

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

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

FIZIKA FAKULTETI

FIZIKA YO'NALISHI

“OPTIKA VA SPEKTROSKOPIYA” KAFEDRASI

ABDURAXMONOVA QIZLARSARO

**KOMBINATSION SOCHILISH SPEKTRI YORDAMIDA
TIOFEN-NITROMETAN SISTEMASIDAGI MOLEKULALARARO
TA'SIR KUCHLARINI O'RGANISH**

MALAKAVIY BITIRUV ISHI

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

«____» _____ 2013 y.

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

«____» _____ 2013 y.

MUNDARIJA

KIRISH

I-BOB. NAZARIY QISM.....	3
1 §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrlarida namayon bo'lishi.....	5
2 §. Yorug'likning kombinatsion sochilish chizig'i konturiga va kengligiga ta'sir qiluvchi faktorlar.....	11
3 §. Molekulalararo ta'sir kuchlari va ularning hususiyatlari.....	14
4 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning spektral namoyon bo'lishi.....	19
5.§. Vodorod bog'lanishli komplekslarning nazariy hisoblashlar orqali o'rganish.....	25
II-BOB. AMALIY QISM.	29
1-§. DFS-52 spektrometrining ishlash prinsipi.....	29
2.§. Aralashma tayyorlash usuli.....	33
3-§. Tajriba natijalari va nazariy hisoblashlarni baholash.....	34
III-BOB. Olingan natijalar va ularning tahlili	37
1-§. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali tiofen-nitrometan sistemasidagi molekulalararo ta'sir kuchlarini o'rganish	37
XULOSA.....	43
Foydalanilgan adabiyotlar.....	44

KIRISH

Moddalarning asosiy xususiyatlarini va fizik tabiatini o'rganishda molekulalararo ta'sir katta rol o'ynaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sir tabiatini o'rganish zamonaviy molekulyar fizikaning asosiy tushunchalaridan biridir. Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli xil optik uslublar qo'llaniladi. Moddalarning xossalari uning qanday molekulalardan tuzilganligiga va bu molekulalar o'zaro qanday joylashganligiga bog'liq. Fizika, ximiya va biologiyadagi ko'pgina fundamental masalalarni hal qilishda moddadagi molekulalarning miqdorini, ularning tuzilishini va boshqa xossalarini keng temperatura, bosim va konsentratsiya intervalida hamda turli agregat holatlarda bo'lishini bilish talab etiladi. Bunday talablarga javob bera oladigan universal usullardan biri molekulyar spektroskopiyadir.

Barcha fanlar yutug'ini ishlab chiqarishda tadbqiq etish bugungi kunning dolzarb muammolaridan biri bo'lib hisoblanadi. Ma'lumki keyingi yillarda yorug'likning yangi manbalari lazerlar kashf etildi.

Lazerlar texnikasini jadal ravishda rivojlanishi sanoat texnologiyasi va xalq xo'jaligining boshqa soxalarida ulkan muvaffaqiyatlarga olib keldi. Bundan tashqari ilm-fanning rivojlanishida lazerlarni elektron hisoblash mashinalari bilan birgalikda qo'llanilishi juda tez amalga oshadigan jarayonlarni tadqiq etish va ulardan amalda foydalanish imkoniyatlari mavjudligini ko'rsatib berdi.

Murakkab moddaning molekulyar spektirlari nurlanishi katta ahamiyatga egadir. Moddaning asosiy xususiyatlari va fizikaviy tabiatini o'rganishda molekulalararo o'zaro ta'sir katta rol o'ynaydi.

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli optik moddalar orasida eng effektivlirog'i yorug'likning kombinatsion sochilish usulidir. Kombinatsion sochilish spektrlarini o'rganish shu moddaning tarkibida qanday ximyaviy elementlar borligini emas, balki elemenlarni atomlari qanday qilib molekulalarga guruxlanishini ham bildiradi. Bu usul sanoatda,

masalan, aviasiyada benzin sifatini tekshirishda va ximyaviy erituvchilar va boshqalarni tarkibini aniqlashda keng qo'llaniladi.

Optik jihatdan bir jinslilik sharti muhitning turli qismlarining sindirish ko'rsatkichlarining bir xil qiymatga ega bo'lishini bildiradi. Bunday muhitning butun hajmida sindirish ko'rsatkichi doimiy bo'lganda yorug'likning sinishi hodisalari yuz bermaydi degan xulosa kelib chiqadi. Kombinatsion sochilish spektrlari yordamida molekulalararo o'zaro ta'sirlar to'g'risida ma'lumot olish uchun turli xil usullardan foydalanish bo'yicha ko'p yillardan buyon izlanishlar olib borilmoqda va bu sohada bir qancha ishlar qilingan. Bu soha bilan shug'ullanuvchi ko'pchilik tadqiqotchilar bu molekulalarda kuzatiladigan turli effektlarning yuzaga kelishini har xil o'zaro ta'sirlar orqali tushuntirishgan.

Bu bitiruv ishimning asosiy maqsadi tiofen va uning nitrometan eritmasida kombinatsion sochilish spektiri orqali molekulalararo vodorod bog'lanishlarning spektral namoyon bo'lishini o'rganishdan iboratdir.

I BOB. NAZARIY QISM

1. §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi

Yorug'likning kombinatsion sochilish hodisasi 1928 yil G.S.Landsberg va L.J.Mandelshtam tomonidan kristallarda I.V.Roman va K.S.Krishnan tomonidan esa suyuqliklarda kuzatilgan [1].

Kombinatsion sochilishda sochilgan yorug'lik spektrida tushayotgan yorug'likni xarakterlovchi chiziqlardan tashqari qo'shimcha chiziqlar bo'ladi. Bu tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida turadi. Yo'ldoshlar ko'rinadigan bo'lishi uchun, tushayotgan yorug'lik spektri tutash bo'lmay alohida chiziqlar to'plamidan iborat bo'lishi kerak. Bu hodisani quyidagi qonunlari tajribadan topilgan [2]:

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

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

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

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

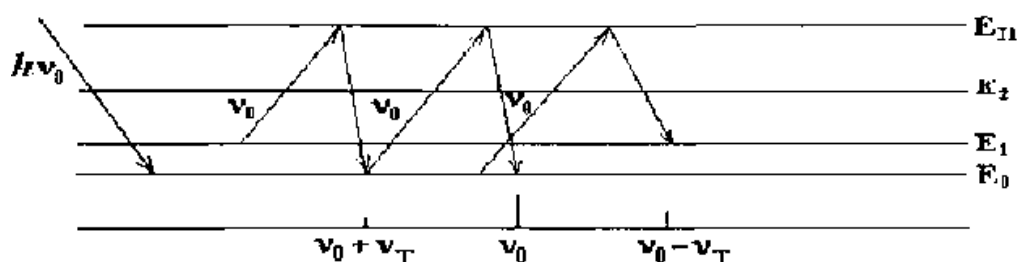
$$\Delta \nu_3 = \nu_0 - \nu''' = \nu_3^i;$$

3. Yo'ldoshlari uyg'otuvchi chiziqdan ikki tomondan simmetrik yotuvchi chiziqlarning ikki sistemasidan iborat, ya'ni $\nu_0 - \nu_2 = \nu_1 - \nu_0$

Bu erda ν_2 uyg'otuvchi chastotalardan uzunroq to'liqinli tomonda joylashgan yo'ldoshlarning chastotalarini, ν_1 uyg'otuvchi chastotalardan ikkinchi tomonda yotgan yo'ldoshlarning chastotalarini bildiradi. Spektrning qizil qismiga yaqin joylashgan «qizil» yo'ldoshlar «binafsha» yo'ldoshlardan ancha intensivdir.

4. Temperatura oshganda «binafsha» yo'ldoshlarning intensivligi tez ortadi.

Temperatura ko‘tarilgan sari uyg‘otilgan molekulalar soni tez ko‘payadi, shunga yarasha binafsha yo‘ldoshlarning intensivligi tez ortishi kerak.



1-rasm

Yorug‘lik sochilishini bu turi yuz berganda tushayotgan yorug‘lik chastotasi o‘zgarib borishi kerak: Boshlang‘ich chastotali yorug‘lik bilan birga o‘zgargan chastotali chiziqlar ham (yo‘ldoshlar) paydo bo‘lishi kerak. Demak, sochilgan yorug‘likning chastotasi tushayotgan yorug‘lik chastotasi bilan molekulalar ichida bo‘ladigan tebranishlar chastotasining kombinatsiyasidan tarkib topadi. Shuning uchun bu sochilish kombinatsion sochilish deyiladi.

Kombinatsion sochilishning hosil bo‘lish mexanizmini nurlanishning kvant nazariyasi asosida tushuntirish mumkin. Bu nazariyaga asosan $-h\nu$ energiyaga ega bo‘lgan yorug‘lik zarralari oqimi (foton) ν chastota bilan nurlanadi. Bu erda h -Plank doimiysi. Molekulalar fotonlar bilan to‘qnashganda fotonlar sochiladi. Agar sochilish to‘liq elastik bo‘lsa, ular o‘z energiyasini o‘zgartirmasdan, harakat yo‘nalishidan chetlanadi [3].

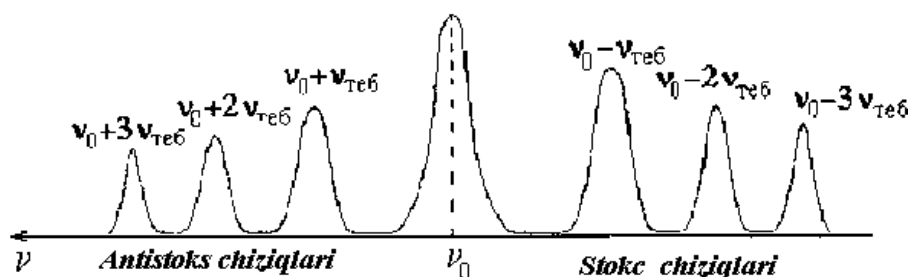
Ba‘zan bunday to‘qnashishlar vaqtida foton va molekulalarning energiyasi o‘zaro almashinadi. Bunday to‘qnashishlar noelastik to‘qnashishlar deyiladi. Bu holda molekula o‘z energiyasini kvantlash qoidasiga mos ravishda oshirish yoki bir qism energiyasini yo‘qotishi mumkin, ya‘ni molekulaning ikkita mumkin bo‘lgan holatlaridagi energiyalar farqiga tegishli ΔE kattalikka o‘zgarishi mumkin boshqacha aytganda kattalik molekulaning tebranma aylanma energiyasini olsa, sochilgandan keyin foton $h\nu + \Delta E$ energiyaga va mos ravishda nurlanish chastotasi $\nu + \Delta E/h$ ga teng bo‘ladi. Aksincha bo‘lsa ya‘ni agar molekula energiyasini yo‘qotsa, sochilish chastotasi $\nu - \Delta E/h$ ga teng bo‘ladi. Modda molekulalari har doim uzluksiz issiqlik harakatida bo‘lib, ular o‘rtasida bo‘ladigan to‘qnashishlar sababli ularning

energiyalari almashinib turadi. Shuning uchun molekula o'zini energiyasini berib pastki xolatlariga o'tishi mumkin va ixtiyoriy ravishda yorug'lik kvantini chiqaradi. Molekula qisqa vaqt oralig'ida turli energetik sathlar o'rtasidagi kvant ulushlarini ikkiga bo'lish mumkin:

1. Agar molekula o'zini holatini kvant chiqarib o'zgartirsa, nurlanishsiz va aksincha.
2. Foton yutib o'zgartirsa nurlanishli bo'lish mumkin.

