ishlatilishining qulayligi u energiyaga proporsionaldir.

$$E = hc \tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (28)$$

Bundan tashqari erg, ev, K. lardan ham foydalanish mumkin. Chunki $E = h\nu = kT = eV$. Temperaturani o'lchasak u K° larda V-ni o'lchasak ev. da o'lchash mumkin. Shuningdek kcal/mol dan xam foydalaniladi $1 \text{ ev} \approx 8000 \text{ sm}^{-1} \approx 23000 \text{ kall/mol} \approx 12000 \text{ K} \approx 10^{-12} \text{ erg}$. Nurlanish yoki yutilishning asosiy kvant qonuni $E_i - E_j = h\nu = E$ hisoblanadi. E_i va E_j i - chi va j - chi energetik sathlarning energiyasini bildiradi. Energetik sathlar diskret, ya'ni uzlukli va uzluksiz, ya'ni yalpi bo'lishi mumkin. Misol uchun oddiy vodorod atomini qaraylik. Elektorming proton bilan bog'langan holati diskret sathga to'g'ri keladi. Elektron yadrodan uzoqlasha borib ionlanish darajasiga yetganda ya'ni yadrodan ajralib erkin bo'lish darajasiga yetganda energetik sath uzluksiz holatga keladi. Sathning energiyasi N.Bor formulasidan topiladi [10].

$$E_n = \frac{2\pi^2 me^4}{h^2} = \frac{1}{n^2} - hcR \frac{1}{n^2} \quad (29)$$

$n=1,2,3\dots$ bosh kvant soni.

$$R = \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3} = 109678 \text{ sm}^{-1}$$

Ridberg doimiysi deyiladi.

$W=hcR$ -doimiy vodorod atomining ionlanish energiyasiga teng.
 $W_{\text{ion}}=cR=13,6\text{ev}$.

n -sathning energiyasini $E_n=-R/n^2$ deb belgilasak, diskret spektral chiziqlar energetik sathlari orasidagi o'tishlar tufayli vujudga keladi.

$$\nu = \frac{En_2}{hc} - \frac{En_1}{hc} = \frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} = \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad n_1 < n_2 \quad (30)$$

Yuqorida aytilganidek molekulalar to'liq energiyasini undagi elektronlarning harakat energiyasi, atomlarning muvozanat vaziyati atrofidagi tebranish energiyasi va molekulaning butunligicha ma'lum o'qlar atrofidagi aylanish energiyalarining yig'indisidan iborat deb qarash mumkin [4].

$$E_{\text{to'liq}} = E_{\text{el}} + E_{\text{teb}} + E_{\text{ayl}} \quad (31)$$

1. Molekuladagi elektron o'tishlar spektrning ko'rish va ultrabinafsha oblastiga to'g'ri kelib bu o'tishlar paytida molekulaning ham tebranma ham aylanma harakati ishtirok etadi. Bu o'tishlar asosan yutilish va chiqarish spektrlari yordamida o'rganiladi.

2. Molekulaning tebranma harakati spektrning infraqizil oblastiga to'g'ri kelib bu harakat paytida molekulaning aylanma harakat energiyasi ham ishtirok etadi.

Shuning uchun ham elektron spektrlarni to'liq elektron-tebranma-aylanma spektr deb, tebranma spektrlarni esa tebranma-aylanma spektr deb ataydilar.

3. Molekulaning aylanma harakatiga tegishli spektr esa uzoq IQ va mikroto'lqin oblastida kuzatiladi.

Molekulaning tebranma va aylanma harakatiga tegishli o'tishlar IQ yutilish, chiqarish va KS sochilish usullari bilan o'rganiladi.

Yana bir bor ta'kidlash mumkinki, molekulaning elektron, tebranma va

aylanma energiyalari qiymati bo'yicha mos ravishda kamayib boradi, ya'ni

$$E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{ay} \quad (32)$$

Aniq oddiy molekula uchun bu energiyaning qiymatlarini hisoblash mumkin. Ma'lumki

$$E'_{el} - E''_{el} = h\nu_{el} \quad (33)$$

$$\nu_{el} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_{el}}{M}} \quad (34)$$

K-kuch doimiyliги elastik bog'lanish doimiyliги. Molekulaning tebranma harakat chastotasi esa

$$\nu_{teb} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_{teb}}{M}} \quad (35)$$

M-keltirilgan massa 2 atomli molekula uchun

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (36)$$

K-yadrolar orasidagi masofaning o'zgarishini xarakterlovchi kvazielastik kuch, -kuch doimiysi. Molekuladagi elektronlarning harakati ham tebranma harakat ham elektrostatistik kuchlar (Kulon kuchlari) ta'sirida bo'lganligi uchun $E_{teb} \approx E_{el}$ deyish mumkin u holda

$$\frac{\nu_{teb}}{\nu_{el}} = \frac{E_{teb}}{E_{el}} = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \quad (37)$$

Oddiy H_2 - molekulasida uchun $E_{el}=10\text{ev}$ deyish mumkin ($n=1$ holatdan $n=2$ holatga o'tishga to'g'ri keladigan Layman seriyasining birinchi hadiga to'g'ri keladigan energiya). Qo'shni tebranma energetik sathlar energiyalarining farqi 0,5 ev. Bundan $\frac{E_{teb}}{E_{el}} \approx \frac{1}{20}$ kelib chiqadi. Massalar farqini hisoblasak

$$M = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} = \frac{M_H}{2} = \frac{1836 m_e}{2} = 918 m_e$$

$$\sqrt{\frac{m_e}{M}} = \sqrt{\frac{1}{918}} \approx \frac{1}{30}$$

ko'rinib turibdiki masalar nisbati ham energiyalar nisbatiga bir xil tartibdagi son ya'ni tebranish energiyasi elektron energiyasiga nisbatan ~20-30 marta kichik ekan. Endi elektron energiyasi bilan molekulaning aylanish energiyasini taqqoslaylik.

Elektron energiyasini elektronning yadro atrofida aylanish kinetik energiyasiga teng deb qarash mumkin.

$$E_{el} \approx T = \frac{M_r^{(orb)^2}}{2m_e a^2} \quad (38)$$

$M_r^{(orb)}$ -elektronning harakat miqdori momenti. a -yadrodan elektrongacha bo'lgan masofa. Molekulaning aylanish energiyasi esa

$$E_{vr} = \frac{M_r^{(vrash)^2}}{2I} = \frac{M_r^{(vr)^2}}{2M\rho^2} \quad (39)$$

$M_r^{(vr)}$ - molekula harakat miqdorining aylanish momenti. ρ -molekulaning o'lchami [2].

Ma'lumki harakat miqdori momentining kvadrati kvantlangan.

$$M_r^2 = \left(\frac{h}{2\pi} \right)^2 j(j+1) \quad (40)$$

shuning uchun kichik kvant sonlari uchun elektronning harakat miqdori momenti bilan molekulaning aylanish harakat miqdori momentini taqriban teng

deyish mumkin. $M_r^{(orb)^2} \approx M_r^{(vr)^2}$ agar $a \approx \rho$ desak

$$\frac{E_{vr}}{E_{el}} \approx \frac{m_e}{M} \quad (41)$$

kelib chiqadi

Vodorod molekulasida uchun $1-(j=0)$ va $2-(j=1)$ aylanma energetik sathlar orasidagi masofa ya'ni energiyalar farqi $120 \text{ sm}^{-1} \sim 0,015 \text{ ev}$.

$$\frac{E_{vr}}{E_{el}} \approx \frac{0,015}{10} \approx \frac{1}{700} \quad \text{massalar farqi} \quad \frac{m_e}{M} \approx \frac{1}{918} \quad \text{bir xil tartibdagi sonlar.}$$

Yuqoridagi ifodalarni taqqoslab elektron o'tishlar energiyasini 1 ga teng deb

faraz qilsak u holda tebranish va aylanish energiyalari uchun quyidagini olamiz.

$$\begin{array}{ccc} E_{el} & E_{teb} & E_{ay} \\ 1 & \gamma = \sqrt{\frac{m_e}{M}} & m_e/M \end{array}$$

Elektron, tebranma va aylanma o'tishlar energiyalarini kvantomexanik hisoblash birinchi bo'lib Born va Oppengeymerlar tomonidan bajarilgan. Ular

energiya operatorini $\beta = \sqrt{\frac{m_e}{M}}$ parametr bo'yicha qatorga yoyib

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \beta \hat{H}_1 + \beta^2 \hat{H}_2 + \beta^3 \hat{H}_3 + \dots \quad (42)$$

molekulaning energiyasi

$$E = E_0 + \beta^2 E_2 + \beta^4 E_4 + \dots \quad (43)$$

ga teng bo'lishini ko'rsatdi (qatorga yoyishda β ning toq daraja ko'rsatgichini hadlari nolga aylanib ketadi). Agar bu ifodada 1-hadni 1 ga teng deb olsak, u holda

$$\beta^2 = \sqrt{\frac{m_e}{M}} \quad \beta^4 = \frac{m_e}{M}$$

kelib chiqadi ya'ni, $\gamma = \beta^2$

Bu ifodalardan nafaqat aylanma va tebranma harakat energiyalarining elektron energiyasidan kichikligi kelib chiqadi. Bundan tashqari molekulaning massasi orta borishi bilan aylanma va tebranma harakat energiyalarining kamayib borishi ham ko'rinadi. Elektron o'tishlar energiyasi atomlarning massasiga bog'liq bo'lmaydi. Tebranma harakat energiyasi esa massaga bog'liq bo'ladi. Molekulaning o'lchamlari orta borishi $\rho > a$ bo'lganda aylanish energiyasining kamayishiga olib keladi [21].

