

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

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

FIZIKA FAKULTETI

FIZIKA YO'NALISHI

«OPTIKA» KAFEDRASI

XOLIQULOV O'TKIRJON ARZIMURATOVICH

**CHUMOLI KISLOTASI VA UNING ERITMALARIDA
MOLEKULYAR AGREGATSIYALARNI KOMBINATSION
SOCHILISH SPEKTRLARI HAMDA KVANTO-KIMYOVIY
HISOBLASHLAR YORDAMIDA O'RGANISH**

BITIRUV MALAKAVIY ISHI

Ilmiy rahbar: f.-m.f.d., prof. A.Jumabaev

«____» _____ 2016 yil

Bitiruv malakaviy ishi Optika kafedrasida bajarildi. Kafedraning 2016 yil
____ dagi majlisida muhokama qilindi va himoyaga tavsiya etildi
(bayonnoma №____)

Kafedra mudiri:

dots. Z.U.Mamatov

Bitiruv malakaviy ishi YaDAKning 2016 yil «__» _____ dagi
majlisida himoya qilindi va _____ ball bilan baholandi (bayonnoma № ____).

YaDAK raisi:

A'zolari:

SAMARQAND – 2016

MUNDARIJA

KIRISH	3
I BOB. NAZARIY QISM	6
1.1 §. Yorug'likning suyuqliklarda sochilishi.....	6
1.2 §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrida namoyon o'lishi.....	14
1.3 §. Vodorod bog'lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi.....	20
1.4 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda tebranish chastotalari.....	24
II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLARNI BAHOLASH	32
2.1 §. Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni tajribaga tayyorlash.....	32
2.2 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.....	36
2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi.....	37
III BOB. OLINGAN TAJRIBA NATIJALARI TAHLILI	
3.1 §. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida chumoli kislota va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni o'rganish.....	40
Xulosa	48
Foydalanilgan adabiyotlar	49

Kirish

Ishning dolzarbligi: Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin egallaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sir molekulalararo vodorod bog'lanishda molekulalarning tebranma spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Bu esa muhitlar strukturasi va xossalari to'g'risidagi ma'lumotlarni o'rganish imkonini beradi. Molekulalararo vodorod bog'lanishni o'rganishda ko'plab usullar mavjuddir. Bu usullardan biri yorug'likning kombinatsion sochilish usulidir. Yorug'likning kombinatsion sochilish usuli moddaning molekulyar tuzilishini tadqiq etishning muhim usuli hisoblanadi. Molekula tebranishlarining xususiy chastotalari bu usul yordamida osongina aniqlanadi. Bu usul molekula simmetriyasining xarakteri, molekulalar ichida ta'sir qiladigan kuchlarning kattaligi va umuman molekulyar dinamikaning o'ziga xos tomonlari to'g'risida fikr yuritishga imkon beradi.

Molekulalararo vodorod bog'lanish hayotning muhim tarkibiy qismi hisoblangan suvning va boshqa suyuqliklarning zarrachalari orasidagi ta'sirini vujudga keltiradi. Toza suyuqliklar va ularning eritmalarini amaliyotda qo'llanilishi tufayli ularning hossalari chuqur o'rganish zaruriyati paydo bo'ladi. Bizga ma'lumki, suyuqliklar va ularning turli xil eritmaları 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 chumoli kislotasini tanlab oldik.

Tadqiqot obyekti: Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi hali to'lig'icha o'rganilmagan. Malakaviy ishidagi tadqiqotlar chumoli kislotasi va uning to'rt xlorli uglerod hamda geksan bilan eritmasida o'tkazildi. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy

hisoblashlar molekulyar agregatlar hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntirishda mavjud bo'lgan muammolarni yechish uchun xizmat qiladi.

Ishning maqsadi va vazifalari: kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali chumoli kislota va uning to'rt xlorli uglerod hamda geksan bilan eritmasi misolida molekulalararo vodorod bog'lanishning spektral namoyon bo'lishi haqida yangi ilmiy ma'lumotlar olishdan iborat.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar bajarildi:

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

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

Tadqiqot ishning ilmiy yangiligi: toza chumoli kislota molekulalari o'zaro kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va bu maksimumlar orasidagi farq 50 cm^{-1} ni tashkil etar ekan. Chumoli kislotasini CCl_4 eritganimizda molekulalararo vodorod bog'lanish hosil tufayli hosil bo'lgan agregatlarni buzar ekan va buning natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan. Shuningdek, chumoli kislotasini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlarni alohida-alohida ko'rish imkoni hosil bo'lar ekan. Chumoli kislota molekulasi C-H guruhi toza chumoli kislota ham suv bilan eritmasida ham molekulalararo vodorod bog'lanishda qatnashar ekan va spektral chiziqning anomal kengayishiga olib kelar ekan. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ikkita chumoli kislota molekulasi

molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lishi va dimer hosil bo'lish energiyasi 13,2 kkal/molga tengligini ko'rsatdi.

Tadqiqot ishining amaliy ahamiyati: bunday tadqiqotlar fundamental xarakterga ega, optika va molekulyar fizikaning muammoli masalalarini yechishga qaratilgan, ya'ni – moddaning suyuq holatida molekulalar agregasiyasi masalalarini yechish, moddaning makroskopik xossalarini aniqlashda agregasiyalar o'rnini aniqlash, molekulalararo vodorod bog'lanish muammolarini o'rganish uchun molekulyar spektroskopiya usullarini rivojlantirish. Molekulyar agregasiyalar va molekulalararo vodorod bog'lanishning tirik organizmlar hayoti va faoliyatidagi o'rnini hisobga olganda, bunday tadqiqotlar tirik organizmlar faoliyati jarayonida molekulyar agregasiyalar molekulalararo vodorod bog'lanish rolini chuqurroq tushunishiga olib keladi.

Bitiruv malakaviy ishi – kirish, 3 ta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat bo'lib, ish 52 sahifada bayon qilingan.

I BOB. NAZARIY QISM

1.1 §. Yorug'likning suyuqliklarda sochilishi

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

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

Yorug'likning suyuqliklarda sochilishining termodinamika qonunlariga asoslangan fenomenologik nazariyasini Eynshteyn yaratdi. Bu nazariyada suyuqlik uzluksiz muhit deb faraz qilinadi va suyuqlik tuzulishining biror modeliga asoslanmaydi. Shu sababli bu nazariya fenomenologik nazariya deyiladi. Sochilish intensivligini topishda faqat zichlik va temperatura fluktuatsiyalari hisobga olinadi. Chunki oriyentatsiya fluktuatsiyasini termodinamika qonunlari asosida hisoblab bo'lmaydi [1].

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

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

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

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

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

juda kichik bo'lganidan temperatura fluktuatsiyasi tufayli sochilgan yorug'lik intensivligi umumiy intensivlikning 0,1 – 1% ni tashkil etadi. Shuning uchun ham dielektrik singdiruvchanlik fluktuatsiyasining temperatura fluktuatsiyasiga bog'liq

qismini hisobga olmaymiz. Faqat zichlik fluktuatsiyasi hisobga olinadi. Agar suyuqlik elektr maydoniga kiritilsa u qutblanadi va dipol momenti

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

Biror v hajmning dielektrik singdiruvchanligi

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

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

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

Agar suyuqlikga qutblangan yorug'lik tushayotgan bo'lsa, xar bir molekulada dipol momenti paydo bo'lib, u elektromagnit to'lqinlar tarqata boshlaydi. O'zgaruvchan dipol momentiga ega bo'lgan v xajmdagi molekulalarning tarqatgan elektromagnit to'lqinlarining r masofadagi nuqtada hosil qilgan elektr maydon kuchlanganligini quyidagicha yozsa bo'ladi [2]:

$$E^{s1} = E^s + \Delta E^s = \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} v E \sin \theta + \frac{\omega^2}{c^2 r} \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} v E \sin \theta \quad (6)$$

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

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

bunga (1) ni qo'ysak

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

Kuchlanganlik fluktuatsiyasi zichlik fluktuatsiyasi bilan xarakterlanadi. Sochilgan yorug'lik intensivligini topish uchun kuzatilayotgan nuqtaga hamma elementlar hajmlardan kelayotgan elektromagnit to'lqinlar maydon kuchlanganliklari fluktuatsiyalarining summasini olib, uni kvadratga ko'taramiz:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bu Eynshteyn-Smoluxovski formulasi, bu yerda Y – sochilish burchagi. Bu formula gazlar uchun chiqarilgan formulaga o'xshaydi [1,2]. (15) dan sochilish va ekstinksiya koeffitsiyentlarini topsak,

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

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

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

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

buni N_A ga bo'lamiz:

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

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

hamda

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

ni hisobga olsak,

$$I = I_0 \frac{\pi_2}{2\lambda^4 r^2} \cdot \frac{P}{N_1} 4(n-1)^2 V (1 + \cos^2 Y) \quad (20)$$

bundan

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

Shu formulani chiqarish kerak edi.

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

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

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

Izotrop zarrachalar uchun Ramanatan nazariyasini ko'rib chiqamiz. Agar suyuqlikka qutblangan yorug'lik tushayotgan bo'lsa, uning elektr maydon kuchlanganligi ta'sirida o'zgaruvchan dipolga ega bo'lib qolgan molekula o'zidan

ikkilamchi elektromagnit to'lqinlar socha boshlaydi. Bu molekulaning dipol momenti,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Bu qutblangan yorug'lik tushganda izotrop molekulari suyuqlikdan sochilgan yorug'lik intensivligini hisoblash formulasi [3-4].

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

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

Bundan sochilish konstantasini topsak,

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

King-Ramanatan formulasi kelib chiqadi.

Suyuqlik molekulari anizotrop bo'lganda, zichlik fluktuatsiyasi bilan birga anizotropiya fluktuatsiyasini ham hisobga olmoq kerak [5]. Anizotropiya fluktuatsiyasi Raman nazariyasida xuddi gazlarda anizotrop sochilishni topgandagidek hisobga olinadi. Gazlar uchun olganimizda $\left(\overline{\Delta \sum \vec{P}_i \vec{q}} \right)^2$ ning o'rtacha qiymatini topgan edik.

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

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

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

Agar $\overline{\Delta N^2}$ ning qiymatini (27) dan (33) ga qo'yib, birinchi va uchinchi hadlarni guruhlab, ikkinchi xadning o'rtacha qiymatini topib intensivlik formulasini qo'ysak, 90° burchak ostida sochilayotgan yorug'lik intensivligining formulasini hosil qilamiz. Agar $n^2 - 1 = (n^2 + 2) \frac{4\pi}{3} N_1 \alpha$ ni hisobga olsak,

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

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

Umumiy intensivlik,

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

Bu yerda $\beta = KTN_I V$.