Molekulaga elektromagnit nurlanish maydoni ta'sir qilsa, molekulalar mumkin bo'lgan o'tishlarda energiya kvantini nurlantirsa, bunday o'tishlar tanlash qoidasiga mos bo'lib, yorug'likning yutilishi kuzatiladi. Shuning uchun molekula energiyasi bo'lgan xolatda energiyasi bo'lgan uyg'ongan m xolatga ikki yo'l bilan qaytib kelishi mumkin:

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



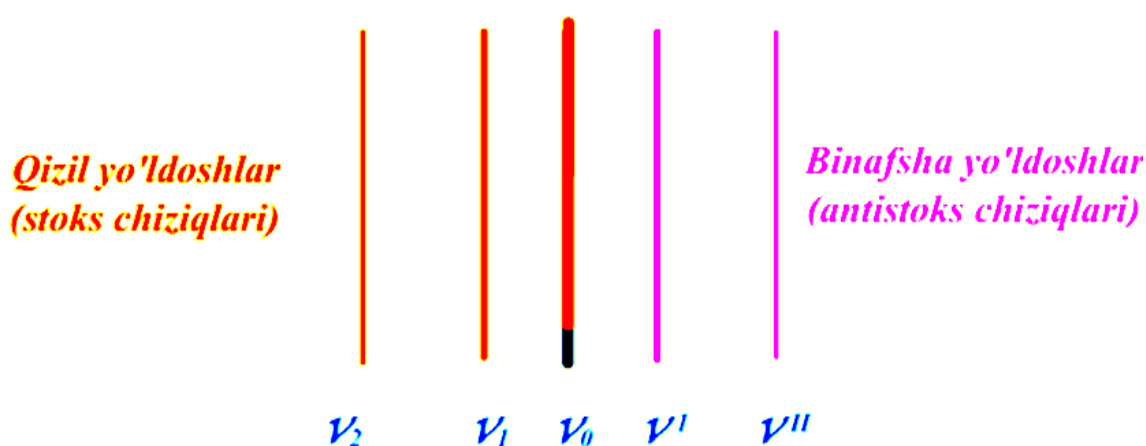
2-rasm

Bu xolda ta'sir qilgan kvant va hosil bo'lgan kvant dastlabki yo'nalishda hamda bir xil fazoda tarqaladi, ya'ni yorug'likning kuchayishi yuzaga keladi. Bitta foton o'rniga ikkita kogorent foton hosil bo'ladi.

Nurlanish spektral chiziqlari spektral asbob tomonidan intensivligini to'lqin uzunligi yoki to'lqin soniga bog'liqligi shaklida beriladi. Molekulalarning bir fotonli o'tishlarida yuqori uyg'ongan holatlaridan pastki holatlarga o'tishi tufayli hosil bo'lgan va to'lqin soniga qarab joylashgan spektral chiziqlarning ketma-ketligi nurlanish spektri deyiladi.

Bir fotonli o'tishlardan tashqari ikki, uch va ko'p atomli o'tishlar ham bo'lib ularning asosiy xususiyati bir vaqtning o'zida ikki yoki undan ortiq fotonlarning yutishi yoki nurlantirishi hisoblanadi.

Asosan ikki fotonli o'tishlarda molekulalar bilan fotonni har bir elementar ta'sirlashuvda bir vaqtning o'zida energiyasi hosil bo'lgan ikkita foton yutiladi yoki nurlanadi. Ularning energiyalarining yig'indisi esa uyg'ongan molekulaning energiyasi yig'indisiga teng.



3-rasm

$$h\nu = h\nu_1 - h\nu_0$$

Bu jarayon fotonlarning pog'onali yutilishidan farq qiladi, chunki u yutilishda molekula dastlab bir xolatga o'tib keyin ikkinchi xolatga o'tadi. Ikki fotonli o'tishlar faqatgina shu $\nu = \nu_0 + \nu_1$ xilda bo'lib qolmay, undan tashqari ikki foton energiya ayirmasiga tegishli $\nu = \nu_0 - \nu_1$ o'tishlar ham mavjud. Bu holda bir vaqtda chastotadagi yorug'lik kvanti yutiladi. Ikki fotonli o'tishlar ehtimoliyati juda kichik. Agar bitta molekula bir sekund ichida o'rtacha 10^8 ta bir qatorli o'tishlar hosil qilsa, ikki fotonli o'tishlar soni taxminan 10^3 ni tashkil qiladi odatda molekula bilan o'zaro ta'sirga kirishgan yorug'lik kvantining energiyasi molekulaning elektron xolatini uyg'otish kichik bo'lganda, ya'ni $h\nu_0 < E$ da kombinatsion sochilish spektri kuzatiladi.

Ikki atomli molekulaning elektron tebranma xolat spektrini to'liq qarab chiqamiz. Moddada chastotasi ν_0 chastotali monoxromatik yorug'lik tushganda $\nu^1=0$ xolatdagi molekulalar yorug'lik maydoni bilan ikki foton mexanizmi bo'yicha

ta'sirlashadi, bu xolda shu chastotadagi kvantlar hosil bo'lishi mumkin va molekula $v''=0$ xolatda qoladi, yoki v_0-v^I chastotali kvantlar hosil bo'lib, bu xolda molekula $v''=1$ uyg'ongan tebranma satxlarga o'tadi.

Yuqori siljigan satxdan uyg'ongan $v''=1$ satxga o'tishi vaqtida molekula o'zini energiyasiga teng energiyali foton yoki energiyasi kichik bo'lgan $hc(v_0-v_1)$ fotonni ajratish mumkin. Birinchi o'tishlarni extimoliyati ikkinchisiga qaraganda ancha katta.

Moddaga monoxromatik yorug'lik tushganda uni katta qismi o'zgarishsiz o'tadi, uncha katta bo'lmagan qismi esa turli yo'nalishlar bo'yicha sochiladi. Sochilgan yorug'likda uchta nurlanish chastotasi kuzatiladi: v_0 ; v_0-v_1 ; v_0+v_1 sochilishda chastotasi o'zgarmay qolgan qismi Releycha sochilish, chastotasi bo'lib, o'zgargan qismi esa kombinatsion sochilish chizig'i deyiladi.

Bu yorug'likni sezgirligi yuqori bo'lgan spektral asbobda tekshirganda ularning spektrida Reley sochilish intensivligini ikkala tomonida teng masofalarda sochilishni kuchsiz chiziqlari kuzatiladi. Bu yerda v_0+v_1 yuqori chastotasi komponentasi kuchsizroq.

Adabiyotlarda kombinatsion sochilishni chastotasi qismi stoks chizig'i, yuqori chastotasi qismi antistoks chizig'i deb yuritiladi. Xuddi shunday kombinatsion sochilish spektiri chizig'ining chastotasini quyidagi ifoda yordamida yozish mumkin:

$$v=v_0+v_1$$

Kombinatsion sochilishning klassik nazariyasida sochilishning asosiy sababi molekulaning qutblanuvchanligi bo'lganligi uchun bu nazariyani qisqacha qarab chiqamiz [4]. Agar molekulani doimiy elektr maydoniga joylashtirsa, musbat zaryadlangan yadro manfiy tomonga tortiladi, natijada molekula deformatsiyalanadi. Bunday zaryadlar markazining bo'linishi keltirilgan elektr dipol momentining hosil bo'lishiga olib keladi, yoki qisqacha qilib aytganda molekula qutblanadi. Keltirilgan dipol momenti μ elektr maydon kuchlanganligi E va molekulaning qutblanuvchanligiga bog'liq:

$$\mu = \alpha E$$

Avval ikki atomli vodorod molekulasida H_2 misolida qutblanuvchanlikni qaraymiz. Bu xolda qutblanuvchanlik anizotropdir, chunki bogʻlanishni hosil qiluvchi elektronlar koʻndalang maydonga qaraganda molekula oʻqi atrofida osonroq siljiydi, buni tajriba yoʻli bilan kombinatsion sochilish chiziqlarining absolyut intensivliklarini oʻlchab topish mumkin. Berilgan elektr maydonda dipol momentining qiymati molekulani oʻqi boʻyicha, koʻndalang yoʻnalishiga qaraganda ikki marta koʻproqdir. Koʻpgina xollarda ikki atomli molekulaning qutblanuvchanligi hamma oʻqlar boʻyicha bir xildir.

Agar koʻp atomli molekulalar ν - chastotali nurlanishlar maydoniga kiritilsa, ularning har biri $E = E_0 \sin 2\pi \nu t$ (3) qonun boʻyicha oʻzgaruvchi elektr maydonga tushib qoladi. Xuddi shunday keltirilgan dipol momenti ham μ chastota bilan nurlanadi:

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (4)$$

Bu formula Releycha sochilishning klassik nazariyasidan iboratdir.