Elektronning massasi yadrolar massasidan kichik bo'lganligi tufayli elektronlar yadrolarga nisbatan ancha tez harakat qiladi. Molekulaning butunligicha aylanish tezligi esa yadrolarning tebranish tezligidan kichik bo'ladi. Aynan shu narsa aylanma va tebranma harakat energiyasining elektron energiyasidan kichikligini aniqlaydi [24].

Elektronlar harakati yadrolarning tebranma harakatiga nisbatan tez bo'lganligi uchun molekuladagi elektronlarni qisqa va qo'zg'almas yadrolar atrofida harakat qilayapti deb qarash mumkin.

Molekulalarning spetrokopik parametri deganda uning chastotasi polosaning yarim kengligi, intensivligi va hokazolar tushuniladi. Molekula bir agregat holatdan boshqa bir agregat holatga o'tganda uning spektral parametrlari ma'lum miqdorda o'zgaradi. Molekula faqat siyraklashtirilgan gaz holatida bo'lgandagina uning spektral parametrlari molekuladagi real harakatlarga tegishli bo'lgan o'tishlarni xarakterlashi mumkin. Gaz holatdagi molekula-larning zinchligi orta borishi bilan esa molekulalararo o'zaro ta'sir hisobiga spektroskopik parametrlar o'zgarib boradi. Bu o'zgarishlar qo'yidagicha namoyon bo'ladi [14]:

- 1) yutilish va nurlanish polosi siljiydi;
- 2) polosaning intensivligi o'zgaradi;
- 3) polosaning formasi o'zgaradi (yarim kengligi, simmetrikligi)
- 4) yangi polosalar pay do bo'ladi.

Ayniqsa modda gaz holatdan kondinsatsiyalangan holatga o'tganda (suyuq yoki qattik) bu effektlar kuchliroq namoyon bo'ladi. Bu effektlarning qanchalik kuchli yoki kuchsiz namoyon bo'lishi molekulaning qutbli yoki qutbsizligiga, molekulalararo o'zaro ta'sirga qanchalik moyilligiga bog'liq. Masalan ikki atomli *NSI* molekulasiining tebranish spektrida P va R qanotlardan tashkil topgan aylanma strakturaga ega bo'lgan spektr ko'zatiladi. Agar gazning zichligini oshirsak u holda aylanma tebranma strukturaga ega bo'lgan chiziqlar bir biriga ko'shib P va R qanotdan tashkil topgan polosa kuzatiladi.

2.3 Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lgangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar o'rqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba o'rqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi [42-43].

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. **Gaussian** (*gaussian*) – molekulyar modellashtirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi. Bu dastur nobel mukofoti laureati Djon Poplo va uning tadqiqot guruhi tomonidan yaratilgan bo'lib, bugungi kunda ham yangilanib kelinmoqda. Dasturning Gaussian-2003 (G03) versiyasi Gaussian-98 (G98) versiyasidan farq qiladi. Dasturning foydalanishdan eng so'nggisi Gaussian-09 hisoblanadi [43].

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 [43].

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

To'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.

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. OLINGAN TAJRIBA NATIJALARI VA ULARNING TAHLILI

3.1 Olifnlarning fizikaviy va kimyoviy hossalari.

Olifnlarning umumiy kimyoviy hossalari. Bir-biri bilan qo'sh bog' orqali birikkan uglerod atomlari sp^2 qolgan uglerod atomlari sp^3 gibridlangan to'yinmagan ochiq zanjirli uglevodorodlardir[44].

Olifnlarning umumiy kimyoviy formulasi quyidagicha: C_nH_{2n} bu yerda ($n \geq 2$). $C=C$ bog'ning uzunligi $0.134 \cdot 10^{-9}m$ yoki $0.134nm$.

Olifnlarda uchta sp^2 orbitalda bir-biri bilan 120° burchak ostida bitta tekislikda joylashgan bo'ladi, sp^3 orbitallar esa ularga perpendikulyar holatda joylashgan bo'ladi.

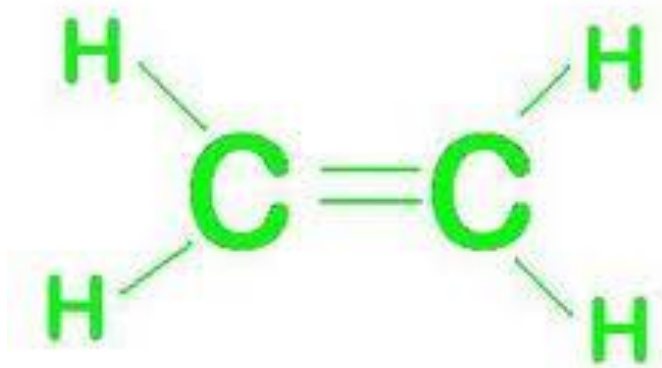
Olifn molekulasida har bir uglerod atomlari orasida uchta σ bog'lanish hosil qiladi. Uchta σ bog'lanishdan bittasi uglerod atomlari bilan hosil qilsa qolgan ikkita σ bog'lanishlar uglerod-vodorod atomlari orasida hosil bo'ladi [10].

Olifnlarning umumiy fizikaviy hossalari. Olifnlarda $C_2H_4 \div C_4H_8$ oraliqda gaz holatida, $C_5H_{10} \div C_{16}H_{32}$ suyuq holatida va $C_{17}H_{34} \div \dots$ qattiq holatida bo'ladi.

Olifnlarning qaynash va suyuqlanish temperaturasiga mos keluvchi alkanlarga nisbatan past. Zichliklari esa past bo'ladi. Olifnlarda suvda yomon eriydi, qutbsiz organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Olifnlarga tegishli etilen, propilen va butilen molekulalarini fizikaviy hossalari qarang o'tamiz.

Etilen molekulasining fizikaviy hossalari. Etilen molekulasining kimyoviy formulasi quyidagicha C_2H_4 . Quyidagi rasmda strukturaviy formulasi va elektron bulitining ko'rinishi keltirilgan [45] (6-rasm, 7-rasm).



