

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

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

FIZIKA FAKULTETI

FIZIKA YO'NALISHI

OPTIKA VA SPEKTROSKOPIYA KAFEDRASI

**Nitrometan agregatlarini kvanto-ximik hisoblashlar yordamida
o'rganish**

MALAKAVIY BITIRUV ISHI

Bajaruvchi: Sharipova Sh.

Ilmiy rahbar: prof. Tuxvatullin F.X.

Malakaviy bitiruv ishi Optika va spektroskopiya kafedrasida bajarildi. Kafedraning 2013 yil ____ - iyundagi majlisida muhokama qilindi va himoyaga tavsiya etiladi (bayonnoma № ____).

Kafedra mudiri: prof. A. Jumaboev

Malakaviy bitiruv ishi YaDAKning 2013 yil "____"iyundagi majlisida himoya qilindi va ____ ball bilan baholandi (bayonnoma № ____).

YaDAK raisi:

A'zolari:

Samarqand - 2013

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
--------------------	----------

I-BOB. NAZARIY QISM

1-§. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning bugungi kundagi talqini	5
2-§. Molekulalararo o'zaro ta'sirning maxsus turi: Molekulalararo vodorod bog'lanish	15
3-§. Molekulalararo vodorod bog'lanishning tebranish (infraqizil yutilish vakombinasion sochilish) spektrlarda namoyonbo'lishi.....	21
4-§.Molekulalararo vodorod bog'lanishni nazariy hisoblashlar yordamida o'rganish.....	30
5-§.Nazariy hisoblash usullari.....	32

II-BOB. AMALIY QISM

1-§. Tatqiqot obyektni tanlash	36
2-§.Nazariy hisoblashlar va uning tavsifi	37

III-BOB. TAJRIBA VA KVANTO-XIMIK HISOBLASHLAR NATIJALARI TAHLILI

1-§. Nitrometan agregatlarini kvanto-ximik hisoblashlar yordamida o'rganish	40
Asosiy natijalar va xulosalar	45
Foydalanilgan adabiyotlar	46

KIRISH

Ishning dolzarbligi: Molekulalararo o'zaro ta'sir tabiatini o'rganish zamonaviy molekulyar fizikaning asosiy tushunchalaridan biridir. Moddalarning asosiy xususiyatlarini va fizik tabiatini o'rganishda molekulalararo ta'sir katta rol o'ynaydi. 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 holatlarda bilish talab etiladi. Barcha fanlar yutug'ini ishlab chiqarishga tadbiq etish bugungi kunning dolzarb muammolaridan biri bo'lib hisoblanadi. Lazerlar texnikasini jadal ravishda rivojlanishi sanoat texnologiyasi va xalq xo'jaligining boshqa sohalarida 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 spektrlari nurlanishi katta ahamiyatga egadir. Moddaning asosiy xususiyatlari va fizikaviy tabiatini o'rganishda molekulalararo o'zaro ta'sir katta rol uynaydi. Molekulalararo o'zaro tasirning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli optik usullar orasida eng effektivlirog'i yorug'likning kombinatsion sochilish spektrlarini o'rganish usulidir. Optik jihatdan bir jinslilikning sharti muhitning turli qismlarining sindirish ko'rsatkichlarining bir xil qiymatga ega bo'lishini bildiradi. Bunday muhitning butun hajmda sindirish ko'rsatkichi doimiy bo'lganda yorug'likning sinish 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 buyicha 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.

Bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini bugungi kunda juda dolzarbdir.

Ishning maqsadi: nitrometan molekulalarida molekulalaro ta'sir kuchlarini nazariy hisoblashlar yordamida o'rganish hamda nitrometanning monomer, dimer va trimerlari hosil bo'lishida molekulalararo o'zaro ta'sirlar tabiatini hamda bu agregatlarning molekulyar tuzilishi, molekulyar manzarasini o'rganishdan iborat.

Amaliy ahamiyati: molekulalaro ta'sir kuchlarini nazariy hisoblashlar yordamida o'rganish tajriba olingan natijalarni yanada to'liqroq tushinish imkoniyatini yaratadi, bundan tashqari suyuqliklarning dinamik-tuzilish xarakteristikalarini aniqlashda, komplekslar hosil bo'lish jarayonini o'rganishda amaliyotda muhim o'rin egallaydi.

I-BOB. NAZARIY QISM

1-§. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning bugungi kundagi talqini

Molekulalararo o'zaro ta'sir tabiatini o'rganish zamonaviy molekulyar fizikaning asosiy tushunchalaridan biridir. Moddalarning asosiy xususiyatlarini va fizik tabiatini o'rganishda molekulalararo ta'sir katta rol o'ynaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirlarning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli xil optik usullar qo'llaniladi. 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 holatlarda bilish talab etiladi. Bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganishda muhim ahamiyat kasb etadi [1].

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

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

Universal o'zaro ta'sir ma'lum bir yo'nalishga ega bo'lmaydi. Molekulararo o'zarota'sirning energiyasi o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalarning fizik xossalariga (dipol moment, qutblanuvchanligiga) bog'liq bo'ladi. Molekulada atomlar orasida ximiyaviy kuchlar ta'sir qiladi. Bu kuchlar elektrostatik tabiatga ega bo'lib, atomlarning elektron strukturasiga bog'liq. Moddaning kondensirlangan (suyuq yoki qattiq) holati atom va molekulalar orasida o'zaro tortishish kuchlari mavjudligidan dalolat beradi. Masalan, suyuq geliy, argon va hokazolar, atomlar orasidagi o'zaro tortishish kuchlarining mavjudligiga misol bo'ladi [1].

Bundan tashqari atom va molekulalar orasida itarishish kuchlari ham yuzaga keladiki, ularni ma'lum holatdan 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 orientatsion (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 orientirlanadi. 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 induksiylaydi. Natijada induksion o'zaro ta'sir vujudga keladi. Indusirlangan dipolning orientatsiyasi xaotik bo'lmasdan, doimiy dipolning yo'nalishi bilan aniqlanadi. Orientatsion 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 potentsial 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 nolinchil energiyaning mavjudligi bilan bog'liq. Bundan tashqari molekulalar o'rtasida rezonans o'zaro ta'sir ham vujudga keladi [2].

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

Spektral chiziqlarning chastotasi Van-der-Vaals o'zaro ta'sir natijasida siljiydi (ko'p hollarda past chastota tomon) va uning yarim kengligi ortadi. Spektral chiziqlarning formasi tabiatan simmetrik bo'lishi lozim. Uning assimmetrik ko'rinishga ega bo'lishiga ham asosan molekulalar Van-der-Vaals o'zaro ta'siri sabab bo'ladi. 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 holatining o'zgarishini, absorbttsiya hodisasini tushintiradi va fazalar bo'linish chegarasida yuz beruvchi jarayonlarda asosiy ro'l o'ynaydi.

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 o'sishi bilan tortishishga nisbatan itarishish tez kamayadi. Endi bu kuchlar ustida to'xtalib o'tamiz. Van-der-Vaals o'zaro ta'sirning energiyasi bir necha kilokolloriyani tashkil qiladi.

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

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

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

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

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

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

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

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

$$U = -\frac{2p^2}{r^3}. \quad (4)$$

Demak, orientasion ta'sir energiyasi:

$$U_{op} = -\frac{2p^2}{r^3}. \quad (5)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning dipol momentlari har xil bo'lsa, (5) formulani quyidagicha yozamiz:

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

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

$$U = p'E \cos(p'E). \quad (7)$$

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

$$U_{op} = -\int_0^E p' dE = -\int_0^E \alpha E dE = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (8)$$

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (9)$$

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

hisoblaymiz:
$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{(r+l)^2} \quad \text{yoki} \quad (10)$$

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2 + 2rl} = \frac{2pr}{r^4 + 2r^3l} \quad (11)$$

kichik miqdori bo'lganligi uchun (11) dagi $2r^3l$ ni hisobga olmasak ham bo'ladi, natijada:

$$E = \frac{2pr}{r^4} = \frac{2p}{r^3} \quad (12)$$

Oriyentasion qutblanuvchanlik kattaligi

$$\alpha = p^2 / 3kT \quad (13)$$

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

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} = -\frac{p^2}{3kT} \frac{(2p/r^3)^2}{2} = -\frac{p^2}{3kT} \cdot \frac{4p^2}{2r^6} = -\frac{2p^4}{3kTr^6}; \quad (14)$$

$$U_{op} = -\frac{2p^4}{3kTr^6} \quad (15)$$

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

$$U_{op} = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kTr^6} \quad (16)$$

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

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

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

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (17)$$

Xuddi shuningdek,

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{E^2}{2} - \alpha_{ind} \frac{(2p/r^3)^2}{2} = -\alpha_{ind} \frac{4p^2}{2r^6} \quad (18)$$

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2p^2}{r^6} \quad (19)$$

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 N₂, O₂, CO₂, Ar larning aralashmasidan iborat. Dipolsiz atom yoki molekulalarning o'zaro ta'sirini faqat kvant mexanikasi asosida tushuntirish mumkin. Londonning ko'rsatishicha, bu ta'sir molekulaning nolinci energiyaga ega ekanligi bilan bog'lik.

