

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

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida

UDK 535.33:539.1

JUMAYEVA NIGORA XASANOVNA

**SUYUQ ETILENGLIKOLDA MOLEKULYAR AGREGATLARNING
BOG'LANISH ENERGIYASI VA TUZILISHI. KOMBINATSION
SOCHILISH SPEKTRLARI VA NOEMPIRIK HISOBLASHLAR**

5A140202 – FIZIKA (yo'nalishlar bo'yicha)

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

**Ish tekshirildi va himoyaga
ruxsat berildi.**

**«Optika» kafedrasi mudiri
f.-m.f.n., dots. Z.U.Mamatov**

Ilmiy rahbar:

**fizika-matematika fanlari
nomzodi, dotsent
H.A.Hushvaqtov**

«____» _____ 2016 y.

«____» _____ 2016 y.

SAMARQAND – 2016

MUNDAREJA

KIRISH	3
I BOB. SUYUQLIKLARDA YORUG‘LIKNING SOCHILISHI VA MOLEKULALARARO O‘ZARO TA’SIR KUCHLARI	8
1.1 §. Yorug‘likning suyuqliklarda va eritmalarda sochilishi.....	8
1.2 §. Molekulalaro o‘zaro ta’sir va ularning tebranish spektrida namoyon bo‘lishi.....	23
1.3 §. Yorug‘likning kombinatsion sochilishi.....	32
1.4 §. Vodorod bog‘lanishli komplekslarning elektro-optik parametrlarini noempirik hisoblashlar orqali o‘rganish.....	41
II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA NOEMPIRIK HISOBLASHLARNI BAHOLASH	56
2.1 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.....	56
2.2 §. Tadqiqot obyekti va uning xossalari.....	60
2.3 §. Tajriba natijalari va noempirik hisoblashlarni baholash.....	63
III BOB. TAJRIBA VA NOEMPIRIK HISOBLASH NATIJALARI TAHLILI	69
3.1 §. Etilenglikolda molekulalararo o‘zaro ta’sirlarni kombinasion sochilish spektrlari orqali o‘rganish natijalari.....	69
3.2 §. Etilenglikolning spektroskopik xarakteristikalarini noempirik hisoblashlar orqali o‘rganish natijalari	74
Xulosalar	80
Foydalanilgan adabiyotlar	82

KIRISH

Ishning dolzarbligi: Dissertasiya ishi mavzusining bunday tanlanishi kondensirlangan muhitlar spektroskopiyasi va molekulyar fizikaning fundamental masalalarini, shuningdek, gazlar va suyuqliklar strukturasi hamda xossalarni o'rganish borasida hali yechimini kutayotgan muammolar ko'pligi bilan bog'liq. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin tutadi. Molekulalarning bu o'zaro ta'siri tirik organizmlar faoliyatida muhim ahamiyatga ega, shuningdek bu tadqiqotlar katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, suyultirilgan gazlar va suyuqliklarni ishlab chiqarishda samarali foydalanilishi muoamoning yanada dolzarbligini oshiradi. 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. Dissertatsiya ishining vazifasi molekulalararo o'zaro ta'sir to'g'risida kombinatsion sochilish spektrlaridan foydalanib ma'lumotlar olishdan iborat. Bunda asosiy e'tibor kombinatsion sochilish spektrlarida molekulalararo vodorod bog'lanishning namoyon bo'lish xususiyatiga asoslangan holda molekulalararo vodorod bog'lanishni o'rganishga qaratilgan.

Murakkab moddaning molekulyar spektrlarini o'rganishda ularning nurlanish spektrlari katta ahamiyatga egadir. Moddaning asosiy xususiyatlari va fizikaviy tabiatini o'rganishda molekulalararo o'zaro ta'sir katta rol o'ynaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiati va mexanizmini o'rganish uchun turli optik 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 bo'yicha ko'p yillardan buyon izlanishlar olib borilmoqda va bu sohada bir qancha ishlar qilingan. Bu soha bilan shug'ullanuvchi ko'pchilik tadqiqotchilar bu molekulalarda kuzatiladigan turli effektlarning yuzaga kelishini har xil o'zaro ta'sirlar orqali tushuntirishgan.

Oxirgi yillarda suyuqliklarning statistik nazariyasini yaratishda bir qancha yutuqlarga erishilganligiga qaramasdan, ko'plab qiyinchiliklarga duch kelinmoqda. Suyuqliklarning amaliyotda keng qo'llanilishi va ularning kimyo, biologiya va fizikaning bir qancha sohalarida ishlatilishi sababli suyuq, muhitning tuzilishi va xossalari bilishga bo'lgan talab kuchayib bormoqda, buning natijasida esa suyuqliklar nazariyasini yanada rivojlantirish talab qilinmoqda.

Bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganish bugungi kunda juda dolzarbdir. Adabiyotlarda kuchli qutblangan molekulalarning tuzilishi va xossalari to'g'risida ma'lumotlar juda ko'p keltirilgan, lekin shu kungacha ham bunday molekulalarda molekulalararo ta'sirlarni o'rganish bo'yicha hal qilinmagan muammolar ko'p. Molekulalararo o'zaro ta'sir va u bilan bog'liq, bo'lgan agregatlarning hosil bo'lishi, moddaning suyuq, holatiga tegishli bo'lgan hamda bugungi kunga uncha to'liq, yechimini topmagan muammolardan biridir. Molekulalararo vodorod bog'lanish va u tufayli hosil bo'lgan agregatlarning spektral namoyon bo'lishi etarlicha o'rganilgan, ammo ushbu o'zaro ta'sirlashuv sababli hosil bo'lgan agregatlarning boshqa turlari mavjud bo'lishiga qaramasdan ularning spektral namoyon bo'lishi etarlicha o'rganilmagan.

Tadqiqot ob'yekti: Ushbu keltirilgan fikrlarga acoslangan holda biz ushbu magistrlik dissertatsiyasida molekula xossalari va ular orasidagi o'zaro ta'sirlarni o'rganish uchun etilenglikol (etandiol, $\text{OH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ikki atomli spirt) molekulasi tanlab oldindi. Uning kombinatsion sochilish spektrlarini o'rganish bo'yicha olib borilgan tajriba natijalari tahlil qilindi va Xartri-Fok

yaqinlashishida 6-31G ++(d,p) funktsiyalar to'plami negizida noempirik hisoblashlar o'tkazildi.

Ishning maqsadi: Etilenglikolda molekulalararo o'zaro ta'sirning umumiy qonuniyatlarini va ularning kombinatsion sochilish spektrlariga ta'sir mexanizmlarini anislash, $R_1-A-H...B-A-R_1$ agregatni hosil qilishda A-N tebranish polosasining kengayishini tadqiq qilish. Noempirik hisoblashlar orqali molekula agregatlarining fazoviy strukturasini, agregatlarning bog'lanish energiyalarini, tebranish chastotalari va qutblanish koeffitsientlarini hisoblash. etilenglikolning spektri-tuzilishi va xossalari orasidagi bog'lanishlarni aniqlash.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar bajarildi:

- Bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish, etilenglikolning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganish;
- Kombinatsion sochilish usuli yordamida etilenglikolning deformatsion tebranishlariga tegishli spektrlarini tajribada olish, $R_1-A-H...B-A-R_1$ agregatni hosil qilishda A-H tebranish polosasining kengayishini tadqiq qilish.
- Etilenglikolning monomer va demir hamda trimer molekulyar agregatlari uchun Xartri-Fok yaqinlashishida 6-31G ++(d,p) funktsiyalar to'plami negizida noempirik hisoblashlar o'tkazish;
- Hisoblashlar natijalari tahlili va tajribalarda olingan kombinatsion sochilish spektrlarini tekshirish orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalarini, agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishini o'rganish va oriyentatsiyasini aniqlash.

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

Tadqiqot ishining ilmiy yangiligi: Ushbu magistrlik dissertatsiyasida etilenglikolda bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish va uning molekulyar tuzilish mexanizmlari to'g'risida natijalar olindi. Turli tipdagi agregatni hosil qilishda A-H tebranish polosaning

kengayishi tadqiq qilindi. Birinchi marta etilenglikolda molekulyar agregatlar hosil bo'lishi uchun noempirik hisoblashlar o'tkazildi.

Kombinatsion sochilish spektrlarini tahlil qilish va noempirik hisoblashlar orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalarini va agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va oriyentatsiyasi aniqlandi. Etilenglikol molekulalarida spektroskopik xossalarini o'rganish va turli xil eritmalarda anomal xossalarini, molekulyar xossalarini aniqlash bo'yicha, kombinatsion sochilish usuli yordamida μ ДШТНФТ ma'lumotlar keltirildi.

Tadqiqot ishinin ilmiy - amaliy ahamiyati: dissertatsiya mavzusi bo'yicha tadqiqotlar fundamental xarakterga ega, optika va molekulyar fizikaning muammoli masalalarini yechishga qaratilgan, ya'ni – moddaning suyuq holatida molekulalar agregatsiyasi masalalarini yechish, moddaning makroskopik xossalarini aniqlashda agregatsiyalar o'rnini aniqlash, molekulalararo vodorod bog'lanish muammolarini o'rganish uchun molekulyar spektroskopiya usullarini rivojlantirish. Molekulyar agregatsiyalar va molekulalararo vodorod bog'lanishning rolini chuqurroq tushunishga olib keladi. Kombinatsion sochilish spektrlarini o'rganish shu moddaning tarkibida qanday kimyoviy elementlar borligini emas, balki elementlarni atomlari qanday qilib molekulaga gruppalanishini ham tushuntiradi. Bu usul sanoatda, masalan, neft mahsulotlari sifatini tekshirishda va kimyoviy erituvchilar va boshqalarni tarkibini aniqlashda keng qo'llaniladi. Bundan tashqari suyuqliklarning dinamik-tuzilish xarakteristikalarini aniqlashda, komplekslar hosil bo'lish jarayonini o'rganishda amaliyotda o'z tadbiqini topadi.

DISSERTATSIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertatsiya ishi kirish, uchta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiya 88 varaq matn, 8 ta rasm, 2 ta jadval va 75 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

Kirish qismida: Kirish qismida ishning umumiy tavsifi berilgan va molekulalararo o'zaro ta'sirlarni o'rganishga oid tadqiqotlardan foydalangan

holda, muammoning qo'yilishi shakllantirilgan (tarifi berilgan), ishning maqsad vazifalari, amaliy ahamiyati va ilmiy yangiligi keltirilgan.

Birinchi bobda: Dissertatsiyaning adabiyotlar sharhi keltirilgan bo'lib, bunda yorug'likning suyuqliklarda va eritmalarda sochilishi, molekulalararo o'zaro ta'sir va ularning tebranish spektrida namoyon bo'lishi, yorug'likning kombinatsion sochilishi va vodorod bog'lanishli komplekslarning elektro-optik parametrlarni noempirik hisoblashlar orqali o'rganishga oid ma'lumotlar keltirilgan.

Ikkinchi bobda: tadqiqot ob'yektlarining fizik va kimyoviy xossalari, ishlatilishi hamda olinishi, avtomatlashtirilgan DFS-52 spektrometrining ishlash prinsipi, tarkibi, optik sxemasi va tajriba natijalari hamda noempirik hisoblashlar usullari va ularning natijalarini baholash bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Uchinchi bobda: Etilenglikolda molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini kombinatsion sochilish spektrlari orqali o'rganish natijalari va etilenglikolning spektroskopik xarakteristikalarini noempirik hisoblashlar orqali o'rganishda olingan natijalar bayon qilingan. Jumladan, etilenglikolning monomer va demir hamda trimer molekulyar agregatlari uchun Xartri-Fok yaqinlashishida $6-31G++(d,p)$ funktsiyalar to'plami negizida noempirik hisoblashlar, ularning natijalari tahlili va tajribalarda olingan kombinatsion sochilish spektrlarini tekshirish orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalari, agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi, oriyentatsiyasi va umumiy xulosalar keltirilgan.