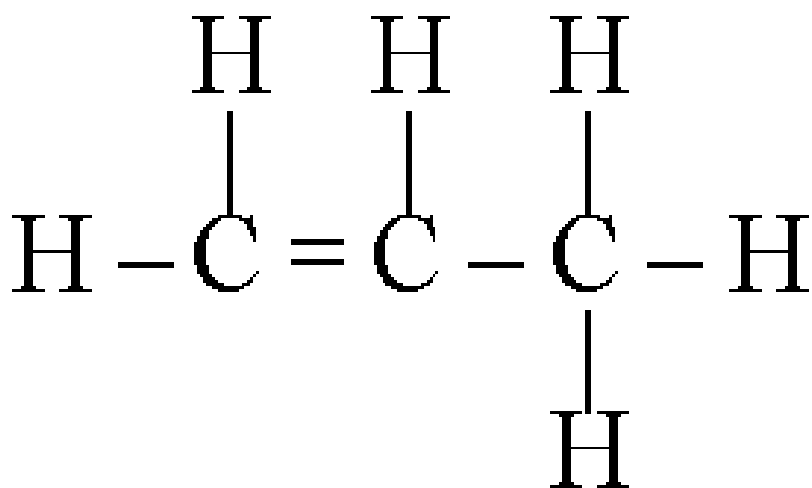
6-rasm



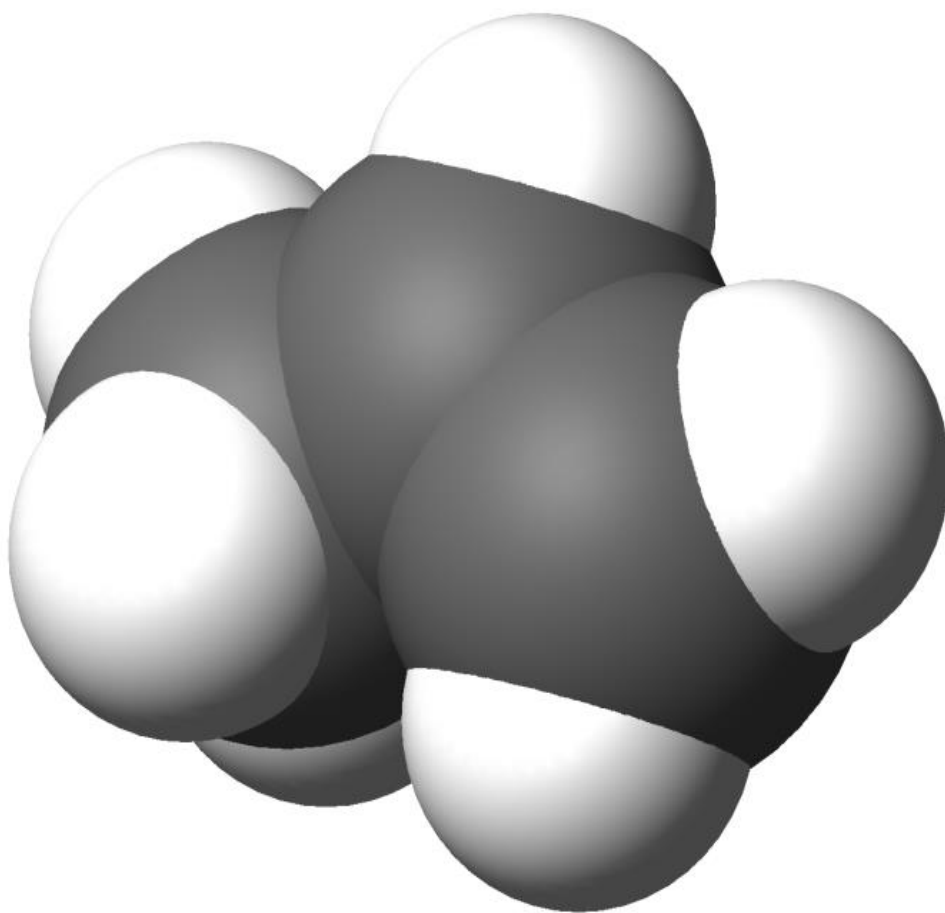
7-rasm

Etilenning molyar massasi $\mu=28.05 \text{ g/mol}$. $T=-103.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturadagi zichligi $\rho=1,18 \text{ kg/m}^3$, suyuqlanish temperaturasi $T= -169.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ va qaynash temperaturasi $T=-103.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Propilen molekulasining fizikaviy hossalari. Propilen molekulasining kimyoviy formulasi quyidagicha C_3H_6 . Quyidagi rasmda strukturaviy formulasi va elektron bulitining ko'rinishi keltirilgan (8, 9-rasm).



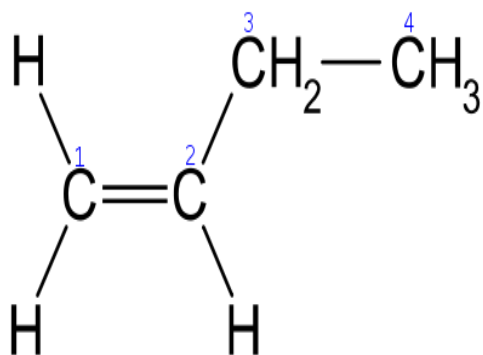
8-rasm



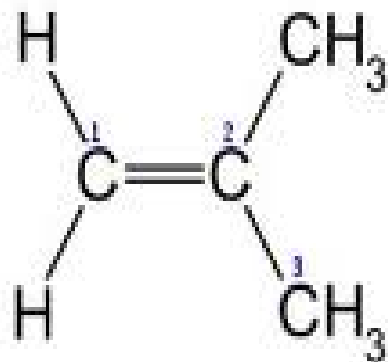
9-rasm

Ptopilenning molyar massasi $\mu=42.08 \text{ g/mol}$. $T=-47^{\circ}\text{C}$ temperaturadagi zichligi $\rho=0.695 \text{ kg/m}^3$, suyuqlanish temperaturasi $T = -185.2^{\circ}\text{C}$ va qaynash temperaturasi $T=-47.6^{\circ}\text{C}$ [46]

Butilen molekulasining fizikaviy hossalari. Butilen molekulasining kimyoviy formulasi quyidagicha C_4H_8 . Quyidagi rasmda strukturaviy formulasi ko'rinishi keltirilgan (10-rasm).



yoki



10-rasm

Butilenning molyar massasi $\mu=56.11 \text{ g/mol}$. $T= -6.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperaturadagi zichligi $\rho=2,503 \text{ kg/m}^3$, suyuqlanish temperaturasi $T = -185,3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ va qaynash temperaturasi $T=-6,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

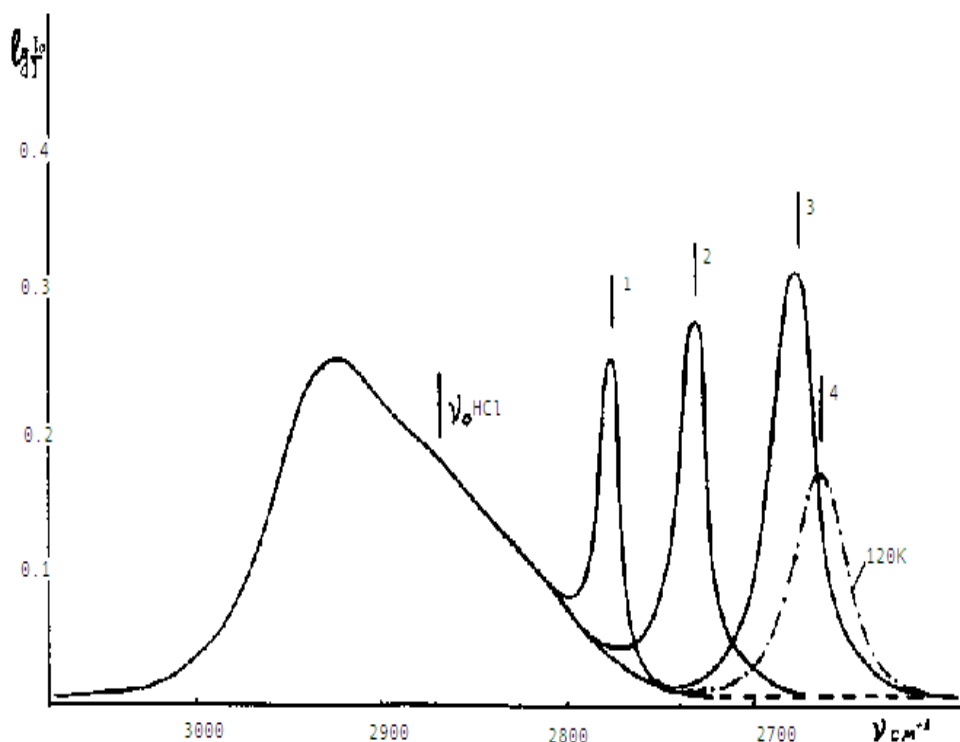
3.2 Olifenlarning vodorod xlorid bilan komplekslarining spektral parametrlari

Olifenlar oilasiga kiruvchi etilen, propilen va butilen vodorod-xlorid bilan aralashmasida dastlab vodorod xloridning tebranma-aylanma spektrida bo'ladigan o'garishlarni qaraymiz.

Olifenlarning π elektronlari kuchsiz akseptor bo'lganligi sababli ular vodorod xlorid bilan kuchsiz vodorod bog'lanishli kompleks hosil qiladi. Moddalarning gaz holatida mikroto'lqin usuli bilan qilingan tajribalarda bunday komplekslarning energiyasi ~ 2 kkal/mol ekanligi aniqlangan. Bunday komplekslarning aylanish spektrini o'rganish kompleks strukturasi T shaklda ekanligini tasdiqlaydi[24].

Eyilen vodorod xlorid aralashmasida vodorod xloridning O-O o'tishiga tegishli moddaning gazholatida taqiqlangan tebranma chizig'i suyuq argonda 2869 cm^{-1} da bo'lsa, kompleks hosil bo'lish natijasida 2774 cm^{-1} gacha past chastota siljiydi. Kompleksga tegishli bo'lgan bu polosaning yarim kengligi $\Delta\nu_{1/2} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ga teng bo'lib, kompleks hosil bo'lishi hisobiga past chastota tomon siljishi $\Delta\nu = \sim 95 \text{ cm}^{-1}$ ni tashkil qiladi.