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. Elektronlar o'z muvozanat xolatlaridan chetga chiqqanlarida ossillyatorlarning o'zaro ta'sir energiyasi:

$$U' = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (20)$$

x₁, x₂ lar – 1 chi va 2 chi elektronning (ossillyatordagi) muvozanat holatdan chetlanishini xarakterlaydi. Ikkita ossillyatorning o'zaro ta'sir energiyasi shu erkin ossillyatorlarning potensial energiyalari va ularning o'zaro ta'sir energiyalarining yig'indisidan iboratdir:

$$U = U_1 + U_2 + U^1 = \frac{kx_1^2}{2} + \frac{kx_2^2}{2} - \frac{2e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (21)$$

Bu ossillyatorlarning harakat tenglamalari:

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

$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x}_1 &= -kx_1 + \frac{2e^2}{r^3}x_2 \\ m\ddot{x}_2 &= \frac{2e^2}{r^3}x_1 - kx_2 \end{aligned} \right\}$$

Normal tebranishlar chastotasi.

$$\omega_{1,2} = k \pm \frac{2e^2}{r^3} / m \quad (22)$$

(4) va (2) formulalarga asosan potensial energiyani quyidagicha yozish mumkin:

$$U = \frac{m}{4} \{ \omega_1^2 (x_1 - x_2)^2 + \omega_2^2 (x_1 + x_2)^2 \} = \frac{m}{4} \left\{ \frac{k + \frac{2e^2}{r^3}}{m} (x_1 - x_2)^2 + \frac{k - \frac{2e^2}{r^3}}{m} (x_1 + x_2)^2 \right\} \quad (23)$$

Quyidagi belgilashlarni kiritamiz:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 - x_2) = x_1', \quad \frac{1}{\sqrt{2}} (x_1 + x_2) = x_2'. \quad (24)$$

Natijani quyidagicha yozamiz:

$$U = \frac{m\omega_1^2}{2} x_1'^2 + \frac{m\omega_2^2}{2} x_2'^2 \quad (25)$$

$\omega_1 - 1$ chi ossillyatorning tebranish chastotasi, $\omega_2 - 2$ chi ossillyatorning tebranish chastotasi.

Kvant mexanikasiga asosan ossillyatorning to'liq energiyasi:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \frac{\omega}{2\pi} \quad (26)$$

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

to'liq energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\varepsilon_{n_1 n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \left(w_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \frac{h}{2\pi} + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \left(w_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \frac{h}{2\pi} \quad (27)$$

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

$$\varepsilon_{n_1 n_2}^{(0)} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} w_0 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} w_0 \quad (28)$$

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

$$\varepsilon_{0,0} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left\{ \left(w_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} + \left(w_0^2 - \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \right\} \quad (29)$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0,0} &\approx \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left\{ \left(\omega_0 + \frac{e^2}{mr^3 \omega_0} - \frac{e^4}{2m^2 r^6 \omega_0^3} \right) + \left(\omega_0 - \frac{e^2}{mr^3 \omega_0} - \frac{e^4}{2m^2 r^6 \omega_0^3} \right) \right\} = \\ &= \frac{h}{2\pi} \omega_0 - \frac{h}{4\pi} \frac{e^4}{m^2 r^6 \omega_0^3} \end{aligned} \quad (30)$$

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

$$\varepsilon_{0,0}^0 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} (\omega_0 + \omega_0) = \frac{2}{2} \frac{h}{2\pi} \omega_0 = \frac{h}{2\pi}. \quad (31)$$

Demak, (30) va (31) formulalardan ko'rinadiki, o'zaro ta'sir natijasida sistemaning energiyasi quyidagi natijaga teng bo'ladi:

$$U_d = -\frac{h}{4\pi} \cdot \frac{e^4}{m^2 r^6 \omega_0^3} \quad (32)$$

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

1. $F_1 = -kx$ (kvazielastik kuch).

2. $F_2=eE$ (mexanik kuch). Statik maydon ossillyatorning doimiy siljishini ta'min etadi, bu holda yuqoridagi kuchlar muvozanatlashadi:

$$\kappa x = eE \quad (33)$$

(33) ning 2 la tomonini ye ga ko'paytirib, k ga bo'lamiz:

$$ex = e^2 / kE \quad (34)$$

$r = y_{ex}$ - sistemaning dipol momenti. Boshqa tomondan, $\alpha = \frac{e^2}{\kappa}$.

Ma'lumki, $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$; $k = m\omega_0^2$ dan $\alpha = e^2 / m\omega_0^2$.

$$U_d = -\frac{h}{4\pi} \frac{\alpha^2 \omega_0}{r^6} = -\frac{\alpha^2}{r^6} \frac{h\nu}{2} \quad (35)$$

Bundan ko'rinadiki, 2 ta bir xil qutblanuvchanlikka ega bo'lgan ossillyatorning o'zaro ta'sir energiyasi qutblanuvchanlikning kvadratiga, izolyasiya qilingan alohida nolinchi energiyasiga, ya'ni $h\nu/2$ ga to'g'ri proporsional bo'lib, masofaning 6 chi darajasiga teskari proporsionaldir. (35) dan ko'rinadiki, molekulaning o'zaro tortishishiga sabab nolinchi energiyaning kamayishi, ya'ni kvantomexanik effektdir. Aniq nazariya dispersion ta'sir energiyasi uchun quyidagi natijani beradi:

$$U_d = -\frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{r^6}, \quad (36)$$

bu yerda I - atom yoki molekulaning ionizasiya energiyasi. Agar 2 ta atom va molekulalar o'zaro ta'sirda bo'lsa, u holda (36) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_d = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_6} \quad (37)$$

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

$$U = U_{op} + U_{ind} + U_d = -\left(\frac{2}{3} p_0^4 \frac{1}{kT} + 2\alpha p_0^2 + \frac{3}{4} I\alpha^2\right) \frac{1}{r^6} \quad (38)$$

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

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

$$a\epsilon = \frac{4\pi^2}{9} \cdot N_A^3 / U_d / r^6 \quad (39)$$

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

Agar ikki zarraning o'zaro ta'sir kuchi F faqat ular orasidagi masofaga bog'liq bo'lsa bunday kuchga markaziy kuch deyiladi. Bunga misol qilib inert gazlar molekulalari orasidagi ta'sir kuchlarini ko'rsatish mumkin. Umumiy holda F kuch faqat zarralar orasidagi masofaga bog'liq bo'lmasdan, balki ularning o'zaro oriyentatsiyasiga ham bog'liq bo'ladi. Ikkita zarra o'zaro ta'sirini xarakterlovchi potensial energiyani U bilan belgilaymiz. Molekulalar bir-biridan cheksiz uzoq masofaga joylashgan bo'lsa U nolga intiladi. Markaziy o'zaro ta'sir holida F va U o'zaro quyidagicha aloqada bo'ladi:

$$F(r) = - \frac{dU(r)}{dr}; \quad (40)$$

$$U(r) = \int_r^\infty F(r) dr \quad (41)$$

O'zaro ta'sir potensial energiyaning potensial qiymati – potensial o'ra chuqurligini ϵ bilan belgilaymiz. Ikkita zarra o'rtasidagi muvozanat masofa d_0 ga teng bo'lganda

$$U(d_0) = -\epsilon. \quad (42)$$

$$F(d_0) = - \left. \frac{dU}{dr} \right|_{r=d_0} = 0 \quad (43)$$

$r < d_0$ bo'lgan holda $F(r) > 0$ va molekulalar bir-birini itaradi. Ammo $r > d_0$ bo'lganda $F(r) < 0$ bo'lib, bu holda molekulalar bir-birini tortadi. O'zaro ta'sir etuvchi ikkita molekulalarning radiuslarini shartli ravishda r_1 va r_2 ga teng deb olsak, $\sigma = r_1 + r_2$ kattalik bir xil molekulalar uchun molekulaning diametriga teng bo'ladi.

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

$$U = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (44)$$

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

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

$$v = \frac{2}{3} \pi N_A \cdot \sigma^3 \quad (45)$$

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

2-§. Molekulalararo o'zaro ta'sirning maxsus turi:

Molekulalararo vodorod bog'lanish

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 [5].