I BOB. SUYUQLIKLARDA YORUG‘LIKNING SOCHILISHI VA MOLEKULALARARO O‘ZARO TA’SIR KUCHLARI

1.1 §. Yorug‘likning suyuqliklarda va eritmalarda sochilishi

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

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

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

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

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

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

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

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

juda kichik bo'lganidan temperatura fluktuatsiyasi tufayli sochilgan yorug'lik intensivligi umumiy intensivlikning 0,1 – 1% ni tashkil etadi. Shuning uchun ham dielektrik singdiruvchanlik fluktuatsiyasining temperatura fluktuatsiyasiga bog'liq qismini hisobga olmaymiz [3]. 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 [3-4]. O'zgaruvchan dipol momentiga ega bo'lgan v hajmdagi molekulalarning tarqatgan elektromagnit to'lqinlarining r masofadagi nuqtada hosil qilgan elektr maydon kuchlanganligini quyidagicha yozsa bo'ladi:

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

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'liqlar maydon kuchlanganliklari fluktuatsiyalarining summasini olib, uni kvadratga ko'taramiz:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Agar tabiiy nur tushayotgan bo'lsa, uni bir-biriga perpendikulyar qutblangan ikki nur deb olib [5-7], ularning har biridan sochilgan yorug'liklarning intensivliklarini qo'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. (15) dan sochilish va ekstinksiya koeffitsiyentlarini topsak,

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

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

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

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

buni N_A ga bo'lamiz:

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

bundan $KT = \frac{P}{N_1}$. 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 [3-4]. U molekulaga ta'sir etuvchi maydonni quyidagi Lorens maydoniga teng deb oldi:

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

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

Izotrop zarrachalar uchun Ramanatan nazariyasini ko'rib chiqamiz. Agar suyuqlikka qutblangan yorug'lik tushayotgan bo'lsa, uning elektr maydon kuchlanganligi ta'sirida o'zgaruvchan dipolga ega bo'lib qolgan molekula o'zidan ikkilamchi elektromagnit to'lqinlar socha boshlaydi [5,7]. 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 ikkala tomonini ham zarrachalar massasining kvadratiga bo'lsak, $N = \rho/m$ bo'lganidan,

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

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

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

Umumiy intensivlikni 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.

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 [3,8]. Anizotropiya fluktuatsiyasi Ramanatan nazariyasida xuddi gazlarda anizotrop sochilishni topgandagidek hisobga olinadi. Gazlar uchun olganimizda $\left(\overline{\Delta \sum \vec{P}_i \vec{q}} \right)^2$ ning

o'rtacha qiymatini topgan edik.

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

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

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

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

Umumiy intensivlik,

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

Bu yerda $\beta = KTN_1 V$.

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

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

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

Raman bilan Krishnan bu farqni molekulaga ta'sir qiluvchi maydon anizotrop, anizotropik esa molekulalarning sferik emasligidan kelib chiqqan deb tushuntirmoqchi bo'ldi. Shunday qilib, maydon va molekulaning anizotropiligini hisoblab chiqdi. Lekin natija tajribaga muvofiq tushmadi. Chunki ular hisoblagan effekt hisobga olmaslik darajada kichik edi. Asosiy sabab molekulalar orasidagi oriyentatsion o'zaro ta'siridir [5-7].

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:

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

yoki

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

Izotrop molekula uchun $\Delta=0$ [3]. 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,

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

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

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

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

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

Yorug'likning eritmalarda sochilishi. Eritmalarda yorug'lik sochilishi zichlik va oriyentatsiya fluktuatsiyadan tashqari konsentratsiya fluktuatsiyasi hisobiga ham yuz beradi [1,2,8]. Eritmalarda yorug'lik sochilishi nazariyasini Eynshteyn, undan keyin esa Kirkvud rivojlantirdi.

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

Gazlarda R_{iz} uchun Reley formulasiga asosan yozamiz:

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

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

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

u holda

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

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

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

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

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

u holda

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

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

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

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

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

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

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

Bu yerda

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

deb belgilab olsak,

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

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

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

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

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

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

Bu yerda $E = E_0 \sin \omega t$ tushuvchi yorug'likning elektr maydoni kuchlanganligi. Demak, molekula o'zgaruvchan dipol momentiga ega bo'lib, ikkilamchi elektromagnit to'lqin socha boshlaydi [3]. Birinchi had v – elementlar hajmga to'g'ri kelgan o'rtacha dipol momenti. Lekin shu hisobiga sochilgan elektromagnit to'lqinlar bilan uchrashib so'nadi.

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

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

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

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

Buni (57) ga qo'yamiz,

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

Intensivlikni topish uchun ikki tomonini ham kvadratga ko'taramiz.

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

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

nazariyasi). (60) formulaning ikkinchi hadini ko'rib chiqamiz. Agar $\omega = 2\pi\nu = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ ni hisobga olib ikkinchi hadni qayta yozsak,

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

buni umumiy hajm uchun qo'shib chiqsak,

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

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

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

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

(62) ni kvadratga ko'tarsak,

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

Lekin

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

u vaqtda

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

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

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

buni (63) ga qo'ysak,

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

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

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

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

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

yoki

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

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

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

Tabiiy yorug'lik uchun:

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

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

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

Juda kichik konsentratsiyalar uchun:

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

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

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

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

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

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

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

Juda kichik konsentratsiyalar uchun eritmalar nazariyasi asosida osmatik bosimni

$$P = N \kappa T$$

deb yozsa bo'ladi.

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

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

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

Bundan

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

Buni (74) ga qo'ysak,

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

Demak, h_c uchun

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

bundan

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

Yana ekstinksiya koeffitsiyentining gazlarga xos nazariya bilan chiqarilgan formulasini hosil qildik [2].

Erigan moddaning osmatik bosimi uchun nazariya quyidagi formulani beradi:

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

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

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

u vaqtda (74)

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

Demak,

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

Bundan

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

Bundan

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

Bu formula bilan molekulyar og'irlik M – ni aniqlaymiz, buning uchun $\frac{H}{h_c} \cdot C$ bilan C ning bog'liqlik grafigini chizish kifoya. Bu grafik to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi [3]. Uning og'ish burchagi $2B$ bilan aniqlanadi. Bu to'g'ri chiziq ordinata o'qini $\frac{1}{M}$ balandlikda kesib o'tadi.

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

$$h_c = h - h_p$$

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

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

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

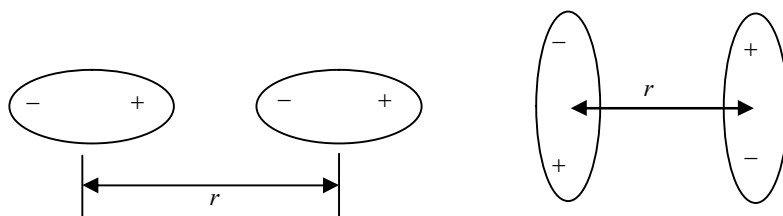
interferensiyasini tekshirishga asoslangan [3]. Polimerlar eritmalaridan sochilgan yorug'lik intensivligi turli sharoitga bog'liq. Masalan, oldinga sochilgan yorug'lik intensivligi keyinga sochilgan yorug'lik intensivligidan katta.

1.2 §. Molekulalaro o'zaro ta'sir va ularning tebranish spektrida namoyon bo'lishi

Molekula aylanish yoki tebranish spektriga ega bo'lishi uchun u dipol momentiga yoki qutblanuvchanlikka ega bo'lishi lozimligini bilamiz. Demak, molekulaning elektr xossalari uning optik xossalari bilan chambarchas bog'liq ekan. Buning asosiy sababi qutblanuvchanlik va dipol momenti molekulaning elektron bulutining xossasini bildiradi [9-10]. Dipol momenti va qutblanuvchanlik molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini belgilaydi [11].

Molekulalar orasidagi masofa yaqin bo'lganda gazning suyuqlikka aylanishida va molekular kristallar hosil bo'lishida molekulalararo o'zaro ta'sir muhim ahamiyatga ega bo'ladi. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari ko'p hollarda van-der-vals kuchlari ham deyiladi, shu kuchlar tufayli moddalarning suyuq holati vujudga keladi. Savol tug'iladi, nima sababdan elektrik nuqtayi nazardan neytral bo'lgan molekulalar o'zaro bir-biriga tortiladi. Bu savolga javob berish uchun dastlab qutbli molekulalarni qaraymiz. Qutbli molekulalarda musbat va manfiy zarrachalarning og'irlik markazlari bir-biriga nisbatan siljigan va turli molekulalardagi qarama-qarshi zaryadlar bir-birini elektrostatik (kulon) kuchlari tufayli tortadi [9]. Bunda molekulalar rasmdagidek ketma-ket yoki antiparallel joylashadi (1-rasm).

Past temperaturada dipollarning bunday joylashishi oson. Ikkita o'zaro ketma-ket joylashgan dipollarning ta'sir energiyasini qaraylik.



1-rasm. Ikkita qutbli molekulaning energetik jihatdan qulay joylashishi.

Dipollarning uzunligi l va dipollar orasidagi masofa r bo'lsin, $l \ll r$. Turli ishoraga ega bo'lgan zaryadlarning o'zaro tortishish va bir xil ishoraga ega bo'lgan zaryadlarning itarishish energiyasi quyidagicha aniqlanadi [12]:

$$U = -\frac{e^2}{(r+2l)} - \frac{e^2}{r} + \frac{2e^2}{(r+l)} = -\frac{2e^2l^2}{(r+2l)(r+l)r} \quad (83)$$

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

$$U = -\frac{2e^2l^2}{r^3} \quad (84)$$

Ma'lumki, molekulaning dipol momenti $\mu = el$, bundan oriyentatsion ta'sir energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U_{op} = -\frac{2\mu^2}{r^3}. \quad (85)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning dipol momentlari har xil bo'lsa, (85) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_{op} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} \quad (86)$$

Issqlik harakati dipollarning o'zaro oriyentatsiyasiga to'sqinlik qiladi. Xuddi shuningdek, bu harakat oriyentatsion ta'sir energiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi. Shu tufayli oriyentatsion ta'sir energiyasini bilish uchun issqlik harakatining ta'sirini hisobga olish kerak. Bu ta'sirni hisobga olish uchun α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan sistemaning kuchlanganligi E bo'lgan maydondagi qutblanishini qaraymiz [9,11]. Bunday maydon ta'sirida induksiyalangan dipol momenti μ' hosil bo'ladi. Dipolning ana shu maydondagi energiyasi quyidagiga teng bo'ladi:

$$U = \mu'E \cos(\mu'E) \quad (87)$$

Molekulaning dipol momenti maydon tomonidan induksiyalanganligi uchun uning yoʻnalishiga mos tushadi, natijada $\cos(\mu'E)=1$ boʻladi. Bu hosil boʻlgan maydon kattaligining oʻzgarish chegarasi 0 dan E gacha boʻladi. Natijada oriyentatsion taʼsir energiyasi quyidagicha hisoblanadi:

$$U_{op} = - \int_0^E \mu' dE = - \int_0^E \alpha E dE = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (88)$$

$$U_{op} = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (89)$$

Endi oʻz yoʻnalishi boʻyicha dipolni hosil qilgan maydon kuchlanganligini hisoblaymiz:

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{(r+l)^2} \text{ yoki } E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2 + 2rl} = \frac{2\mu r}{r^4 + 2r^3l} \quad (90)$$

Molekulalar orasidagi masofaning uchinchi darajasi juda kichik miqdor boʻlganligi uchun (90) dagi $2r^3l$ ni hisobga olmasak ham boʻladi [12], natijada:

$$E = \frac{2\mu r}{r^4} = \frac{2\mu}{r^3} \quad (91)$$

Oriyentasion oʻzaro taʼsirda, issiqlik harakati xalaqit berganligi tufayli qutblanuvchanlik rolini quyidagi oriyentatsion qutblanuvchanlik oʻynaydi:

$$\alpha_0 = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (91')$$

u holda oriyentasion taʼsir energiyasi uchun quyidagi munosabatga ega boʻlamiz:

$$U_{op} = - \alpha \frac{E^2}{2} = - \frac{\mu^2}{3kT} \frac{(2\mu/r^3)^2}{2} = - \frac{\mu^2}{3kT} \cdot \frac{4\mu^2}{2r^6} = - \frac{2\mu^4}{3kTr^6}; \quad (92)$$

$$U_{op} = - \frac{2\mu^4}{3kTr^6} \quad (94)$$

Agar oʻzaro taʼsir etuvchi molekulalarning energiyasi har xil boʻlsa, uning oriyentatsion energiyasi quyidagi koʻrinishda boʻladi:

$$U_{op} = - \frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{kTr^6} \quad (95)$$

Energiyaning manfiy ishorasi ikkita dipolning tortishishini ko'rsatadi. Ma'lumki, tabiatda qutbli molekulalardan tashqari qutbsiz molekulalar ham mavjud. Shuning uchun dipol-dipol o'zaro ta'sirdan tashqari, qutbli va qutbsiz molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir ham mavjud, bunday o'zaro ta'sirga induksion o'zaro ta'sir deyiladi [14]. Bu o'zaro ta'sirda qutbli molekula qo'shni qutbsiz molekulada dipol momentini indusirlaydi, ya'ni majburiy qutblantiradi. Bu holda o'zaro ta'sir energiyasi qutbsiz molekulaning qutblanuvchanlik darajasiga ham bog'liq bo'lib qoladi. 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,

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad (96)$$

Xuddi shuningdek,

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{E^2}{2} - \alpha_{ind} \frac{(2\mu/r^3)^2}{2} = -\alpha_{ind} \frac{4\mu^2}{2r^6} \quad (97)$$

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2\mu^2}{r^6} \quad (98)$$

Induksion o'zaro ta'sir birinchi marta Debay tomonidan o'rganilgan bo'lib, u temperaturaga, ya'ni molekulalarning issiqlik harakatiga bog'liq emas. 3 va 4- ifodalar o'zaro ta'sir energiyasining molekulalar orasidagi masofaning uchunchi darajasiga bog'liqligi past temperaturalarda, issiqlik harakati bo'lmaganda o'rinli bo'ladi [11-13].