Temperaturani o'zgartirish yo'li bilan bunday komplekslarning bog'lanish energiyasi o'lchangan va u $\Delta H = (1.5 \pm 0.1) \text{ kkal/mol}$ ni tashkil qiladi. Olifenlarda metil guruhining qo'shilishi natijasida etilendan propilen va butilenga o'tishi tufayli ulushinig proton akseptorlik qobiliyati orta boradi. Shuning uchun vodorod xloridning protoni bilan hosil qilgan kompleksida vodorod xloridning polosasi 137 cm^{-1} izobutilen bilan hosil qilgan kompleksida esa 190 cm^{-1} past chastota tomonga sijiydi. A.B.Iogensen taklif qilgan emperik ifodaga ko'ra vodorod bog'lanish energiyasi protonodonor tebranish polosasining past chastota tomonga siljishiga proporsionaldir. Shunga ko'ra vodorod xloridning izobutilen bilsn bog'lanish energiyasi propilen bilan bog'lanish energiyasidan kattaroq. Huddi shunday propilen +HCl bog'lanish energiyasi etilen+HCl bog'lanish energiyasidan kattaroq.

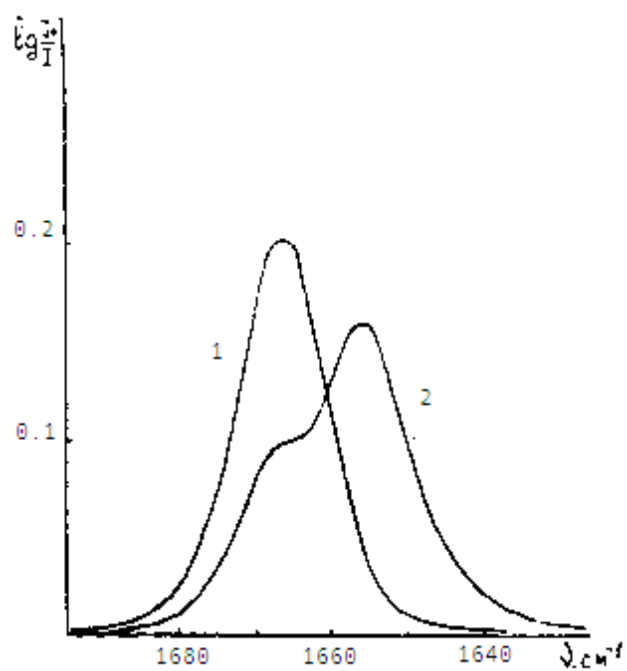


11-rasm. Vodorodxlorid molekulasini etilen, propilen va butilen molekullar bilan hosil qilgan tebranish polosasining spektrlari

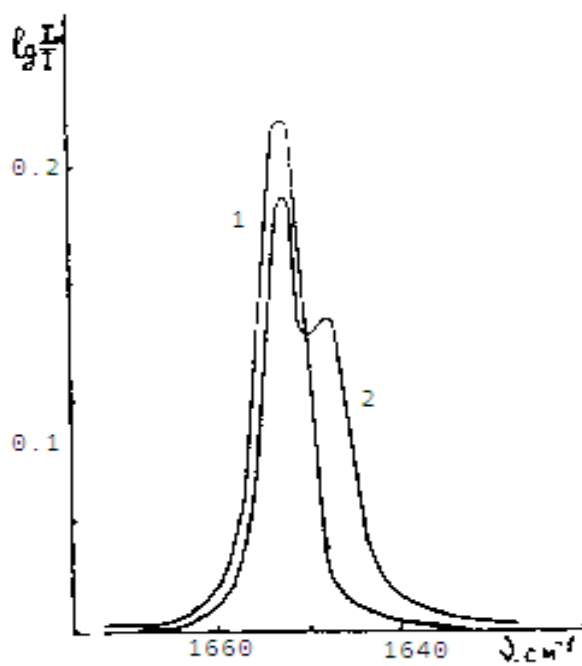
Endi agar olifenlar atomlarining vodorod bog'lanish hisobiga o'zgarishiga keladigan bo'lsak, etilenning C=C tebranishi IQ yutilish spektrida tanlash qoidasiga ko'ra taqiqlangan etilenning vodorod xlorid bilan kompleks hosil qilishi tufayli molekula simmetriyasining buzilishi hisobiga C=C tebranish yuzaga kelesi kerak. Lekin bunday kompleksning konsentratsiyasining kamligi tufayli IQ yutilish spektrida bu polosani kuzatish qiyin.

Vodorod xloridning propilen bilan kompleks hosil qilishi natijasida propilenning C=C tebranish polosasi $\Delta\nu=5 \text{ cm}^{-1}$ ga past chastota tomonga siljiydi. Izobutilenning C=C tebranish polosasi esa kompleks hosil qilishi natijasida $\Delta\nu=10 \text{ cm}^{-1}$ ga siljishi kuzatiladi. Bu polosaning yarim kengliklari geyarli o'zgarmaydi.

Butilen va propilen molekullarining valent (C=C) tebranishlar spektrlari keltirilgan (rasmda) 1-sohada butilenning spektri, 2-sohada butilen bilan vodorodxlorid bilan dimer hosil qilgan spektri keltirilgan (12-rasm).

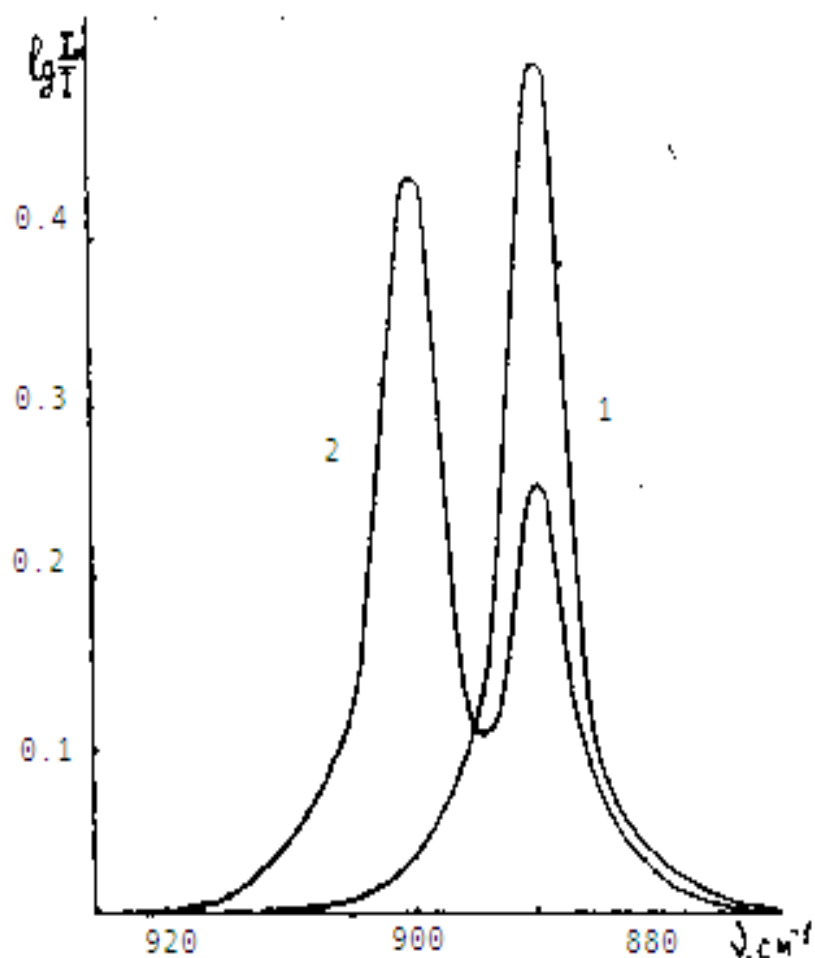


12- Rasm. Valent C=C tebranish sohasida butilen (C_4H_8)ning tebranish spektri

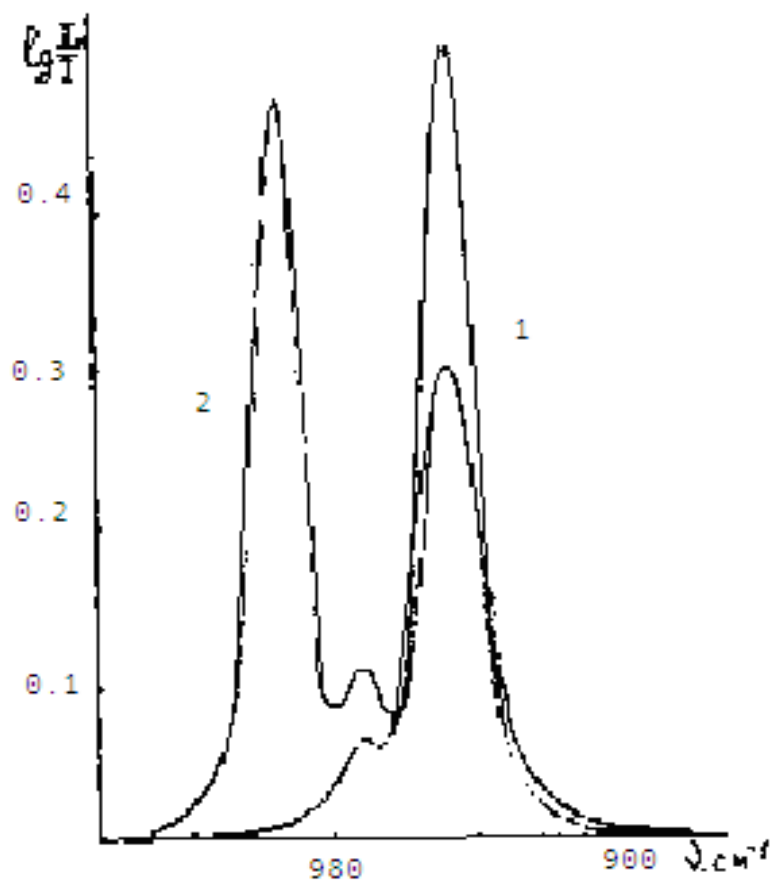


13- Rasm. Valent C=C tebranish sohasida propilen (C_3H_6) tebranish spektri

Olifenlar $\rho(\text{CH}_2)$ deformatsiya tebranish polosasi har uchala sistemada yakka ko'rinadi.