Agar molekulada bir qancha uning qutblanishiga taʼsir qiluvchi baʼzi ikki xarakterli harakatlar tebranishlar va aylanishlar roʻy bersa, u vaqtda dipol momenti bu harakatlar taʼsirida oʻzgaradi. Tebranish chastotasining ν_{te6} , qutblanish taʼsirini quyidagicha yozish mumkin:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{te6} t \quad (5)$$

Bu yerda α_0 -muvozanat qutblanuvchanlik, β -tebranishda qutblanuvchanlikni oʻzgarish tezligini xarakterlaydi, u holda

$$\mu = \alpha E (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{te6} t) E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (6)$$

Bunda trigonometrik munosabatni hisobga olsak,

$$\sin A \sin B = 1/2 [\cos(A-B) - \cos(A+B)]$$

yoki oxirgi koʻrinishda quyidagicha yozish mumkin:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + 1/2 \beta E_0 [\cos 2\pi (\nu - \nu_{te6}) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_{te6}) t] \quad (7)$$

Bu formuladan koʻrinib turibdiki nurlantiruvchi dipol uchun uygʻotuvchi chastota ν dan tashqari tebranma chastotaning hissasi hosil boʻladi. Shuni aloxida

ta'kidlab o'ish kerakki, agar tebranish molekulaning qutblanishiga ta'sir etmasa, u xolda $v=v_{\text{te6}}$ bo'lib, dipol faqat tushayotgan yorug'likning chastotasi bilan ta'sirlashadi.

Kombinatsion sochilishning hosil bo'lishi uchun molekulaning tebranish va aylanish unda qo'shimcha qutblanuvchanlikni yuzaga keltiradi, ya'ni tebranuvchi yoki aylanuvchi molekula o'qlari bo'yicha qutblanuvchanlik o'zgarishi shart.

Yuqoridagilardan ma'lum bo'ldiki moddalarda yorug'likning kombinatsion sochilish spektrini o'rganish molekulalarning tuzilishi va molekulalararo o'zaro ta'siri o'rganishning eng ko'p ma'lumot beradigan usullaridan biri hisoblanadi. Kombinatsion sochilish spektrlari molekulalar uchun shunchalik harakterliki bu spektr yordamida biz murakkab molekulalar aralashmasini analiz qilishimiz mumkin.

2. §. Yorug'likning kombinatsion sochilish chizig'i konturiga va kengligiga ta'sir qiluvchi faktorlar

Kombinatsion sochilish chizig'ining kengligiga molekulalararo o'zaro ta'sirini harakterlovchi parametrlardan biri hisoblanadi. Lekin hozirgi vaqtgacha moddaning suyuq holatini tebranish spektrining kengligi nazariyasida ko'p narsalar aniq emas. Ma'lumki suyuqliklar molekulalari o'zining orientatsiyasi o'zgarishi bilan tartibsiz harakat qiladi. Sobelman ko'rsatdiki, suyuqlikda molekulaning bunday broun harakati kombinatsion sochilish chizig'ining sezilarli kengayishiga olib keladi. Kombinatsion sochilish chizig'ining intensivligi sochilgan yorug'lik to'lqinining amplitudasi qutblanuvchanlik tenzori molekulaning tebranishiga mos keladigan normal koordinata bo'yicha hosilaga proporsional [3].

Agar tenzor $\left(\frac{da_{ik}}{dq_i} \right)$ anizatop bo'lsa, u xolda amplituda molekulaning

brouncha aylanma harakati tufayli modellashadi va vaqtning tasodifiy funktsiyasi bo'ladi - (t) . Agar tenzor izotop bo'lsa, u xolda molekulaning qayta

orientatsiyalangan kattalik ta'sir qilmaydi. Umumiy xolda $\left(\frac{da_{ik}}{dq_i}\right)$ tenzor izotop va anizotrop qismlarga tenzorning bu qismlari orasidagi munosabat orqali molekulaning brouncha aylanma harakati tufayli chiziqlarning shakllari orasidagi bog'lanish aniqlanadi. Ya'ni $\left(\frac{da_{ik}}{dq_i}\right)$ tenzorning anizotropiyasi qancha katta bo'lsa molekulaning qayta orientatsiyalanishining chiziq kengligi va shakliga ta'sir shuncha bo'p bo'ladi. Boshqa tomondan chiziqning qutblanuvchanlik darajasi S ni tanlash imkoniyatini beradigan izotop, anizotrop qismlari orasidagi munosabat orqali aniqlanadi. Agar $\left(\frac{da_{ik}}{dq_i}\right)$ tenzor bo'lsa, u xolda yorug'lik to'liqining amplitudasi korrelyatsion funktsiyani harakterlovchi vaqtning tasodifiy funktsiyasi hisoblanadi, qaysikim $\tau = 0$ da maksimumga ega bo'ladi. τ ning o'sishi bilan bir tekis kamayadi va τ_0 o'rtacha vaqt davomida $\varphi(t)$ ikki marta kamayadi. $\varphi(t)$ funktsiyani chastota bo'yicha spektrga ajratamiz. Bu quyidagi yarim kenglikka ega bo'lgan chiziq konturini beradi. Bu qutblanmagan chiziq quyidagi kattalikka kengayishi kerak:

$$\Delta \omega = \frac{1}{\tau}$$

$r=0$ ёки $r<1$ bo'lgan chiziqlar uchun brauncha aylanma harakat uncha sezilarli emas.

Ba'zi bir ishlarda chiziqlarning kengligi tekshirilgan birinchi navbatda molekulalar ichidagi jarayonlar va ularga molekulalararo kuchlarning ta'siri hisobga olindi. Bunga tebranish energiyasining suyuqliklarda issiqlik harakatiga uzatilish jarayoni Valiev tomonidan ko'rib chiqilgan. Alohida molekula tomonidan sochilgan yorug'lik to'liqin Ye molekula dipol momentining indusirlangan tushuvchi yorug'lik to'liqini Ye nurlanishida namoyon bo'ladi. Bunda α_{ij} qutblanuvchanlik tenzori, α_{ij} tenzorni skalyarga ajratish mumkin (izotop tenzor).

$$\alpha^1 = \frac{1}{3} \alpha_{ij} \text{ va } \alpha'' = \alpha_{ij} - \alpha^1 \delta_{ij}$$

Bunga mos xolda ni aylanishiga bog'liq va bog'liq bo'lmagan qismlarga ajratish mumkin. Chiziqning normallashtirilgan shaklini olish quyidagicha:

$$p = (\omega - \omega_0 \tau_e^{-1}) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(i\Delta \omega \tau - |\varepsilon| \tau_e^{-1}) dt = \frac{1 \tau_e}{\pi \tau_e + (\omega - \omega_0)^2}$$

Bunda depolyarizatsiya koefitsientini topish mumkin:

$$\Delta = \frac{6 g^2}{4 S a^2 + 7 g^2}$$

Tenzorning anizotropiya koefitsienti:

$$\tau_I = (6 D)^{-1} = \frac{4 \pi Q^2}{3 k T}$$

Chiziqning konturi formulasini Reley chizig'iga va asosiy rolni dissipativ jarayonlar o'ynaydigan kombinatsion sochilish chizig'i uchun ham qo'llash mumkin. Dissipativ jarayonlarning ehtimoli Valiev tomonidan hisoblangan va chig'iqning dissipativ kengayishini hisoblab chiqilganda quyidagicha bo'ladi:

$$dJ = dJ_x + dJ_y = \left[\frac{J_y}{J} + \frac{J_x}{J} p(\delta_k - \tau_e^{-1}) + \frac{J_y}{J} p(\delta_k) \right] d\Delta \omega$$

$dS - d\Delta\omega$ - chastota oralig'ida sochilgan yorug'likning intensivligi.

$S - z$ ikki yo'nalishida sochilgan yorug'likning to'la intensivligi.

δ_k - ga dissipativ kengayishdan tashqari dij - tenzorning qismiga bir ta'sir qiluvchi mexanizmlardan hosil bo'ladigan hamma kengayishlar tegishli bo'lishi mumkin.

Ropov depolyarizatsiya darajasi bilan uning kengligi orasidagi korrelyatsiyani aniqladi, kenglik qancha katta bo'lsa, depolyarizatsiya darajasi ham shuncha katta bo'ladi. Sochilgan yorug'lik chizig'i δ_k dan $\delta_k + \tau^{-1}$ va δ yarim kenglikka ega bo'lgan ikkita Lorens egrilikning superpozitsiyasini namoyon qiladi.

Kuzatilgan chiziqning yarim kengligini uning depolyarizatsiya koefitsienti δ_k dan $\Delta=0$ da $\delta_k - \tau_e^{-1}$ va $\Delta=6/7$ oshishi bilan oshadi. Bu qutblangan chig'iqning kengligi molekula tebranish energiyasining dissipozitsiyasi bilan aniqlanishini bildiradi. Qutblangan chiziq uchun dissipativ kengayishi va izotropiya

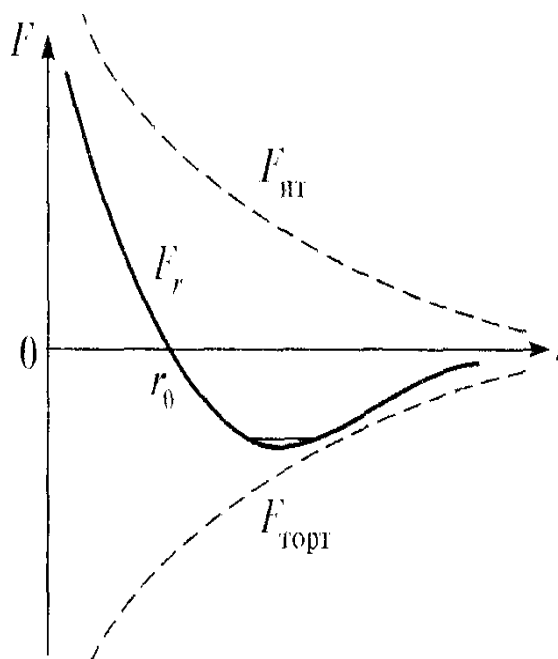
fluktuatsiyasi ta'sirida kengayish qo'shiladi. Depolyarizatsiya koefitsientining oshishi bilan kenglik chiziqli bo'lmagan holda oshadi. Bu kombinatsion sochilish chizig'i shaklining tenglamasidan kelib chiqariladi [4]:

$$dJ = J \left[\frac{1}{6} \frac{\Delta}{1 + \Delta} p(\delta_k + \tau_a^{-1}) + \left(\frac{1}{\Delta} - \frac{6}{7} \right) - \frac{\Delta}{1 + \Delta} p(\delta_k) \right] d\Delta \omega$$

Bir xil sharoitlardachiziq kengligi normal tebranish chastotasiga bog'liq. Bu bir depolyarizatsiya koefitsientiga ega bo'lgan chiziq kengligining formalarini xarakterlaydi. Qutblangan suyuqliklar uchun yuqorida aytilganlardan tashqari kombinatsion sochilish chizig'ining kengligiga dikol-unkol o'zaro ta'sirni ham, ya'ni tebranishning molekulalararo o'zaro ta'siri bilan va fluktuatsiya bilan bog'liq lokal kuchlar energiyasini hisobga olish zarur. Kombinatsion sochilish chizig'ining kengayishi N - bog'lanish ta'sirida bo'lishi ham mumkin. Ammo bu yo'nalishda nazariy tekshirishlar tajriba bilan mos keladi. Kombinatsion sochilish chizig'i konturini shakli va kengligining hosil bo'lishida bir vaqtning o'zida hisobga olish juda qiyin masala bo'lgan bir qator faktorlar ishtirok etishiga shubha bo'lishi mumkin emas.