Qutbli molekulalarning o'zaro tortishishi klassik fizika nuqtayi nazaridan ham tushunarli, lekin qutbsiz molekulalar o'rtasida ham tortishish kuchlari mavjud. Agar ularda tortishish kuchlari bo'lmaganda edi inert gazlarni, havoni, azot, kislorod, CCl_4 kabilarni suyuq holga keltirib bo'lmas edi. Qutbsiz atom va molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirning tabiatini kvant mexanikasi asosida tushuntirish mumkin. London Frankning ko'rsatishicha, bu o'zaro ta'sirning tabiati nolinchil energiya mavjudligi bilan tushuntiriladi.

O'zaro ta'sirlashuvchi zarrachalar garmonik ossillator sifatida qoraladi, ya'ni atomdagi elektron muvozanat vaziyati atrofida garmonik tebranuvchi

zarracha deb qaraladi. Umumiy holda atom yoki molekulaning dipol momenti nolga teng, lekin elektron tebranma harakat qilganda vaqtning ma'lum paytida atom yoki molekula qutblanadi, ya'ni noldan farqli dipol momenti vujudga keladi va ular o'zaro ta'sirlashadi [15-16]. Kvant mexanikasiga ko'ra ossilatorning to'liq energiyasi quyidagiga teng.

$$E = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \frac{\omega}{2\pi} \quad (99)$$

ν –tebranish kvant soni bo'lib, ushbu tenglikni hisobga olgan holda hisoblashlar natijasida dispersion o'zaro ta'sir energiyasi uchun quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$U_{\text{duc}} = \frac{h}{4\pi} \cdot \frac{\alpha^2 \omega_0^2}{r^6} = - \frac{\alpha^2}{r^6} \frac{h \nu}{2} \quad (100)$$

Bir xil qutblanuvchanlikka ega bo'lgan ikki ossilyatorning kvantomexanik effekt sababli hosil bo'lgan tortishish energiyasi qutblanuvchanlikning kvadratiga, nolinch energiyaga $\frac{h\nu}{2}$ ga to'g'ri proporsional va ossilatorlar orasidagi masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi. Aniq nazariya dispersion ta'sir energiyasi uchun quyidagi natijani beradi:

$$U_{\text{duc}} = - \frac{3}{4} \frac{I \alpha^2}{r^6} \quad (101)$$

bu yerda I – atom yoki molekulaning ionizatsiya energiyasi. Agar ikkita atom va molekulalar o'zaro ta'sirlashayotgan bo'lsa, u holda (101) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_{\text{duc}} = \frac{3}{2} \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (102)$$

Uchala U_{or} , U_{ind} , U_{dis} kuchlarning yig'indisiga Van-der-Vaals kuchlari ham deyiladi. Shunday qilib, μ_0 dipol momentiga va α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan molekulaning o'zaro ta'sir energiyasi quyidagilarning yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$U = U_{\text{op}} + U_{\text{ind}} + U_{\text{duc}} = - \left(\frac{2}{3} \mu_0^4 \frac{1}{kT} + 2\alpha \mu_0^2 + \frac{3}{4} I \alpha^2 \right) \frac{1}{r^6} \quad (103)$$

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

Shuni ta'kidlash lozimki, o'zaro ta'sir kuchlari uchun keltirilgan ifodalar (ayniqsa, dispersion o'zaro ta'siri uchun) tajriba natijalari bilan to'liq mos tushmaydi. Bunda asosiy qiyinchilik itarishish kuchlari bilan bog'liq. Shunga qaramasdan, nazariya qator moddalarning xossalardagi farqni tushunish imkoniyatini beradi. Qutbsiz molekulalar uchun Van-der-Vaals doimiyliklari a va b orasidagi bog'lanish quyidagi munosabatda bo'ladi:

$$a \cdot b = \frac{4 \pi^2}{9} N_A^3 |u_{\text{duc}}|^2 r^6 \quad (104)$$

Atom va molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir Van-der-Vaals kuchlari energiyasi 0,1 kkal/mol dan, 2 kkal/mol gacha bo'lishi mumkin.

Molekulalararo o'zaro ta'sirning yuqorida qarab o'tilgan uch turidan tashqari, o'lchami katta bo'lgan molekulalarda unipolyar va bepolyar o'zaro ta'sirlar ham bo'lishi mumkin [9-10,14]. Agar molekulaning o'lchamlari molekulalar orasidagi masofadan katta bo'lsa dispersion kuchlarni hisoblashda oniy o'zaro ta'sirni dipol o'zaro ta'sir deb qarab bo'lmaydi.

Bu holda alohida zaryadlar o'zaro ta'sirlashadi va bu effekt unipolyar o'zaro ta'sir deyiladi. Bunday o'zaro ta'sirda dispersion o'zaro ta'sir energiyasi molekulalar orasidagi masofaning ikkinchi darajasiga teskari proporsional bo'ladi [12], ya'ni unipolyar kuchlar nisbatan katta masofalarda ta'sirlashadi. Unipolyar dispersion o'zaro ta'sir yuqoripolemerlarning (kauchik) xossalarni belgilashi mumkin. Bundan tashqari, bepolyar ionlar o'rtasida o'zaro ta'sir ham mavjud, ya'ni molekulaning bir qismida musbat zaryad, ikkinchi tomonida manfiy zaryad to'planadi. Molekulaning o'lchami katta bo'lganligi sababli (masalan aminokislotalar $\text{N}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_n\text{COO}^-$), ya'ni $l \ll r$, bo'lganligidan alohida dipollar emas, zaryadlar o'zaro ta'sirlashadi.

Molekulararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanish hisoblanadi. 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 [17-18]. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H...B$ deb belgilanadi. Bunda $A-H$ bog'lanishdagi elektronlarning zichligi, A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi va ajoyib xususiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun ham vodorod ioni boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [17–20].

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

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

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

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

bog'lanish deyiladi [18-19]. Vodorod bog'lanish bir birikma molekulalar orasida ham yuz beradi. Bunday bog'lanishni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

Molekulalararo vodorod bog'lanishlar turli tarkibdagi qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'ladi. Vodorod bog'lanishning eng ko'p turi ayni bir birikmaning ikki molekulasida bog'lanishlardan iborat. Hosil bo'lgan komplekslar dimerlar deyiladi. Bundan tashqari bir vaqtning o'zida bir necha bir xil yoki har xil molekulalar vodorod bog'lanish orqali o'zaro bog'lanishi mumkin. Ular trimer, tetramer va hakozo bo'lishi mumkin. Molekulalararo vodorod bog'lanish ko'pchilik organik birikmalar uchun xosdir. Masalan, kislorod nitrofenolda ichki molekulyar vodorod bog'lanish bor. Paranitrofenolda esa molekulalararo bog'lanish, chunki bu birikmalar O-H guruhining vodorodi nitroguruhi kislorodidan uzoqlashadi [17,19].

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

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 [20].

Haqiqatdan ham bu bog'lanishlarda oqsil va nuklein kislotalar tuzilishida o'ziga xoslikni aniqlaydi va sintetik polimerining ko'pchiligida muhim rol o'ynaydi. Toza moddada yoki eritmada molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi moddaning ko'p fizikaviy xossalarining o'zgarishiga olib keladi. Moddalarning tuzilishini, molekulyar qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi o'zaro ta'sir kuchlari to'liq aniqlaydi. Moddalar

qo'shilishida ulaming xossalari odatda kuchli o'zgaradi va qo'shilishdan oldin hosil bo'lgan moddalaming xossalaridan ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog'lanish molekulalarning faqat massasi, o'lchamlari va shakligina emas, funksional 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 spektrida chastotalaming siljishiga va YaMR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi.

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

Demak, vodorod bog'lanish molekulalararo o'zaro ta'sirlaming bir turi bo'lib, uni bir molekulaning vodorod atomi bilan ikkinchi molekulaning xuddi shu molekulaning manfiy zaryadli atomlari hosil qiladi [17-20]. Agar ayni bir molekulaning ichida aytilgan o'zaro ta'sir mavjud bo'lsa, bunga ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

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

Vodorod bog'lanish muammolari uning spektral namoyon bo'lish masalalari doirasi juda keng bo'lib, ko'p ilmiy ishlarda ko'rib chiqilgan. Vodorod bog'lanish energiyalari keng oraliqni egallaydi. Ular elektron tebranish va aylanish spektrlarida namoyon bo'ladi. Ularni o'rganish infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektri va YaMR spektrlari yordamida olib boriladi [17].

Molekula bir agregat holatdan boshqa bir agregat holatga o'tganda uning spektral parametrlari ma'lum miqdorda o'zgaradi. Molekula faqat

siyraklashtirilgan gaz holatida bo'lgandagina uning spektral parametrlari molekuladagi real harakatlarga tegishli bo'lgan o'tishlarni xarakterlashi mumkin.

Gaz holatdagi molekullarning zinchligi orta borishi bilan esa molekulalararo o'zaro ta'sir hisobiga spektroskopik parametrlar o'zgara boradi. Bu o'zgarishlar quyidagicha namoyon bo'ladi:

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

Ayniqsa modda gaz holatdan kondensirlangan holatga o'tganda (suyuq yoki qattiq) bu effektlar kuchliroq namoyon bo'ladi [12]. Bu effektlarning qanchalik kuchli yoki kuchsiz namoyon bo'lishi molekulaning qutbli yoki qutbsizligiga, molekulalararo o'zaro ta'sirga moyilligiga bog'liq.

Tebranish spektrida molekullarning spektral parametrlari deganda, IQ yutilish yoki kombinatsion sochilish chizig'ining chastotasi, polosaning yarim kengligi, intensivligi tushuniladi. Modda bir agregat holatdan boshqa, bir agregat holatga o'tganda moddani tashkil etgan molekullarning spektral parametrlari ma'lum miqdorda o'zgaradi.

1.3 §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi

Muhitga tushgan yorug'lik qaytish, sinish va yutilishdan tashqari sochiladi ham. Yorug'lik maydoni ta'sirida tebranayotgan elektronlarning majburiy tebranishlari tufayli paydo bo'ladigan ikkilamchi to'lqinlar yorug'lik to'lqini olib kelayotgan energiyaning bir qismini chetga sochib yuboradi. Boshqacha qilib aytganda moddadan yorug'lik tarqalayotganda yorug'lik sochilishi kerak.

Bunday hodisa yuz berishi uchun yorug'lik to'liqining o'zgaruvchi maydoni ta'siri ostida tebrana oladigan elektronlarning bo'lishi etarlidir [4,21].

Reley sochilishida sochilgan yorug'lik chastotasi tushuvchi yorug'lik chastotasiga mos keladi. Sochilishning bunday turining birinchi bo'lib Reley aniqlagani uchun bunday sochilish **Reley** sochilish deb yuritiladi. Bu sochilish kogerent tarzda yuz beradi. Shu sababli ham **Reley** sochilishi-yorug'likning kogerent sochilishidir (2-rasm, a). Biroq sinchiklab o'tkazilgan tekshirishning ko'rsatishicha (Raman, G.S.Landsberg va L.I. Mandelshtam, 1928 yil), sochilgan yorug'lik spektrida tushayotgan yorug'likni xarakterlaydigan chiziqlardan tashqari qo'shimcha chiziqlar (yo'ldoshlar) borligi, bular tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida turishi ma'lum bo'ldi (2-rasm) [4].

Yo'ldoshlar tushayotgan yorug'likning har qanday spektral chizig'i yonida kelgani uchun, bu yo'ldoshlarni qanday sharoitda payqash mumkin, degan savol tug'iladi. Yo'ldoshlar ko'rinadigan bo'lishi uchun tushayotgan yorug'lik spektri tutash spektr bo'lmay, balki alohida chiziqlar (monoxromatik chiziqlar) to'plamidan iborat bo'lishi kerak [21-24]. Bu hodisaning quyidagi qonunlari tajribadan topilgan.