14-Rasm. Defarmatsion C=C tebranish sohasida butilen (C_4H_8)ning tebranish spektri



**15-Rasm. Defarmatsion C=C tebranish sohasida propilen (C_3H_6)
tebranish spektrlari**

Bu o'zgarishlar quyidagi jadvalda keltirilgan

1-jadval

T/R	Modda	Tajriba		
		$\nu \text{ sm}^{-1}$ mon	$\nu \text{ sm}^{-1}$ komp	$\Delta \nu \text{ sm}^{-1}$
1	C_2H_4	950	965	15
2	C_3H_6	912	924	12
3	C_4H_8	890	900	10

Jadvaldan ko'rinadiki har uchala sistemaga deformatsion tebranish polosasi yuqori chastota siljiydi va bog'lanish energiyasining ortishi bilan yuqori chastota tomon siljish masofasi kamaya boradi.

Tajribada olingan natijalarni tasdiqlash maqsadida kvanto-ximik hisoblashlar o'tkazildi va tajriba natijalari bilan kvanto-ximyaviy hisoblashlar natijalari o'rtasidagi farq quyidagi jadvalarda keltirilgan. Bu jadvalar vodorod xlorid molekulasini etilen, propilen va butilen molekulari bilan hosil qilgan tebranish polosasining spektrlari

1-jadval

T/R	Modda	Tajriba		Hisoblashlar	
		$\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{ sm}^{-1}$	$\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{ sm}^{-1}$
1	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{HCl}$	2774	15	3147	14
2	$\text{C}_3\text{H}_6+\text{HCl}$	2732	20	3024	18
3	$\text{C}_4\text{H}_8+\text{HCl}$	2679	28	3017	25

Quyidagi 2-jadvalda C=C valent tebranish sohasida etilen, propilen va butilenning spektrlari tajriba natijalari bilan kvanto-ximyaviy hisoblashlar natijalari o'rtasidagi farq keltirilgan.

2-jadval

T/R	Modda	Tajriba			Hisoblash		
		Teb-sh C=C $\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{ sm}^{-1}$	Teb-sh C=C $\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{ sm}^{-1}$
1	$\text{C}_2\text{H}_4+\text{HCl}$	1546	-	-	1689	-	-
2	$\text{C}_3\text{H}_6+\text{HCl}$	1650	5	6	1702	4	5
3	$\text{C}_4\text{H}_8+\text{HCl}$	1660	10	15	1720	8	12

Quyidagi 3-jadvalda C=C difarmatsion tebranish sohasida etilen, propilen va butilenning spektrlari tajriba natijalari bilan kvanto-ximyaviy hisoblashlar natijalari o'rtasidagi farq keltirilgan.

T/R	Modda	Tajriba			Hisoblash		
		Teb-sh C=C $\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{ sm}^{-1}$	Teb-sh C=C $\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu \text{ sm}^{-1}$	$\Delta\nu_{1/2} \text{ sm}^{-1}$
1	C ₂ H ₄ +HCl	965	-	-	996	-	-
2	C ₃ H ₆ +HCl	924	15	5	954	13	4
3	C ₄ H ₈ +HCl	900	10	7	921	8	6

3.3 Kvanto-ximik hisoblashlar orqali π -elektronlarning molekulalararo o'zaro ta'sirini rolini o'rganish.

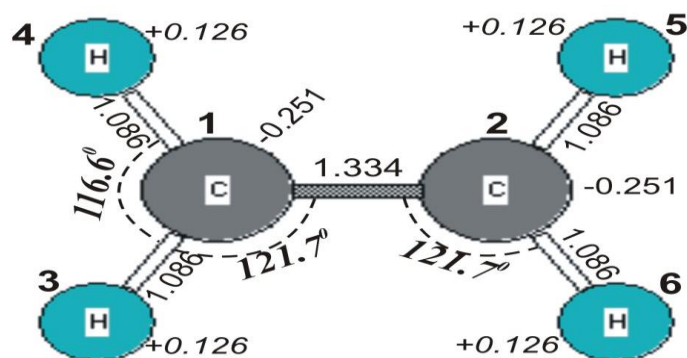
Hisoblashlar 6-31G++(d,p) Gaus funksiyalari to'plami negizida Pdrlef yaqinlashishida natijalar olindi.

16-rasmda hisoblash natijalari keltirilgan. a)-rasmda etilen monomer molekulasini keltirilgan bo'lib, bu yerda barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan, bunda 3H, 4H, 5H, 6H atomlari barchasi musbat zaryadlangan. Uglerod 1C va 2C atomlari manfiy zaryadlangan bo'lib, 1C bilan 3H, 4H atomlari orasidagi masofa 1.086 Å ga, 2C bilan 5H, 6H atomlari orasidagi masofa ham 1.086 Å ga teng. 3H,1C,2C atomlar bilan 5H,2C,1C atomlari orasidagi burchaklar bir xilda bo'lib, u 121.7° C ga teng, 3H,1C,4H atomlari orasidagi burchak 116.6 °C ga teng.

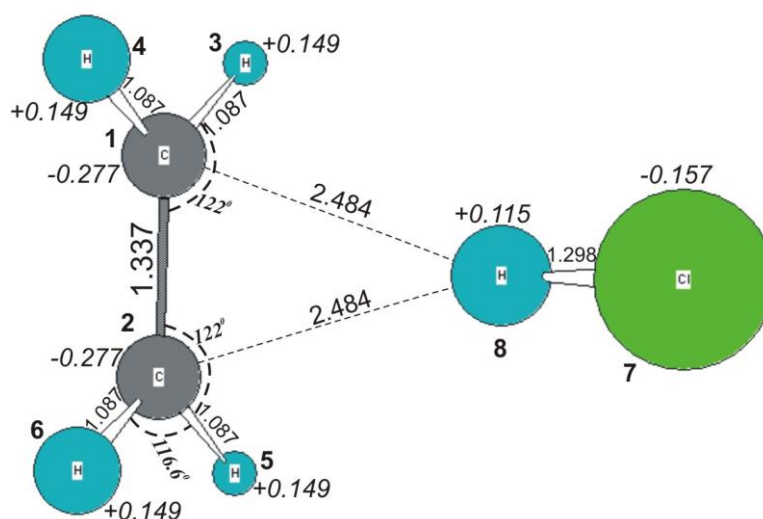
16-rasmda hisoblash natijalari keltirilgan. b)-rasmda etilen+HCl kompleksi keltirilgan bo'lib, 3H va 1C atomlari orasidagi masofa 1.087 Å ga teng bo'lib barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan. 7Cl atomi zaryadi - 0.157 ga teng, 1C va 8H bilan 2C va 8H atomlari o'zaro bog'lanish hosil qilgan bo'lib bu bog' uzunligi 2.484 Å ga teng.