3 §. Molekulalararo ta'sir kuchlari va ularning hususiyatlari.

Atomlar orasidagi, istalgan ikkita molekula orasida ham molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari deb nomlanuvchi elektr kuchlari ta'sir qiladi. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari ko'pincha Van-der-Vaals kuchlari deb ataladi. Ular modda agregat xolatining o'zgarishini, adsorbtsiya xodisasini tushintiradi va fazalar bo'linish chegarasida yuz beruvchi jarayonlarda asosiy rol o'ynaydi [5-9].



4-rasm

Molekulalararo kuchlar elektrostatik tabiatga ega. Ular tortishish va itarishish kuchlaridan iborat. Itarishish har xil molekulalarning elektron qobiqlarining o'zaro ta'siri bilan aniqlanadi, tortishish esa ularning dipol moment va qutblanuvchanligiga bog'liqdir. Molekulalararo kuchlar qisqa ta'sirlashuvchi kuchlar hisoblanadi va zarrachalar orasidagi masofaning oshishi bilan tortishishga nisbatan itarishish tez kamayadi. Bir xil tabiatga ega bo'lgan molekulalararo kuchlarining ta'siriga

qarab uch guruhga ajratilgan:

1. Oriyentatsion
2. Induksion
3. Dispersion

Endi bu kuchlar ustida to'xtalib o'tamiz.

Van-der-Vaals o'zaro ta'sirining energiyasi bir necha kilokolloriyani tashkil qiladi.

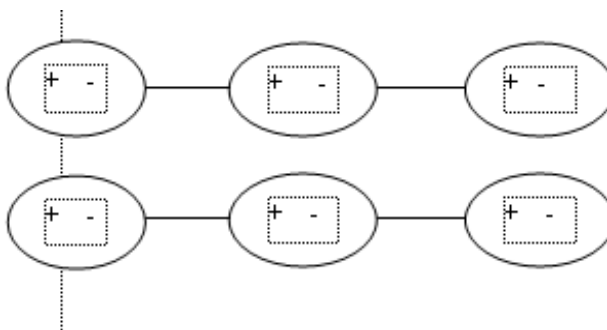
a) **Oriyentatsion ta'sir.** Bu kuch qutblangan molekulalar orasida vjudga keladi. Qutblangan molekulalar bir biriga nisbatan ma'lum tartib bilan joylashadi. Ularning qarama qarshi ishorali qutblari bir biriga yaqinlashgan vaziyatda o'rnashadi. Natijada qarama-qarshi ishorali qutblar elektrostatik kuch bilan bir

biriga tortiladi. Dipollar orasidagi bunday kuch orientatsion kuch deb ataladi. Kizomi Van-der-Vaals kuchi orientatsion effektdan iborat, deb faraz qilgan edi. Shu sababli bu kuch Kizomi kuchi deb ham ataladi. Orientatsion kuchning energiyasi

$$U_0 = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kT r^6}$$

Bu yerda μ_1, μ_2 – bir biriga ta'sir etayotgan molekulalarning tugʻma dipol momenti; k – Boltsman doimiysi; r - molekulalar orasidagi masofa; T - absolyut temperatura.

Issiqlik ta'siridagi harakat qutblangan molekulalarning tartibli joylashishiga toʻsqinlik qilganligidan, orientatsion kuch temperaturaga teskari proportsional boʻladi. Tenglama oldidagi manfiy ishorasi ta'sir energiyasi tortishish energiyasi ekanligini koʻrsatadi (itarish energiyasi musbat ishora bilan ifodalanadi). Qutblangan molekulalarda molekulalararo tortishuv kuchli boʻlganligidan, molekulalararo tortishuv kuchi kam boʻlgan kam boʻlgan qutblanmagan molekulalarga nisbatan yuqori temperaturadan suyuqlanadi va qaynaydi.



5-rasm

b) **Induktsion kuch.** Bu kuchni Debal kashf etgan. Bir biriga yaqin kelgan molekulalarning biri qutblangan, ikkinchisi qutblanmagan (tugʻma dipoli boʻlmagan) molekula deb faraz qilaylik. Bu vaqtda tugʻma dipolsiz molekula tugʻma dipoli molekula ta'sirida qutblanadi. Natijada ikkinchi molekuladan induktsion dipol paydo boʻladi. Shunday qilib, bu molekulalar bir biri bilan ta'sirlashadi. Bu ta'sirlashuv kuchi induktsion kuch deyiladi. Uning energiyasi qutbli molekulaning tugʻma dipoli m ga va tugʻma dipoli boʻlmagan molekulaning qutblanuvchanligiga a ga proportsional boʻladi.

$$U_u = - \frac{a \mu^2}{r^6}$$

s) **Dispersion kuch.** Tugʻma dipoli boʻlmagan molekulalar ham bir biri bilan tortishadi, aks holda bular suyuqlikka aylanmasligi kerak edi. Bunday molekulalar orasida orientatsion va induktsion tortishish kuchlari boʻlishi mumkin emas. Ular dispersion kuch bilan tortishib turadi.

Dispersion kuchning tabiati quyidagicha tushintiriladi. Bu kuchning vujudga kelishiga asosiy sabab, elektronlar yadro atrofida ayrim vaqtda notekis taqsimlanishidir. Masalan, vodorod atomini olsak, uning yagona elektroni yadroning goh bir tomonida, goh ikkinchi tomonida boʻlishi mumkin. Natijada bir onli dipol vujudga keladi. Shuning uchun elektrik simmetrik molekulalarda oʻrtacha bir onli dipol momenti 0 ga teng boʻlsada, bir onli dipol qoʻshni molekulalarga taʼsir qilib, uni induktsiyalaydi. Masalan argon atomi yadrosi atrofida 18 ta elektron aylanib yuradi. Bir paytda bu elektronlarning yarmi yadroning bir tomonida, qolgan yarmi ikkinchi tomonida aylanib yurishi ehtimolidan uzoq. Shuning uchun argonning bir onli dipol momenti 0 ga teng boʻlishi mumkin emas. Shunday qilib argon dipol momentining qiymati va yoʻnalishi har onli turlicha boʻladi. Lekin elektronlarning uzoq vaqt moboynda yadroning turli tomonlarida guruhlanish ehtimolligi oʻzaro tengdir. Shunga koʻra, argonning dipol momenti 0 ga teng deyiladi. Tajribada annashu oʻrtacha dipol oʻlchanadi.

Atom yoki molekulalarda qisqa vaqtda vujudga keladigan dipol momenti fluktatsion dipol momenti deyiladi. Yuqorida keltirilgan misolimizda argonnig maʼlum vaqtda hosil boʻladigan, yaʼni fluktatsion dipol atom atrofida elektron maydonni vujudga keltiradi. Bu maydon qoʻshni atomga taʼsir etib uning zaryadini siljitadi va natijada argon bilan bu atom orasida tortishish sodir boʻladi.

Bu xodisaning sababini quyidagicha tushintirish toʻgʻriroq boʻladi. Taʼsir qiluvchi atom yoki molekulani garmonik ostsellyator deb qarash mumkin. Bu xolda atom yoki molekuladagi elektronlarni muvozanat xolati chegarasida gormonik tebranayotgan zarrachalar deb qarash mumkin. Elektronlar bunday

tebranib turganligidan atomning har daqiqada dipol momenti 0 dan farqli bo‘ladi. Shuning uchun ostsellyatorlar bir biriga tortiladi. Bunday tortishish kuchi dispertsion kuch deyiladi. Bu kuchni kvant mexanika tasovvuri yordamida dastlab London kashf etgan: dumaloq simmetrik tuzilishdagi molekula uchun quyidagi tenglama bilan hisoblab chiqargan edi:

$$U_{\text{Л}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{J_1 \cdot J_2}{J_1 + J_2} \cdot \frac{a_1 \cdot a_2}{r^6}$$

Bu yerda J_1, J_2 - birinchi va ikkinchi atomning taxminan ionlashish potentsiallariga teng. $J = h\nu_0$ a_1, a_2 – ularning qutblanuvchanligi, r - molekulalar yadrosi o‘rtasidagi masofa.

Ikkita bir xil atomdan iborat molekula uchun:

$$U_{\text{Л}} = -\frac{3}{4} \cdot \frac{h \nu_0 a^2}{r^6}$$

ν_0 – absolyut nol temperaturadagi tebranish energiyasiga mos tebranish chastotasi.

Shunday qilib tug‘ma dipolli molekula bilan tug‘ma dipoli bo‘lmagan molekula orasidagi tortishish kuchi orientatsion induksion va dispertsion kuchlar yig‘indisiga teng bo‘ladi:

$$U = U_0 + U_u + U_{\text{Л}}$$

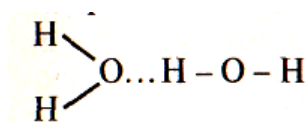
$$U = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu^4}{3\kappa T} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4} h \nu a^2 \right] = -\frac{n}{r^6}$$

Demak molekulalararo kuch molekulalar orasidagi masofaning oltinchi darajasiga proportsional ravishda kamayadi. Molekulalararo kuch kimyoviy kuchga nisbatan anchagina kichik, taxminan bir necha kilokaloriyaG`mol atrofida bo‘ladi. Induksion kuch ham kichik bo‘lib, Van-der-Vaals kuchining 5% ni tashkil etadi. Tug‘ma dipol momenti kichik bo‘lgan molekulalarda orientatsion kuch juda kichik, kuchli qutblangan molekulalarda esa birmuncha kattaroq qiymatga ega bo‘ladi va Van-der-Vaals kuchining asosini tashkil qiladi. Qutblanmagan molekulalarda Van-der-Vaals kuchining asosiy qismini dispertsion kuch tashkil etadi. Umuman, yuqoridagi uch xil asosiy kuchlardan tashqari boshqa kuchlar ham

mavjud. Lekin ularning qiymati juda kichik bo'lganligi uchun ular ustida to'xtalmaymiz.