O'zaro ta'sirlashuvchi atom B ning manfiy zaryadi qancha katta bo'lsa, o'lchami qancha kichik bo'lsa va A-H kovalent bog'lanishda qatnashuvchi atomlarning manfiy zaryadlaridagi farq qancha katta bo'lsa vodorod bog'lanish shuncha kuchli namoyon bo'ladi. Shuning uchun u fluor bilan kislorod birikmalarida eng kuchli bo'ladi, azotda kamroq, xlor bilan oltingugurtda yana xam kamroq bo'ladi. $A-H...B$ o'zaro ta'sirning kuchiga qarab N bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi.

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

Bu guruhlardan bin A-H proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhlar ($O-H$) aminoguruhlar ($N-H$) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi fluor, xlor va hakovzolar bo'lishi mumkin [6].

Agar vodorod bog'lanish A-H va B guruhlarida bir turli va har turli ikki yoki undan ko'proq molekulalar orasida yuz bersa, buni molekulalararo vodorod

bog'lanish deyiladi. Vodorod bog'lanish bir birikma molekulalar orasida ham yuz beradi. Bunday bog'lanishni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida bog'lanishlardan iborat. Hosil bo'lgan komplekslar 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 [7].

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 [5-8].

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 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 xodisalami ko'rish mumkin. Bundan tashqari moddaning spektroskopik parametrlari ham o'zgaradi. Bu esa infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish spektorida chastotalarning siljishiga va MR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi [9].

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

Demak, vodorod bog'lanish molekulararo 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 molekular 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 A_2H ,

A-H bog'lanishning ham B guruhlarining chastotalari o'zgaradi. Bunda quyidagi tebranishlar kuzatiladi.

$R-A \leftarrow H \rightarrow \dots B$ 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 va ν_β - tebranishlar esa vodorod bog'lanish bo'lgandan keyin hosil bo'ladi [10].

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

I. A-H guruhining valent tebranishi - ν_s

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

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

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

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

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

II. R A-H guruhining ν_d defarmatsion tebranishi.

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

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

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

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

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

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.

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

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

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

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

3-§. Molekulalararo H-bog'lanishning tebranish (infraqizil yutilish va kambinasion sochilish) spektrlarda namoyon bulishi

Vodorod bog'lanishni o'rganishda to'liq spektroskopik ma'lumotni infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektrlarini birgalikda qo'llagandagina olish mumkin. Bu ikki usul tebranish spektrini o'rganishda bir-birini to'ldiradi. Tanlash qoidasiga ko'ga, yuqori simmetriyaga ega bo'lgan molekulalarda infraqizil yutilish spektrida kuzatiladigan kombinatsion sochilish spektrida kuzatiladigan tebranishlar IQ yutilish spektrida kuzatilmaydi.

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

tebranish polosasining past chastotalarga tomon siljishiga olib keladi. Qo'shni molekulalarning proton donorlik va proton akseptorlik qobiliyatlariga qarab siljishning kattaligi 10 sm^{-1} dan minglab sm^{-1} gacha o'zgaradi [5, 11].

Chastota siljishi bilan asosiy holda valent tebranishlari chiziqli intensivligining oshishi ham vodorod bog'lanishning maksimum belgisi bo'la oladi. Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini v A-N polosaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, v A-N polosaning intensivligi bir necha marta oshadi [5].

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

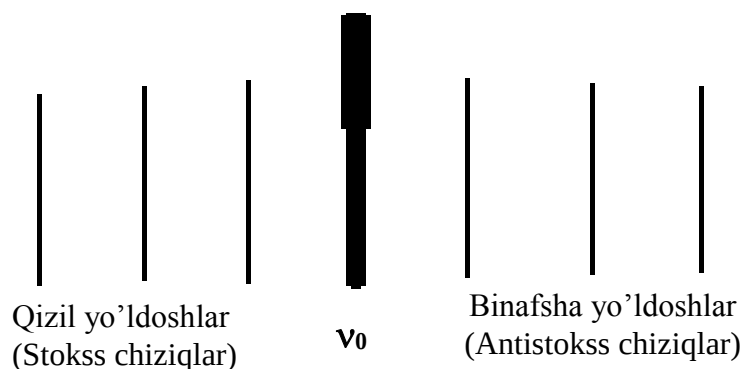
Barcha sistemalar uchun ham qo'llanilishi mumkin bo'lgan chiziqlarning kengayishini to'liq tushuntiruvchi umumiy nazariyalarning bo'lishi mumkin emasligi ravshan, chunki vodorod bog'lanishli sistemalar juda xilma-xil. Shuning uchun ham turli xil vodorod bog'lanishlarda ayniqsa turli agregat holatlarda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

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

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

Biz yuqorida ko'rsatdikki, yorug'likning molekulyar sochilishida tushuvchi nurning to'lqin uzunligiga sochilgan yorug'likning to'lqin uzunligi bilan mos

tushadi. Lekin 1928 yilda rus olimlari L.I. Mandelshtam, T.S. Landsberg va hind olimi Ch.V. Raman ko'rsatdilar, yorug'lik sochilishining shunday turi mavjudki [9], sochilgan yorug'lik spektrida tushuvchi monoxromatik to'lqinni xarakterlovchi spektral chiziqlardan tashqari har bir monoxromatik spektral chiziqlarning ikkala tomonida joylashadigan qo'shimcha spektral chiziqlar ham hosil bo'ladi. Faraz qilaylik suyuqlikka tushuvchi nurning chastotasi ν_0 bo'lsin (1-rasm).



1-rasm

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

$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu_1 &= \nu_0 - \nu' = \pm\nu_{1i} \\ \Delta\nu_2 &= \nu_0 - \nu'' = \pm\nu_{2i} \\ \Delta\nu_3 &= \nu_0 - \nu''' = \pm\nu_{3i} \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Tajriba ko'rsatdiki, bushartlar hamma vaqt ham bajarilmaydi. Kombinatsion sochilishda kuzatiladigan yo'ldosh infraqizil nurlanishda yoki infraqizil yutilish sohasida hamma vaqt hosil bo'lmaydi. Bunga sabab bu kombinatsion sochilish spektrini hosil bo'lishi uchun modda molekulasining qutblanuvchanligi α o'zgarishi kerak. Infraqizil yutilish spektrlar hosil bo'lishi uchun modda molekulasining dipol momenti o'zgarishi kerak. Shuning uchun ham infraqizil

yutilish spektrida hosil bo'ladigan ba'zi chiziqlar kombinatsion sochilish spektrida kuzatilmaydi va aksincha.

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

$$\varepsilon = h\nu \quad (47)$$

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

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

Yorug'likning kombinatsion sochilish mumtoz nazariyasini rus olimlari G.S. Landsberg va L.I. Mandelshtam yaratdilar. Bu nazariyaning mohiyat quyidagidan iborat. Yorug'likning elektr maydon kuchlanganligi (E) ta'siri ostida molekula ichidagi elektronlar tebranib molekula kattaligi $P = \alpha E$ ga teng bo'lgan dipol momentiga ega bo'ladi. Mumtoz nuqtai nazarga asosan molekulaning qutblanuvchanligi α uni atom yadrolarining oniy vaziyati bilan aniqlanadi. Yadrolarning o'zi tinch turmasdan balki tartibsiz harakatda bo'ladi. Shu sababli qutblanuvchanlik doimiy qolmasdan balki vaqt bo'yicha o'zgaradi. Buni

chastotalari atom yadrolarining tebranishi bilan aniqlanadigan garmonik tebranishlarning ustma-ust tushishi ko'rinishida tasavvur etish mumkin. Bu chastotalar molekulaning xususiy infraqizil chastotasi bilan mos tushadi. Natijada induksiyalangan dipol momentlarining (R) modulyasiyasi yuzaga keladi. Agar tashqi elektr maydoni E vaqt bo'yicha v chastota bilan garmonik qonun bilan o'zgarsa u holda R dipol momentining tebranishlarida $v \pm v_{inf}$ kombinatsion chastotalar hosil bo'ladi. Xuddi shunday chastotalar bu dipol momentlarning nurlanishlarida ya'ni sochilgan yorug'liklarda ham hosil bo'ladi [2, 11].

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

$$q = a \cos(\Omega_u t + \delta) \dots \quad (48)$$

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

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q \dots \quad (49)$$

Agar bu tenglikni e'tiborga olsak

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot \cos(\Omega_u t + \delta) = \alpha_0 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i(\Omega_u t + \delta)} + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{-i(\Omega_u t + \delta)} \quad (50)$$

$$E = E_0 \cdot e^{i\omega t} \dots \quad (51)$$

Natijada molekulaning dipol momenti quyidagicha aniqlanadi.

$$P = \alpha_0 E_0^{i\omega} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega + \Omega_u)i + \delta]} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega - \Omega_u)i - \delta]} \dots \quad (52)$$

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

$$I_{\text{кизил}} = I_{\text{бинафша}} \exp\left(\frac{\eta \hbar |\Omega_{nm}|}{kT}\right) \quad (53)$$

$$\Omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\eta} \quad (54)$$

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

$$\frac{I_{\text{кизил}}}{I_{\text{бинафша}}} = \frac{N_n}{N_m} \quad (55)$$

sathdagi molekulalar soni, N_m – esa E_m sathdagi molekulalar sonidir. Optikada spektr deb biror manbaning nurlanishini ifodalovchi monoxromatik tebranishlar chastotalarining yig'indisiga aytiladi. Spektr grafik usulda nurlanish intensivligining chastota bo'yicha taqsimlanishi ko'rinishida ifodalanadi. Spektr asosan uch xil bo'ladi.