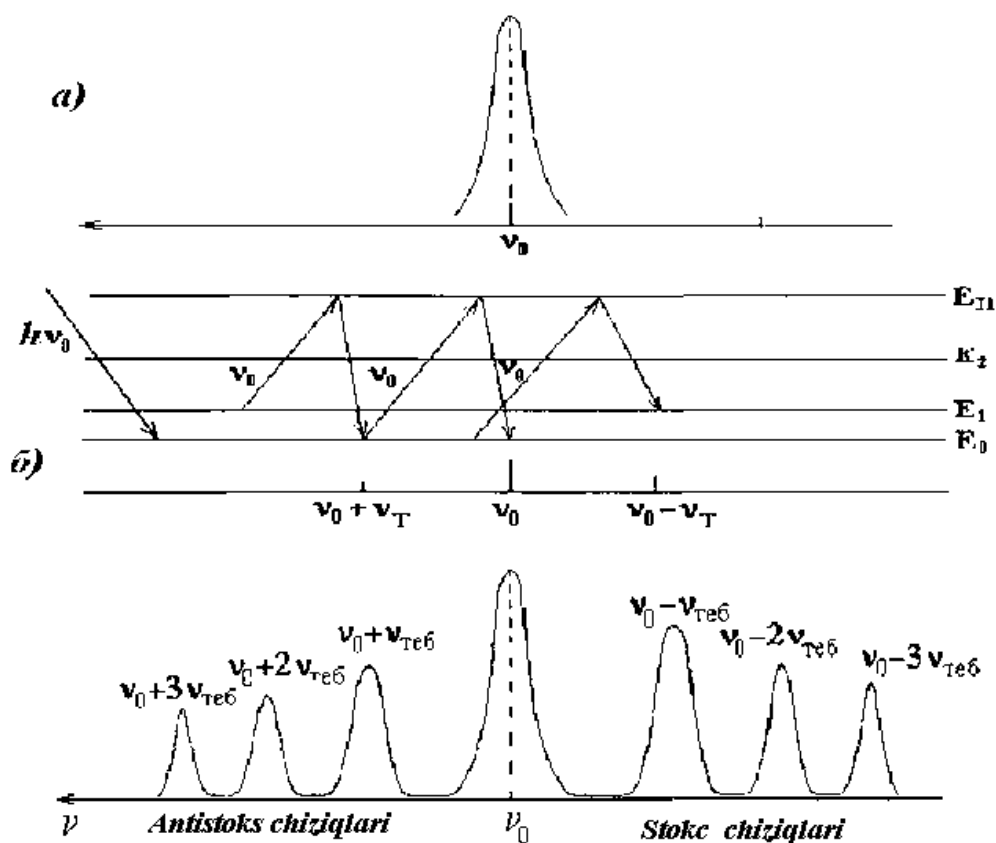
1) Yo'ldoshlar tushayotgan yorug'likning har bir chizig'i yonida bo'ladi.

2) Uyg'otuvchi (tushayotgan) yorug'lik spektral chizig'ining ν_0 chastotasi bilan yo'ldoshlardan har bir chiziqlarning ν', ν'', ν''' chastotalari orasidagi $\Delta\nu$ farq sochuvchi modda uchun xarakterli bo'lib, uning molekulalarining xususiy tebranishlari chastotalariga (ν^i) teng:

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

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

$$\nu_0 - \nu_r = \nu_\nu - \nu_0.$$



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

Bu yerda ν_r chastota uyg'otuvchi chastotalardan uzunroq to'liqli tomonda joylashgan yo'ldoshlarning chastotalarini, ν_0 chastota esa uyg'otuvchi chastotalardan ikkinchi tomonda yotgan yo'ldoshlarning chastotalarini bildiradi. Spektrning qizil qismiga yaqin joylashgan va shuning uchun «qizil» yo'ldoshlar deb ataladigan birinchi yo'ldoshlar «binafsha» yo'ldoshlardan ancha intensivdir (2-rasm).

4) Temperatura ko'tarilganda «binafsha» yo'ldoshlarning intensivligi tez ortadi.

Kombinatsion sochilishni birinchi bo'lib G.S.Landsberg va L.I. Mandelshtamlar hamda Hind olimlari Raman va Krishnanlar kashf etishgan. Hind olimlari Nobel mukofotiga sazovor bo'lishgan [4].

Yorug'likni kombinatsion sochilishining mumtoz nazariyasi

Kombinatsion sochilish hodisasi klassik nazariya nuqtai nazaridan quyidagicha tushuntiriladi. Ushbu hodisada yo'ldoshlarning paydo bo'lish sabablari yorug'lik to'liqini sochuvchi muhit molekulasi atomlarining past chastotali tebranishlari bilan modulyatsiyalanishi orqali tushuntirish mumkin. Molekulaning qutublanishi, umuman qaraganda uni tashkil qilgan atomlarning joylashishiga bog'liq [21,23]. Atomlar tebranganda qutublanish α_0 - o'rtacha qiymat atrofida shu tebranishdini buni quyidagicha izohlash mumkin:

$$\alpha(t) = \alpha_0 + F(t) \quad (105)$$

Ushbu tebranishlarning chastotasi $10^{12} - 10^{13}$ gs bo'lib, elektromagnit to'liq shkalasining infraqizil spektri sohasiga to'g'ri keladi. Boshqacha aytganda, kattalikni o'zgarishi tushayotgan yorug'likning ($\approx 10^{15} \text{Gs}$) elektr maydonning tebranishiga nisbatan sekinroq o'zgaradi. Shu sababga ko'ra ham tushayotgan yorug'lik to'liqining monoxromatik maydonida molekulaning dipol momentini o'zgarishi

$$p(t) = \alpha \cdot E = [\alpha_0 + F(t)]E_0 \cos \omega t \quad (106)$$

qonun bo'yicha ro'y beradi, ya'ni amplitudasi modulyatsiyalangan tebranishdan iborat bo'ladi. Bu yerda $E = E_0 \cos \omega t$ -yorug'lik to'liqining o'zgaruvchan elektr maydoni, E_0 yorug'lik to'liqini elektr maydoni kuchlanganligini amplitudasi, $\omega = 2\pi\nu$ - tushayotgan yorug'likning burchak chastotasi, α - molekulaning qutublanuvchanligi, faqat uning tuzilishi va xossasiga bog'liq bo'lgan doimiy [4,22].

Bu jarayonda sochilgan yorug'lik maydon kuchlanganligining tebranishi ham modulyatsiyalanadi. Bu tebranishlarning eltuvchi chastotasi tushayotgan yorug'lik to'liqining chastotasi ω ga teng, modulyatsiya esa ω_i - chastotalarda (sochuvchi modda molekulasidagi atomlarning tebranish chastotasi) yuz beradi. Amplitudasi modulyatsiyalangan bunday tebranishlarning spektri ω - chastotali eltuvchi chastota bilan bir qatorda $\omega \pm \omega_i$, chastotaga ega bo'lgan kombinatsion tebranishlar hosil bo'ladi. Boshqa so'z bilan aytganda sochilgan yorug'likning

spektri shu molekula haqida axborot beradi. Bu spektrni o'rganish va tahlil etish orqali molekula strukturasini va tuzilishini bilishga muvaffaq bo'lamiz [25].

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

$$I_\nu = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^2} \alpha^2 E_0^2 \quad (107)$$

ga teng bo'lgan monoxromatik nur chiqaradi.

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

Shunday qilib, klassik elektrodinamika sochilgan yorug'lik spektrida siljimagan chiziqlarning (ν) har ikki tomonida ν_i masofaga simmetrik siljigan chiziqlar – yo'ldoshlarni paydo bo'lishini to'g'ri tushuntirib beradi [21-23] va ularning intensivligi

$$I_{s,A} = \frac{4\pi^4}{3C^2} (\nu_R^{S,A})^4 \alpha^4 E_0^2 = \frac{4\pi^4}{3C^2} (\nu_0 \mp \nu_i)^4 \alpha^4 E_0^2 \quad (108)$$

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

Mumtoz elektrodinamika nuqtai nazaridan stoks va antistoks chiziqlarining intensivligi teng ekanligi kelib chiqadi. Eksperiment natijalaridan yaxshi bilamizki, ushbu chiziqlarning (yo'ldoshlarning) intensivligi teng emas, jumladan qizil yo'ldoshlar-stoks chiziqlarining intensivligi binafsha

yoʻldoshlarning intensivligidan yuqori ekanligini koʻrsatadi. Klassik fizika qizil va binafsha yoʻldoshlarning intensivliklari orasidagi ushbu miqdoriy farqni tushuntirib bera olmadi. Yorugʻlikning kombinatsion sochilishdagi intensivliklarning miqdoriy muammosini faqat kvant tasavvurlari asosida toʻgʻri tushuntirish mumkin [4,21,23].

Yorugʻlikning kombinatsion sochilishining kvant nazariyasi

Yorugʻlik kvantlari toʻgʻrisidagi soddalashtirilgan tasavvurdan foydalanib, kombinatsion sochilish hodisasining mohiyatini anglab yetish mumkin. Kvant tasavvurlariga asosan, ν_0 chastotali yorugʻlik maʼlum bir ulushlar (kvantlar) tarzida tarqalib, bularning miqdori $h\nu_0$ ga teng bu yerda $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J·s - Plank taklif etgan universal doimiydir. Shuning uchun oʻzida ν_0 chastotali tebranishlar boʻlayotgan atom $h\nu_0$ energiya zahirasiga ega boʻladi. Bu energiyani atom oʻshanday chastotali yorugʻlik tarzida chiqarishi mumkin. Bu nuqtai nazardan yorugʻlikning molekulalarda sochilishini yorugʻlik kvantlarining (yaʼni fotonlarning) molekulalar bilan toʻqnashishi deb qarash mumkin, bu toʻqnashish natijasida fotonlar uchish yoʻnalishini oʻzgartiradi, yaʼni chetga sochiladi [21]. Fotonlar bilan molekulalar oʻrtasidagi toʻqnashishlar elastik boʻlishi ham, noelastik boʻlmasligi ham mumkin. Toʻqnashish elastik toʻqnashish boʻlgan holda molekulaning energiyasi va fotonning ν_0 chastotasi oʻzgarmaydi, bu hol Reley sochilishiga mos keladi (2-rasm). Releycha sochilish paytida sochilgan yorugʻlik kvantlarining chastotasi muhitga tushayotgan yorugʻlik kvantlarining chastotalariga mos keladi. Shuning uchun ham Releycha sochilishga **elastik** sochilish ham deyiladi [4,21-24].

Toʻqnashish elastik boʻlmagan holda fotonning energiyasi $h\nu_i$ tebranma kvant miqdorida ortadi yoki kamayadi. Agar yorugʻlik tebranish holatida boʻlmagan molekula bilan oʻzaro taʼsir qilishsa, yorugʻlik molekulaga energiyasining tegishli qismini berib, $h\nu' = h\nu_0 - h\nu_i$ yoki $\nu' = \nu_0 - \nu_i$ tenglamaga muvofiq ravishda kichik chastotali nurga (qizil yoʻldosh, Stoks chizigʻiga)

aylanadi, bu yerda ν_0 o'yg'otuvchi yorug'lik chastotasi, ν_i molekula tebranishlarining chastotasi.

Agar yorug'lik tebranish holatida turgan molekulaga, ya'ni $h\nu_i$ -energiyaga ega bo'lgan molekulaga ta'sir qilsa, u holda yorug'lik molekuladan bu energiyani tortib olib, $h\nu' = h\nu_0 + h\nu_i$ yoki $\nu' = \nu_0 + \nu_i$ tenglamaga muvofiq ravishda katta chastotali nurga (Binafsha yo'ldosh, antistoks chizig'iga) aylanadi. Buni 1-rasmdan osongina tushinish mumkin. Yuqorida aytilganlardan kelib chiqib kombinatsion sochilishga quydagicha ta'rif berish mumkin: Sochilgan yorug'likning chastotasi tushayotgan yorug'likning chastotasi ν_0 bilan molekular ichida bo'ladigan tebranishlar chastotasining ν_i kombinatsiyasidan tarkib topadi. Shuning uchun bu sochilish kombinatsion sochilish deb ataladi [4, 21].

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

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT_2}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT_1}}\right)} \quad (109)$$

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

$$\frac{I_{T_1}}{I_{T_2}} = \frac{e^{-\frac{h\nu}{KT_1}}}{e^{-\frac{h\nu}{KT_2}}} \quad (110)$$

Stoks va antistoks chiziqlarining intensivliklari nisbati

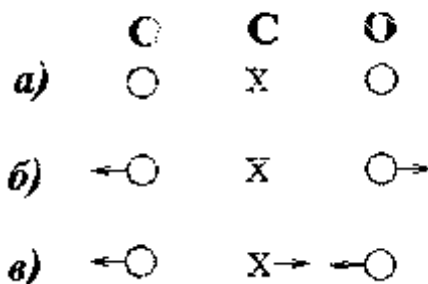
$$\frac{I_{ac}}{I_c} \approx \left(\frac{\nu_0 + \nu_{teb}}{\nu_0 - \nu_{teb}} \right)^4 \quad (111)$$

bundan ko‘rinadiki chastotaning turtinchi darajasiga proporsional ekan.

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

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

Masalan: CO₂ molekulasida atomlar tebranganda (3-rasm, b) ularning joylashishi shunday o‘zgaradiki, bunda molekulaning qutblanuvchanligi ko‘p o‘zgarib, uning elektr momenti o‘zgarmaydi [21,26], chunki kislorodning bir xil ishorali zaryadlangan ikki atomi tebranish vaqtida uglerod zaryadidan ikki tarafga simmetrik joylashganicha qolaveradi.