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

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

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

Raman bilan Krishnan bu farqni molekulaga ta'sir qiluvchi maydon anizotrop, anizotropik esa molekulalarning sferik emasligidan kelib chiqqan deb tushuntirmoqchi bo'ldi. Shunday qilib, maydon va molekulaning anizotropligini hisoblab chiqdi. Lekin natija tajribaga muvofiq tushmadi. Chunki ular hisoblagan effekt hisobga olmaslik darajada kichik edi. Asosiy sabab molekulalar orasidagi oriyentatsion o'zaro ta'siridir [6-7].

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

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

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

Umumiy intensivlik,

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

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

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

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

yoki

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

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

Shuning uchun tajribada o'lchangan intensivlik,

$$I_{\parallel} = \frac{6}{13} I_{an}, \quad I_{\perp} = I_{u3} + \frac{7}{13} I_{an} \quad (42)$$

Bundan

$$\Delta = \frac{I_{\parallel}}{I_{\perp}} = \frac{\frac{6}{13} I_{an}}{I_{u3} + \frac{7}{13} I_{an}} \quad (43)$$

Demak,

$$I_{an} = I_{u3} \frac{13\Delta}{6-7\Delta} \quad (44)$$

Umumiy intensivlik,

$$I = I_{u3} + I_{an} = I_{u3} + I_{u3} \frac{13\Delta}{6-7\Delta} = I_{u3} \left(1 + \frac{13\Delta}{6-7\Delta} \right) = I_{u3} \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} \quad (45)$$

$$I = I_{u3} \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta}, \quad R = R_{u3} \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} \quad (46)$$

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

$$R = R_{u3} \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} kT \chi_T \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \frac{6+6\Delta}{6-7\Delta} \quad (47)$$

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

1.2 § Yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrida namoyon bo'lishi

Muhitga tushgan yorug'lik qaytish, sinish va yutilishdan tashqari sochiladi ham. Yorug'lik maydoni ta'sirida tebranayotgan elektronlarning majburiy tebranishlari tufayli paydo bo'ladigan ikkilamchi to'lqinlar yorug'lik to'lqini olib kelayotgan energiyaning bir qismini chetga sohib yuboradi. Boshqacha qilib aytganda moddadan yorug'lik tarqalayotganda yorug'lik sochilishi kerak. Bunday hodisa yuz berishi uchun yorug'lik to'lqinining o'zgaruvchi maydoni ta'siri ostida tebrana oladigan elektronlarning bo'lishi etarlidir [8-11].

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 [8-11]. 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 [11].

Chastota siljishi bilan asosiy holda valent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bog'lanishning maksimum belgisi bo'la oladi. Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini ν

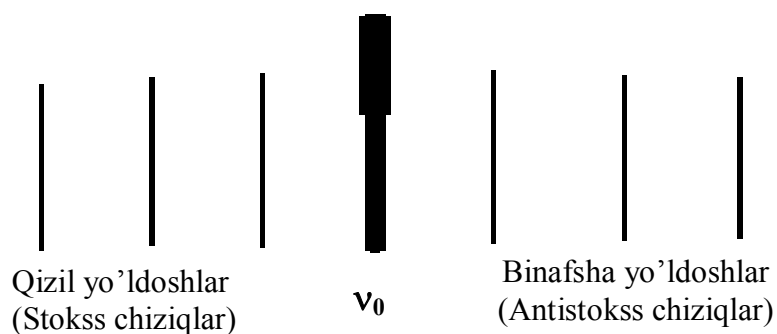
A-N polosaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, ν A-N polosaning intensivligi bir necha marta oshadi [11]. Oddiy sharoitda valent tebranish chiziqlarining kengayishi vodorod bog'lanishlarning yana bir belgisi qaraladi. Ko'pincha bu kengayish bilan baravariga proton donori chiziqlarida murakkab struktura ham paydo bo'ladi.

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

Vodorod bog'lanishlarning deformatsion tebranishlarda ko'rinishini muntazam tekshirishga bag'ishlangan ishlar ko'r emas. Chunki ular keskin ajralib, namoyon bo'lmaydi [12-13]. Odatda bu tebranishlar chiziqlarida yuqori chastotali siljish va intensivlikning ozgina o'zgarishi qayd qilinadi.

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

Yorug'likning molekulyar sochilishida tushuvchi nurning to'lqin uzunligiga sochilgan yorug'likning to'lqin uzunligi bilan mos tushadi. Lekin 1928 yilda rus olimlari L.I. Mandelshtam, T.S. Landsberg [4] va hind olimi Ch.V. Raman ko'rsatdilar [8-10], yorug'lik sochilishining shunday turi mavjudki, sochilgan yorug'lik spektrida tushuvchi monoxromatik to'lqinni xarakterlovchi spektral chiziqlardan tashqari har bir monoxromatik spektral chiziqning ikkala tomonida joylashadigan qo'shimcha spektral chiziqlar ham hosil bo'ladi. Faraz qilaylik suyuqlikka tushuvchi nurning chastotasi ν^0 bo'lsin (1-rasm).



1-rasm

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

$$\begin{aligned}\Delta\nu_1 &= \nu_0 - \nu' = \pm\nu_{1i} \\ \Delta\nu_2 &= \nu_0 - \nu'' = \pm\nu_{2i} \\ \Delta\nu_3 &= \nu_0 - \nu''' = \pm\nu_{3i}\end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned}\Delta\nu_1 &= \nu_0 - \nu' = \pm\nu_{1i} \\ \Delta\nu_2 &= \nu_0 - \nu'' = \pm\nu_{2i} \\ \Delta\nu_3 &= \nu_0 - \nu''' = \pm\nu_{3i}\end{aligned}} \right\} \quad (48)$$

Tajriba ko'rsatdiki, bu shartlar hamma vaqt ham bajarilmaydi. Kombinatsion sochilishda kuzatiladigan yo'ldosh infraqizil nurlanishda yoki infraqizil yutilish sohasida hamma vaqt hosil bo'lmaydi. Bunga sabab bu kombinatsion sochilish spektrini hosil bo'lishi uchun modda molekulasining qutblanuvchanligi α o'zgarishi kerak [8-9]. 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 nazariyasi asosida quyidagicha tushuntirish mumkin [10]. Odatdagi sharoitda modda molekulasining aksariyati uyg'onmagan holatda bo'ladi. Ana shunday holatdagi molekulalarga

$$\varepsilon = h\nu \quad (49)$$

formula bilan aniqlanadigan kvant energiyaga 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 [8]. Bu nazariyaning mohiyat quyidagidan iborat. Yorug'likning elektr maydon kuchlanganligi (E) ta'siri ostida molekula ichidagi elektronlar tebranib molekula kattaligi $P=\alpha E$ ga teng bo'lgan dipol momentiga ega bo'ladi. Mumtoz nuqtai nazarga asosan molekulaning qutblanuvchanligi α uni atom yadrolarining oniy vaziyati bilan aniqlanadi. Yadrolarning o'zi tinch turmasdan balki tartibsiz harakatda bo'ladi. Shu sababli qutblanuvchanlik doimiy qolmasdan balki vaqt bo'yicha o'zgaradi. Buni chastotalari atom yadrolarining tebranishi bilan aniqlanadigan garmonik tebranishlarning ustma-ust tushishi ko'rinishida tasavvur etish mumkin. Bu chastotalar molekulaning xususiy infraqizil chastotasi bilan mos tushadi. Natijada induksiyalangan dipol momentlarining (R) modulyasiyasi yuzaga keladi. Agar tashqi elektr maydoni E vaqt bo'yicha ν chastota bilan garmonik qonun bilan o'zgarsa u holda R dipol momentining tebranishlarida $\nu \pm \nu_{\text{inf}}$ kombinatsion chastotalar hosil bo'ladi. Xuddi shunday chastotalar bu dipol momentlarning nurlanishlarida ya'ni sochilgan yorug'liklarda ham hosil bo'ladi.

Bu bayon ksilolgan mulohazani matematik usulda quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin. Agar molekuladagi yadrolar soni N ga teng bo'lsa, u holda bu molekulalarning erkinlik darajasi $3N$ ga teng bo'ladi. Bundan 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

$$q = a \cos(\Omega_u t + \delta) \dots \quad (50)$$

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:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q \dots \quad (51)$$

Agar bu tenglikni e'tiborga olsak

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot \cos(\Omega_u t + \delta) = \alpha_0 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i(\Omega_u t + \delta)} + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{-i(\Omega_u t + \delta)} \quad (52)$$

$$E = E_0 \cdot e^{i\omega t} \dots \quad (53)$$

Natijada molekulaning dipol momenti quyidagicha aniqlanadi.

$$P = \alpha_0 E_0 e^{i\omega t} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega + \Omega_u)t + \delta]} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega - \Omega_u)t - \delta]} \dots \quad (54)$$

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.

$$I_{\text{qizil}} = I_{\text{binafsha}} \exp\left(\frac{\eta\hbar|\Omega_{nm}|}{kT}\right) \quad (55)$$

$$\Omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\eta} \quad (56)$$

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

$$\frac{I_{\text{qizil}}}{I_{\text{binafsha}}} = \frac{N_n}{N_m} \quad (57)$$

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.

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

Kombinatsion sochilish metodi moddaning molekulyar tuzilishini tadqiq etishning muhim metodi hisoblanadi. Molekula tebranishlarining xususiy chastotalari bu usul yordamida osongina aniqlanadi; bu usul molekula simmetriyasining xarakteri, molekulalar ichida ta'sir qiladigan kuchlarning

kattaligi va umuman molekulyar dinamikaning o'ziga xos tomonlari to'g'risida fikr yuritishga imkon beradi.

Yorug'likning kombinatsion sochilishi hodisasini klassik fizika doirasida turib tushuntirib berish mumkin, lekin uning kvant talqini yorug'likni kvant tabiatini mohiyatan tasdiqlaydi [8, 11].

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

1.3 §. Vodorod bog'lanishli komplekslarning umumiy xarakteristikasi

Vodorod bog'lanish deb ataluvchi komplekslarning asosiy xarakteristikalarini qaraymiz. Bunda, birinchi navbatda vodorod bog'lanishning umumiy xossalariga e'tibor beramiz va uning boshqa molekular komplekslardan farqini qarab chiqamiz. Hozirgi paytda adabiyotlarda vodorod bog'lanishning bir-biridan qisman farq qiluvchi qator ta'riflari mavjud.

Vodorod bog'lanish – bir molekulaning XH guruhi va erkin elektron juftligiga ega bo'lgan U (atomi) guruhi yoki qo'sh bog'li guruh o'rtasidagi yuqori valentli o'zaro ta'sirdir [14-15].