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

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

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

$$I = (\omega_0^4 / 3c^3) P_0^2 \quad (56)$$

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

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t} \cos(\omega t + \varphi) \quad (57)$$

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

$$E = E_0(t) \cos[\omega t - \varphi(t)] \quad (58)$$

Agar $E_0(t)$ amplituda va $\varphi(t)$ faza ω chastotaga ega bo'lgan asosiy tebranishlarga nisbatan vaqt bo'yicha sekin o'zgarsa u holda bu tenglik bilan ifodalanadigan to'lqinlarga kvazimonoxromatik to'lqinlar deyiladi. Yorug'lik to'lqinining murakkab impulsi uni alohida tashkil etvchilarga ajratuvchi asbob – spektrograf yoki spektrometrga tushsa, u holda bu asbob chekli kenglikka ega bo'lgan spektral chiziqni qayd etadi, chunki berilgan yorug'lik to'lqini katiy monoxromatik bo'lmasdan balki unga biror $I(\omega)$ spektral taqsimlanish mos keladi. Bunga sabab shundan iboratki yukoridagi formula bilan ifodalanuvchi to'lqin davriy jarayonni ifodalamaydi, chunki tebranish amplitudasi vaqtga bog'liqdir. Haqiqatandan ham xulosa qilish mumkinki, so'nuvchi tebranish yalpi spektrni beradi. Buni isbotlash uchun davriy bo'lmagan funksiyani yoyilmasini Furiye integralida hisobga olamiz

va bu holda integrallash barcha chastotalar bo'yicha amalga oshiriladi. Endi $E(t)$ ni Furoye integraliga yoyamiz

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (59)$$

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

$$E(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (60)$$

Agar $t < 0$ bo'lsa $E(t) = 0$ bo'ladi va (8.71) tenglikka asosan

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (61)$$

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

$$E(\omega) = \frac{E_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{\gamma}{2}t} dt = \frac{E_0}{2\pi} \frac{1}{i(\omega_0 - \omega) + \frac{\gamma}{2}} \quad (62)$$

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

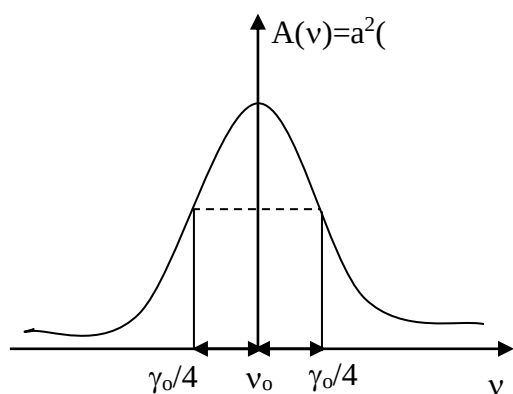
$$I(\omega) = a |E(\omega)|^2 = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (63)$$

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

$$a \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = I_0 \quad (64)$$

$$I_0 = a \int_{-\infty}^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \frac{2\pi}{\gamma} = a \frac{E_0^2}{2\pi\gamma} \quad (65)$$

$$\text{bundan} \quad a = (2\pi\gamma / E_0^2) I_0 \quad (66)$$



2-rasm

$$I(\omega) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (67)$$

Quyidagi 2-rasm rasmda ko'rsatilgan $I(\omega)$ ni ω ga bog'liqlik grafigiga spektral chiziqlarning konturi deyiladi

Agar $\omega=0$ bo'lsa (8.79) tenglikka asosan

$$I(0) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{\omega_0^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (68)$$

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

$$I_{max} = \frac{2}{\pi\gamma} I_0 \quad (69)$$

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

$$\frac{I_0}{\pi\gamma} = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (70)$$

$$\text{Bundan} \quad \omega_{,2} = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2} \quad (71)$$

Shunday qilib spektral chiziqlarning chastota shkalasidagi kengligi

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = \gamma = \frac{2q^2\omega^2}{3mc^3} \quad (72)$$

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

$$\Delta\lambda_{\text{mao}} = (2\pi/\omega^2) \Delta\omega = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{Å} \quad (73)$$

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

$$\Delta\nu_{\theta} = \lambda(2kT/m)^{1/2} \sin\theta \quad (74)$$

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

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

$$I = I_0 \frac{(\gamma/2)^2}{(\gamma/2)^2 + x^2} \quad (75)$$

Bunda x – kontur markazidan boshlab hisoblanadigan masofa. Atomlar bir-biri bilan to'g'nashganda tebranishlar yutilish tufayli so'nadi. Tebranishni yutuvcha har bir atomni ulushi spektral chiziq konturiningbarcha qismlarida bir xil bo'lsa, bunday kengayishga bir jinsli kengayish deyiladi. Bunday kengayishga tabiiy va loorenscha kengayishni misol qilib ko'rsatish mumkin [10]. Bir jinsli kengayishda har bir atoga mos keladigan nurlanish chizig'ining shakli bilan o'zaro mos tushadi. Agar bu shart bajarilmasa kengayish bir jinsli bo'lmaydi.

4-§. Molekulalararo vodorod bog'lanishni nazariy hisoblashlar yordamida o'rganish

1970-1980 yillarda kvant ximiyasida hisoblash usullari juda tez suratlar bilan rivojlandi. Natijada geometrik strukturalarni, energiyalarni, dipol momentlar, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari paydo bo'ldi. Tajriba ya'ni bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham kvant ximiyaviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish

kuchaydi. Kvantximiyaviy hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda.

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

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan ob'ektlar 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 "spektri, tuzilishi va xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega.

Amaliy masalalarni ноемпирик hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab etiladi:

Tayyor dasturlar asosida o'tkaziladigan noemperik hisoblashlar usulini tanlab olish. Molekulaning termodinamik va spektroskopik parametrlarini aniqlaydigan zamaonaviy noemperik hisoblashlarning aniqlik darajasi. Molekulyar tuzilishini o'rganishda va amaliyotda hisoblashlar natijalaridan foydalanish darajasi.

Noemperik hisoblashlar bilan spektroskopik usullar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan ob'ekt to'g'risida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi. Umumiy qilib aytganda, noemperik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin.

Noempirik hisoblashlarning kelib chiqish tarihiga bir nazar tashlasak, bu sohada o'tgan asrning o'rtalarida rivojlanish bosqichiga o'tganligini guvohi bo'lamiz. Bu soha atom va molekula tuzilishi to'g'risidagi fundamental bilimlar Plankning nurlanishning kvantlanishi haqidagi g'oyasidan keyin bu sohada yangi bosqich paydo bo'ldi. Atom va molekular tuzilishi to'g'risidagi muammolar kvant mehanikasida De-Broyil, Shredinger, Diran va boshqalarning ishlaridan keyin juda tez rivojlandi. Kvant mehanikasi yadro-elektron sistemalar tuzilishini aniqlash va ular hossalarni hisoblash usullarini yaratilishiga asos bo'ldi. Molekulalarda elektron va yadrolar harakatini ajratish Bron va Oppengeymer (1927) va boshqalarning ishlarida asoslab berildi.

Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarni hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «abinitio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi.