3-rasm. CO₂ molekulasida atomlar tebranishining xillari. a – atomlarning dastlabki vaziyati; b – qutblanuvchanlikni o‘zgartiradigan tebranish; ν - elektr momentini o‘zgartiradigan tebranishi.

Boshqacha tebranishda (3-rasm, a) qutblanuvchanlik o'zgarmaydi, chunki kislorod atomlaridan biri uglerodga yaqinlashganda ikkinchisi uzoqlashadi va aksincha; biroq bu tebranishlarda molekulaning elektr momenti o'zgaradi.

Shuning uchun birinchi tur tebranishda (3-rasm, b) kombinatsion sochilish chizig'i paydo bo'ladi, bu chiziqning chastotasini kombinatsion sochilish spektridan aniqlash mumkin; ikkinchi tur tebranishda (3-rasm, v) chastotani infraqizil yutilish polosasining vaziyatiga qarab topish mumkin.

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

Ko'p hollarda bu usul infraqizil yutilish metodi bilan birga qo'shib o'rganilib, molekulani to'liq tadqiq etish imkonini beradi. Kombinatsion sochilish spektrlari molekulalar uchun shunchalik harakterlidirki, bu spektrlar yordamida murakkab molekulyar aralashmalarni, ayniqsa kimyoviy yo'l bilan analiz qilish qiyin yoki hatto analiz qilib bo'lmaydigan organik molekulalar aralashmalarini analiz qilish mumkin. Masalan: uglevodorodlarning juda murakkab aralashmasi bo'lgan benzinlarning tarkibi kombinatsion sochilish metodi yordamida samarali ravishda analiz qilinadi [21,25].

Yuqorida gap dastlabki nurlanishning muhit molekulalari bilan o'zaro ta'sir qilishda paydo bo'ladigan kombinatsion sochilish to'g'risida bordi. Yorug'likni atom yoki ionlar sohib yuborganda ham shunga o'xshash hodisa yuz beradi. Masalaning mohiyatiga tushunib yetish uchun atom holidagi gazlarda yorug'likning yutilishi va dispersiyasini o'rganish natijalarini esga olish kerak bo'ladi. Atomni ossillyatorlar to'plami deb qarash mumkin; bu ossillyatorlarning xususiy chastotalari atomning ixtiyoriy ikki kvant holatidagi energiyalari ayirmasi bilan aniqlanadi. Shuning uchun atomlar bilan molekulalar o'rtasidagi farq faqat ossillyatorlar tabiatida bo'ladi: molekula bo'lgan holda

ossillyatorlar yadrolar harakatini tavsiflaydi, atomlar holida esa ossillyatorlar elektronlar harakatini tavsiflaydi. Bu o'xshashlikni nazarda tutib, yuqorida yuritilgan mulohazalarni klassik modulyatsion manzara nuqtai nazaridan ham soddalashtirilgan kvant sxema nuqtai nazaridan ham endi atomlarga nisbatan takrorlash mumkin [21,25].

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

Yorug'likning kombinatsion sochilishi hodisasini klassik fizika doirasida turib tushuntirib berish mumkin, lekin uning kvant talqini yorug'likni kvant tabiatini mohiyatan tasdiqlaydi [22].

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

1.4 §. Vodorod bog'lanishli komplekslarning elektro-optik parametrlarini noempirik hisoblashlar orqali o'rganish

Bugungi kunda zamonaviy 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 rivojlanmoqda. Bu usullar yordamida molekulalarning geometrik strukturalari, energiyalari, dipol momenti, o'tishlar orasidagi va tebranishlar chastotalarini hisoblash imkoniyatlari paydo bo'ldi. Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo

bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi [27-28]. Hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olishda bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda.

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 oriyentasiyasini aniqlash imkonini beradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, turli molekulyar brikmalarni nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzab vazifalaridan biri bo'lib qoldi. Amaliy masalalarni hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab etiladi:

Tayyor dasturlar asosida o'tkaziladigan noempirik hisoblashlar usulini tanlab olish. Molekulaning termodinamik va spektroskopik parametrlarini aniqlaydigan zamonaviy noempirik hisoblashlarning aniqlik darajasi. Elektron tuzilishini o'rganishda va amaliyotda noempirik hisoblashlar natijalaridan foydalanish darajasi [29].

Umumiy qilib aytganda, 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 [30-34]. Tajriba orqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalari hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi. Noempirik hisoblashlar asosiy usullari Xartri-Fok-Rutan sxemasiga asoslanadi. Xartri-Fok-Rutan sxemasidagi murakkabliklarni kamaytirish uchun juda ko'pchilik holatlarda elektron korrelyasiya inobatga olinadi [27].

Zarracha holatini ta'riflashda, zarrachaning har bir vaqtda fazodagi (x , y , z) koordinatalarini aniq qiymati va impulsning uqlar buyicha tashkil etuvchilari

(R_x , R_y , R_z) ning aniq qiymatlarini aniqlash tamoyilidan kelib chiqadi. Shu bilan uning harakat traektoriyasini ifodalovchi chiziqni kursatishi mumkin bo'ladi.

Real zarrachalar – mikroob'yektlar (elektron, atom, molekular) ularning maxsus tabiatiga ko'ra va fizikada ularga mos keluvchi obektlarni mavjud emasligi tufayli, tariflash mumkin emas. Mikroob'yektlarning koordinata va impulsni bir vaqta o'lchash paytida ularning qiymatlarida xatoliklar (aniqmasliklar) ro'y beradi. Xatoliklar bir vaqtda istalgan kichik bo'lishi mumkin emas, va koordinata qanchalik kichik xatolik bilan o'lchansa, shunchalik katta xatolik bilan impuls o'lchangan bo'ladi [32-33]. Noempirik hisoblashlarni o'tkazish vaqtida juda katta integrallarni yechishga to'g'ri keladi. Hisoblashlar sikllik ravishda o'tkaziladi, ya'ni kompyuter ta'minlashi mumkin bo'lgan chegaraviy aniqlikga ega bo'limaguncha jarayon takrorlanaveradi.

Suyuq muhitlarda vodorod bog'lanish va Van-der-vaals molekulararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molekulyar agregatlarni o'rganishda, hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning "spektri, tuzilishi va xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulararo o'zaro ta'sirlarni, molekular agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega.

Noempirik hisoblashlar orqali aniqlangan natijalardan spektroskopik usul bilan olingan natijalar bilan taqqoslashda, o'rganilgan moddalardan amaliyotda foydalanish jarayonlarida keng qo'llaniladi. Bundan tashqari suyuqliklarning dinamik-tuzilish xarakteristikalarini aniqlashda, komplekslar hosil bulish jarayonini o'rganishda amaliyotda o'z tadbiqini topadi.

1970-1980 yillarda 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 yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni ham hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini beradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi [27]. Hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistemalarning tuzilish

mexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun bu usullardan keng foydalanib kelinmoqda.

Noempirik hisoblashlar natijasida tajribalarda olingan spektrlarni tekshirish orqali turlicha agregatlarning molekulyar xarakteristikalari aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi, bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va oriyentatsiyasi aniqlash imkonini beradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, molekulalararo komplekslar modelida tajriba natijalari nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzarb vazifalaridan biri bo'lib qoldi.

Suyuq muhitlarda, tanlab olingan ob'yektlar 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 kvantoximik 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 [29]. Amaliy masalalarni noempirik hisoblashlar o'tkazish orqali hal qilish jarayonida quyidagi masalalarga e'tibor qaratish talab etiladi:

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

Noempirik hisoblashlar bilan spektroskopik usullar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan ob'jekt to'g'risida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi [35-37]. Umumiy qilib aytganda, 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.

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

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 [38].

Noempirik usul - tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekularlarning energetik sathlari va to'lqin 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 [31-33]. Molekuladagi hisoblashlar adiabatik yaqinlashishda amalga oshiriladi, ya'ni energiya va to'lqin funksiyasini aniqlash masalalari yadrolarning fazodagi belgilangan holati bo'yicha alohida-alohida echiladi. Bu usullar turli xil masalalar uchun turlicha shaklga ega bo'lishi mumkin. 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 ketma-ketlik bo'yicha amalga oshiriladi. Tadqiq qilinayotgan obyektning elektron holati aniqlanadi va har bir holat yoki holatlar sistemasi hisoblashlar

bazisini hosil qiluvchi orbitallar beriladi. Elektron energiyasi va to'liq funksiyasi hisoblanadigan molekula yadrolarning geometrik konfiguratsiyalari to'plami ajratib olinadi. Masalan NCl molekulasining 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:

$$\int \varphi_a(1) \tilde{A}(1) \varphi_b(1) d\tau_1 \text{ qisqacha ko'rinishda } \left\langle \varphi_a \left| \tilde{A} \right| \varphi_b \right\rangle \quad (112)$$

Bu yerda, A - bir elektronli operator bo'lib, 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 [32-33]. Olingan ko'p elektronli to'liq funksiyasi molekula xossalari, misol uchun dipol yoki kvadrupol momentlari, qutblanganligini va boshqalarni hisoblash imkonini beradi.

Ushbu keltirilgan hisoblashlar amalga oshirilgandan keyin molekulalarning 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 molekulalar uchun noempirik hisoblashlar aniq natijalar berib, ayrim hollarda tajriba natijalaridan ham ustunlikka ega bo'ladi. Hisoblash qurilmalari – kompyuterlarning rivojlanishi sababli yetarlicha murakkab sistemalar, misol uchun kislotali birikmalarning ham xossalari hisoblash imkonini yaratdi. Bu birikmalarda olingan

spektroskopik tajriba natijalarini tasdiqlash va suyuq holatlarda agregatlarning hosil bo'lish mexanizmlarini izohlashda katta qulayliklar tug'dirmoqda [37].

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. Hisoblashlar jarayonida o'rganilayotgan sistema 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 funktsiyaga «bazis funksiya» yoki oddiy qilib «bazis» deyiladi. Shu bilan tashqi ma'lumotlar chegaralanadi va zarur integrallarni hisoblash orqali o'zaro moslashgan hisoblashlar amalga oshiriladi.

Zarur hollarda molekulaning simmetriyasi inobatga olinadi. Molekulyar orbitallarning bunday hisoblash usuli noempirik yoki *ab initio* deb ataladi [37-38].

Hisoblashlarning murakkablik darajasi turlicha bo'lishi mumkin: hisoblashlarda to'liqliq 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 funktsiyalar soni ham turli xil bo'lishi mumkin. Barcha hisoblashlarning maqsadi qo'llanilayotgan kompyuter darajasi orqali aniqlanadi [35,38]. Noempirik hisoblashlar bugungi kunda turli xil bazis qatorlariga ega bo'lgan Xartri-Fok

sxemasiga asoslanadi. Molekulyar sistemaning xossalarini aniqlash bazis qatori va korrelyasion effektlarga monoton bog'liq bo'ladi [36,38].

Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan Gaussian-98 [38] dasturida turli xil atom orbitalari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha dasturlarda gauss tipidagi orbitallarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilinadi.

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 sirdagi 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 bitta determinantli Xartri-Fok usuli bilan 6-31G* (HF/6-31G*) bazislar to'plamida amalga oshiriladi. Zaryadlar, dipol moment hisoblanadi va oxirgi qadamda garmonik chastotlar va umumiy energiya hisoblanadi. Chastotlar 6-31G*(Xartri-Fok strukturasi) [38] orqali hisoblanib, nazariyaga asosan tajriba natijalari bilan mos kelishini ta'minlash maqsadida 0.8929 faktorga ko'paytiriladi.