Vodorod bog'lanish – bu molekuladagi yoki X-H atom guruhidagi vodorod atomi bilan, shu yoki boshqa malekuladagi atom yoki atomlar guruhining o'zaro ta'siri bo'lib, bunda X vodorod atomiga nisbatan elektromanfiyroqdir. Quyidagi ta'rif ham o'rinli: Bir malekula tarkibida kimyoviy bog'langan vodorod atomi shu yoki boshqa molekuladagi elektromanfiy atom yoki guruh bilan yo'nalgan qo'shimcha bog'lanish hosil qiladi. Bu bog'lanishga vodorod bog'lanish deyiladi.

Kimyogarlar bunga quyidagicha ta'rif beradi: Vodorod bog'lanish – molekuladagi atomlar o'rtasidagi kimyoviy ta'sir turi bo'lib, bunda boshqa atom bilan kovalent bog'langan vodorod atomi ishtirok etadi. A-H guruh proton

beruvchi (donor proton yoki akseptor elektron), V guruh esa elektron beruvchi (donor proton yoki akseptor elektron) sifatida ishtirok etadi.

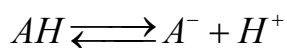
Ko'plab sistemalarda haqiqiy "donor" lik yo'q va H atomi A atom bilan kimyoviy bog'langanligicha qoladi. Boshqacha aytganda, A-H guruh kislotalik funksiyasini namoyon qiladi, V guruh esa asos bo'ladi. Vodorod bog'lanish xarakteristikasiga quyidagi bog'lanish kiritilgan AH (acetal-kislota) va V (base-asos) [14-15]. Umuman kislotalik tushunchasi vodorod boshlanishga to'g'ridan-to'g'ri bog'liq emas.

Vodorod bog'lanishli komplekslar energiyasi juda keng oraliqda o'zgaradi. Juda kuchsiz Van-der-Vals o'zaro tasirdan (energiyasi kkal/mol ulushlaridan oshmaydi) to energiyasi oddiy kimyoviy bog'lanishgacha bo'lgan (o'nlab kkal/mol) o'ta kuchli vodorod bog'lanishli komplekslar ham mavjud [16-17]. Biz bu yerda asosan vodorod bog'lanishli sistemalar va bu sistemalarda vodorod bog'lanishning tebranish spektrida namoyon bo'lishi haqida to'xtalamiz.

Ko'plab tajribalar natijalari shuni tasdiqlaydiki, agar R-XH guruhda X ning elektromanfiyligi, shuningdek R radikalning elektromanfiyligi qancha katta bo'lsa XH shunchalik kuchli proton beruvchi hisoblanadi. Bundan ko'rinadiki, proton berish qobiliyati vodorod atomidagi musbat zaryadning miqdori bilan aniqlanadi. Masalan, HF, HCl, HBr proton berish qobiliyati susayib boradi. Spirtlarning quyidagi qatorida vodorod bog'lanishli kompleks hosil bo'lishining energiyasi kamayadi: CF₃CH₂OH, CN₃ON, C₂N₅ON, C₄N₉ON.

Ftorlangan spirtlarda elektron bulut vodorod atomidan tortiladi, oddiy spirtlarda esa R-radikalning o'lchami ortishi bilan vodorod sohasida manfiy zaryad ortib boradi. Shuni qayd qilish lozimki, bu miqdorlarni tajribada o'lchash oson emas, uni baholashda kislotalik tushunchasidan keng foydalaniladi.

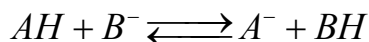
Kislotalar bu – proton beruvchi moddalar, asoslar esa uni qabul qiluvchi moddalar hisoblanadi, ya'ni gap quyidagi jarayon haqida bormoqda:



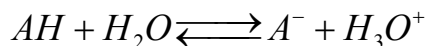
Bunday jarayonning muvozanat doimiysi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$K_{AH} = [H^+] \cdot [A^-] / [AH]$$

Bunday jarayon gazlarda kam o'rganilgan, asosan bunday doimiylik o'lchash muhitda olib boriladi.



Ko'p hollarda, bu jarayon suvda quyidagi tartibda amalga oshadi:



Odatda taqqoslash uchun RN kislotalilik degan miqdordan foydalaniladi: $rN = -\lg K_{AH}$, bu miqdor qancha kichik bo'lsa, kislota shuncha kuchli bo'ladi. Agar bu miqdor nolga teng bo'lsa, eng kuchli nordon muhit, 7-neytral muhit, 14-maksimal nordan bo'lmagan ishqorli muhit. Toza suvning 25^0 C temperaturadagi kislotaliligi (RN) 7 ga teng. Afsuski, bu miqdor universal bo'la olmaydi. Birinchi navbatda, bu molekular xarakteristika emas, chunki muvozanatda muhit ishtirok etadi. Ayrim hollarda proton donorlik xususiyati bilan kislotalik orasidagi korralyatsiya haqida gapirish mumkin, bu ham hamisha bajarilavermaydi.

Eng kuchli proton donorlar azot kislotasi (NO_2) va HF hisoblanadi, kuchli donorlar OH-kislotalar, galogenli karbon kislotalari (CF_3COOH , CCl_3COOH), fenollar. Yetarli darajada kuchli donorlar $HHal$, karbon kislotalari (CN_3COON va boshqalar), galogenli spirtlar, oddiy spirtlar va suv. Nisbatan kuchsiz proton donorlar – NH guruhli birikmalar va SH. Juda kuchsiz donor protonlar SeH, PH. CH guruh quyidagi molekulalarda kuchsiz vodorod bog'lanish hosil qiladi: $(HHal)_3CH$, $N\equiv C-H$, $RC\equiv C-H$, $HC\equiv CH$. A-N...V sistemada V kuchli akseptor proton hisoblanadi [18]. Agar elektron bulut zinchligi (erkin elektronlar juftligi sohasida) qancha katta bo'lsa, molekuladagi atomning protonakseptorligi (protonni qabul qiluvchanligi) qobiliyatini baholaydigan aniq ma'lumot topish qiyin. Ayrim hollarda birinchi ionizatsiya potensialidan foydalaniladi, chunki ionlashishda erkin juftlik elektrondan uzoqlashadi, aynan, shu elektron vodorod bog'lanishda ishtirok etadi. Potensial qancha kichik bo'lsa, protonseptorlik xususiyati shunchalik effektiv bo'ladi. Lekin bu universal g'oya emas. Masalan, galoidovodorodlar qatorida (HF, HCl, HBr) proton akseptorlik qobiliyati ortadi, ionizatsiya potentsiali esa kamayadi HF ($I_1=16.4$), HCl (12.8),

HBr (11.7 eV), ayrim sistemalarda bunday emas. Aniq tajriba natijalariga ko'ra uchlangan aminlarda azot atomi mustahkam bog' hosil qiladi. Protonakseptorlik xususiyati kamayishi quyidagicha: $\text{NH}_3 < \text{N}(\text{CH}_3)_3 < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

Karbonil guruhda $=\text{C}=\text{O}$ (asetonda), karboksil guruhda $=\text{O}$ (efirda) kislorod kuchsiz bog'lanish hosil qiladi, yana ham kuchsiz bog'lanish NO_2 da azot bo'ladi. $\text{C}\equiv\text{N}$ guruhda spirtlar molekulalarida kislorod, $\text{S}=\text{O}$ guruhda S atomi yoki $=\text{S}$ (trio efir) atomi, aromatik birikmalar yoki qo'sh bog'lardagi π -elektronlar kuchsiz bog'lanish hosil qiladi. Shartli ravishda barcha H-bog'lanishlarni bitta bog'ga to'g'ri keladigan ta'sir energiyasining miqdoriga qarab bir necha guruhga bo'lish mumkin.

Kuchsiz	O'rtacha	Kuchli	O'ta kuchli
H-	H-	H-	H-
bog'lanish	bog'lanish	bog'lanish	bog'lanish
h		h	
$\Delta H < 3$	$\Delta H \sim 3 - 6$	$\Delta H \sim 6 - 9$	$\Delta H > 10$
			kkal/mol

Eng yuqori o'zaro bog'lanish (samoassotsiatsiya) suvda bo'ladi. Har bir suv molekulasida 4 ta bog'lanishda qatnashadi. Ikkitasi vodorod atomi orqali donor proton sifatida, ikkitasi kislorod atomi orqali akseptor sifatida. Vodorod bog'lanish mavjudligi ko'pgina moddalarning makroskopik xossalarini o'zgartiradi. Turdosh brikmalar qatorida N_2O , N_2S , N_2Se , va N_2Te larning qaynash temperaturalari birinchisida eng yuqori bo'ladi. Bu qatordagi qonuniyatga ko'ra suv normal sharoitda qaynashi lozim bo'lgan temperaturga nisbatan ancha yuqori temperaturada qaynaydi. Bu qatordagi qonuniyatga ko'ra suv taxminan 200° dan pastroq temperaturada, ya'ni $\sim -100^\circ\text{S}$ temperaturada qaynashi lozim. Ma'lumki, molekula bog'lanishlari zanjirlarining oriyentatsiyasi tufayli sistemalarning dielektrik doimiyliklari ortadi. Masalan, HCN uchun $\epsilon = 95$, H_2O uchun $\epsilon = 80$, CH_3OH uchun $\epsilon = 33$ ga teng.

1.4 §. Kvant-kimyoviy hisoblashlarda tebranish chastotalari

Uyg'ongan holatlar uchun molekulaning geometrik tuzilishi va elektron zichlik taqsimotini istalgan usulda hisoblash qiziqarli bo'lib, muhim natijalarni olishga imkon beradi. Shu bilan birgalikda yutilish va sochilishning elektron spektrlari parametrlarini hisoblash uchun oddiy usullardan foydalanib bo'lmaydi, hisoblash vaqti uzoq bo'lsa ham odatda amaliyotda noempirik usullardan foydalaniladi.