4 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning spektral namoyon bo'lishi

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladan kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa, u boshqa molekulaning yoki xudi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H...B$ deb belgilanadi. Bunda $A-H$ bog'lanishdagi elektronlarning zichligi, A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi va ajoyib xususiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun ham vodorod ionii boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [10-11].



6-rasm

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'лади, azotda kamroq, xlor bilan oltingugurtda yana xam kamroq bo'лади. A-H...B o'zaro ta'sirning kuchiga qarab N bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi.

Masalan, ftorli birikmalarda bu bog'lanish energiyasi 10 kkal/mol ni tashkil qilsa, C-H...B tipdagi komplekslarda 2-3 kkal/mol ni tashkil qiladi. Shunday qilib spetsifik o'zaro ta'sir bir yoki turli xil molekulalarning ikkita funktsional guruppasini o'z ichiga oladi.

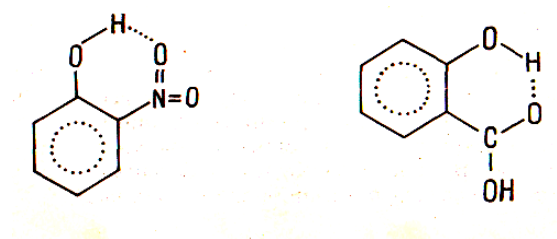
Bu guruhlardan biri A-H proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhlar (O-H) aminoguruhlar (N-H) bo'лади. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, xlor va hakovzolar bo'lishi mumkin [12].

Agar vodorod bog'lanish A-H va B guruhlarida bir turli va har turli ikki yoki undan ko'proq molekulalar orasida yuz bersa, buni molekulalararo vodorod bog'lanish deyiladi. Vodorod bog'lanish bir birikma molekulalari orasida ham yuz beradi. Bunday bog'lanishni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi [13].

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

Vodorod bog'lanish ko'pgina fizik, ximik, biologik jarayonlarda muhim rol o'ynaydi. Hamda moddaning ko'pgina xossalari belgilaydi. Bu bog'lanish vodorod atomi bo'lgan deyarli hamma moddaning har qanday agregat holatida uchraydi. Keyingi yillarda vodorod bog'lanish haqidagi fikrlardan foydalangan

yangi sohalar vujudga kelmoqda va taraqqiy etmoqda. Masalan, adsorbtsiya kataliz, fermentlar aktivligi va hakoza.



7-rasm

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

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 xossalarining o‘zgarishiga olib keladi. Moddalarning tuzilishini, molekulyar qo‘shilmalarning hosil bo‘lishiga sabab bo‘luvchi o‘zaro ta'sir kuchlari to‘liq aniqlaydi. Moddalar qo‘shilishida ularning xossalari odatda kuchli o‘zgaradi va qo‘shilishdan oldin hosil bo‘lgan moddalarning xossalaridan ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog‘lanish molekulalarning faqat massasi, o‘lchamlari va shakligina emas, funktsionlar guruhlarining elektron tuzilishini ham o‘zgartiradi. Boshqacha aytganda vodorod bog‘lanish tufayli moddaning termodinamik va elektr xossalari o‘zgaradi. Ko‘p xollarda erish va qaynash haroratining ko‘tarilishi, bug‘ hosil bo‘lish issiqligining kuzatilishi, ideal eritma va elektr o‘tkazuvchanlikning, dielektriklar xossalarining o‘zgarishi, gaz qonunlarida chetlanish kabi xodisalarni ko‘rish mumkin. Bundan tashqari moddaning spektroskopik parametrlari ham o‘zgaradi. Bu esa infraqizil yutilish va kombinatsion sochilaish spektrida chastotalarning siljishiga Ua MR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi.

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

Demak, vodorod bog‘lanish molekulalararo o‘zaro ta’sirlarning bir turi bo‘lib, uni bir molekulaning vodorod atomi bilan ikkinchi molekulaning xuddi shu molekulaning manfiy zaryadli atomlari hosil qiladi.

Agar ayni bir molekulaning ichida aytilgan o‘zaro ta’sir mavjud bo‘lsa, bunga ichki molekulyar vodorod bog‘lanish deyiladi.

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

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

Vodorod bog‘lanish sistemalari infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish bo‘yicha to‘plangan katta materiallar asosida tebranish spektriga qarab vodorod bog‘lanishning hosil bo‘lishini aniqlash imkonini beruvchi bir qator belgilari aniqlangan. A-H...B tipdagi vodorod bog‘lanish hosil qilganda ham A₂H, A-H bog‘lanishning ham B guruhlarining chastotalari o‘zgaradi. Bunda quyidagi tebranishlar kuzatiladi [9].

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

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

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

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

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

ν_s, ν_t, ν_β - tebranishlar R-A-H molekulada vodorod bog'lanish bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. ν_s ba ν_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 palasasi va uning obertonlari past chastotaga siljiydi.

Ko'plab sistemalarda bu siljish miqdorining o'nlab foizini tashkil qiladi.

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

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

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

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

II. R A-H guruhining ν_d defarmatsion tebranishi.

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

2. ν_d tebranish palasaning yarim kengligi va intensivligidan farqli ravishda unchalik o'zgarmaydi [7, 10].

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

Vodorod bog'lanish molekulalarning aylanma va ilgarilanma erkinlik darajalari sonining kamayishiga olib keladi va yangi tebranma erkinlik darajasi vujudga keladi. Valent va defarmatsion tebranish chastotasi $20-200\text{cm}^{-1}$ oblastda yotadi [7,10].

Vodorod bogʻlanishni oʻrganishda toʻliq spektroskopik ma'lumotni infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektrlarini birgalikda qoʻllagandagina olish mumkin. Bu ikki usul tebranish spektrini oʻrganishda bir-birini toʻldiradi. Tanlash qoidasiga koʻra, yuqori simmetriyaga ega boʻlgan molekulalarda infraqizil yutilish spektrida kuzatiladigan kombinatsion sochilish spektrida kuzatiladigan tebranishlar IQ yutilish spektrida kuzatilmaydi.

Bundan tashqari past chastotalardagi tebranishlarni yorugʻlikni kombinatsion sochilish usuli bilan oʻrganish qulay. Umuman olganda vodorod bogʻlanishni oʻrganishning juda koʻp usullari mavjud. Masalan yorugʻlikning molekulyar sochilishi, ultraakustik usul, yadro magnit rezonans usuli va hokoza. Lekin bu usullar vodorod bogʻlanish haqida IQ yutilish va KS usullari beradigan toʻliq ma'lumotni bera olmaydi [14].

Vodorod bogʻlanish tebranma spektrida A-H valent tebranish palasasining past chastotalarga tomon siljishiga olib keladi. Qoʻshni molekulalarning proton donorlik va proton akseptorlik qobiliyatlariga qarab siljishning kattaligi 10sm^{-1} dan minglab sm^{-1} gacha oʻzgaradi.

Chastota siljishi bilan asosiy holda vavlent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bogʻlanishning muxim belgisi boʻla oladi.

Kuchsiz vodorod bogʻlanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol boʻlganda vodorod bogʻlanish mavjudligini v A-H palasaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq koʻrsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bogʻlanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, v A-H palasaning intensivligi bir necha marta oshadi.

Oddiy sharoitda valent tebranish chiziqlarining kengayishi vodorod bogʻlanishlarning yana bir belgisi qaraladi. Koʻpincha bu kengayish bilan baravariga proton donori chiziqlarida murakkab struktura ham paydo boʻladi.

Adabiyotlarda vodorod bogʻlanishli kompleks chiziqlarning formasi toʻgʻrisida toʻrtta umumiy nazariya muxokama qilinadi.

1. Oʻta dissosiatsiya.
2. Chastota modulyatsiyasi.

3. Fermi rezonansi.
4. Fluktatsion nazariya.

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

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

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

5 §. Vodorod bog'lanishli komplekslarning nazariy hisoblashlar orqali o'rganish

Nazariy hisoblash usullari juda tez suratlar bilan rivojlanib bormoqda. 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-ximiyaviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish ko'chaydi. Kvanto-ximiyaviy hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda

murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda [10].

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

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan obyektlar uchun, vodorod bog'lanish va Van-der-vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molekulyar agregatlarni o'rganishda yangi eksperimental tadqiqotlar va kvanto-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 ksiloladi:

- Tayyor dasturlar asosida o'tkaziladigan kvanto-ximiyaviy hisoblashlar usulini tanlab olish.
- Molekulaning termodinamik va spektroskopik parametrlarini aniqlaydigan zamaonaviy kvanto-ximiyaviy hisoblashlarning aniqlik darajasi.
- Molekular tuzilishi o'rganishda va amaliyotda kvanto-ximiyaviy 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 [8,11].

Umumiy qilib aytganda, kvanto-ximik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar o'zaro Shredinger tenglamasining

yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi. Noempirik hisoblashlar asosiy usullari Xartri-Fok - Rutan sxemasiga asoslanadi. Xartri-Fok-Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyasiya inobatga olinsa, kvanto-ximiyaviy hisoblashlarning yarimempirik usullarda esa molekulalararo o'zaro ta'sir inobatga olinadi [15-17].

Zarracha xolatini tariflashda, zarrachaning xar bir ondagi fazodagi (x, y, z) koordinitalarini anik qiymati va impulsning uklar 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, molekulalar) ularning maxsus tabiatiga kura va fizikada ularga mos keluvchi obyektlarni mavjud emasligi tufayli, tariflash mumkin emas. Mikroobyektlarning koordinata va impulslarni bir vaqda ulchash paytida ularning qiymatlarida xatoliklar (aniqmasliklar) ruy beradi, ular mos ravishda D_x , D_y , D_z , DR_x , DR_y , DR_z ga teng bo'ladi. D_x va $D R_x$ xatoliklar bir vaktida istalgan kichik bo'lishi mumkin emas, va koordinata kanchalik kichik xatolik bilan ulchansa, shunchalik katta xatolik bilan impuls ulchangan bo'ladi. Masalan, vodorod atomidagi elektron koordinatasiga atom radiusi $D_x = r = 5 \cdot 10^{-11}$ m ga teng xatolikka yul kuyib, orbital tezligi $V = 10^6$ m/s tezlikda $\Delta V \approx 2 \cdot 10^8$ 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, o'z navbatida koordinataning bunday noanikligi fazoda elektronning "yilganligi"ni aytib turadi va mikroobyekt trayektoriyasi to'g'risidagi tushuncha ma'nosini yo'qotadi.