1926- yilda M.Bornning (1882-1970) ko'rsatishicha to'lqin qonuniyat bilan ehtimollik o'zgarmasdan, balki ehtimollikning amplitudasi o'zgaradi. Ehtimollikning amplitudasi fazoning koordinatalari va vaqtga bog'liq bo'lgan (x, y, z, t) to'lqin funktsiya orqali ifodalanadi. Ehtimollik amplitudasi mavhum bo'lishi mumkin. Shuning uchun ehtimollik, uning modulining kvadratiga proporsional [20].

$$W \sim |\psi(x, y, z, t)|^2 \quad (113)$$

Demak, De-Broyl to'qlini amplitudasining kvadrati fazoning ayni nuqtasida mikrozarrani qayd qilish ehtimolligini ifodalaydi. Shunday qilib, mikrozarrachaning holatini to'qlin funktsiya bilan ifodalash statistik yoki boshqacha aytganda ehtimollik xarakteriga ega. To'qlin funktsiya qiymatining kvadrati zarrachani t vaqt momentida fazoning koordinatalari x va $x+dx$, y va $y+dy$, z va $z+dz$ sohasida topilish ehtimolligini ko'rsatadi [27-28]. Kvant mexanikasida zarrachaning holati butunlay yangicha, ya'ni zarrachaning ham to'qlin, ham korpuskulyar xususiyatini o'zida mujassamlashtirgan to'qlin funktsiya orqali ifodalanadi. Zarrachani hajmning dV bo'lakchasida bo'lish ehtimolligi

$$dW = |\psi|^2 dV \quad (114)$$

ko'rinishda ifodalanadi. Bunda ψ - funktsiya qiymatining kvadrati

$$|\psi|^2 = \frac{dW}{dV} \quad (115)$$

ehtimollik zichligini bildiradi. Bu yerda shuni nazarda tutish keraki, ψ - funktsiyaning o'zi fizik manoga ega bo'lmasdan, uning qiymatining kvadrati fizik manoga ega bo'lib, $|\psi|^2$ ni haqiqiy ψ va mavhum ψ^* funktsiyalarining ko'paytmasi tarzda ifodalanadi:

$$|\psi|^2 = \psi \cdot \psi^* \quad (116)$$

Zarrachani V hajm bo'lagida t vaqtda topilish ehtimolligini hisoblash uchun ehtimolliklarni qo'shish teoremasiga asosan V -hajm bo'yicha integrallash kerak:

$$W = \int_V dW = \int_V |\psi|^2 dV$$

Agarda zarracha haqiqatdan ham mavjud bo'lsa, uni butun V hajmda bo'lish ehtimolligi 1ga teng bo'ladi. Shu holda ψ - funktsiya normirovkalash deb ataluvchi shartni qanoatlantiradi. Ya'ni

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dV = 1 \quad (117)$$

bo'ladi. Ko'pincha ifodani, biror zarrachani dV hajmning qayerga joylashishini bildiradi deb talqin qilinadi. Bunchalik sodda tushunish unchalik to'g'ri emas. Chunki, zarracha, masalan elektron, moddiy nuqta emaski, u cheksiz kichik dv hajmda joylashsa.

Agar uni ta'siri bu hajmda sezilgan tag'dirda ham, uni shu hajmda joylashgan deb bo'lmaydi. Shuning uchun uning ta'sir sohasi bilan joylashish sohasi orasidagi farq bor. Misol uchun elektron atomga urilib, uni ionlashtirdi deylik, ammo bu urilishni elastik sharlarning urilishiga o'xshatib bo'lmaydi. Chunki, elektronning ta'sir sohasida turgan atomning o'lchami elektronga tegishli bo'lgan de-Broyl to'lqini (ψ - funktsiya) egallagan sohadan ancha kichikdir [28]. Shuning uchun elektronni yoki boshqa har qanday zarrachaning topilish sohasi deganda biz ularning ta'siri sezilgan sohani tushunishimiz lozim, demak zarrachani joylashish sohasi bilan ta'sir sohasi bir-biridan farq qiladi.

ψ -to'lqin funktsiya zarrachaning holatini to'liq ifodalashi uchun u qator chegara shartlarini qanoatlantirishi kerak:

a) ψ - funktsiya chekli bo'lishi kerak, chunki mikrozarrachani fazoning biror nuqtasida qayd qilish ehtimolligining qiymati birdan katta bo'lishi mumkin emas;

b) ψ - funktsiya bir qiymatli bo'lishi kerak, chunki mikrozarrachani fazoning biror nuqtasida qayd qilish ehtimolligining qiymati bir nechta bo'lishi mumkin emas;

v) ψ - funktsiya uzuluksiz bo'lishi kerak, chunki mikrozarrachani qayd qilish ehtimolligi sakrashesimon xarakterda o'zgarmaydi.

ψ -funktsiya superpozitsiya printsipini qanoatlantiradi. Masalan, sistema $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$ to'lqin funktsiyalar bilan ifodalanuvchi turli holatlarda bo'lsa, bu funktsiyalarning chiziqli kombinatsiyasidan iborat bo'lgan ψ holatda bo'lishi ham mumkin:

$$\psi = \sum C_n \psi_n$$

bu yerda C_n ($n=1,2,3,\dots$) qandaydir kompleks son. Kvant mexanikasida sistema holatini ifodalovchi to'liq funktsiyalarning bunday qo'shilishiga holatlar superpozitsiya printsipli deyiladi. Kvant mexanikasida to'liq funktsiyalarning superpozitsiyasi klassik statistik nazariyadagi ehtimolliklarni qo'shishdan tubdan farq qiladi. Kvant mexanikasida ψ funktsiyani bilgan holda mikroobektni ifodalovchi fizik kattalikni o'rtacha qiymati hisoblanadi. Masalan, elektrondan yadrogacha bo'lgan o'rtacha masofa $\langle r \rangle$ quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\langle r \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r |\psi|^2 dV$$

Mikrozarrachaning to'liq xususiyatini tajribada tasdiqlanishi, uning bu to'liq xususiyatini ($\psi(x,y,z,t)$ - to'liq funktsiyani) va kuchlar maydonidagi harakatini ifodalovchi tenglama yaratish zaruriyatini tug'dirdi. Ma'lumki, to'liq funktsiyaning kvadrati zarrachani t -vaqtda dv hajm bo'lagida bo'lish ehtimolligini ifodalaydi. Zarrachaning harakat tenglamasi uning to'liq xususiyatini hisobga olgan elektromagnit to'liqlar tenglamasiga o'xshagan tenglama bo'lishi kerak. Kvant mexanikasining bunday tenglamasini 1926-yilda E.Shredinger yaratdi.

Kvant mexanikasi va kvant kimyosining ko'pgina masalalari: atomlar, molekulalar, qattiq jismlar va gazlarning asosiy xossalari Shredingerning norelyativistik stasionar tenglamasi yordamida hal qilinadi [27-34]. Dekart fazosida Shredinger tenglamasi bitta zarracha uchun quyidagicha yoziladi:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi(x,y,z) + V(x,y,z) \Psi(x,y,z) = E \Psi(x,y,z) \quad (118)$$

bu yerda $V(x,y,z)$ - mikrozarracha (elektron, proton, atom va h.k.) ga ta'sir etuvchi tashqi potensial maydon, E - mikrozarrachaning shu maydondagi to'la energiyasi, $\psi(x,y,z)$ - mikrozarracha to'liq funktsiyasi, Δ - matematikadagi differensiallash operatori (Laplasiyan) bo'lib u nabla ∇ - operatori bilan quyidagicha bog'langan

$$\Delta = \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}, \quad \vec{\nabla} = \vec{i} \frac{\partial}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (119)$$

To'liqin funksiya $\psi(x,y,z)$ ni - mikrozarachaning fazoning x,y,z nuqtasida topilish ehtimoli o'lchovi deb qarash mumkin. To'liqin funksiya $\psi(x,y,z)$ kompleks son bo'lishi mumkin. Barcha fizik kattaliklar kabi mikrozarachaning topilish ehtimoli ham haqiqiy son bo'lishi kerak. Shu sababli mikrozarachaning fazoning x,y,z nuqtasida topilish ehtimoli deb $\psi(x,y,z)$ ni o'zi emas, balki uning modulini kvadrati olinadi.

$$W(x,y,z) = |\Psi(x,y,z)|^2 = \Psi^*(x,y,z) * \Psi(x,y,z) \quad (120)$$

Bu ehtimollikni butun fazo bo'yicha yig'indisini odatda birga normallashtiradilar va "normallashtirish sharti" deb yuritiladi

$$\int_V |\Psi(x,y,z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (121)$$

Klassik mexanikada to'la energiyani Gamilton funksiyasini qaraylik

$$H = K + U(x,y,z) = \frac{p^2}{2m} + U(x,y,z) \quad p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \quad (122)$$

Impuls operatori $P_x = -i\hbar \partial / \partial x$, $P_y = -i\hbar \partial / \partial y$, $P_z = -i\hbar \partial / \partial z$ ko'rinishda bo'lib, (119) – klassik energiyaga mos kvantomexanik to'la energiya operatori quyidagicha yoziladi:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 \right] + U(x,y,z) = \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] + U(x,y,z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(x,y,z) \end{aligned} \quad (123)$$

(123) operator kvantomexanik to'la energiya operatori bo'lib, uni Gamilton operatori yoki Gamiltonian deyiladi [28]. Agar masalaning Gamiltoniani ma'lum bo'lsa Shredinger tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$\hat{H}\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z) \quad (124)$$

Matematikada bu masala xususiy qiymatlar E va xususiy funksiyalar ψ ni topish masalasiga ekvivalentdir. Energiya qiymati E haqiqiy fizik kattalik bo'lib qiymati haqiqiy sonlar bo'lishi mumkin (ya'ni kompleks bo'la olmaydi). Agar (124) tenglamani chap tomonidan to'liq funksiyaning kompleks qo'shmasiga ψ^* , ko'paytirib butun fazo bo'yicha integrallasak, quyidagini olamiz (kelgusida Gamilton operatori H ni qalpoqchasiz yozamiz).

$$\int_V \Psi^* H \Psi dx dy dz = E \int_V \Psi^* \Psi dx dy dz = E \quad (125)$$

Oxirgi tenglikda normallashtirish shartidan foydalanildi. Agar Gamiltonian va to'liq funksiya ma'lum bo'lsa, (125) munosabat – sistemaning to'la energiyasini hisoblash uchun ishlatiladi.

Ko'p zarrachalardan iborat bo'lgan masalalarda Gamiltonianni quyidagicha yozish mumkin:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \Delta_i + U \quad (126)$$

bu yerda, N - zarrachalar soni, m_i - i chi zarracha massasi, Δ_i - i chi zarracha uchun laplapsian, summa barcha zarralar uchun olinadi, U – sistemadagi barcha zarralarning o'zaro ta'sir va ularning tashqi maydon bilan ta'sir potensial energiyasidir. Masalan, atomlarda U –elektronlar o'zaro kulon itarishuv hamda yadro bilan tortishuv energiyalari yig'indisidan iborat bo'ladi [32].

Yuqorida ko'rib o'tilgan stasionar holatlar energiyasini aniqlovchi Shredinger tenglamasining aniq yechimi - ayrim sodda hollardagina mavjud xolos. Masalan, ideallashtirilgan sodda masalalardan: potensial ura, potensial to'siq, garmonik ossillyator kabilar, yechilishi oson bo'lgan real masalalardan: vodorod atomi kabi masalalar aniq yechimga ega bo'ladi. Ko'pgina masalalarni yechishda (Gamiltonianni xususiy funksiyalari va xususiy qiymatlarini topishda) taqribiy usullardan foydalanishga majbur bo'lamiz. Oddiygina Vodorod atomidan keyingi Geliy atomi masalasi bunga yaqqol misoldir. Bugungi kunda

ushbu murakkab masalalarni kompyuterlar yordamida taqribiy yechish katta ahamiyat kasb etmoqda.

Shunday taqribiy usullardan biri “variasion usul” bo’lib, u na faqat atomlar uchun, balki qattiq jism fizikasida, molekulalarni kvanto-ximik masalalarida keng miqyosda foydalaniladi [31-32]. Variasion usul – quyidagi teoremaga asoslangan:

Agar sistema Gamiltoniani H berilgan (ma’lum) bo’lib, E_0 – energiya shu Gamiltonianning eng quyi holat (eng kichik aniq yechimi) energiyasi bo’lsa, u holda ixtiyoriy normallashtirilgan funksiya Ψ uchun quyidagi tengsizlik o’rinli

$$\int_V \Psi^* H \Psi dV \geq E_0 \quad (127)$$

Bu teorema quyidagicha isbotlanadi. Ma’lumki, ixtiyoriy funksiyaning (Ψ ni), Gamiltonianning ortonormallashtirilgan ixtiyoriy boshqa xususiy funksiyalari φ_i bo’yicha qator ko’rinishda tasvirlash mumkin.

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i, \quad i=1,2,3,\dots \quad (128)$$

Ψ - funksiya normallashtirilgan sababli,

$$\int_V \Psi^* \Psi dV = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int_V \varphi_i^* \varphi_j dV = \sum_{i,j} c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i c_i^* c_i = \sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (129)$$

(127) dagi integral qiymatini E deb belgilasak, (128) dan foydalanib quyidagiga ega bulamiz

$$E = \int_V \Psi^* H \Psi dV = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int_V \varphi_i^* H \varphi_j dV \quad (129')$$

Bu yerdagi φ_i va φ_j funksiyalar H – Gamiltonianning ortonormallashtirilgan xususiy funksiyalari bo’lgani uchun, ya’ni

$$\hat{H} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad \hat{H} \varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j \quad (130)$$

U holda (129) ni quyidagicha yozish mumkin

$$E = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int_V \varphi_i^* H \varphi_j dV = \sum_{i,j} c_i^* c_j \int_V \varphi_i^* \varepsilon_j \varphi_j dV = \sum_{i,j} c_i^* c_j \varepsilon_j \int_V \varphi_i^* \varphi_j dV =$$

$$= \sum_{i,j} c_i^* c_j \varepsilon_j \delta_{ij} = \sum_i c_i^* c_i \varepsilon_i \quad (131)$$

(129) ni hisobga olib, (131) ni quyidagicha yozish mumkin

$$\begin{aligned} E &= \sum_i c_i^* c_i \varepsilon_i - E_0 + E_0 = \sum_i c_i^* c_i \varepsilon_i - E_0 \sum_i c_i^* c_i + E_0 = \\ &= \sum_i c_i^* c_i (\varepsilon_i - E_0) + E_0 \end{aligned} \quad (132)$$

Bu yerda E_0 – qidirilayotgan energiyaning aniq qiymati. (132) da barcha c_i koeffitsiyentlar uchun $0 \leq c_i < 1$ bo'lgani uchun va $E_0 \leq \varepsilon_i$ bo'lgani uchun doimo $E_0 \leq E$ bajariladi. Demak (128) tengsizlik doimo o'rinli ekan.