Molekulada tebranish koordinatalarini to'g'ri tanlash ko'p atomli molekulalar uchun tebranma harakat masalasini yechishda muhim rol o'ynaydi. Chunki ko'p atomli molekulalarda erkinlik darajasining soni katta bo'lganligi tufayli har bir tebranishning chastotasini hisoblash uchun murakkab matematik apparatdan foydalanishga to'g'ri keladi. Molekulaning tebranma harakati deganda yadrolar orasidagi masofa va burchaklarning tebranma harakati tushuniladi. Shuning uchun tebranma harakatga doir masalani yechishda mana shu masofa va burchaklardan foydalaniladi [19-20]. Bu masofa q_λ va burchak x_μ larning muvozanat vaziyatiga nisbatan o'zgarishi tebranishning tabiiy koordinatasini tashkil qiladi. Normal koordinata har bir tebranish uchun ma'lum bir ν_i chastota bilan

$$X_i = X_{i0} \sin 2\pi\nu_i t \quad (58)$$

qonuniyat asosida bo'ladi [19]. Tabiiy koordinata yadrolarning orasidagi masofa va burchaklarga bog'liq bo'lganligi uchun tebranishning potensial energiyasi tabiiy koordinatalarning funksiyasi bo'ladi, ya'ni

$$U = U(x_1, x_2, \dots, x_r) \quad (59)$$

Muvozanat vaziyati atrofida bo'ladigan kichik tebranish uchun

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} X_\lambda X_\mu \quad (60)$$

Ikki atomli molekula uchun potensial energiya

$$U = \frac{1}{2} K q^2 \quad (61)$$

ko'rinishda bo'ladi. Umumiy holda ko'p atomli molekula uchun potentsial energiyani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} X_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} X_{\lambda} X_{\mu} \cdot \quad (K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}) \quad (\mu > \lambda) \quad (62)$$

Xuddi shunday kinetik energiya

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda} \dot{X}_{\lambda}^2 + \sum_{\lambda\mu} \dot{X}_{\lambda} \dot{X}_{\mu} \quad (\mu > \lambda) \quad (63)$$

bo'ladi. Potentsial energiya kvazielastik kuch bilan aniqlanganligi uchun potentsial energiya uchun berilgan 2- hadni dinamik o'zaro ta'sir deyiladi [20]. Xuddi shunday kinetik energiyadagi ikkinchi had faqat harakat bilan bog'liq bo'lganligi uchun ya'ni kuchga bog'liq bo'lmaganligi uchun kinematik o'zaro ta'sir deyiladi. Agar kinematik va dinamik o'zaro ta'sirlar bo'lmasa u holda molekulaning to'liq energiyasi.

$$H = T + U = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} \left(M_{\lambda\lambda} \dot{X}_{\lambda}^2 + K_{\lambda\lambda} X_{\lambda}^2 \right) \quad (64)$$

bo'lib tebranish.

$$X_{\lambda} = X_{\lambda 0} \sin \omega_{\lambda} t \quad (65)$$

qonuniyat asosida

$$\omega_{\lambda} = 2\pi\nu_{\lambda} = \sqrt{\frac{K_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}} \quad (66)$$

chastota bilan bo'ladi.

Masalan shunday masalani yechishni 3 atomli chiziqli molekula misolida umumiy holda qarab chiqsak, natijasida quyidagi tenglamalarga ega bo'lamiz:

$$\left. \begin{aligned} (D_{11} - \omega^2) q_{10} + D_{12} q_{20} &= 0 \\ D_{21} q_{10} + (D_{22} - \omega^2) q_{20} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (67)$$

q_{10} va q_{20} lar tebranish amplitudalari. Bunday tenglama yechimga ega bo'lishi uchun uning aniqlovchilaridan tashkil topgan koeffitsiyentlari nolga teng bo'lishi kerak, ya'ni

$$\begin{vmatrix} D_{11} & -\omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} & -\omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (68)$$

Agar determenantni ochib yozsak,

$$\begin{aligned} (D_{11} - \omega^2)(D_{22} - \omega^2) - D_{12}D_{21} &= \omega^4 - (D_{11} + D_{22})\omega^2 + \\ &+ D_{11}D_{22} - D_{12}D_{21} = 0 \end{aligned}$$

$\lambda = \omega^2$ deb belgilab olib kvadrat tenglama sifatida yechsak, $\omega_{1,2} = \sqrt{\lambda}$ ildizlar tebranish chastotasini beradi. Shundan keyin tebranishning formasini aniqlash mumkin, ya'ni amplitudalar nisbati

$$\begin{aligned} \omega = \omega^{(1)} \text{ uchun } \frac{q_{10}^{(1)}}{q_{20}^{(1)}} &= \frac{D_{12}}{\omega^{(1)2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(1)2} - D_{22}}{D_{21}} \\ \omega = \omega^{(2)} \text{ uchun } \frac{q_{10}^{(2)}}{q_{20}^{(2)}} &= \frac{D_{12}}{\omega^{(2)2} - D_{11}} = \frac{\omega^{(2)2} - D_{22}}{D_{21}} \end{aligned}$$

Bunday masalani har qanday n ta tebranishga ega bo'lgan molekula uchun yechish mumkin u holda (12) ifoda

$$\sum_r (D_{\lambda\mu} - \delta_{\lambda\mu} \omega^2) q_{r0} = 0$$

bo'ladi va diterminant

$$\begin{vmatrix} D_{11} - \omega^2 & D_{12} & \dots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} - \omega^2 & \dots & D_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{n1} & D_{n2} & \dots & D_{nn} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

bo'ladi. Mana shunday diterminantning yechimi N atomli molekulaning tebranishlar chastotasini beradi [20].

Molekula murakkab kvant sistema bo'lib, u molekuladagi elektronlarning harakatini, atomlarining tebranma va molekulaning aylanma harakatini hisobga oluvchi yuqorida keltirib o'tkanimizdek Shredinger tenglamasi bilan ifodalanadi. Bu tenglamani echimi juda murakkab bo'lgani uchun odatda uni elektron va yadrolar uchun alohida yechiladi.

Molekulaning energiyasini o'zgarishi asosan uni tashqi qobiqidagi elektronlarning holatini o'zgarishi bilan bog'liqdir. Lekin molekuladagi elektronlarning ma'lum bir turg'un holatida ham molekula yadrolari umumiy inertsia markazi atrofida tebranma va aylanma harakat qilishi mumkin. Molekulaning energiyasi asosan uch harakatga mos energiyalarning yig'indisiga teng:

$$E \approx E_{el} + E_{teb} + E_{ayl} , \quad (69)$$

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 $a \approx 10^{-8}$ sm. Bundan elektronlar harakati bilan bog'liq bo'lgan molekulaning elektron energiyasi E_{el} ham atom energiyasi tartibidagi kattalik ekanligi kelib chiqadi [21-23]. Masalan, vodorod atomining asosiy holati uchun

$$E_1 = -\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2} = -\frac{\hbar^2}{2m_0 a_0^2} = -13.6 \text{ eV}$$

bo'lishini va unda

$$a_0 = \frac{\hbar}{m_0 e^2} = 0.529 \text{ \AA}$$

Bor radiusiga teng ekanligini yuqorida ko'rib o'tganmiz. Molekula uchun E_{el} absolyut qiymat bo'yicha

$$E_{el} \sim \frac{\hbar^2}{m_o a^2} \quad (70)$$

tartibda bo'ladi.

(59) dan ko'rinib turibdiki, molekulaning energiyasi har bir atomdagi elektron energiyalarining yig'indisiga teng.

Ikki atomli molekulaning yadrolarining aylanma harakat energiyalarini baholash uchun uni qo'pol holda inertsia momenti mr^2 bo'lgan rotatorga o'xshatish mumkin.

Ratator deb, o'zaro bog'langan va biri ikkinchisi atofida aylanma harakat qiluvchi zarrachalar sistemasiga aytiladi.

Molekulaning aylanma harakat energiyasi

$$E_{ayl.} = L^2/2I_0 \quad (71)$$

formula bilan ifodalanadi. Bunda $I_0 = mr^2$ bo'lib molekulaning inertsia markazidan o'tgan o'qqa nisbatan inertsia momenti, L - molekulaning impuls momenti bo'lib, kvantlangan qiymatlarni oladi:

$$L = \sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar \quad (72)$$

bu formulada ℓ - orbital kvant soni, u $\ell = 0, 1, 2, 3, \dots$ qiymatlarni oladi. (108) ni xisobga olsak, (71) quyidagi ko'rinishni oladi.

$$E_{ayl.} = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2I_0}. \quad (73)$$

(73) formulada $V = \frac{\hbar^2}{2I_0}$ belgilashni kiritsak, u ancha sodda ko'rinishni oladi.

$$(E_{ayl})_\ell = V \ell(\ell+1), \quad (74)$$

V - molekulaning aylanish doimiysi. Kvant mexanikasidagi tanlash qoidasiga ko'ra qo'shni aylanma sathlar orasida faqat $\Delta\ell = \pm 1$ bo'lgan o'tishlarigina bo'lishi mumkin. $\Delta\ell = +1$ shart yorug'lik yutilishiga, $\Delta\ell = -1$ shart yorug'lik sochilishiga mos keladi. Ikki atomli molekulaning yadrolari muvozanat vaziyati atrofida tebranma harakat qiladilar. Molekuladagi yadro tebranishlariga garmonik tebranishlar deb qarab, uni m massali chiziqli garmonik ostsilyatorning

tebranishlariga o'xshatish mumkin. Biz oldingi bo'limlarda garmonik ostsillyatorning energiyasi

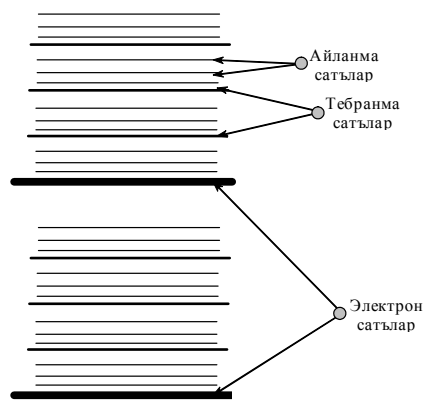
$$E_{\text{teb.}} = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 \quad (75)$$

ifoda bilan aniqlanishini ko'rgan edik. Tebranma kvant soni n uchun ham tanlash qoidasi bajariladi: $\Delta n = \pm 1$. Shunday qilib, yuqoridagi (74) va (75) ifodalarni hisobga olsak, molekulaning to'liq energiyasi (72) ga asosan

$$E = E_{\text{el}} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0 + B \ell(\ell+1) + V \ell(\ell+1) \quad (76)$$

ko'rinishni oladi. Agar molekulaga biror yorug'lik kvanti tushsa, uning energiyasining bir qismi optik elektronlarni qo'zg'atishga, qolgan qismi esa atomlarning tebranma va aylanma harakatlarini oshirishga sarf bo'ladi. (76) formuladan ko'rinadiki, n va ℓ kvant sonlarining turli qiymatlari bilan aniqlanadigan molekulalar energiya spektri tebranma va aylanma energetik sathlarning sistemasidan iborat [19]. Vodorod molekulasida uchun $\hbar \omega_0 = 0,547$ eV, $V = 0,07$ eV, ya'ni molekulaning tebranma energiyasi, aylanma energiyasidan kattadir. Bunday hol barcha ikki atomli molekulalar uchun hosdir. Demak, tebranma sathlar bir-biridan bir xil va nisbatan katta oraliqda yotsa, aylanma sathlar esa juda zich joylashgan va ℓ ortishi bilan siyraklashib boradi. Molekuladagi atomlar (yadrolar) harakatining kvantlanishi molekulaning nurlanish (yutilish) spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. (76) ifodaga kiruvchi har bir energiya kvantlangani uchun ular energetik sathlar to'plamidan iborat. Tajriba va nazariyadan aylanma energetik sathlar orasidagi oraliq, tebranma harakatga mos keluvchi energetik sathlar orasidagi masofadan kichik. O'z navbatida tebranma harakatga mos keluvchi sathlar orasidagi masofa bosh kvant soni bilan aniqlanuvchi elektron sathlar orasidagi masofadan kichik. Bu hol 2-rasmda yo'g'on, o'rtacha yo'g'onlikdagi va ingichka chiziqlar bilan ikkita elektron sath uchun tasvirlangan.