5-§. Nazariy hisoblash usullari

Noempirik usul - tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekularlarning energetik sathlari va to'liq funksiyasini aniqlashga imkon beruvchi Shredinger tenglamasini biror yaqinlashishda yechish usullari orqali amalga oshiriladi. Bu usullar yordamida berilgan elektronlar soniga asoslanib, sistemaning kvant-mexanik holati aniqlanadi. Molekuladagi hisoblashlar adiabatik yaqinlashishda amalga oshiriladi, ya'ni energiya va to'liq funksiyasini aniqlash masalalari yadrolarning fazodagi belgilangan holati bo'yicha alohida-alohida yechiladi. Bu usullar turli xil masalalar uchun turlicha shaklga ega bo'lishi mumkin [12]. Misol uchun, molekulada teng og'irlikdagi yadro konfiguratsiyalari uchun dipol momenti, elektron uyg'onish energiyasi yoki elektronlar zichligini hisoblash uchun bitta elektron masalani yechish kifoya qiladi. Molekuladagi yadrolarning teng og'irlikdagi konfiguratsiyasini aniqlash uchun esa, sirt potensial energiyasining minimumini topish kerak bo'ladi, bu esa har bir nuqta bo'yicha turli xil yadro konfiguratsiyalari uchun elektron masalani bir necha marta yechishni talab qiladi. Nisbatan to'liq hisoblashlar quyidagi sxema bo'yicha amalga

oshiriladi. Tadqiq qilinayotgan obyektning elektron holati aniqlanadi va har bir holat yoki holatlar sistemasi hisoblashlar bazisini hosil qiluvchi orbitallar beriladi. Elektron energiyasi va tulqin funksiyasi hisoblanadigan molekula yadrolarning geometrik konfiguratsiyalari to'plami ajratib olinadi. Masalan NSI molekulasiyining dissosiasiya energiyasini topish uchun eng kamida teng og'irlikdagi atom yadrosi va yetarlicha katta bo'lgan ikkita masofa uchun elektron masalani yechish kerak. Hisoblashlar jarayonida, misol uchun teng og'irlikdagi izomerlar yoki o'tishlar holatlarini qidirishda, yadrolarning geometrik konfiguratsiyalari to'plami o'zgarishi mumkin. Har bir yadro konfiguratsiyalari uchun quyidagi umumiy ko'rinishdagi molekulyar integrallar hisoblanadi:

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

Bu yerda, A - bir elektronli operator. Bu integrallar har bir elektron holat energiyasini baholash va molekulyar orbitallarni topish imkonini beradi. Bundan keyin, variatsion usullar yordamida elektronlar harakatining muvofiqlashtirilganligi – elektron korrelyatsiyani hisobga olgan holda ma'lumotlar aniqlashtiriladi. Buning uchun esa, valent bog'lanishlar usuli ishlatiladi. Olingan ko'p elektronli to'lqin funksiyasi molekula xossalari, misol uchun dipol yoki kvadrupol momentlari, qutblanganligini va boshqalarni hisoblash imkonini beradi [13]. Ushbu keltirilgan hisoblashlar amalga oshirilgandan keyin molekullarning har bir elektron holati uchun yadrolarning teng og'irlikdagi geometrik konfiguratsiyalari topiladi. Bu holatlar uchun tenglamalar yechimlari to'g'risidagi nazariya keyingi paragrafda batafsil keltirilgan.

Bugungi kunda noempirik hisoblash usullari molekula tuzilishi va o'zaro joylashishi hamda ularning elektromagnit nurlanish bilan o'zaro ta'sirlashishini yetarli darajada o'rganish imkonini beradi. Kichik molekullar uchun noempirik hisoblashlar aniq natijalar berib, ayrim hollarda tajriba natijalaridan ham ustunlikka ega bo'ladi. Hisoblash qurilmalari – kompyuterlarning rivojlanishi sababli yetarlicha murakkab sistemalar, misol uchun kislotali birikmalarning ham xossalari hisoblash imkonini yaratdi. Bu birikmalarda olingan spektroskopik

tajriba natijalarini tasdiqlash va suyuq holatlarda agregatlarning hosil bo'lish mexanizmlarini izohlashda katta qulayliklar tug'dirmoqda [13].

Noempirik hisoblashlar natijasini spektroskopik usullar yordamidagi tadqiqotlar natijalari bilan solishtirish orqali o'rganilayotgan sistemaning tabiati va o'ziga xos tomonlarini yetarli darajada tushuntirish mumkin bo'ladi. Kvant kimyoviy hisoblashlar jarayonida o'rganilayotgan jarayon modellashtiriladi va real tajribalarda olingan natijalarga asosan hisoblashlar amalga oshiriladi.

Taklif qilingan modelning o'lchangan tajriba natijalariga mosligiga erishish uchun aniqlangan yaqinlashish doirasida molekulyar sistema uchun Shredinger tenglamasini yechish orqali amalga oshiriladi.

Shredingerning elektron tenglamasi yechimini fizik-matematik qonunlarga asoslangan Xartri-Fok yoki boshqa bir elektron korrelyasiyani hisobga oluvchi usullar yordamida olish mumkin. Buning uchun esa fundamental fizik doimiylar va atom yadrolarining soni va tarkibini bilish talab qilinadi. Birinchi navbatda, Born-Oppengeymer yaqinlashishini qo'llab, yadrolar koordinatalari ko'rinishida molekula tuzilishi beriladi. Shundan keyin, molekulyar orbitallar yaqinlashishi tanlanadi va atom orbitallari tasvirlovchi analitik funksiya tanlanadi. Bu funksiyaga «bazis funksiya» yoki oddiy qilib «bazis» deyiladi. Shu bilan tashqi ma'lumotlar chegaralanadi va zarur integrallarni hisoblash orqali o'za'ro moslashgan hisoblashlar amalga oshiriladi. Zarur hollarda molekulaning simmetriyasi inobatga olinadi. Molekulyar orbitallarning bunday hisoblash usuli noempirik yoki ab initio deb ataladi [14].

Hisoblashlarning murakkablik darajasi turlicha bo'lishi mumkin: hisoblashlarda to'liqlik darajasini oshirish uchun uyg'ongan elektron konfigurasiyalarini qo'llash mumkin, yoki bo'lmasa Xartri-Fok usuli bilan cheklanish ham mumkin. Noempirik hisoblashlarda qo'llaniladigan bazis funksiyalar soni ham turli xil bo'lishi mumkin. Barchasi hisoblashlarning maqsadi va qo'llanilayotgan kompyuter darajasi orqali aniqlanadi [14]. Noempirik hisoblashlar bugungi kunda turli xil bazis qatorlariga ega bo'lgan Xartri-Fok sxemasiga asoslanadi. Molekulyar sistemaning xossalari aniqlash bazis qatori va

korrelyasion effektlarga monoton bog'liq bo'ladi [14]. Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan GAUSSIAN [14] dasturida turli xil atom orbitallari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha zamonaviy dasturlarda gaus tipidagi orbitallarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilish mumkin.

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

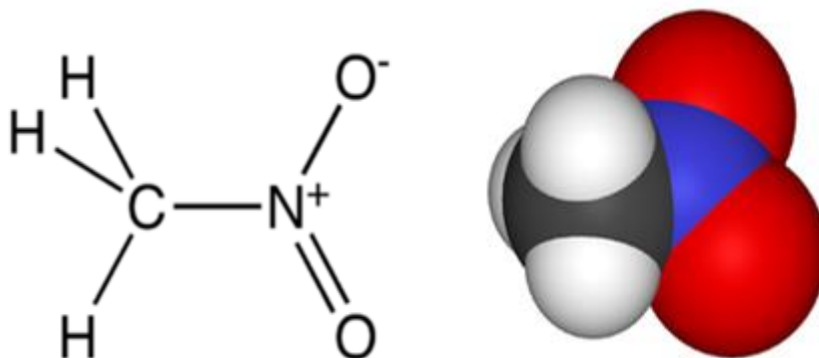
- Teng og'irlikdagi geometrik tuzilish;
- To'liq elektron energiya;
- Potensial sirtidagi lokal minimumga to'g'ri keluvchi garmonik chastotalar to'plami.

Ushbu keltirilgan natijalarni hisoblash quyidagi ketma ketlikda amalga oshiriladi: Birinchi bo'lib, boshlang'ich geometrik tuzilish bittadeterminantli Xartri-Fok usuli bilan 6-31G* (HF/6-31G*) bazislar to'plamida amalga oshiriladi [13]. Zaryadlar, dipol moment hisoblanadi va oxirgi qadamda garmonik chastotlar va umumiy energiya hisoblanadi. Chastotlar 6-31G*(Xartri-Fok strukturasi) [13] orqali hisoblanib, nazariyaga asosan tajriba natijalari bilan mos kelishini ta'minlash maqsadida 0.8929 faktorga ko'paytiriladi.