Ikkita C₂H₄ va HCl molekulalari o'zaro agrigatsiyasida molekulalarning zaryad taqsimoti va atomlar orasida bog' uzunliklari o'zgarishi kuzatildi. Bunga sabab 1C va 2C atomlari o'rtasidagi qo'sh bog'dagi π elektronlar vodorod xlorid molekulasini vodorod atomi bilan o'zaro tortishishidir. Bu o'zaro vodorod

bog'lanish hosil qilgan energiya 2.4 kkal/mol teng.



a)

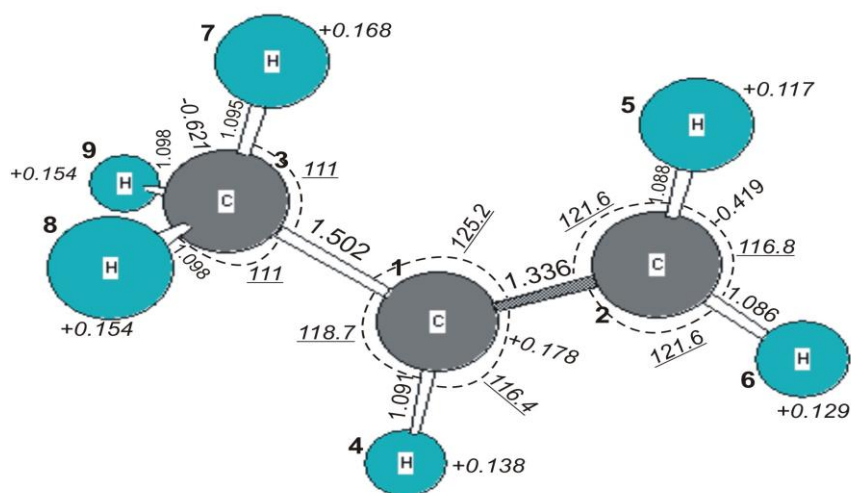


b)

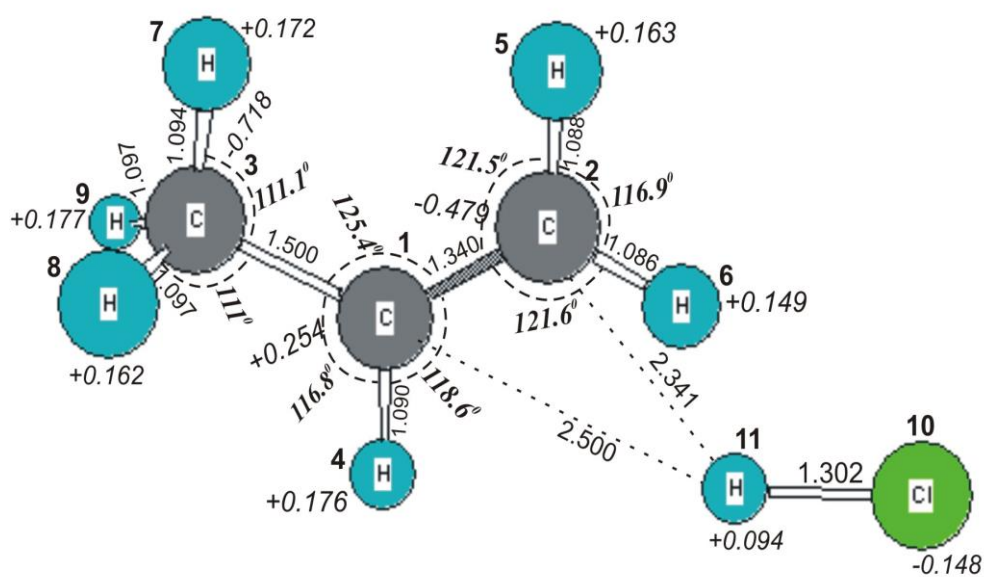
16-Rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari. (a-etilen molekulasi monomeri. b-etilen va vodorod xlorid molekulas dimeri)

17-Rasmda (a-monomer) propilen (C_3H_6) molekulas ko'rinishi keltirilgan. Bu molekuladagi 1C 2C atomlari orasidagi masofa 1.336 Å ga, 1C 3C atomlari orasidagi masofa 1.502 Å ga, 2C 3C atomlari orasidagi masofa esa 2.522 Å ga teng. 1C zaryadi +0.178 ga, 2C ning zaryadi -0.419 ga 3C atomning zaryadi -0.621 ga teng. Qolgan barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan. 1C 2C va 5H atomlari orasidagi burchak 121.6 °C ga 2C 1C va 3C atomlari orasidagi burchak 125°C ga teng.

17-Rasmda (b-dimer) propilen hamda vodorod xlorid molekulari o'zaro agrigatsiyalari keltirilgan. 1C 2C atomlar orasidagi masofa 1.34 Å ga, 1C 3C atomlari orasidagi masofa 1.500 Å ga teng. 1C zaryadi +0.254 ga, 2C zaryadi -0.479 ga teng, 3C atomining zaryadi -0.718 ga teng bolib, zaryadlar taqsimoti o'zgarishi kuzatilgan. 2C 11H atomlari orasidagi vodorod bog'lanish uzunligi 2.341 Å ga teng bo'lib bunday agregatning hosil bo'lish energiyasi 2.46 kkal/mol. 1C 11H atomlari orasidagi masofa 2.500 Å ga teng bo'lib bunday agregatning hosil bo'lish energiyasi 2.6 kkal/mol.



a)

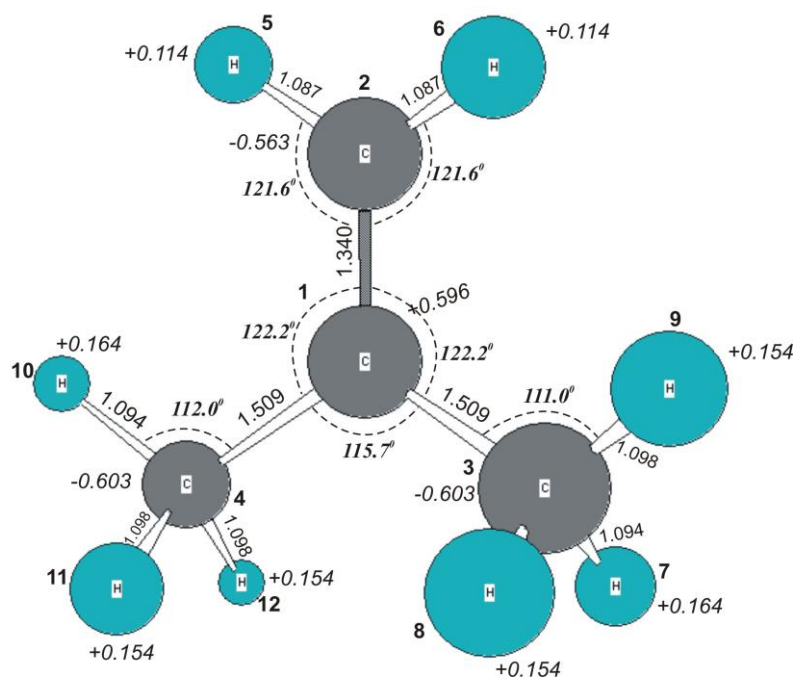


b)

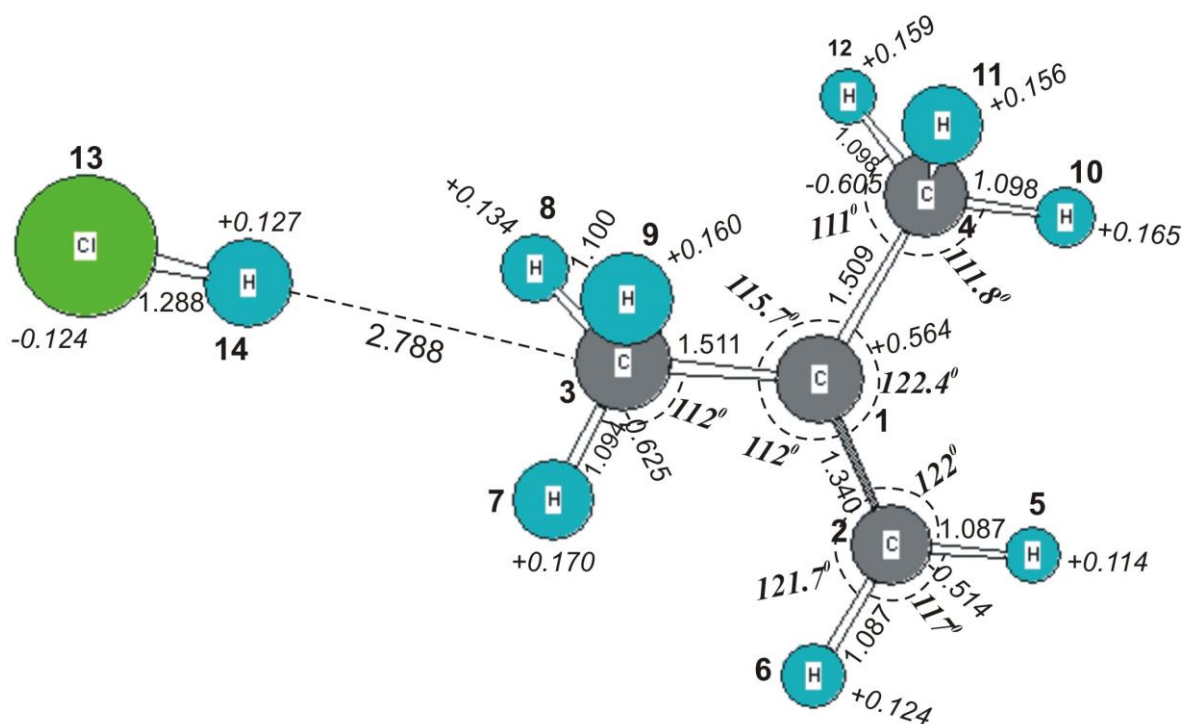
17-Rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari. (a-propilen molekulasining monomer. b-propilen va vodorodxlorid molekulasini dimeri)