Biz vodorod atom va boshqa murakkab atomlar spektri bir-biridan ajralgan alohida joylashgan energiyasi 1-10 eV oralig'ida bo'lgan chiziklardan iborat ekanini va atomning tuzilishi xaqida malumot berishini ko'rgan edik. Molekulalarning spektrini o'rganish ham quyidagi muammolarni hal qiladi.



2-rasm

Molekulalarning tuzilishi va ularning energiya satxlarining xususiyatlari kvant o'tishlarda sochilgan nurlanish (yutilish) spektrida, ya'ni molekula spektrida nomoyon 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 [19]. Molekulalar spektri ham chiziqli bo'lib, ular spektrning UB, IQ 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 xatto tutashib ketadi. Shuning uchun ajrata olish qobiliyati o'rtacha bo'lgan spektral optik asboblarda bu chiziqlar tutashib ketgandek, yo'l-yo'l bo'lib ko'rinadi. Lekin ajrata olish qobiliyati 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 suvashgan ekanini ko'rish mumkin. Molekuladagi atomlar soni ortishi bilan molekula spektri murakkablashib, faqat keng yo'llar ko'rinisha boshlaydi [24-25].

Molekulalarning aylanma sathlarini mikroto'liqlik radiospektroskopiya usuli bilan o'rganiladi. Bu usulda tekshiriluvchi gaz qamalgan metall naydan (volnovod) chastotasi $\sim 10^{10}$ Gts bo'lgan elektromagnit to'liqlik o'tkaziladi. Agar elektromagnit to'liqlikni chastotasi gaz molekulalarining aylanma harakat chastotasiga mos kelsa, qabul qiluvchi qurilma elektromagnit to'liqlik intensivligini keskin kamayganini qayd qiladi. Molekulaning tebranma spektri IQ ($1/\lambda \cong 10^3 \text{ sm}^{-1}$) sohada joylashgan va uni infraqizil spektrofotometrlar yordamida o'rganiladi. Molekulaning tebranma harakatida sochilgan yoki yutilgan fotonning energiyasi $h\nu \approx 0,04 \text{ eV}$, unga mos kelgan to'liqlik uzunligi $\lambda = s/\nu = 3 \cdot 10^{-3} \text{ sm} = 30 \text{ mkm}$. Molekulalarning aylanma va tebranma energetik sathlarini modda faqat gaz holatda bo'lganda o'rganish mumkin. Moddaning suyuq va qattiq holatida molekulalarning o'zaro taosiri tufayli ularning tebranma va aylanma energetik sathlarini o'rganish qiyinlashadi.

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

2.1 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi

DFS-52 spektrometrli lazerlar manbai yordamida yoritilgan suyuq kristall, polikristall moddalardan kombinatsion sochilish spektrini olish va qayd qilish uchun mo'ljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar spektroskopiya oblastida fizik-kimyoviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar, (loyqa) suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar va kraskalarining tarkibi hamda tuzilishini o'rganishda ishlatish mumkin [26-28].

Spektrometrning tuzilishi

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 ta'minlash manbai, alfavit-raqamli displey va yozuvchi qurilma (programmani tayyorlash sistemasi-15 IPG 32-003 ga kiruvchi). Laboratoriya o'zi yozuvchi asbobi LKS4-003, ulash kabellari va o'tkazgichlar jamlanmasi, almashtirish va ehtiyot qismlari kiradi [29].

Ishlash prinsipi

Tekshirilayotgan namunani monoxromatik yorug'lik bilan nurlantirilganda sochilgan yorug'likning spektrida qo'shimcha chiziqlar (kombinatsion sochilish chiziqlari) kuzatiladi. Bu chiziqlarni chastotalari namunaviy tushayotgan nur chastotasi bilan molekulaning xususiy chastotasining kombinatsiyasidan iborat bo'ladi. Kombinatsion sochilish spektrlarining intensivligi kichik bo'lib, ularni qayd qilish uchun yorug'likni kam sochuvchi monoxramatorlardan foydalanish zarur. Shuningdek, shovqinni ham yetarlicha stabil bo'lgan qayd qilishning sezgir

sistemalaridan foydalanish kerak [29]. DFS-52 spektrometrida uygʻotuvchi manba sifatida He-Ne lazeri ishlatiladi.

Spektrni tekshirish uchun yorugʻlikning kam sochuvchi difraksion panjarali qoʻshaloq monoxramatordan foydalaniladi. Spektrni qayd qilish sovutib turiladigan fotoelektron koʻrsatkich yordamida amalga oshiriladi. Hisoblash qurilmasi spektrometrning ketma ketligiga va spektral diapazonining berilgan qismida signallarning ketma-ket qayd qilinishi, olingan natijalarning matematik qayta ishlanishini va natijalar qayd qiluvchi asbobga chiqarishni ta'minlaydi.

Optik sxemasi

Spektrometrning optik sxemasi yoritish sistemasi, qoʻshaloq monoxramator va qabul qiluvchi qurilma elementlaridan iborat.

Yoritish sistemasi lazer nurining tekshirilayotgan namuna tekisligiga fokuslanishini ta'minlaydi, namunadan sochilgan nurlanishni yigʻadi va uni qoʻshaloq monoxramatorning kirish tirqishiga yoʻnaltiradi [29].

Ikkilangan koʻzguli monoxramator almashtiruvchi difraksion panjaraga ega boʻlib, u uygʻotuvchidan 20 sm masofada 8 dan 25 sm^{-1}/mm gacha teskari chiziqli dispersiyani ta'minlaydi. Qabul qilish blokining qayd qilish kanaliga oʻrnatilgan obyektiv fotoelektron koʻpaytirgichni qabul qilish maydonida monoxramator qorachigʻining ta'sirini beradi. Qabul qilish bloki (taqqoslash kanalining) oldiga oʻrnatilgan yorugʻlik oʻtkazgich unga lazer nurlanishining bir qismini uzatadi.

Qoʻshaloq monoxramatorning optik sxemasi va ishlatilishi

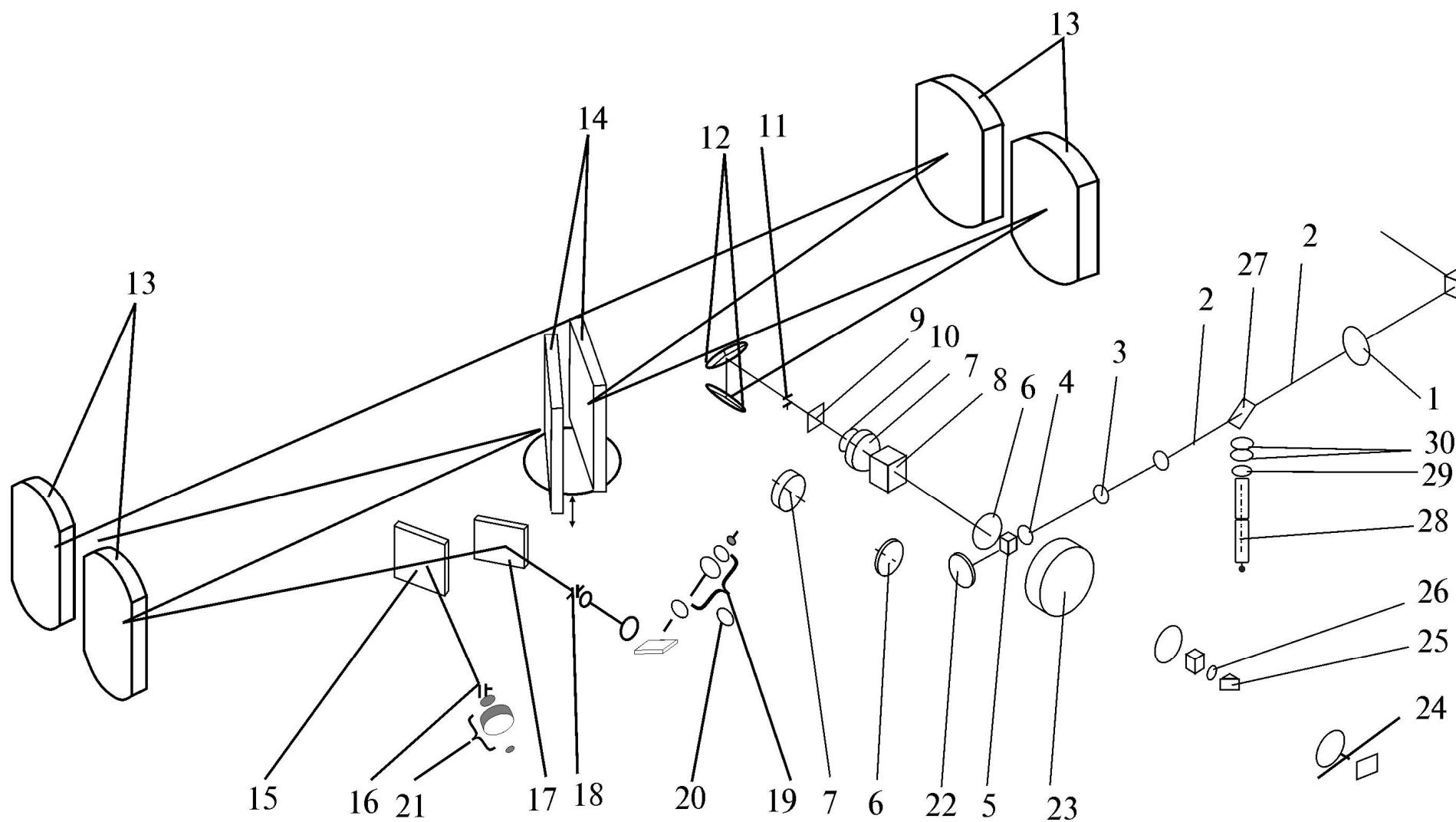
Yoritish sistemasi va qabul qilish bloki boʻlgan yorugʻlikning kombinatsion sochilishi uchun, spektrni olish va uni elektr signallariga aylantirish (sochilish spektrida energiyani taqsimlanishini harakterlovchi) uchun moʻljallangan. Spektrometrning optik sxemasi 3-rasmda tasvirlangan. Yorugʻlik manbaidan chiqqan lazerning parallel nurlar dastasi tor yoʻl interferensiyon yorugʻlik filteridan, diafragmadan 2, qutblanuvchi plastinkadan 3 ($\lambda/2$ yoki $\lambda/4$) va almashtiruvchi obektivlarini 4 biri orqali namuna 5 tekisligiga fokuslanadi. Namunadan sochilgan

nurlanish asferik linza 6 lardan biri orqali proektsialovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obektivga 7 yo'naladi. Linza va obektiv 7 dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qo'shaloq monoxramatorning kirish tirqishi oldida 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi [29].