II-BOB. AMALIY QISM

1-§. Tadqiqot obyektni tanlash

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



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

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

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

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

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

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

2-§. Nazariy hisoblashlar va uning tavsifi

Molekula murakkab kvant sistema bo'lib, umolekuladagi elektronlarning harakatini, atomlariningtebranmavamolekulaningaylanma harakatini hisobga oluvchi Shredinger tenglamasi bilan ifodalanadi. Bu tenglamani echimi juda murakkab bo'lgani uchun odatda uni elektron va yadrolar uchun alohidayechiladi.Molekulaning energiyasini o'zgarishi asosan uni tashqi qobig'idagi elektronlarning holatini o'zgarishi bilan bog'liqdir. Lekin molekuladagi elektronlarning ma'lum bir turg'un holatida ham molekula yadrolari umumiy inertsia markazi atrofida tebranma vaaylanma harakat qilishi mumkin. Molekulaning energiyasi asosan uch harakatga mos energiyalarning yig'indisiga teng:

$$E \approx E_{el} + E_{teb} + E_{ayl}$$

bunda E_{el} - elektronlarining yadroga nisbatan harakat energiyasi; E_{teb} - yadroning tebranma harakat energiyasi; E_{ayl} - yadroning aylanma harakat energiyasi bo'lib, u molekulaning fazodagi vaziyatini davriy ravishda o'zgarishiga bog'liq bo'lgan energiya.Tajribadan aniqlanishicha $E_{el} = 1 \div 10$ eV, $E_{teb} \approx 10^{-2} \div 10^{-1}$ eV; $E_{ayl} \approx$

$10^{-5} \div 10^{-3}$ eV ga teng. Ya'ni $E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{ayl}$ tengsizlik o'rinli buladi. Bu energiyalar o'zaro quyidagi nisbatda taqsimlangan:

$$E_{el} : E_{teb} : E_{ayl} = 1 : \sqrt{\frac{m}{M}} : \frac{m}{M}$$

bu erda m - elektron massasi, M -molekuladagi yadro massasi, $m/M = 10^{-5} \div 10^{-3}$.

Molekulaning chiziqli o'lchami valent elektronlarning harakat amplitudasi tartibidagi kattalik bo'lib, odatda $\approx 10^{-8}$ sm. Bundan elektronlar harakati bilan bog'liq bo'lgan molekulaning elektron energiyasi E_{el} ham atom energiyasi tartibidagi kattalik ekanligi kelib chiqadi. Molekulalarning tuzilishi va ularning energiya satxlarining xususiyatlari kvant o'tishlarda sochilgan nurlanish (yutilish) spektrida, ya'ni molekula spektrida namoyon bo'ladi. Molekulaning nurlanish spektri kvant mexanikasidagi tanlash qoidasiga mos holda (masalan, aylanma yoki tebranma harakatga mos kvant sonining o'zgarishi - ± 1 ga teng bo'lishi kerak) energetik sathlar tarkibi bilan aniqlanadi.

Shunday qilib, sathlar orasidagi turli xil o'tishlardan turli xil spektrlar hosil bo'ladi. Molekulaning spektral chizig'i chastotasi bir elektron sathdan boshqasiga o'tishga mos keluvchi (elektron spektrlarga) yoki biror tebranma harakatga mos kelgan energetik sathdan ikkinchisiga o'tishga mos kelishi mumkin. Molekulalar spektri ham chiziqli bo'lib, ular spektrning Ultra Binafsha, Infra Qizil va ko'zga ko'rinuvchi sohasida joylashishi mumkin. Aylanma sathlar bir-biriga juda yaqin joylashgani uchun ularga mos keluvchi spektral chiziqlar ham bir-biriga juda yaqin bo'lib, ular hatto tutashib ketadi.

Shuning uchun ajrata olish qobilyati o'rtacha bo'lgan spektral optic asboblarda bu chiziqlar tutashib ketgandek, yo'l-yo'l bo'lib ko'rinadi. Lekin ajrata olish qobilyati katta bo'lgan optik asboblarda ularni bir-biriga juda yaqin joylashgan, alohida chiziqlardan iborat ekanini qo'rish mumkin va bu yo'llarning kichik chastotalar tomonidagi chegarasi keskin, chastotaning katta qiymatlari tomonidagi chegarasi esa susayishgan ekanini ko'rish mumkin. Molekuladagi atomlar soni ortishi bilan molekula spektri murakkablashib, faqat keng yo'llar ko'rina boshlaydi. Molekulalarning aylanma va tebranma energetik sathlarini

modda faqat gaz holatda bo'lganda o'rganish mumkin. Moddaning suyuq va qattiq holatida molekulalarning o'zaro ta'siri tufayli ularning tebranma va aylanma energetik sathlarini o'rganish qiyinlashadi.

Ushbu malakaviy bitiruv ishida olidimizga qo'yilgan maqsad, tajribada olingan natijalarini nazariy hisoblashlar bilan taqqoslash va yanada to'ldirishdan iborat edi. Bu hisoblashlar tajribada olingan natijalarni yanada to'ldirish bilan birga, tajriba natijalarini tahlil qilishni ham osonlashtiradi.

Bizning ishimizda qo'llanilgan hisoblashlar Gaussian 98W dasturida Xartri-Fok yaqinlashishida 6-31G++(d,p) to'plami negizida amalga oshirildi [13]. Nazariy hisoblashlar natijalarida quyidagi tartibda xatoliklarni hisobga olish talab etiladi [13-14]:

- bog'lanish uzunliklari 0,01 - 0,02 Å gacha aniqlikda hisoblanadi;
- valent burchaklar ~ 1 % gacha aniqlikda;
- Energiyalar 2 kkal/mol gacha aniqlikda hisoblanadi.
- Chastotalar uchun esa 10-12 % ga yuqori chiqadi, tajriba natijalari bilan taqqoslash uchun ko'paytuvchi $0,89 \pm 0,01$ ishlatiladi.

III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

1-§. Nitrometan agregatlarini kvanto- ximik

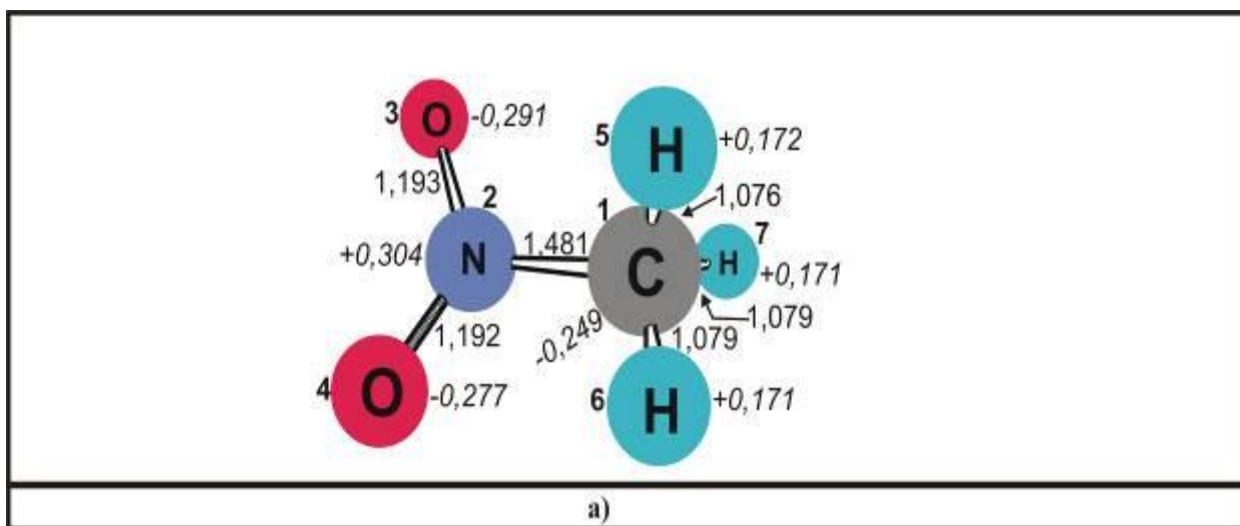
hisoblashlar yordamida o'rganish

Nitrometan katta dipol momentiga ega bo'lgan molekulalar sirasiga kiradi [15] ishga muvofiq uning dipol momenti 3,54 D ga teng. Shuning uchun ham asetonitril va asetondagi kabi [16-18] dipol agregasiyalanish imkoni mavjud. Bunda suyuq asetonitril va asetondagi kabi molekulalar antiparallel orientasiyalanishi yoki molekulalar bir-biriga orientasiyalanishi kuzatiladi. Nitrometan molekulasining bir halqasi asosan manfiy zaryadli atomlar tufayli manfiy zaryadlangan (kislorod atomlari, azot ham odatda elektromanfiy atomdir), boshqa halqasi musbat vodorod atomlari tufayli musbat zaryadlangan. Shuningdek, bir molekulaning vodorod atomlari elektromanfiy kislorod atomlari bilan qo'shni (yonma-yon) bo'lganligi tufayli molekulalar kuchsiz vodorod bog'lanish hosil bo'lish imkoniyati mavjud. Suyuq nitrometan molekulalari uchun orientatsiya relaksatsiya vaqti [19] da aniqlangan, uning qiymati molekulalar agregatsiyasi ehtimolliligini ko'rsatadi. Nitrometan molekulalarining o'zaro agregatsiyasi masalasini aniqlash maqsadida biz nitrometanning monomer, dimer va trimerlari hosil bo'lishini kvanto-ximik hisoblashlar yordamida o'rgandik.

Hisoblashlar Xartri-Fok yaqinlashishida 6-31G++(d,p) Gauss funksiyalari to'plami negizida Gaussian-98 dasturida amalga oshirildi [20]. Hisoblash natijalari quyidagi 1-rasmda keltirilgan. Bu erda molekulalarning o'zaro joylashishishi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimoti, tebranish chastotalari, dimer, trimer hosil bo'lish energiyalari aniqlandi.