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

Bu masalani, xuddi klassik mexanikadagi Nyuton ikkinchi konuni uynagan rol kabi, bu yerda Shredinger tenglamasi asosidagi kvant mexanikasi yechadi:

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

bu yerda Ψ - psi-funksiya (tulkin funksiyasi), uning ma'nosi fizika kursining uchinchi kismida tushuntiriladi, E – mikroobyektning tulik energiyasi, U –uning potensial energiya. Bu tenglamaning yechimi, biror extimollik bilan mikroobyektning berilgan fazoning nuqtasida bulishi va uning energiyasi xakida muloxaza yuritish imkonini beradi [10].

ELEKTRON KORRELYASIYA - atom yoki molekulyar sitemalarda 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 sikllik ravishda o'tkaziladi, ya'ni kompyuyeter ta'minlashi mumkin bo'lgan chegaraviy aniqlikga ega bo'linmaguncha jarayon takrorlanaveradi.

Noemperik hisoblash usullarining eng oddiy usuli – Xartri-Fok usuli, bu usulda elektronlar orasidagi korrelyasion itarishish kuchlari inobatga olinmaydi, faqatgina ularning ta'sirlashishining o'rtacha qiymati hisobga olinadi [15-17]

II BOB. AMALIY QISM

2.1 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash printspi

DFS-52 spektrometrli lazerlar manbai yordamida yoritilgan suyuq kristall, polikristall moddalardan kombinatsion sochilish spektrini olish va qayd qilish uchun mo'ljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar spektroskopiya oblastida fizik-kimyoviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar (loyqa) suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar va kraskalarining tarkibi hamda tuzilishini o'rganishda ishlatish mumkin [18-20].

Spektrometrning tarkibi

Spektrometrning tarkibiga almashtiriluvchi difraksion panjaralari qo'shaloq monoxramator, qabul qiluvchi blok, yoritish qurilmasi chastotametr va hisoblash qurilmasiga ega bo'lgan elektron qayd qiluvchi qurilma. ERU-53 termoelektrik sovutgichning blok pitaniyasi, alfavit-raqamli displey va yozuvchi qurilma (programmani tayyorlash sistemasi-15 IPG 32-003 ga kiruvchi). Laboratoriya o'zi yozuvchi asbobi LKS4-003, ulash kabellari va o'tkazgichlar komplekti, almashtirish va extiyot qismlari kiradi [18-20].

Ishlash printspi

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

Spektrni tekshirish uchun yorug'likning kam sochuvchi difraksion panjarali qo'shaloq monoxramatordan foydalaniladi. Spektrni qayd qilish sovutib turiladigan

fotoelektron ko'rsatkich yordamida amalga oshiriladi. Hisoblash qurilmasi spektrometrning ketma ketligiga va spektral diapazonining berilgan qismida signallarning ketma-ket qayd qilinishi, olingan natijalarning matematik qayta ishlanishini va natijalar qayd qiluvchi asbobga chiqarishni ta'minlaydi [18].

Optik sxemasi

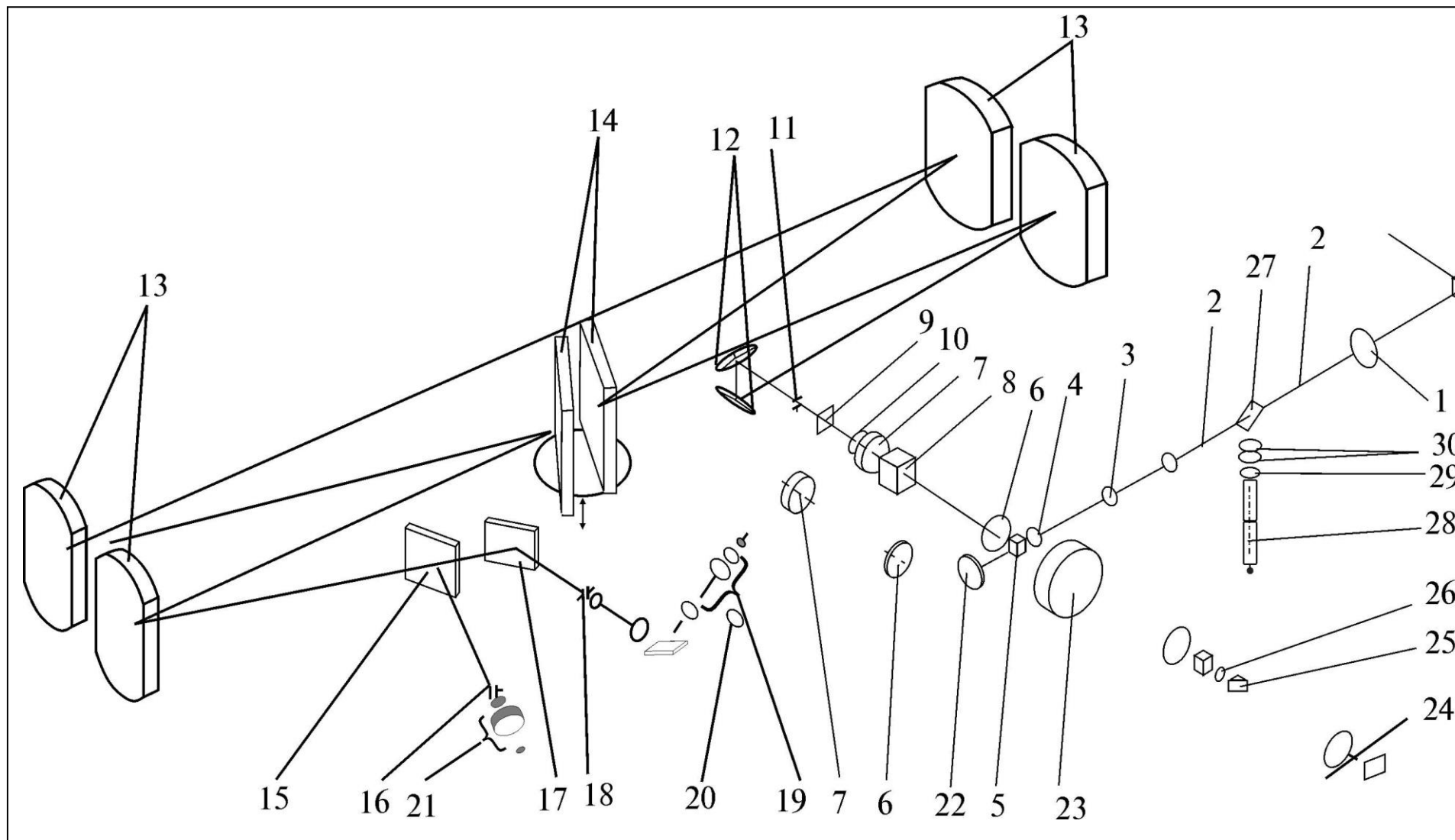
Spektrometrning optik sxemasi yoritish sistemasi, qo'shaloq monoxramator va qabul qiluvchi qurilma elementlaridan iborat.

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

Ikkilangan ko'zguli monoxramator almashtiruvchi difraktsion panjaraga ega bo'lib u uyg'otuvchidan 2 sm^{-1} masofada 8 dan $25 \text{ sm}^{-1}/\text{mm}$ gacha teskari chiziqli dispersiyani ta'minlaydi. Qabul qilish blokining qayd qilish kanaliga o'rnatilgan obektiv fotoelektron ko'paytirgichni qabul qilish maydonida monoxramator qorachig'ining ta'sirini beradi. Qabul qilish bloki (taqqoslash kanalining) oldiga o'rnatilgan yorug'lik o'tkazgich unga lazer nurlanishining bir qismini uzatadi [19-20].

Qo'shaloq monoxramatorning optik sxemasi va ishlatilishi

Yoritish sistemasi va qabul qilish bloki bo'lgan yorug'likning kombinatsion sochilishi uchun, spektrni olish va uni elektr signallariga aylantirish (sochilish spektrida energiyani taqsimlanishini harakterlovchi) uchun mo'ljallangan. Spektrometrning optik sxemasi 1-rasmda tasvirlangan. Yorug'lik manbaidan chiqqan lazerning parallel nurlar dastasi tor yo'l interfiratsion yorug'lik filterida, irisdiagrammada 2, qutblanuvchi plastinkadan 3 ($\lambda/2$ yoki $\lambda/4$) va almashtiruvchi obektivlarini 4 biri orqali namuna 5 tekisligiga fokuslanadi. Namunadan sochilgan nurlanish asferik linza 6 lardan biri orqali proektsialovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obektivga 7 yo'naladi. Linza va obektiv 7 dan iborat proektsialovchi sistema namunaning tasvirini qo'shaloq monoxramatorning kirish tirqishi oldida 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi.



8-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi.

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

Kirish tirqishi 11 (qo'shaloq monoxromatorning) gorizontal joylashgan. Kirish tirqishining orqasiga 2 ta yassi buruvchi ko'zgudan iborat sistema 12 qo'yilgan. Bu sistema yorug'lik dastasini buradi. Monoxromatorning obektivi 13 sifatida parabalasimon ko'zgular 14 almashtirilishi mumkin. To'lqin uzunliklarining 400-600 nm diapazonida 1800 ta chizig'i bo'lgan panjaralar ishlatiladi. Chiqishdagi buruvchi ko'zgu 15 difraktsiyalangan yorug'likni chiqish tirqishiga 16 yo'naltiradi. 15 ko'zguni yorug'lik dastasi olganda buruvchi ko'zgu (17 yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga) 18 yo'naltiradi. Bu esa spektrning oblastini okulyar 20 li tirqish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obektiv 21 asbobning qorachig'ini fotoelektron ko'paytirgichining katotiga 1dan 20 kattalashtirishda akslantiriladi [19].

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

Shaffofmas namunalari bilan ishlash uchun buruvchi prizma 25 va qisqa fokсли linza 26 ishlatiladi. Bular lazer nurini kukun yoki suyuqlik uchun mo'ljallangan idishga proektsiyalaydi. Plastina 27 lazer nurining 1,5-2,01 ni yorug'lik o'tkazgichning 28 kirishiga uzatadi. Yorug'lik uzatgich orqali nurlanish taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi. Bunda yorug'lik oqimi intensivligini qo'pol regulirovkasi yorug'lik dastasidagi susaytiruvchi yorug'lik filteri 29 ni kiritish bilan amalga oshiriladi, aniq regulirovkasi esa 2 ta polyaroitlar 30 ni burish bilan amalga oshiriladi [19-20].