Linza 6 bilan obyektiv 7 orasida parallel nurlar dastasiga prizma-analizator 8 qo'yilishi mumkin. Polyarizatsion tekshirishlar o'tkazganda monoxramatorning kirish tirqishi oldiga depolyarizatsiyalovchi klin 9 qo'yiladi. Yorug'lik filtri 10 spektrining 80 nm yuqori oblastida ishlaydi. Kirish tirqishi 11 (qo'shaloq monoxramatorning) gorizonta joylashgan. Kirish tirqishining orqasiga 2 ta yassi buruvchi ko'zgudan iborat sistema 12 qo'yilgan. Bu sistema yorug'lik dastasini buradi. Monoxramatorning obektivi 13 sifatida parabolasiimon ko'zgular 14 almashtirilishi mumkin. To'lqin uzunliklarining 400-600 nm diapazonida 1800 ta chizig'i bo'lgan panjaralar ishlatiladi. Chiqishdagi buruvchi ko'zgu 15 difraksiyalangan yorug'likni chiqish tirqishiga 16 yo'naltiradi. 15 ko'zguni yorug'lik dastasi olganda buruvchi ko'zgu (17 yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga) 18 yo'naltiradi. Bu esa spektrning oblastini okulyar 20 li tirqish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obektiv 21 asbobning qorachig'ini fotoelektron ko'paytirgichining katodiga 1dan 20 kattalashtirishda akslantiriladi.

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 [29].

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

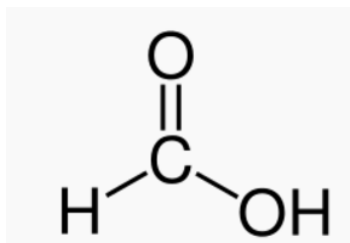


3-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

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

2.2 §. Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash

Chumoli kislota - bir asosli oddiy karbon kislota (4-rasm), HCOOH ; o'tkir hidli rangsiz suyuqlik; suyuqlanish trasi $8,4^\circ$, qaynash trasi $100,7^\circ$, zichligi $1,2126 \text{ g/sm}^3$ (20°da , 1-jadval). Suv, spirt va efir bilan yaxshi aralashadi. Alifatik uglevodorodlarda erimaydi, benzol, toluol va S14 da eriydi, suv bilan azeotrop aralashma (qaynash trasi $107,3^\circ$; 77,5% Chumoli kislota) hosil qiladi [30-31].



4-rasm. Chumoli kislotasining struktura formulasi

Badanga tegsa kuydiradi. Yog' kislotalarining ichida eng o'tkiri. Qoraqarag'ay bargida, ba'zi mevalarda, asalari va chumolida bo'ladi (17a.da dastlab chumolidan topilganligidan Chumoli kislota nomi berilgan). Chumoli kislota qizdirilganda CO_2 va H_2 ga ajraladi. Butanning suyuq fazada oksidlanishi natijasida va sirka kislota ishlab chiqarishda oraliq mahsulot sifatida hosil bo'ladi. Sanoatda qattiq NaOH bilan SO ni birbiriga ta'sir ettirib hosil qilingan natriy formiat HCOONa ni sulfat kislota bilan parchalab olinadi [30-32]. To'qimachilik

sanoatida, teri oshlashda, katalizator tayyorlashda, murakkab efirlar sintezida, sharbatlarni konservalash va boshqalarda ishlatiladi.

1-jadval

№	Nomi	Kimyoviy formulasi	M	n	$t_{пл}^{\circ}C$	$t_{кип}^{\circ}C$	ϵ	μ (D)
1	Chumoli kislotasi	HCOOH	46,03	1,37	8,25	100,7	57,0	1,41

2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi [33].

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 [33].

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

o'rganishda bir qancha sharoitlarni, qisqa vaqt yashovchi birikmalar va o'tuvchi tuzilmalarni, tajribalarda kuzatish mumkin bo'lmagan holatlarni hisobga olishi bilan bugungi kunda noempirik hisoblashlarda eng ko'p qo'llanilayotgan dastur hisoblanadi. Bundan tashqari, dastur foydalanuvchi uchun ham qulay interfeysga va yuqori samaradorlikka egaligi bilan farq qiladi.

G98 i G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

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

Gaussian dasturiy majmuasining kamchiligi sifatida hisoblash vaqtining kattaligi va hisoblash apparatlariga bo'lgan talabning yuqoriligini keltirish mumkin [33].

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'rinishida bo'ladi. Shuning uchun Gaussian dasturiy majmuasining hisoblash natijalarini tahlil qilish o'rganish uchun maxsus dasturlar qo'llaniladi.

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

xarakteristikalari ham energiyaning har yadro koordinatalari bo'yicha n-tartibli hosila orqali aniqlangan bo'lib, jadval va matrisalar ko'rinishida beriladi. Shuning uchun ham hisoblashlar natijalarini tahlil qilish va ulardan foydalanish juda murakkab jarayon bo'lib, juda qiyin masala hisoblanadi. Katta massiv ko'rinishidagi natija fayllar bilan ishlash uchun maxsus interpretator-dasturlar ishlatiladi. Bu dasturlar natijalarni birinchi darajada tahlil qilish va natijalarni uch o'lchamli fazoda grafik ko'rinishida olish imkonini beradi. Bundan tashqari, keyingi hisoblashlar uchun kirish fayllarini tayyorlash mumkin [34-36].

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

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

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

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

ko'paytuvchi orqali tajriba bilan mos keltirish mumkin.

III BOB. OLINGAN NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

3.1 §. Kombinatsion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida chumoli kislotasi va uning eritmalarida molekulyar agregatsiyalarni o'rganish

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladagi kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa u boshqa molekulaning yoki xuddi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi [14-17]. 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 [14,16]. Shuning uchun ham vodorod ioni boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [14-15].

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarining hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida bog'lanishlardan iborat [37-38]. Hosil bo'lgan komplekslar dimerlar deyiladi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin. Ular trimer, tetramer va hakoza bo'lishi mumkin. Molekulalararo vodorod bog'lanish ko'pchilik organik birikmalar uchun xosdir [14-16].

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan ob'yektlar uchun, vodorod bog'lanish va Van-der-Vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molyekulyar

agregatlarni o'rganishda yangi 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 [39-41]. Noempirik hisoblash usullari molekulalarning geometrik va elektron tuzilishi, tebranish chastotalarini va spektroskopik xarakteristikalarini aniqlash imkonini beradi. Shu munosabat bilan hisoblash usullari juda tez suratlar bilan rivojlandi. Bu usullar yordamida molekulalarning geometrik strukturalari, energiyalari, dipol momenti, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari paydo bo'ldi [37-39]. Noempirik hisoblashlar natijasida tajribalarda olingan natijalarni tekshirish orqali turli xil molekulalarning xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va oriyentatsiyasi aniqlash imkonini beradigan usullar yaratildi [34-36].

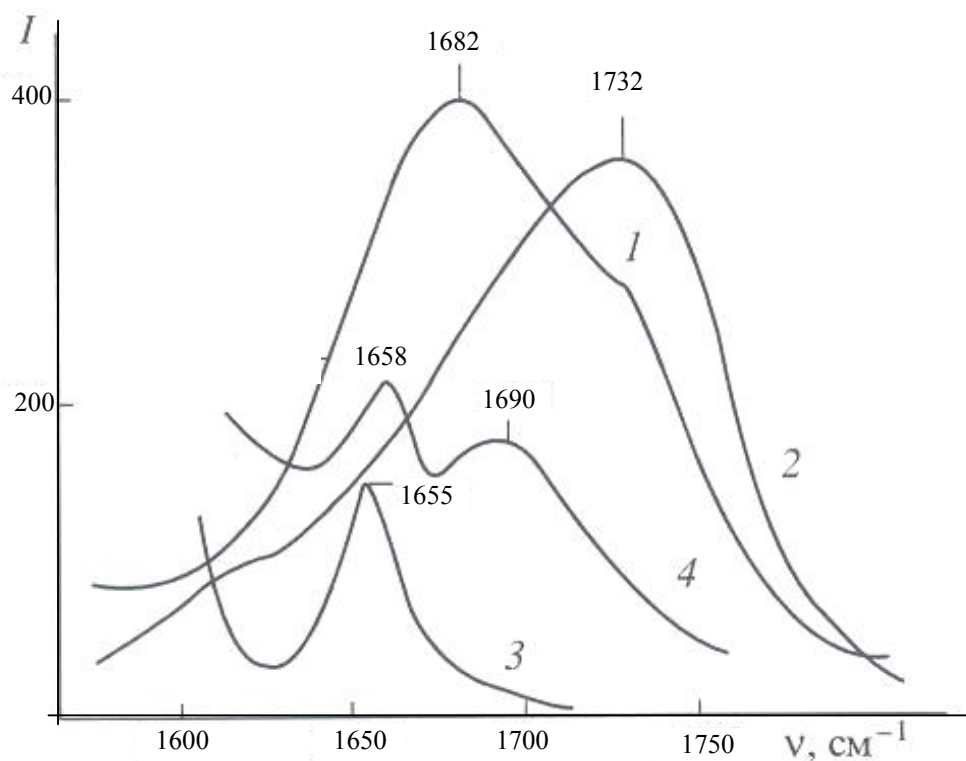
Molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishda quyi molekulali karbon kislotalarini spektral tahlili yaxshi natija beradi. Karbon kislotalarni kombinatsion sochilish spektrlari orqali o'rganilganda har-hil assotsiatlar bilan bog'langan $C=O$ tebranishga tegishli spektral chiziqning past chastota tomonda yotuvchi chizig'i boshqa ikkita chiziqqa nisbatan intensivligi kattaroq bo'lishiga qaramasdan qolgan ikkita chizig'ini ham kuzatish mumkin. Karbon kislotalari molekulalari protonodonor guruhi va ikkita protonoaktseptor markaziga ega bo'lib suyuq holatda vodorod bog'lanishlar orqali turli agregatsiyalar hosil qilish mumkin [42-47].

Adabiyotlardan ma'lumki, quyi molekulyar kislotalari uchun yopiq dimerlar eng turg'un. Bular uchun bog'lanish energiyasi 10-15 kkal/mol. Bundan tashqari zanjir agregatsiyalar ham paydo bo'lishi mumkin, ya'ni birinchi molekulaning O-H guruhidagi vodorod atomi bilan, qo'shni molekulaning $C=O$ guruhidagi kislorod atomi qatnashadigan ageratsiyalar ham bo'lishi mumkin. Bu holda birinchi molekulaning $C=O$ bog'i erkin bo'lib qoladi. Molekula tebranish spektrlarida har hil agregatlarning paydo bo'lishi, $C=O$ tebranishlarda ko'rinadi. Bu tebranishlarga

kombinatsion sochilish spektirlarida turli depolyarizatsiya koeffitsientlariga va turli intensivliklarga ega bo'lgan uchta spektral chiziq mos keladi [48].