Rasmdan ko'rish mumkinki, haqiqatan ham nitrometan molekulalari dimerli agregatlar hosil qilar ekan. Dimer hosil bo'lishda birinchi molekulaning H^{12} atomi bilan qo'shni molekulaning O^3 atomi va H^{13} hamda O^4 atomlari o'rtasi ikki xil kuchsizvodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida yopiq agregatlar hosil bo'ladi. Bunda atomlar orasidagi masofa deyarli o'zgarmaydi. Faqatgina molekulaning

C⁸-H¹³ bog'i boshqa C-H bog'larga nisbatan biroz uzunroqdir. Boshqa molekulada esa C-H bog'lar uzunlik jihatidan biroz farq qiladi. Monomer molekulada C¹-H⁷ bog' uzunligi boshqa C-H bog' uzunliklaridan farq qiladi, bu H⁷ atomning elektromanfiy NO₂ guruh bilan o'zaro ta'sirlashuvi bilan bog'liq bo'lishi mumkin.

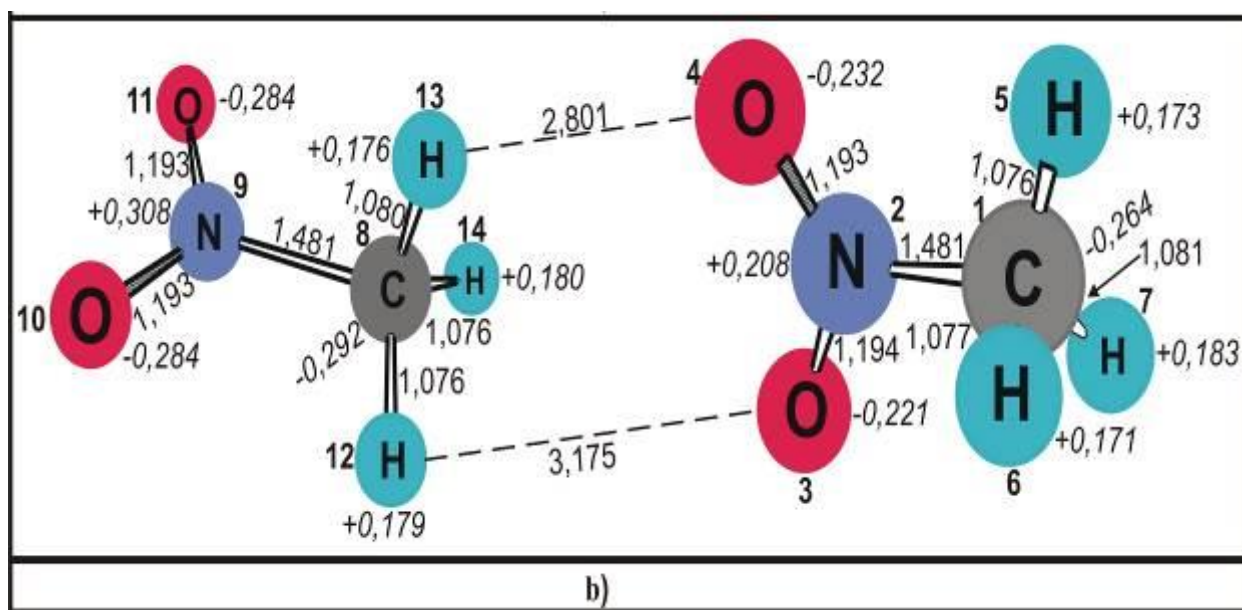


1-rasm. Nitrometan molekulası monomeri

Ta'kidlash lozimki, C⁸-H¹³ bog'ning uzayishi H¹³...O⁴ kuchsiz vodorod bog'lanish hosil bo'lishi bilan bog'liqdir, uning uzunligi 2,801 Å ga teng bo'lib O⁴atomining manfiy zaryadi -0,232 gacha oshadi, ayni vaqtda O³ atomning zaryadi -0,221 oshadi, lekin H¹²... O³ bog' uzunligi 3,175 Å ga teng bo'lib, odatiy vodorod bog'lanish uzunligidan biroz kattadir.

Yana shuni ta'kidlash lozimki, azot atomi to'rtta valent bog'lanishda ishtirok etishi mumkin, shuning uchun ham N-O bog'lar o'ziga xos bo'lib, monomerda kislorod atomlarining zaryadlari turlicha bo'ladi (O⁴ -0,227, O³ zaryadi esa -0,291). Shuning uchun ham N⁹ – O¹⁰ bog'lanish qo'sh bog'ga yaqin deb taxmin qilish mumkin, lekin O¹¹ – va O¹⁰ zaryadlarning farqi dimerda har bir kislorod atomi manfiy zaryadini oshishi natijasida(monomerda O³ zaryadi -0,291, O⁴ ning zaryadi -0,277, dimerda esa O¹¹ ning zaryadi -0,294, O¹² ning zaryadi -0,284) dimer hosil bolishiga molekulaning O³ va O⁴ atomlarining zaryadlari kamayadi (monomerda O³ ning zaryadi -0,291, O⁴ ning zaryadi -0,277, dimerda esa O³ ning zaryadi -

0,221, O⁴ ning zaryadi -0,232), monomerdagi kabi O³ va O⁴ atomlar zaryadlari farqi mavjud bo'ladi.