Agar (128) integraldagi ψ_0 - funksiya H – Gamiltonianning aniq quyi holat xususiy funksiyasi bo'lsa u holda (128) tengsizlik – tenglikka aylanadi

$$\int_V \Psi_0^* H \Psi_0 dV = E_0 \quad (133)$$

Variation usulning mohiyati quyidagicha: masalani Gamiltoniani H beriladi, noma'lum ψ - funksiyaning shunday konstruksiya qilib tanlanadiki, (128) dagi integral qiymati minimumga intilsin. ψ -funksiyaning konstruksiya qilishda uning ko'rinishini masala mohiyatiga qarab va chegaraviy shartlar bajariladigan qilib tanlanadi. ψ -funksiya imkon boricha “deformasiyalanuvchi” qilib tuziladi va uning tarkibiga istalgancha “ $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_N$, variation parametrlar” kiritilishi mumkin. ψ -funksiya ko'rinishini konstruksiya qilib bo'lgach, (128) dagi integral qiymatini hisoblashga o'tiladi. Bu imkon bo'lsa analitik aks holda sonli hisoblanadi. “ $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_N$ variation parametrlar” ni qiymati (128) dagi integralni minimumga erishish shartidan topiladi.

II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA NOEMPIRIK HISOBLASHLARNI BAHOLASH

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 [39-41].

Spektrometrning tuzilishi

Spektrometrning tarkibiga almashtiriluvchi difraksion panjaralari qo'shaloq monoxramator, qabul qiluvchi blok, yoritish qurilmasi, chastotometr va hisoblash qurilmasiga ega bo'lgan elektron qayd qiluvchi qurilma. ERU-53 termoelektrik 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 [42].

Ishlash prinsipi

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

kerak. DFS-52 spektrometrda uygʻotuvchi manba sifatida He-Ne lazeri ishlatiladi (4-rasm) [42].

Spektrni tekshiris 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.

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 [42]. 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 4-rasmda tasvirlangan. Yorugʻlik manбайдan chiqqan lazerning parallel nurlar dastasi tor yoʻl interferensiyon yorugʻlik filʼtridan, diafragmadan 2, qutblanuvchi plastinkadan 3 ($\lambda/2$ yoki $\lambda/4$)

va almashtiruvchi obyektivlarini 4 biri orqali namuna 5 tekisligiga fokuslanadi [42]. Namunadan sochilgan nurlanish asferik linza 6 lardan biri orqali proyeksiyalovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obyektivga 7 yo'naladi. Linza va obyektiv 7 dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qo'shaloq monoxramatorning kirish tirqishi oldida 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi.

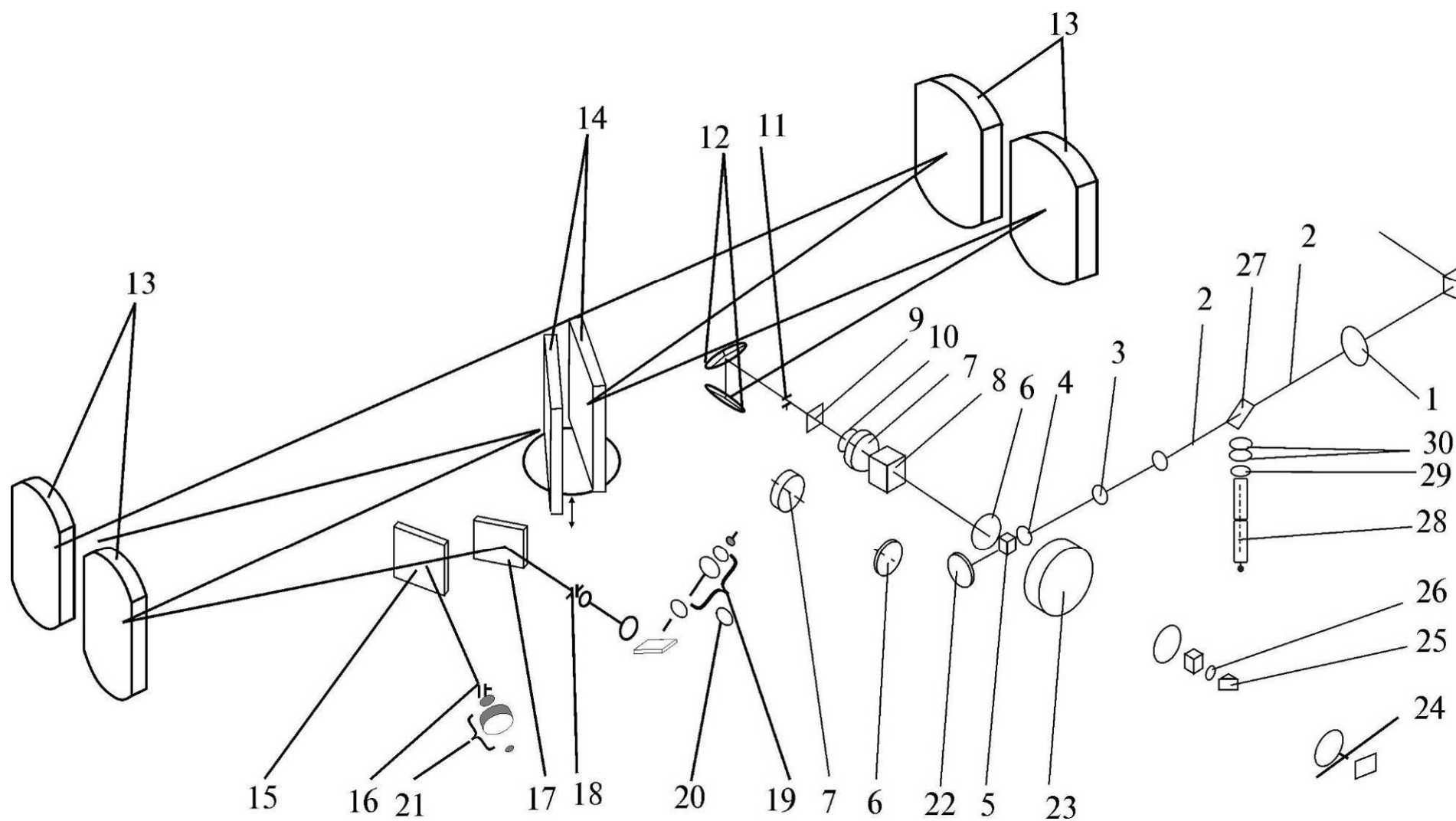
Linza 6 bilan obyektiv 7 orasida parallel nurlar dastasiga prizma-analizator 8 qo'yilishi mumkin. Polyarizatsion tekshirishlar o'tkazganda monoxramatorning kirish tirqishi oldiga depolyarizatsiyalovchi klin 9 qo'yiladi. Yorug'lik filtri 10 spektrining 80 nm yuqori oblastida ishlaydi.

Kirish tirqishi 11 (qo'shaloq monoxromatorning) gorizontal joylashgan. Kirish tirqishining orqasiga 2 ta yassi buruvchi ko'zgudan iborat sistema 12 qo'yilgan. Bu sistema yorug'lik dastasini buradi.

Monoxromatorning obektiv 13 sifatida parabolasion ko'zgular 14 almashtirilishi mumkin. To'lqin uzunliklarining 400-600 nm diapazonida 1800 ta chizig'i bo'lgan panjaralar ishlatiladi. Chiqishdagi buruvchi ko'zgu 15 difraksiyalangan yorug'likni chiqish tirqishiga 16 yo'naltiradi. 15 ko'zguni yorug'lik dastasi olganda buruvchi ko'zgu (17 yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga) 18 yo'naltiradi. Bu esa spektrning oblastini okulyar 20 li tirqish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obektiv 21 asbobning qorachig'ini fotoelektron ko'paytirgichining katodiga 1 dan 20 kattalashtirishda akslantiriladi [42].

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

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



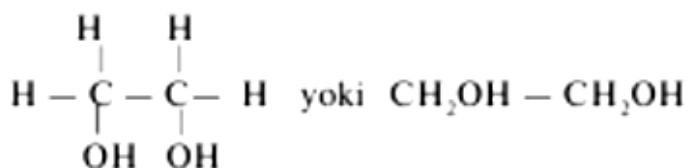
4-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

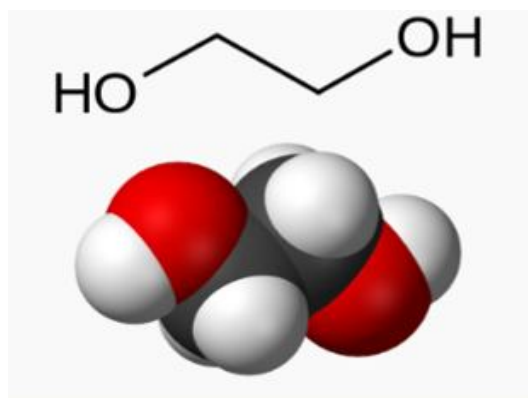
Plastina 27 lazer nurining 1,5-2,01 ni yorug'lik o'tkazgichning 28 kirishiga uzatadi. Yorug'lik uzatgich orqali nurlanish taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi [42]. Bunda yorug'lik oqimi intensivligini qo'pol regulirovkasi yorug'lik dastasidagi susaytiruvchi yorug'lik filteri 29 ni kiritish bilan amalga oshiriladi, aniq regulirovkasi esa 2 ta polyaroidlar 30 ni burish bilan amalga oshiriladi.

2.2 § Tadqiqot ob`yekti va uning xossalari

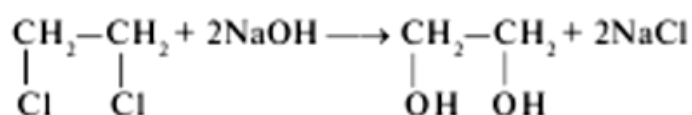
Uglevodorodlardagi bir yoki bir necha vodorod atomlari gidroksil gruppalariga almashinishidan hosil bo'lgan birikmalar spirtlar yoki boshqacha aytganda, alkogollar deyiladi. Spirtlar molekulasidagi gidroksil gruppalarining soniga qarab bir atomli, ikki atomli, uch atomli va ko'p atomli bo'lishi mumkin. Molekulasi tarkibida bitta gidroksil gruppaga bo'ladigan spirtlar - bir atomli, ikkita gidroksil gruppaga bo'ladigan spirtlar ikki atomli deyiladi va hakizo. Odatda, molekulasida ikki va undan ortiq gidroksil gruppalar bo'ladigan spirtlar ko'p atomli spirtlar deyiladi. To'yingan organik spirtlardan, ya'ni ko'p atomli. Ikki va undan ortiq gidroksil gruppasiga ega bo'lgan suyuqliklardan bir bu etilenglikoldir.