18-Rasmda (a-monomer) butilen (C_4H_8) molekulasini ko'inishi keltirilgan. Bu molekuladagi 1C 2C atomlari orasidagi masofa 1.340 Å ga, 1C 3C atomlari orasidagi masofa 1.509 Å ga, 1C 4C atomlari orasidagi masofa esa 1.509 Å ga teng. 1C zaryadi +0.596 ga, 2C ning zaryadi -0.563 ga 3C atomning zaryadi -0.603 ga 4C atomning zaryadi -0.603 ga teng. Qolgan barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan. 2C 1C va 3C atomlari orasidagi burchak 122.2 °C ga 2C 1C va 4C atomlari orasidagi burchak 122.2 °C ga teng. 4C 1C va 3C atomlar orasidagi burchak 115.7 °C ga teng

18-Rasmda (b-dimer) butilen+vodorodxlorid molekulasini o'zaro agrigatsiyalari keltirilgan. 1C 2C atomlar orasidagi masofa 1.34 Å ga, 1C 3C atomlari orasidagi masofa 1.511 Å ga 1C 4C atomlar orasidagi masofa 1.509 Å ga teng. 1C zaryadi +0.564 ga, 2C zaryadi -0.514 ga teng, 3C atomning zaryadi -0.625 ga 4C atomning zaryadi -0.605 ga teng bolib, zaryadlar taqsimoti o'zgarishi kuzatilgan. 3C 14H atomlari orasidagi vodorod bog'lanish uzunligi 2.788 Å ga teng bo'lib bunday agregatning hosil bo'lish energiyasi 2.65 kkal/mol.



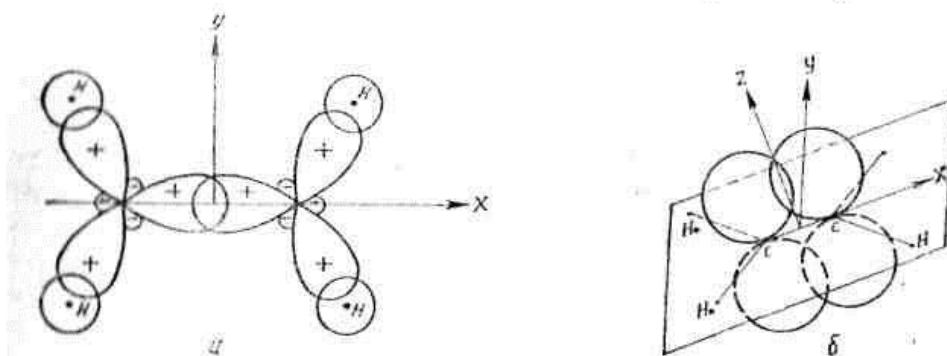
a)



b)

18-Rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari. (a-butilen molekulasi monomer, b-butilen va vodorodxlorid molekulas dimeri)

C = C bog'lanishni ko'rib chiqaylik. C_2H_4 da har qaysi uglerod atomi uchta qo'shni atom (ikkita H va bitta C atomi) bilan o'raladi va ularning hammasi bilan σ bog' hosil qiladi. Lekin har qaysi uglerod atomida bittadan juftlanmagan p elektron ortib qoladi. Uglerod atomlari orasidagi ikkinchi bog' $2p$ elektronlardan hosil bo'ladi. p elektronlarning buluti "8" shaklida bo'lib, ikkinchi σ bog'ga nisbatan tik joylashadi, ya'ni p elektronlar ikki atom yadrosini birlashtirish o'qqa nisbatan tik tekislikda harakat qiladi. Bu bog'lanishga π bog'lanish (pi bog'lanish) deb ataladi. Kvant mexanikasi asosida qilingan hisoblash bog'lanishning bunday yo'nalishida elektronlar buluti o'zaro mumkin qadar ko'proq qoplanishini ko'rsatdi.



19-Rasm. C_2H_4 , molekularining tuzilishi

$C=C$ bog'lanishda bitta σ bog', bitta π bog', va nihoyat, $C-H$ bog'lanishda bitta σ bog', ikkita π bog' bor. Umuman, atomlar orasidagi bog'lar soni birdan ortiq bo'lsa, ulardan bittasi σ bog', qolganlari esa π bog' bo'ladi. Shuni ham aytish kerakki, σ va π bog'lar doimo bir-biriga nisbatan tik joylashgan bo'ladi. 19- a, b,- rasmlarda C_2H_4 molekularining tuzilishi sxematik ravishda ko'rsatilgan.

π bog'lanishda elektronlar buluti σ bog'lanishdagiga qaraganda o'zaro kamroq qoplangan bo'ladi. Shu sababdan σ bog'lanish π bog'lanishdan ko'ra mustahkamroqdir. $C-C$ bog'ining energiyasi 69 kkal/mol ga, $C=C$ bog'ining energiyasi esa 100 kkal/mol ga teng. Binobarin, π bog'ning energiyasi taxminan 40 kkal/mol ga teng. Demak, σ bog' π bog'ga nisbatan 1,5 marta mustahkamroqdir. C_2H_4 molekulasida uchta sp^2 —orbita bir tekislikda bir-biriga nisbatan 120° burchak hosil qilib joylashgan. Shunga ko'ra, C_2H_4 - molekula tekis bir yuzada joylashgan. Bitta π bog' esa bu tekislikka tik yo'nalgan. Shu sababdan tarkibida uglerod atomi bo'lgan molekulaning fazoda joylanishi uglerod atomini o'rab olgan atomlarning soni bilan belgilanadi. Uglerod atomi to'rt atom bilan o'ralganda (CH_4 , CCl_4) molekula tetraedr tuzilishida bo'ladi. Uch atom bilan o'ralganda hamma atom bir tekislikda joylashadi, ikki atom bilan o'ralganda esa atomlar bir to'g'ri chiziqda yotadi (asetilen birikmalari, KCN va hokazo). σ , π — bog'lar to'g'risida sxematik tasavvur berdik. Aslida esa bu hol bir oz murakkabroq bo'lib, σ , π - elektronlarning yuzada emas fazoda harakat qilishini tasvirlashi kerak.

XULOSA

1. Molekulalararo o'zaro ta'sir jumladan vodorod bog'lanish molekulalarning spektral parametrlarini o'zgarishiga sabab bo'lar ekan. Bunday o'zaro ta'sir natijasida atomlardagi zaryadlar taqsimoti o'zgaradi. Shu sohaga doir adabiyotlar tahlili shunday xulosaga olib keladi.
2. Olifenlarning qo'sh bog'laridagi π -elektronlar molekulalararo o'zaro ta'sirda kuchsiz proton akseptori sifatida ishtirok etadi. Buni olifenlarning vodorod xlorid bilan aralashmasining IQ yutilish spektri va kvanto ximik hisoblashlar tasdiqlaydi.
3. Olifenlarning vodorod xlorid bilan aralashmasida C=C valent tebranish polosalari past chastota tomonga, ρCH_3 deformatsion tebranish polosalari esa yuqori chastota tomonga siljiydi.
4. Etilen bilan vodorod xlorid aralashmasida etilenning tanlash qoidasiga ko'ra taqiqlangan C=C tebranish polosasi molekulaning simmetriyasi buzilishi hisobiga vujudga keladi.
5. Kvantoximik hisoblashlar olifen molekulalarining ham monomer va ham vodorod xlorid bilan hosil qilgan komplekslari strukturalarini, atomlar o'rtasidagi masofalarni shuningdek bog'lanish energiyalarini aniqlash imkonini beradi.
6. Etilen, propilen, butelin qatorida C=C bog'ning proton akseptorlik qobilyati ortib borar ekan. Natijada olifenlarning HCl bilan hosil qilgan kuchsiz vodorod bog'lanish energiyasi ham ortib boradi. Buni ham tajriba ham kvanto ximik hisoblashlar tasdiqlaydi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. М.А.Еляшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия, 1962, с.891.
2. Г.Герсберг. Спектри и строение двухатомних молекул. ИЛ. М 1949. с. 128
3. Г.Герсберг. Колебательне и вращательные спектри многоатомних молекул Ил.М. 1949х321
4. М.В.Волкенштейн. Строение и физические свойства молекул. Изд. АН СССР. 1955х233
5. М.В.Волкенштейн, Л.А.Грибов, М.А.Еляшевич, Б.И.Степанов. Колебания молекул. МЛ 972, 699 с.
6. Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектри многоатомных молекул. "Наука" МЛ 970. с 429
7. В. И. Малишев. Введение в экспериментальную спектроскопию. ЛГУ, 1973. с.98
8. Н.Г.Бахшиев. Введение в молекулярную спектроскопию. ЛГУ, 1974. с.57
9. Дж.Пиментал, О.Мак Клелан. Водородная связь. М.1964.С.265
10. Муродов Г Физика- математика Фанлари номзодлиги диссертасияси. Ленинград 1984. с.89-93.
11. Т.Д. Коломийцова, К.Г.Тохадзе. Д.Н. Щепкин. П.Г. Сенников, И.А. Вельмузова, А.Д. Буланов.Колебательные спектры моноизотопных SiH_4 и GeH_4 в низкотемпературных матрицах. Оптика и спектр 2012 г с. 294
12. V.P. Bulychев, M. V. Buturlinova, K.G.Tokhadze. D.N. Isotope effects in hydrogen-bonded complexes. Calculation of geometrical and vibrational characteristics of asymmetric isotopologues of $[\text{F}(\text{HF})_2]$ Phys. Chem. Chem. Phys. 2011
13. V.P. Bulychев, K.G.Tokhadze. Omparative analysis of the H-F stretching band in absorption spectra of gas-phase complexes of HF with water, dimethyl ether, and acetone.J. Mol. Struct 2010
14. И.К..Тохадзе, Т. Коломиитсова, Д.Н.Щепкин, К.Г.Тохадзе Влияние