2.2 §. Aralashma tayyorlash usuli

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

a) Nomolekulyar sochilishni kamaytirish uchun modda aralashmay qolgan zarrachalardan ozod bo'lishi kerak.

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

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

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

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

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

V_{α} va V_{β} - ularning hajmlari (sm^3 da)

Formulada ko'rinadiki istalgan konsentratsiyani eritilgan modda va erituvchi hajmlarning nisbati orqali ifodalash mumkin. Idishni to'ldirish va kerakli

kontsentratsiyani tayyorlash uchun shpritsdan foydalaniladi. Bunday oddiy qurilma kerakli kontsentratsiyadagi eritmani tez va aniq tayyorlashga imkon beradi.

2.3 §. Tajriba natijalari va nazariy hisoblashlarni baholash

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lg'angan 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 [15].

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 [15-17].

Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga (bu qonunlar to'g'risida yuqoridagi bo'limlarda ma'lumotlarni qisman keltirib o'tdik) 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 qo'lay 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;
- Korrelyasionnoy 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 enegiyani hisoblash;
- Yuqori molekulyar sistemalarni modellashtirish;
- Kuch doimiylarini RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 va CASSCF usullar yordamida analitik hisoblash;
- Molekulaning spektral xossalarni 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 [21].

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

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

murrakab jaaryon 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 [15-17].

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 [15].

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 %;
 - konfarmasion o'tishlar (aylanish) energiyasi - < 2 kkal/mol;
 - tebranish chastotlari 10-12 % ga yuqori hisoblanadi. $0,89 \pm 0,01$
- ko'paytuvchi orqali tajriba bilan mos keltirish mumkin.

III. BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

3.1 §. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali tiofen-nitrometan sistemasidagi molekulalararo ta'sir kuchlarini o'rganish

Suyukliklar va ularning eritmalari murakkab sistemalar qatorida turadi. Ayni vaqtda suyuqliklarning o'zi murakkab bo'lib, uning tuzilishi, anomal xossalari, molekulalararo vodorod bog'lanishi va molekulyar manzarasi bo'yicha hozirgi kungacha ilmiy tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Suyuqliklar va ularning aralashmalari oziq-ovqat va boshqa sanoat tarmoqlarida, shuningdek, organizmlarning faoliyatida ham muhim o'rin egallaydi. Shuning uchun suyuqliklarni o'rganish masalasi hozirgi vaqtgacha dolzarbdir. Shu maqsadda biz suyuqliklardan tiofen moddasini tanlab oldik.

Biz yuqorida ko'rib o'tdikki yorug'likning kombinatsion sochilish spektri yordamida bir vaqtni o'zida sochilgan yorug'likning turlicha qismlarini (komponentalarini) ya'ni izotrop va anizotrop qismlarini alohida-alohida o'rganish mumkin ekan. Qachonkim sochilgan yorug'likning bu qismlari molekulalarni tebranma va aylanma harakatlari bilan bog'liqdir [22-24].

Bitiruv ishining amaliy maqsadlaridan biri bu molekulalararo ta'sir kuchini molekulyar jarayonlarga ta'sirini nitrometan va tiofen uning eritmalari misolida o'rganishdan iboratdir.

Tiofen (C_4H_4S) uglevodorodlar hamda va boshqa organik birikmalarda yaxshi eriydigan modda bo'lib uning qaynash temperaturasi $T_{qay} = 235^{\circ}C$ ga tegdir. Molekulaning dipol momenti $\mu = 0,55 D$ ga tengdir.

Tiofen molekulasida oltingugurt atomining mavjudligi tufayli uni proton beruvchi erituvchilarda eritilganda kuchsiz vodorod bog'lanish hosil qilish mumkin.

Bu ishning maqsadi tiofenning nitrometan eritmalarida sodir bo'ladigan molekulalararo ta'sir kuchini yorug'likni kombinatsion sochilish spektri hamda kvanto-ximik hisoblashlar yordamida o'rganishdan iboratdir. Shuningdek, nazariy hisoblashlar orqali tiofen molekulasini monomeri va dimeri uchun molekulalarning o'zaro orientatsiyasi, bog' uzunliklari, tebranish chastotalari, dimer hosil bo'lish energiyalari hisoblashdan iborat.

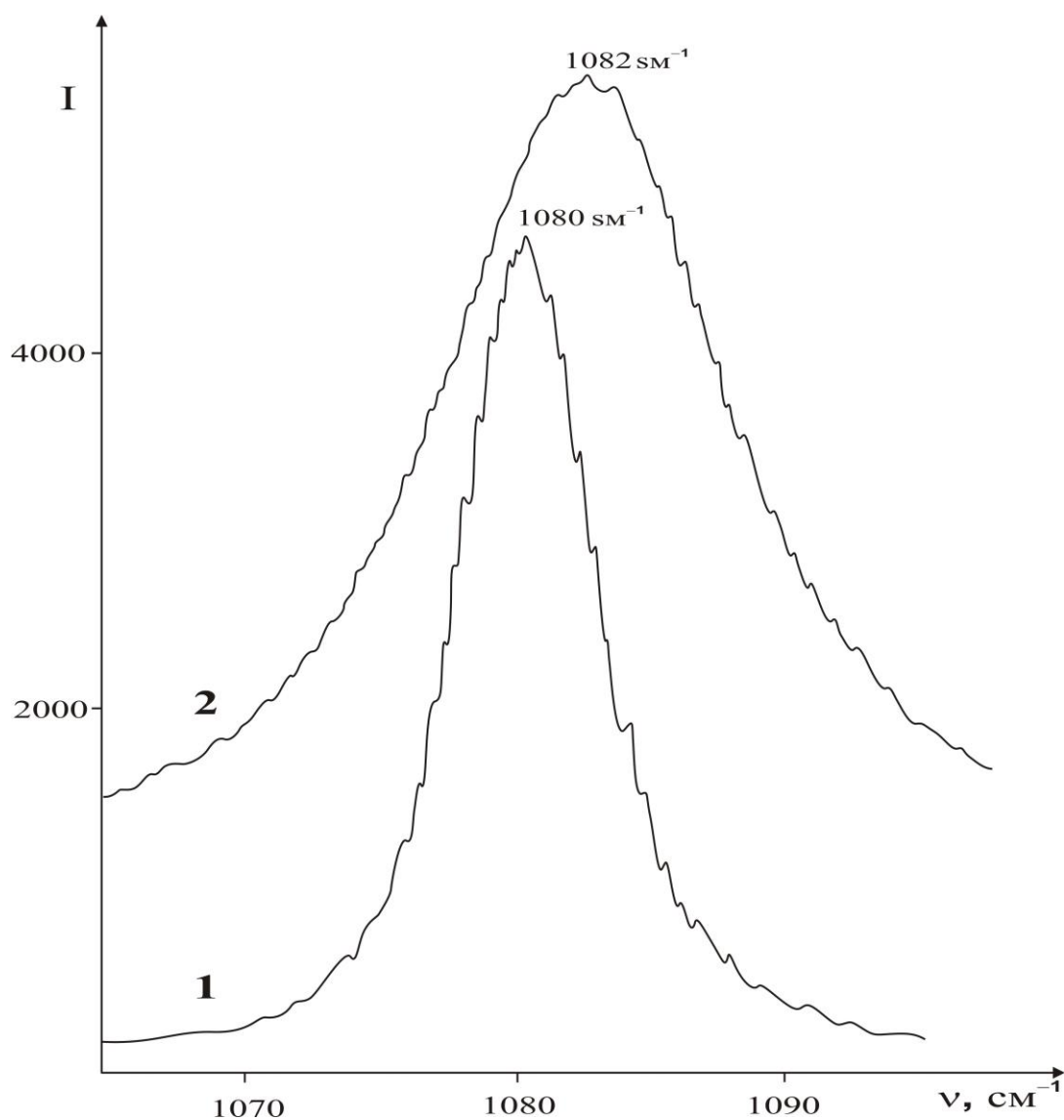
Qo'yilgan maqsadga erishish uchun dastlab nitrometanning turli xil aniqlikdagi tiofen aralashmalarini tiofen $\nu = 1080 \text{ sm}^{-1}$ chizig'iga nisbatan kombinatsion sochilish spektri o'rganildi. Tajriba avtomatik ravishda ishlovchi DFS-52 spektrida olib borildi yorug'lik manbai sifatida to'lqin uzunligi $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ teng bo'lgan He-Ne lazeridan foydalanildi. Tajriba natijalari shuni ko'rsatadiki toza nitrometanning $\nu = 1080 \text{ sm}^{-1}$ kombinatsion sochilish chiziqlarining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumiga mos keluvchi chastotalar bir-biridan $2,3 \text{ sm}^{-1}$ ga farq qilar ekan. Ya'ni sochilgan yorug'likning perpendikulyar tashkil etuvchisini maksimum ($J_{\perp}$) parallel tashkil etuvchisiga nisbatan ($J_{\parallel}$) $2,3 \text{ sm}^{-1}$ yuqori chastotada joylashgan ekan. Chastotalarning bunday farq qilishi kombinatsion sochilish chizig'ini murakkabligidan dalolat beradi. Ya'ni tiofenning $\nu = 1080 \text{ sm}^{-1}$ chizig'i bir emas bir qancha chiziqlar yig'indisidan iborat degan fikrga olib keladi va bu chiziqlarning kengliklari mos ravishda $\Delta \nu_{\perp} = 12,4 \text{ sm}^{-1}$ hamda $\Delta \nu_{\parallel} = 5,8 \text{ sm}^{-1}$ ni tashkil qilar ekan.

Biz tiofenni nitrometanda metanning miqdori oshishi bilan sochilgan yorug'likning parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarini maksimumiga mos keluvchi chastotalar orasidagi farq kamaya boradi (9-rasm).

Haqiqatdan ham rasmdan ko'rinadikim tiofenning miqdori kamaygan sari bu farq ya'ni $(\Delta \nu_{\perp} - \Delta \nu_{\parallel})$ kamaya borar ekan.

Tiofen $\nu = 1080 \text{ sm}^{-1}$ chiziqlarining kengligi esa nitrometanning miqdori oshishi bilan kam miqdorga oshar ekan. Masalan tiofenning toza holatda bu chiziqning perpendikulyar tashkil etuvchisining kengligi $\Delta \nu_{\perp} = 12,4 \text{ sm}^{-1}$ parallel tashkil etuvchisining kengligi $\Delta \nu_{\parallel} = 5,8 \text{ sm}^{-1}$ bo'lsa uning 0,2 mol ulushida esa bu

chiziqlarning kengligi atigi mos ravishda $\Delta \nu_{\perp} = 13,4 \text{ sm}^{-1}$ hamda $\Delta \nu_{\parallel} = 6,4 \text{ sm}^{-1}$ ga oshar ekan.