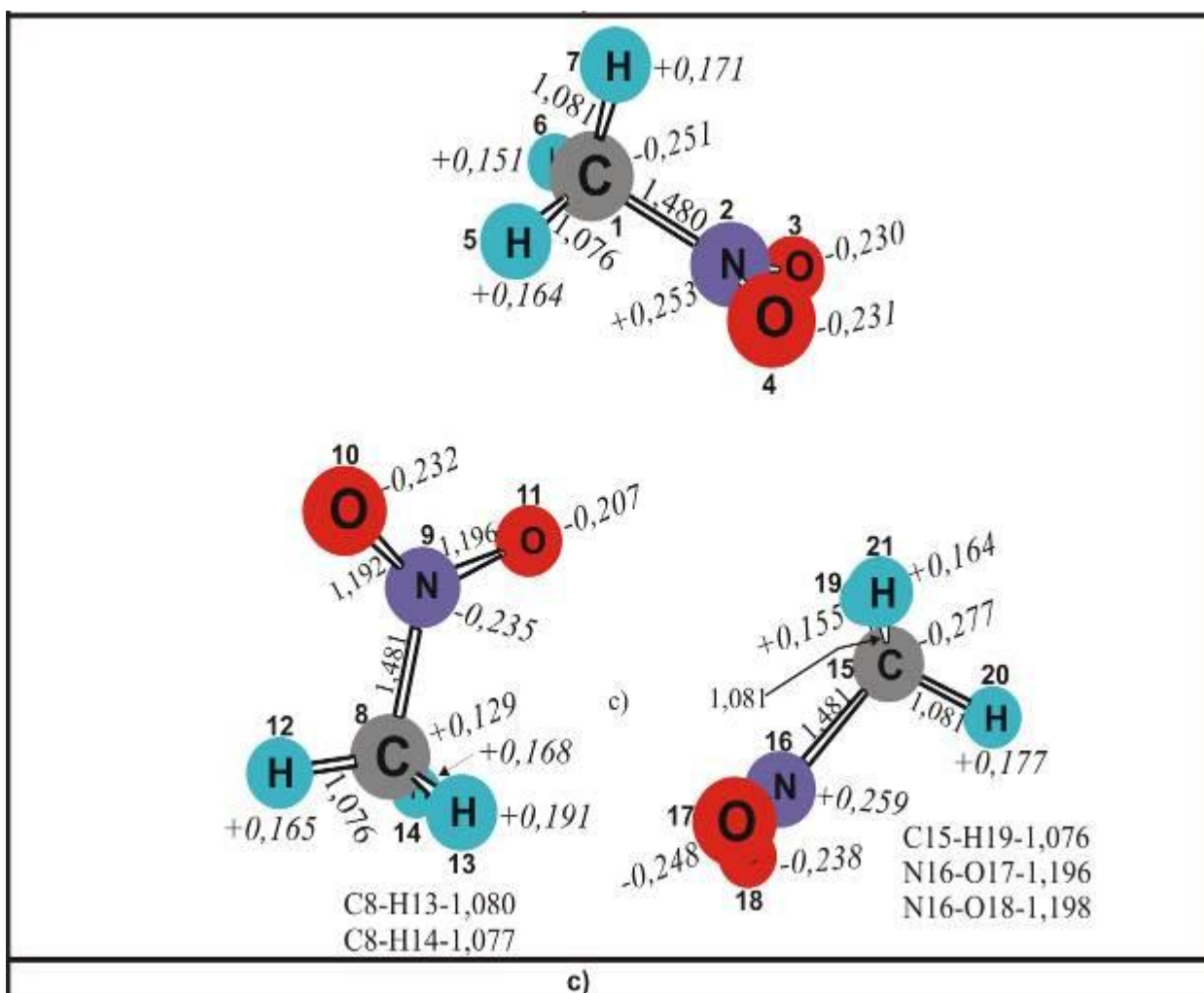


2-rasm. Nitrometan molekulasini dimeri

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

1 Rasmning c-qismidanitrometan molekulasining trimer agregati strukturasi keltirilgan.Ko'rish mumkinki, CH₃ guruhining qo'shni molekulalar NO₂ guruhi tomoniga orientatsiyasi bo'lgan yopiqagregat hosil bo'lar ekan.Bunda metil guruhlar C-H bog'lanishlar uzunligi umuman o'zgarmaydi.Har bir molekulaning NO₂ guruhi N-O bog'lanishi haqida ham xuddi shu fikrni bildirish mumkin.C-N bog' uzunligi o'zgarishi ro'y bermaydi, lekin trimer hosil bo'lishida atomlar zaryadlarining sezilarli o'zgarishi ro'y beradi.Bu trimer hosil qiluvchi molekulalar uchun turlichadir. Bu holat har bir molekulaning NO₂ guruhi uchun sezilarlidir. Trimerning bir molekulasidan ikkinchisiga o'tganda azot atomining musbat zaryadi va uglerod atomining manfiy zaryadi sezilarli o'zgaradi. Trimerda

molekulalar orasida kuchsiz vodorod bog'lanish ham hosil bo'ladi: $O^4-H^{21}-3,193$ Å, $O^{17}-H^{11}-3,366$ Å, $H^5-O^{10}-2,805$ Å, $O^{17}-H^{21}-2,401$ Å.



3-rasm. Nitrometan molekulasi trimeri

Trimer uchun dipol o'zaro ta'sirlashuv va kuchsiz vodorod bog'lanish hisobiga umumiy energiya yutug'i 10,5 kkal/mol, dipol momenti 2,22D ni tashkil etadi.

Kombinatsion sochilish spektrida o'zaro va birgalikda tebranishlarning qator kichik chastotalari namoyon bo'ladi. Dimer uchun $11,5 \text{ cm}^{-1}$, trimer uchun $22,0 \text{ cm}^{-1}$. Dimer va trimer uchun ham bu spektral chiziqlar intensivliklari kichik va Reley chizig'i, qanoti fonida (200 cm^{-1} gacha) kuzatilishi qiyin. Ichki tebranishlar holida spektral chiziq dubletga ajraladi, ular yuqori va past chastotalar sohasiga siljiydi. Masalan, KS spektirida monomerning $3384,7 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 0,74$) spektral chiziqiga

dimerda $3385,3 \text{ cm}^{-1}$ va $3392,7 \text{ cm}^{-1}$ (ikkalasi uchun ham $\Delta = 0,75$) ni spektral chizig'i mos keladi. Bu spektral chiziqlar bir molekulaning C-H tebranishi va ikkinchi molekulaning C-H tebranishiga mos keladi. Monomerning $11042,5 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 0,0739$) spektral chizig'iga dimerda 1041 cm^{-1} ($\Delta = 0,12$) va $1042,8 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta = 0,06$) spektral chiziqlar mos keladi va h.k. hisoblashlarga ko'ra dimer hosil bo'lish energiyasi $2,9 \text{ kkal/mol}$, dipol momenti $8,89 \text{ D}$ tashkil etadi. C-H tebranishlar spektral chiziqlari siljiydi. Trimer ichki molekulyar tebranishlariga ham xuddi shunday manzara kuzatiladi. Bunda ham C-H tebranishlar uchun past chastotalar tomonga siljish mavjud. Ta'kidlash lozimki, trimerda har bir spektral chiziq o'rta tashkil etuvchiga ajraladi, qator hollarida depolyarizatsiya koeffisienti o'zgaradi. Masalan, hisoblashlarga muvofiq 1677 cm^{-1} spektral chiziq to'lqin sonlari $1680,7 \text{ cm}^{-1}$, $1684,9 \text{ cm}^{-1}$, $1686,6 \text{ cm}^{-1}$, depolyarizatsiya koeffisientlari most ravishda $0,19$, $0,71$, $0,73$ bo'lgan uchta spektral chiziqqa ajraladi, monomerning $3250,8 \text{ cm}^{-1}$ spektral chizig'i to'lqin sonlari $3249,8 \text{ cm}^{-1}$, $3249,9 \text{ cm}^{-1}$ va $3252,5 \text{ cm}^{-1}$ depolyarizatsiya koeffisientlari most ravishda $0,06$, $0,055$ va $0,01$ bo'lgan spektral chiziqlarga ajraladi.

$I_{\parallel}$ va $I_{\perp}$ qutublangan tashkil etuvchilarning turli tarkibini hisobga olgan holda spektral chiziqlarga ushbu tashkil etuvchilar maksimumlari chastotalari most kelmasligini kutish mumkin.

XULOSA:

1. Nitrometan molekulasini monomer, dimer hamda trimerlari uchun nazariy hisoblashlar RHF yaqinlashishida o'rganildi.

2. Nazariy hisoblashlar orqali nitrometan molekularining o'zaro orientatsiyasi, bog' uzunliklari, tebranish chastotalari, agregatlar hosil bo'lish energiyalari aniqlandi.

3. Dimer hosil bo'lishida C-H guruhidagi H-atomi bilan qo'shni molekulani kislorod atomi orasidagi kuchsiz vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida yuzaga kelishi ko'rsatib o'tildi.

4. Yuqorida bayon etilganlardan kelib chiqadiki, dimerda molekular o'zaro ta'sirlashuvi murakkab bo'lar ekan: ta'sirlashuvning asosiy mexanizmi dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuvidan iborat.

5. Trimer hosil bo'lishida dipol-dipol o'zaro ta'sirlashuv va kuchsiz vodorod bog'lanish hisobiga umumiy energiya yutug'i 10,5 kkal/mol teng ekanligi aniqlandi.

6. Trimer hosil bo'lishida molekulaning CH₃ guruhidagi H-atomi NO₂ guruhi tomonga orientatsiyalanadi hamda yopiq halqa ko'rinishga ega bo'lishi aniqlandi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. М.Г.Бахшиев. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. – Ленинград: Наука. 1972, с.4-22.
2. Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва: Знание. 1983. - 64 с.
3. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. “Высшая школа”. Москва 1984. С.156
4. И.Т. Гороновский и др. "Краткий справочник по химии" Киев — 1987г.
5. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. Москва: Мир. 1964. -462 с.
6. В.М.Велебров.”Водородная связь” Киев. НауковаДумка.169 с.
7. Оралова Н.Д."Молекулярная спектроскопия" 1981. И5.
8. У.Н.Тошкенбоев, Ф.Х.Тухватуллин, А.К.Атаходжаев, А.Жумабаев. Исследование времени ориентационной и колебательной релаксации бензола, пиридина и других жидкостей по спектрам комбинационного рассеяния. \\\\ Узбекиский физический журнал, 1992 г. №5. стр.75-78.
9. Г.С. Ландсберг "Оптика" . Тошкент "Ўқитувчи"— 1981 йил.
10. Ғ.Муродов. “Атом ва молекуляр спектроскопия”. Самарканд 2004.СамДУ.120-123 бет.
11. Денисов Г.С., Соколов Н.Д. Водородная связь. //Химическая энциклопедия. Москва: Сов.Энциклопедия, 1988. Т.1. С.403-404.
12. Т.Кларк “Компьютерная химия”. - Москва. Изд. “МИР” 1990. -269 с.
13. В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев “Теория строения молекул”.- Москва. ВШ. 1979. -359 с.
14. 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.

15. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. М.: “Наука” (1970) С. 560.
16. А.В.Жукова, М.В.Чулановский. Сб. Молекулярная спектроскопия. Изд. ЛГУ, (1960).
17. F.H. Tikhvatullin, A. Jumabaev, G.Muradov, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov. // J. Raman spectroscopy. (2005). V.36, Issue (10). P. 932-937.
18. F.H. Tikhvatullin, U.N. Tashkenbaev, A. Jumabaev, H. Hushvaktov, A. Absanov, G. Sharifov. // J. ofNonlinearOpticalPhysicsandMaterials (inpress)
19. В.Е.Погорелов, А.И.Лизенгевич, П.П.Кондиленко, Г.П.Буян. // Успехи физических наук. (1979). Т.127, Вып.4. С.683-702.
20. M.J.Frisch, G.W.Trucks, H.B.Schlegel, Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).