резонансных взаимодействий на спектры поглощения димеров $(\text{SF}_6)_2$ в низкотемпературных матрицах. Расчеты и эксперимент. Оптика и спектр 2007

15. S. K. Ignatov, Z. Mielke, A.G. Razuvaev, T. Kolomitsova, D.N.Tshepkin, K.G.Tokhadze. A matrix isolation and theoretical study of SiF_4 dimers spectra. Chem. Phys 2006

16. V. P. Bulychev, K.G.Tokhadze, The $\nu(\text{AH})$ band formation in H-bonded complexes $\text{RAH}\cdots\text{B}$ in the gas and liquid phases. Theory and experiment J. Mol. Struct 2006

17. P.F.Aftshim, G.S. Denisov, K.G.Tokhadze, The $\nu(\text{OH}/\text{OD})$ band shape of strong hydrogen bonded dimers of phosphinic acids. Phenomenology and formation models. J. Mol. Struct 2006

18. A.V. Cherkova, T. Kolomiitsova, D.N.Tshepkin, K.G.Tokhadze Z. Mielke, S. Coussan, P. Roubin. Resonance dipole-dipole coupling and Fermi resonance in CF_4 dimers. J. Mol. Spectrosc 2006

19. К.Г. Тохадзе, Л. А. Чупров, П. Г. Сенников, С. К. Игнатов, О. Шремс. Примеси в тетрафториде кремния и получаемом из него силане по данным ИК-фурье-спектроскопии высокого разрешения. Неорг. матер, 2006

20. Берников М.А. Тохадзе Л.Г. Контуры ИК-полос поглощения систем с водородной связью. Влияние растворителя. // И кн.: Молекулярная спектроскопия. Вып. 7. 1986 ст. 117-132

21. Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Наука 1972. ст.264

22. Sondorfy C. Vibrational spectra of hydrogen bonded Systems in the gas phase.// In Hydrogen Bonds. Akademie -Verlag. Berlin 1984. h.41-84

23. Tokhadze K.G. Mielke Z. Wiezzejewska-Hnat M., Ratajezak H. Ir Studies of hydrogen bondtd complexes formed between fluo roalcohols and tertiary amines. // Bull. Acad. Polon.Scien. ser.Chem 1980 p.393-399

24. Thomas R.K. Thompson H. hydrogen bonding in the vapour phase: an unusual type of infrared band.//Proc.Ray.Soc.Lond. 1970 p.303-312

25. Bouteller Y. Cuissani Y. Theoretical Study of hydrogen complexes in the gaz phase. Infra-red and Raman spectra of $C_1H_{\infty}O(CH_3)_2$ and of the demeriated Species. 2. Mechanical and electrical anharmonicity affects. // Molec. Phys. 1979 p. 617-624
26. С.К. Игнатов, П.Г. Сенников, Л.А. Чупров, О. Шремс, Т. Коломиитсова, Д.Н.Щепкин, К.Г.Тохадзе, Интегральные интенсивности полос поглощения тетрафторида кремния в газовой фазе и криогенных растворах. Эксперимент и расчет. Оптика и спектр 2005
27. З.Мильке, К.Г.Тохадзе, Г.С. Денисов, Р.Е. Асфин, Особенности полосы поглощения ν ОН комплексов с сильной водородной связью в газе, низкотемпературных матрицах и кристаллических пленках при температурах 12 - 600 К. Оптика и спектр 2005
28. В.П.Булычев, Е.И.Громова, К.Г.Тохадзе, Экспериментальное и теоретическое исследование структуры полосы поглощения $\nu(HF)$ в комплексе $H_2O...HF$ Оптика и спектроскопия 2004
29. С.К. Игнатов, П.Г. Сенников, А.Г. Разуваев, И.В. Симдянов, К.Г.Тохадзе, Квантовохимическое исследование структурных спектральных и электрооптических параметров фторсиланов. Оптика и спектр 2001
30. Z. Mielke, K.G.Tokhadze, Infrared matrix isolation studies of nitrous acid complexes with methane silane and germane J. Mol. Struct 2000
31. A.A. Gurinov, M. Rospenk, I.G. Shenderovich. G.S. Denisov, FTIR study of the hydrogen bond symmetry in protonated homodimers of pyridine and collidine in solution. J. Mol. Struct 201
32. G.S. Denisov, H.-H. Limbach, M. Chan Huot, S. Sharif, I.G. Shenderovich, M.D. Toney. Critical hydrogen bonds and protonation states of pyridoxal 5'-phosphate revealed by NMR. Biochim. Biophys. Acta, Proteins Proteom 2011
33. N. S. Golubev, C. Detering, S.N. Smimov, I.G. Shenderovich, H.-H. Limbach, G.N. Denisov, H/D isotope effects on NMR chemical shifts of nuclei involved in a hydrogen bridge of hydrogen isocyanide complexes with fluoride

anion. Phys. Chem. Chem. Phys 2009

34. N.S. Golubev, S.N. Smirnov, H.H. Limbach, P.M. Tolstytoy, G.S. Denisov, Low - Temperature NMR Spectra of Fluoride - Acetic Acid Hydrogen-Bonded Complexes in Aprotic Polar Environment. J. Am. Chem. Soc 2004

35. Л.С. Хайкин, О.Е. Грикина, А.В. Голубинский, Л.В. Вилков, Е.Г. Атавин, Р.Е.Асфин, Г.С. Денисов Геометрия сильной водородной связи по данным газовой электронографии. Циклический димер диметилфосфиновой кислоты. Доклады Академии Наук 2003

36. Х. Х. Лимбах, Р.М. Шукайлов, Г.С. Денисов, В.П.Булычев Расчет колебаний водородной связи и электрооптических параметров комплекса $F''(HF)_2$. optika и спектр 2001

37. Z. Mielke, S. Coussan, P. Roubin. T.D.Colomoytsova, D.N. Tshepkin, Resonance dipole-dipole coupling and Fermi resonance in CF_4 dimers. J. Mol. Spectrosc 2006

38. К.Г.Тохадзе. М.В. Бутирлинова Влияние изотопного замещения на спектральные и структурные параметры изолированного комплекса $[F(HF)_2]''$. Замещение протона каоном и тритоном. Оптика и спектр. 2010

39. A. N. Cherova, V.Bfyarov, T. Colomitsova, D.N. Tshepkin, K.G.Tokhadze. Study of the cluster formation in low-temperature systems. Spectral manifestation of resonance dipole-dipole interactions between nondipole polyatomic molecules. Fiz.Niz. Temp 2010

40. K.I.Tokhadze, T. Colomitsova, D.N. Tshepkin, K.G.Tokhadze. Influence of resonance interactions and matrix environment on the spectra of SF_6 dimers in low-temperature nitrogen matrixes. Theory and experiment. J. Phys. Chem 2009

41. V J P. Bulychev, E.I. Gromova, K.G.Tokhadze. Study of the H-F Stretching Band in the Absorption Spectrum of $(CH_3)_2O-HF$ in the Gas Phase. J. Phys. Chem 2008

42. A.Pople, M.Head-Gordon, D.J.Fox, K.Raghavachari and L.A.Curtiss,

Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. //J. Chem. Phys. 1989. 90, p.5622.

43. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

44. www.ziyonet.uz

45. www.physics.web.org

46. www.ufn.ru

47. www.academy.uz

48. www.dissertation.ru