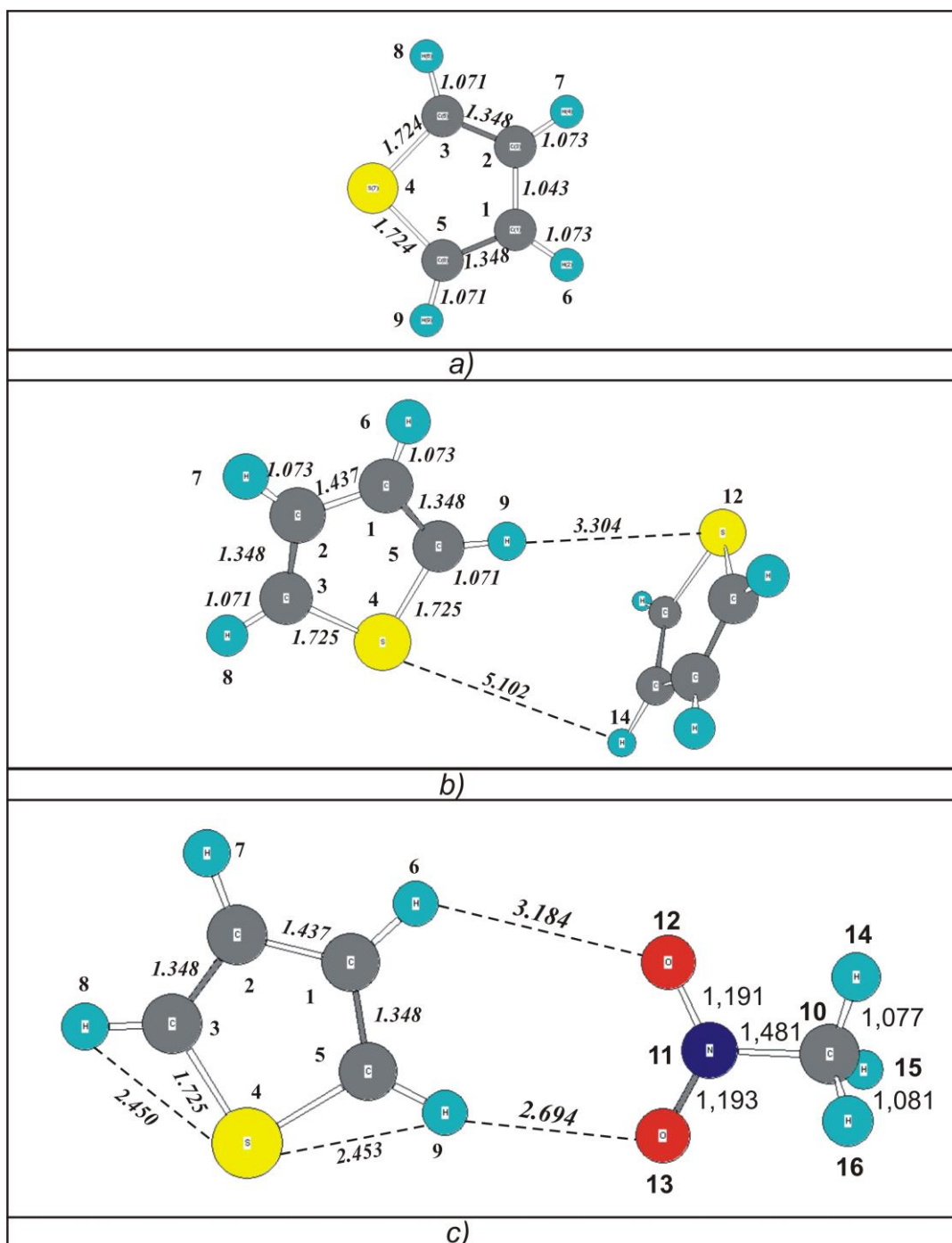
9-rasm. Tiofenning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 1080 cm^{-1} spektral chizig'i. 1 - parallel tashkil etuvchisi; 2 - perpendikulyar tashkil etuvchisi.

Olingan tajriba natijalarini tushuntirish maqsadida biz nazariy ravishda kvanto-ximik hisoblashlar o'tkazdik. Bunday kvanto-ximik hisoblashlarning ustunligi shundan iboratki bu holda bevosita tajribada o'lchash mumkin bo'lmagan fizik kattaliklar ya'ni molekulada atomlarning joylashishi, zaryadlarning taqsimoti, atomlar o'rtasidagi masofa, dipol momenti kabi natijalarni topish mumkin.

Kvanto-ximik – hisoblashlar kvanto-ximyoviy hisoblashlar Gaussian-98 dasturi RHF yaqinlashishda 6-31G++(d,p) funksiyalar to'plami negizida yaqinlashish olib borildi va bu hisoblashlar natijalari 10-rasmda keltirilgan.

Rasmdan ko'rinadiki haqiqatdan ham toza nitrometan molekulalari monomer va dimer holatlarda bo'lar ekan bu esa tajribada olingan toza tiofenning $\nu = 1080 \text{ sm}^{-1}$ chizig'i murakkab degan fikrimizni tasdiqlaydi.

Xuddi shuningdek 10-rasmdan ko'rinadiki tiofenning 6chi vodorod atomi tiofenning 12chi kislorod atomiga hamda nitrometanning 9 chi vodorod atomi tiofenning 13 chi kislorod atomi tomon orientrilangan holda joylashgan bo'lib ular orasidagi masofa $2,684 \text{ \AA}$ tashkil etar ekan. Bu esa bunday molekulalar orasida vodorod bog'lanish bo'lish mumkin degan xulosaga olib keladi. Odatda vodorod bog'lanish hosil qiladigan atomlar orasidagi masofa $1,3 \div 2 \text{ \AA}$ ga yaqin bo'ladi. Tiofen va nitrometan molekulalari uchun o'tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari 1-jadvalda keltirilgan.



10-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalri. a) tiofen molekulası monomeri; b) tiofen molekulası dimeri; c) tiofen va nitromen molekulası dimeri.

Tiofen molekulasi monomeri		Tiofen molekulasi dimeri		Tiofen+nitrometan molekulari dimeri	
Atomlar	Masofa (Å)	Atomlar	Masofa (Å)	Atomlar	Masofa (Å)
C1-C2	1,043	C1-C2	1,437	C1-C2	1,437
C2-C3	1,348	C2-C3	1,348	C2-C3	1,348
C3-S4	1,724	C3-S4	1,725	C3-S4	1,725
S4-C5	1,724	S4-C5	1,725	S4-C5	1,725
C5-C1	1,348	C5-C1	1,348	C5-C1	1,348
C1-H6	1,073	C1-H6	1,073	C1-H6	1,073
C2-H7	1,073	C2-H7	1,073	C2-H7	1,073
C3-H8	1,071	C3-H8	1,071	C3-H8	1,071
C5-H9	1,071	C5-H9	1,071	C5-H9	1,071

XULOSALAR

1. Tajriba natijalari shuni ko'rsatadi, toza tiofenning kombinatsion sochilish chizig'ining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchi chiziqlarining maksimumiga mos keluvchi chastotasi $2,3\text{ sm}^{-1}$ ga siljigan ekan va bu farq nitrometanning tiofen eritmalarida tiofenning miqdori oshishi bilan kamaya borar ekan.
2. Kvanto-ximik hisoblashlar shuni ko'rsatadikim tiofen molekulalari o'zaro dimer hosil qilar ekan. Bunday dimer hosil bo'lishi tajribadagi chiziqlarning murakkab bo'lishiga olib kelar ekan.
3. Hisolashlar ko'rsatdiki, tiofen molekulasini nitrometan molekulasini bilan molekulalararo vodorod bo'glanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimmer hosil qilar ekan.
4. Tajribada olingan natijalar o'tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari bilan mos kelar ekan.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman Spectroscopy. Academic. Press Jns. 1994. p.363.
2. Горелик В.С. Комбинационное рассеяние света. //Труды ФИАН. 1997.с.8-14.
3. Фабилинский И.Л. Комбинационному рассеянию // УФН. 1998. Т.168. №12. с.1341-1360.
4. Сушинский М.М. Вынужденное комбинационное света. М.: Наука, 1985. с.173.
5. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – Москва: Наука, 1982, -312 С.
6. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. -Л. Изд. Наука. 1972. -265 С.
7. Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
8. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.
9. Шурпач В.И., Белкина С.А., Гончар Н.П. Влияние растворителя на термодинамические характеристики межмолекулярной водородной связи.// Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. Киев. Наукова Думка. 1989. с.14-19.
10. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462
11. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
12. Иогансен А.В. Инфракрасная спектроскопия и спектральные определение энергии водородной связи.// Водородной связи.М.: 1981. с.112-155.
13. Белобров В.М. Водородная связь Киев. Наукова Думка. 1991. с.316.

14. Герасимов И.В., Кульбида А.И., Тохадзе К.Г., Шрайбер В.М. Спектроскопическое исследование систем с сильной водородной связью при высоких температурах. //ЖПС. 1980.Т.32. Вып.6.с.1066-1072.
15. Frish M.J, Head-Gordon M, Pople J.A. Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties // J. Chem. Phys. 1990, 141, pp. 189-196.
16. Becke A.D. Density functional thermochemistry 3 the role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993, 98 (7), pp. 5648-5652.
17. Lee C., Yang W.R., Parr G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988, 37, pp. 785.
18. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А., Левшин Л.В., Прокофьев В.К., Стриганов А.Р. Методы спектрального анализа. М., МГУ. 1962, - 508 С.
19. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. -353 С.
20. Раутиан С.Т. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517.
21. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
22. Fini G., Mirone P. Evidence for short-range orientation effects in dipolar aprotic liquids from vibrational spectroscopy. Part 2.-Carbonyl compounds // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1974, 70, pp. 1776-1782.
23. Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Жумабаев А., Ташкенбаев У.Н. О структуре поляризованных линий КР света в тройной смеси // Письма в ЖЭТФ, 1990, Т. 51, В. 10, С. 509-511.
24. Жумабаев А., Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х., Ташкенбаев У.Н. Межмолекулярная водородная связь и времена релаксации ориентационной корреляции мономеров и ассоциатов в растворах // Опт. и спектрос. 1992, Т. 73, В. 1, С. 114-116.