Tajriba natijalari avtomatlashtirilgan DFS-52 spektrometrida qayd etildi [29]. Uyg'otuvchi yorug'lik manbai sifatida to'lqin uzunligi 632,8 nm ga teng bo'lgan geliy-neon lazeridan foydalanildi. Olingan tadqiqot natijalarini to'laroq tushuntirish maqsadida Gaussian-98W dasturida RHF va B3LYP yaqinlashishda 6-31G (d,p) funksiyalar to'plami negizida kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'kazildi [33].

O'tkazilgan tajriba natijalariga to'xtalib o'tamiz. 5-rasmda chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish spektral chizig'i keltirilgan. 1-holda toza chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish polosasiga tegishli spektral chiziqning parallel tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, bu spektral chiziqning maksimumi 1682 cm^{-1} ni tashkil etar ekan. 2-holda esa toza chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish polosasiga tegishli spektral chizig'i perpendikulyar tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, bu spektral chiziqning maksimumi 1732 cm^{-1} ni tashkil etdi. Tajriba natijalari ko'rsatdiki, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari maksimumlari o'zaro mos tushmas ekan, bu maksimumlar orasidagi farq 50 cm^{-1} ga teng ekan. Shuningdek, maksimumi 1682 cm^{-1} ga teng parallel tashkil etuvchi spektral chizig'imiz yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega bo'lsa, maksimumi 1732 cm^{-1} ga teng perpendikulyar tashkil etuvchi spektral chizig'imiz past chastota tomondan assimetriyaga ega ekan. Bunday spektral chiziqlarning o'zaro mos tushmasligi va spektral chiziqlarning yuqori va past chastota tomondan assimetriyaga ega blishi spektral chiziqning murakkabligidan dalolat beradi. Demak, toza chumoli kislotasi molekulalari o'zaro kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilish tufayli parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va shu sababli spektral chizig'imiz kuchli assimetriyaga ega bo'lar ekan.



5-rasm. Chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C=O tebranish polosasi: 1, 2- toza suyqlikda (mos ravishda parallel- $I_{\parallel}(\nu)$ va perpendikulyar - $I_{\perp}(\nu)$ tashkil etuvchilari); 3 – chumoli kislota va inert erituvchi CCl_4 ; 4 – chumoli kislota va geksan bilan eritmalari

Tajribani davom ettirib, bunday murakablikning tushuntirish maqsadida chumoli kislotasini inert erituvchi CCl_4 (to'rt xlorli uglerod) da eritganimizda (3-hol) spektral chizig'imiz past chastota tomonga siljib sodda ko'rinishga kelib qolganligini va uning yarim kengligi keskin kamayganligini kuzatishimiz mumkin. Demak, toza chumoli kislotasiga inert erituvchi CCl_4 qo'shganimizda eritmada molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilgan agregatlarni buzishi natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan. Chumoli kislotasini geksanda eritganimizda esa (4-hol) spektral chizig'imizning maksimumi 1658 cm^{-1} ga teng bo'lib, yuqori chastota tomondan yangi spektral chiziq hosil bo'lganligini kuzatdik [48]. Demak, chumoli kislotasini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlari alohida ko'rishimiz mumkin ekan. Bu esa haqiqatan ham chumoli kislota molekulari o'zaro molekulalararo vodorod

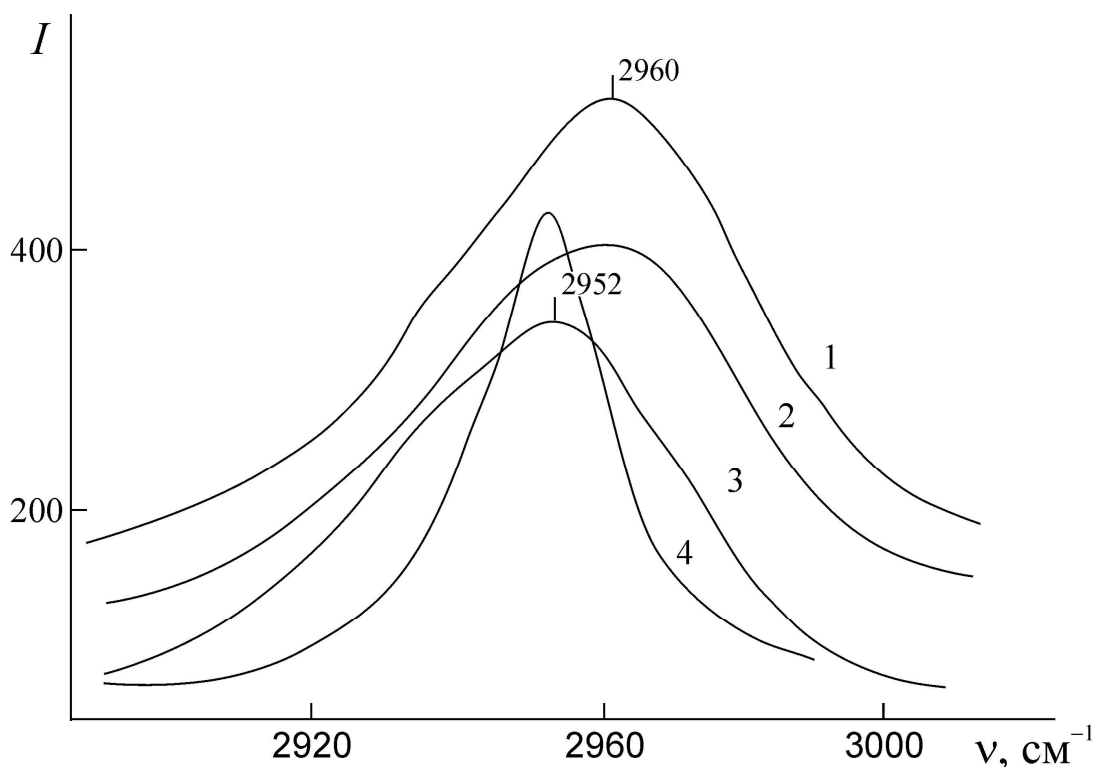
bog'lanish hosil qilishini va yuqori chastota tomonda hosil bo'lgan 1690 cm^{-1} spektral chiziq agregatlarga tegishli degan xulosani aytishimiz mumkin.

O'tkazilgan tajriba natijalaridan xulosa qilib aytadigan bo'lsak, toza chumoli kislotasi molekulalari o'zaro kuchli molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va bu maksimumlar orasidagi farq 50 cm^{-1} ni tashkil etar ekan. Chumoli kislotasini CCl_4 eritganimizda molekulalararo vodorod bog'lanish hosil tufayli hosil bo'lgan agregatlarni buzar ekan va buning natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan. Shuningdek, chumoli kislotasini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlari alohida alohida ko'rish imkoni hosil bo'lar ekan.

Tajribani davom ettirib, chumoli kislotasining kombinasion sochilish spektrlaridagi C–H tebranish polosasini o'rgandik. 6-rasmda toza chumoli kislotasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 2960 cm^{-1} spektral chizig'ining parallel tashkil etuvchisi keltirilgan (1-holda), spektral chizig'imizning yarim kengligi 48 cm^{-1} ga teng. 2-holda esa chumoli kislotasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 2960 cm^{-1} spektral chizig'ining perpendikulyar tashkil etuvchisi keltirilgan bo'lib, uning yarim kengligi ham 48 cm^{-1} ga teng. Rasmdan ko'rinib turibdiki, parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari polosasi shakli bir xil va yarim kengliklarida ham farq yo'q [48]. Demak, bu oriyentatsion korelatiya vaqti kattaligidan molekulaning oriyentatsion harakati parallel tashkil etuvchisi polosasining kengayishiga juda kam hissa qo'shishdan dalolat beradi.

Tajribani davom ettirib, chumoli kislotasini protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda eritdik (2-hol). Bu holda spektral chizig'imizning yarim kengligi va shakl jihatdan o'zgarmaganligini, lekin spektral chiziq maksimumi 2951 cm^{-1} past chastota tomonga siljiganligini kuzatishimiz mumkin. Chumoli kislotasini inert erituvchi CCl_4 da eritganimizda esa (4-hol) spektral chizig'imizning yarim kengligi keskin kamayib, 21 cm^{-1} ga teng bo'lib qoldi. Demak, chumoli kislotasining C–H guruhi toza chumoli kislotasida ham suv bilan eritmasida ham

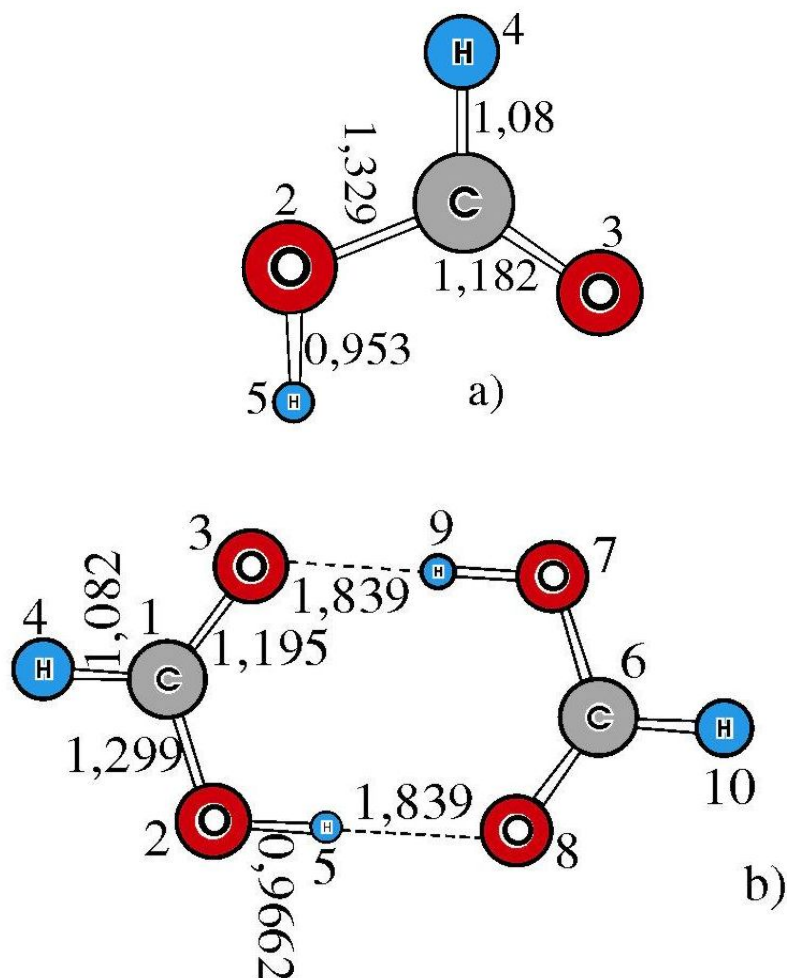
molekulalararo vodorod bog'lanishda qatnashadi va spektral chiziqlarning anomal kengayishiga olib keladi.



6-rasm. Chumoli kislotasining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C-H tebranish polosasi: 1, 2- toza suyuqlik (parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari); 3-chumoli kislota va suv (0,6 +0,4 m.u.); 4- chumoli kislota va CCl_4 (to'yingan eritmada, 25°C)

O'tkazilgan tajriba natijalarini to'laqor tushuntirish maqsadida kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazildi. 7-rasmda chumoli kislota molekulasinin oriyentasiyasi keltirilgan. Nazariy hisoblashlar uglerod (C, +0,526) va vodorod (H, +0,181 va +0,467) atomlari musbat, kislorod (O, -0,661 va -0,511) atomlari esa manfiy bo'lishini ko'rsatdi. Atomlar orasidagi masofalar 7(a)-rasmda keltirilgan. Ikkita chumoli kislota molekulalari dimeri uchun ham kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkdik 7(b)-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, ikkita chumoli kislota molekulasi molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi

natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi 13,2 kkal/molni tashkil etar ekan.



7-rasm. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari: a) chumoli kislotali monomeri;
b) chumoli kislotali dimeri;

Birinchi molekulalararo vodorod bog'lanish birinchi chumoli kislotali molekulasiining 5H atomi bilan ikkinchi chumoli kislotali molekulasiining 8O atomi orasida vujudga kelib bu bog' uzunligi 1,839 Å ga teng bo'lsa, ikkinchi molekulalararo vodorod bog'lanish birinchi chumoli kislotali molekulasiining 3O atomi bilan ikkinchi chumoli kislotali molekulasiining 9H atomi orasida vujudga kelib bu bog' uzunligi ham 1,839 Å ga teng ekan. Molekulalararo vodorod bog' hosil qilgan atomlari orasidagi burchaklarning ham o'zgarganligini, shuningdek, vodorod bog'lanishda ishtirok etayotgan atomlari orasidagi masofalar ham sezilarli ravishda ortganligini hamda zaryadlar qayta taqsimlanganligini kuzatdik.

O'tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblashlardan xulosa qilib aytish mumkinki, ikkita chumoli kislotasi molekulasi molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan. Dimer hosil bo'lish enrgiyasi 13,2 kkal/molni tashkil etar ekan. Bunday dimer hosil bo'lishi tajriba natijalaridagi spektral chizig'imizning assimetriyaga egaligini tushuntirib, bu chumoli kislotasi dimerlari va agregatlariga tegishli ekanligini ko'rsatadi.

XULOSA

- toza chumoli kislotalari molekulari o'zaro kuchli molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilish tufayli parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilarining maksimumi o'zaro mos tushmas ekan va shu sababli spektral chizig'imiz kuchli assimetriyaga ega bo'lar ekan.
- toza chumoli kislotalarini inert erituvchi CCl_4 eritganimizda molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilgan agregatlarni buzishi natijasida spektral chizig'imiz sodda ko'rinishga kelib, past chastotaga siljir ekan.
- chumoli kislotalarini geksanda eritganimizda bir-biriga yaqin turgan spektral chiziqlari alohida ko'rishimiz mumkin ekan. Bu esa haqiqatan ham chumoli kislotalari molekulari o'zaro molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilishini va yuqori chastota tomonda hosil bo'lgan 1690 cm^{-1} spektral chiziq agregatlarga tegishli degan xulosani aytish imkonini beradi.
- chumoli kislotalarining kombinatsion sochilish spektrlaridagi C–H tebranish polosasining parallel va perpendikulyar tashkil etuvchilari shakli va yarim kengligi bir xil ekan, bu oriyentatsion korelatsiya vaqti kattaligidan molekulaning oriyentatsion harakati parallel tashkil etuvchisi polosasining kengayishiga juda kam hissa qo'shishdan dalolat beradi.
- chumoli kislotalari molekulasining C–H guruhi toza chumoli kislotalarida ham suv bilan eritmasida ham molekulararo vodorod bog'lanishda qatnashadi va spektral chiziqning anomal kengayishiga olib kelar ekan.
- Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, ikkita chumoli kislotalari molekulasini molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yopiq strukturali dimer hosil bo'lar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi $13,2\text{ kkal/mol}$ ni tashkil etar ekan.
- Bunday dimer hosil bo'lishi tajriba natijalaridagi spektral chizig'imizning assimetriyaga egaligini tushuntirib, bu assimetriya chumoli kislotalari dimerlari va agregatlariga tegishli ekanligini ko'rsatadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. с. 318.
2. Вукс М.Ф., Атоходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. Крыло линии релеевского рассеяния света в жидкости и релаксационные явления // Современные проблемы физической химии. Том 5. М.: Изд. МГУ, 1970. с. 210-223.
3. Собиров Л.М., Жураев Б.С. Молекуляр оптика, Самарканд, 2009.
4. Ландсберг Г.С. Оптика, Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
5. Валькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. – Москва, Ленинград, 1955, -638 С.
6. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул Ил.М.1949.
7. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.1972, 699 с.
8. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman Spectroscopy. Academic. Press Jns. 1994. p.363.
9. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
10. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию. УФН. 1998. №12 168. С.1341-1360.
11. Калтрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.Изд-во ИЛ. 1952. С.217.
12. Брандмюллер И. Мозер Г. Введение в комбинационная спектроскопия. Мир - 1972 г.
13. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ. 1949
14. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.

- 15.Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
- 16.Пиментал Дж., Мак-Клелан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462.
- 17.Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
- 18.Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва: Знание. 1983. - 64 с.
- 19.R.Seeger and J. A. Pople, "Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XVIII. Constraints and Stability in Hartree-Fock Theory"//J. Chem. Phys. 1977.66, p.2344.
- 20.L.Shimony, J.P.Gilusker, and Ch.W.Boek. Energies and geometries of Isographic Hydrogen-Bonded Networks.//J. Phys. Chem., 1996, V.100, №8, p.2957-2967.
- 21.И.В.Абаренков, И.М.Антонова, В.Г.Барьяхтар, В.Л.Булатов, Е.В.Зароченцев, Методы вычислительной физики в теории твердого тела. В кн. Электронная структура идеальных и дефектных кристаллов. Киев, изд. "Наукова думка", 1991.
- 22.B.Roos, The Multiconfigurational Self-Consistent Field Theory, European Summer School in Quantum Chemistry, 1991. -77 p.
- 23.M.D. Segall, R. Shah, C.J. Pickard, M.C. Payne, I. Dawson. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. //Phys. Rev. B.1996. 54, p.16317–16320.
- 24.Н.М.Витковская. Метод молекулярных орбиталей: Основные идеи и важные следствия // Сор-кий Обр-ный Журнал. 1996. № 6. С. 58-64.
- 25.Л.А.Грибов, В.И.Баранов, Д.Ю.Зеленцов. Электронно-колебательные спектры многоатомных молекул. Теория и методы расчета. Москва, 1997.

26. В.В. Лебедева. Техника оптической спектроскопии. – М. Изд. МГУ. 1977. - 353 С.
27. А.А. Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А. Королев, Л.В. Левшин, В.К. Прокофьев, А.Р. Стриганов. Методы спектрального анализа. М., 1962, - 508 С.
28. С.Т. Раутиан. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517
29. Техническое описание спектрометра ДФС — 52
30. www.google.com.
31. www.wikipediya.ru
32. www.ziyonet.uz
33. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
34. 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.
35. Becke A.D. Density functional thermochemistry 3 the role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993, 98 (7), pp. 5648-5652.
36. 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.
37. Cabaco M.I., Tassaing T., Danten Y., Besnard M. Structural study of the 1,3,5-trifluorobenzene dimer stability from liquid to gas densities using supercritical conditions // Chem. Phys. Lett, 2000, 325, pp. 163.
38. Schlucker S., Singh R.K., Asthana B.P., Popp J., Kiefer W. Hydrogen-bonded pyridine–water complexes studied by density functional theory and Raman spectroscopy // J. Phys. Chem. A, 2001, 105 (43), pp 9983–9989.
39. Singh R.K., Bharguvansh P., Asthana B.P., Verma A.L. Raman study of vibrational dephasing in hydrogen-bonded binary and ternary complexes of C₆H₅Cl and methanol // Chem. Phys. Let., 1998. Т. 296. № 5-6. С. 611-618.

40. Kreyenschmidt M. Eysel H.H. Asthana B.P. Study of the pyridine–methanol system using four-channel Raman spectroscopy: Concentration dependence of frequencies, line widths and integrated intensities // J. Raman Spectrosc. 1993, V.24, Is.10, pp. 645-652.
41. Szatyłowicz H. Structural aspects of the intermolecular hydrogen bond strength: H-bonded complexes of aniline, phenol and pyridine derivatives // J. Phys. Org. Chem., 2008, 21, pp. 897-914.
42. Герасимов И.В., Тохадзе К.Г. Спектроскопическое определение энергии комплексов трифторуксусной кислоты с акцепторами протона в газовой фазе // ЖПС. 1977. Т.26. Вып.6, С.1068-1072.
43. 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.
44. Гусакова Г.В., Денисов Г.С., Смолянский А.Л. Спектроскопическое определение энергии комплексов изомасляной кислоты с пиперидином // ЖПС. 1971, Т.14, Вып.5, С.860-866.
45. Allan D.R., Clark S.J. Impeded Dimer Formation in the High-Pressure Crystal Structure of Formic Acid. // Phys.Rev.Letters. 1999, V82, №17, P.3464-3467.
46. Nakabayashi T., Nishi N. Monomeric and Cluster states of Acetic Acid Molecules in Solutions: A Raman Spectroscopic Study. // J. Annual Review, 2000. P.66-68.
47. Nakabayashi T., Nishi N. States of Molecular Associates in Binary Mixtures of Acetic Acid with Aprotic Polar Solvents: the Nature of Mixture States at Molecular Levels // J. Annual Review, 2001. P.61-62.
48. Тухватуллин Ф.Х., Ташкенбаев У.Н., Жумабоев А., Муродов Г., Хушвактов Х., Абсанов А. Спектры комбинационного рассеяния и межмолекулярное взаимодействие в муравьиной кислоте и ее растворах. // Журнал Хим. физ. 2003, №6, С.205-210