Etilenglikol. Etilenglikol shirin ta'mli sharbatsimon suyuqlik, hidsiz, zaharli bo'lib, to'yingan ikki atomi spirtlar glikollarning vakilidir. Glikollar qatorining umumiy formulasi $C_nH_{2n}(OH)_2$. Uning ko'pchilik vakillari shirin ta'mli bo'lgani uchun ham glikollar degan nom berilgan (grekcha "glikos" – shirin). Suv va spirt bilan yaxshi aralashadigan, 197^0 S da qaynaydigan suyuqlik bo'lib, gidroskopik xususiyatga ega [43-45]. Uning struktura formulasi

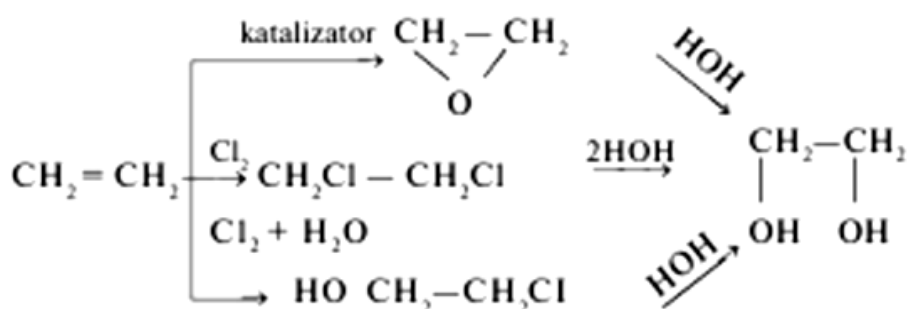




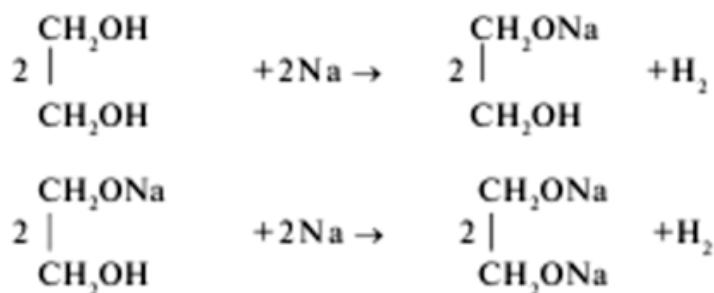
Etilenglikol etilenni kaliy regmanganat eritmasi bilan oksidlab olish mumkin. Uni uglevodorodlarning digalogenli hodisalariga ishqorning suvdagi eritmasi bilan ishlov berish orqali ham olish mumkin:



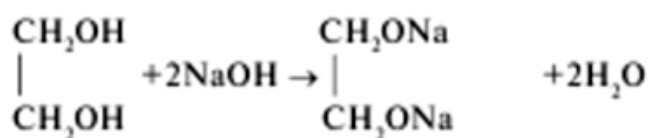
Etilenglikol sanoatda etilendan uch xil usulda olinadi



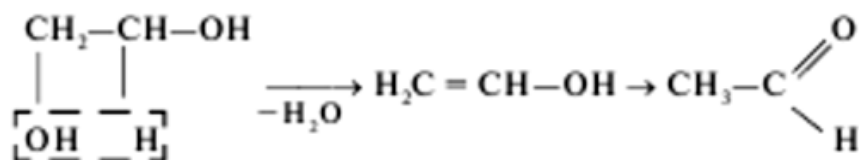
Etilenglikolning kimyoviy xossalari, asosan, bir atomli spirtlarning xossalariга muvofiq keladi. Bunda reaksiyalar bitta gidroksil gruppadan ham, ikkita gidroksil gruppada borishi mumkin [43-44]. Masalan, etilenglikol ishqoriy metallar bilan chala va to'liq glikolatlar hosil qiladi.



Etilenglikol o'yuvchi ishqorlar bilan ham reaksiyaga kirshadi:



Etilenglikolning degidratlanishi diqqatga sazovordir. Etilenglikoldan suv ajralib chiqishi shariotga qarab ikki xil bo'lishi mumkin: ichki molekulyar degidratlanish va molekulalararo degidritlanish. Faqatgina bitta molekuladan suv ajralib chiqishi bilan boradigan jarayon ichki molekulyar degidratlanish deyiladi. Ikki va undan ortiq molekulalarning birikishidan suv ajralib chiqishi molekulalararo degidratlanish deyiladi: a) etilenglikol ichki molekulyar degidratlanganda sirka aldegid hosil bo'ladi



Bunda oraliq modda sifatida to'yinmagan vinil spirt hosil bo'ladi. Ammo, molekulasidagi bitta uglerodda bir vaqtning o'zida ham qo'sh-bog', ham gidroksil grupp bo'ladigan birikmalar beqaror bo'lishi sababli vinil spirt tezda qayta gruppalanib [43], sirka aldegidga aylanadi. Etilenglikol molekulalararo degidratlanishga uchratilganda siklik birikma - dioksan hosil bo'ladi:



Dioksan birinchi marta 1906 yilda A.E.Favorskiy tomonidan sintez qilingan bo'lib, u 101⁰ S da qaynaydigan rangsiz tiniq suyuqlik. Erituvchi sifatida ko'p ishlatiladi.

Etilenglikol sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladigan birikmalardir. U suv bilan aralashtirilganda suvning muzlash temperaturasini pasaytirib yuborishi sababli "antifrizlardan samolyot va avtomashinalarning motorini sovitishda

foydalaniladi [43]. Hozirgi vaqtda etilenglikol sintetik tola g' lavsan va turli xil plastmassalar olishda keng ishlatilmoqda.

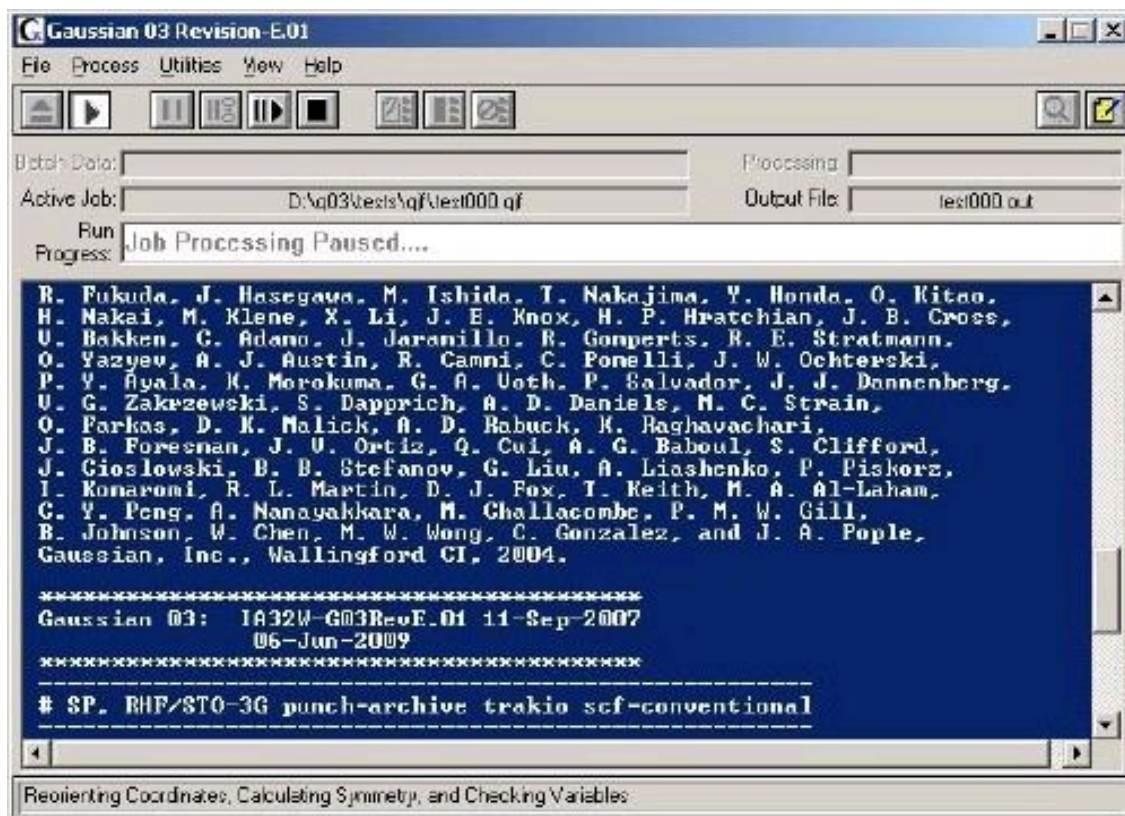
2.3 §. Tajriba natijalari va noempirik hisoblashlarni baholash

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lg'angan 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 – «abi- nitio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi [27-29].

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. Gaussian (*gaussian*) – molekulyar modellashirishning 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'ngisi Gaussian-09 hisoblanadi [37-38].

Kvant mexanikasining fundamental qonunlariga (bu qonunlar to'g'risida yuqoridagi bo'limlarda ma'lumotlarni qisman keltirib o'tdik) asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham asosiy, ham uyg'ongan holatlarida energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotalari, 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 qoulay interfeysga va yuqori samaradorlikga egaligi bilan farq qiladi. Quyidagi rasmda Gaussian-03 dasturining umumiy oynasi ko'rinishi keltirilgan:

G98 i G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

- tadqiq qilinayotgan sistemaning molekulyar mexinika usullari, yarimempirik yaqinlashishlar, chegaralangan va chegralanmaga Xartri–Fok usuli yordamida tuzilishini optimizasiya qilish va energiyasini hisoblash;
- korrelyasionnoy energiyani hisobga olish imkoniyatiga ega bo'lib, analitik gradiyentlar yordamida g'alayonlanish nazariyasi, bog'langan klasterlar, konfigurasion o'zaro ta'sir va boshqalar uchun enegiyani hisoblash;
- yuqori molekulyar sistemalarni modellashtirish;
- kuch doimiylarini RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 va CASSCF usullar yordamida analitik hisoblash;
- molekulaning spektral xossalrini hisoblash;

- tadqiq qilinayotgan sistema uchun eritmaning ta'sirini hisobga olish imkoniyati va h.k.

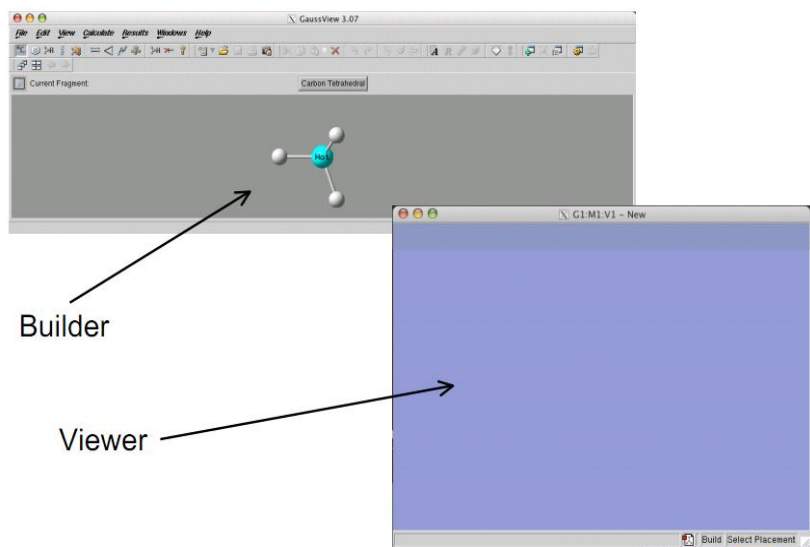
Gaussian dasturiy majmuasining kamchiligi sifatida hisoblash vaqtining kattaligi va hisoblash apparatlariga bo'lgan talabning yuqoriligini keltirish mumkin [38].

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

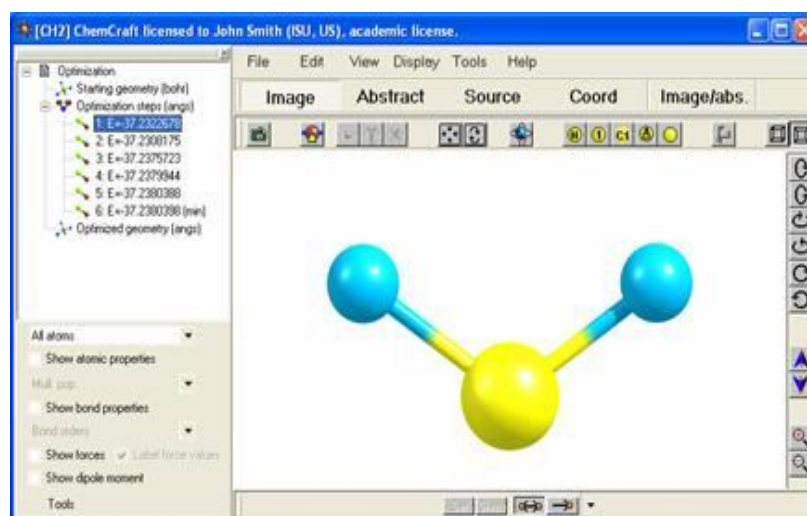
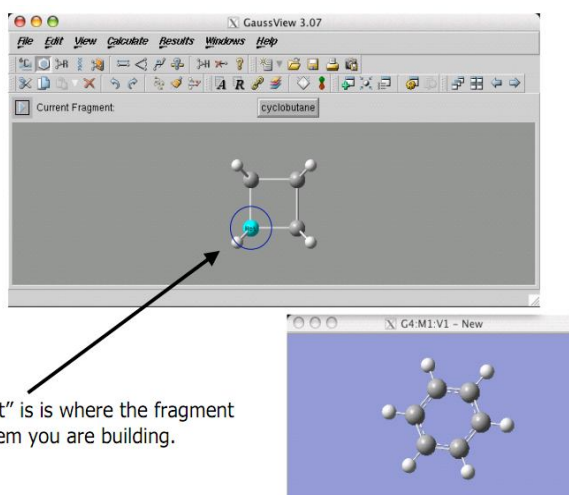
To'lqin funksiyasi xususiy vektorlarning matrisasi ko'rinishida beriladi. Bundan tashqari, o'rganilayotgan molekulalarning boshqa fizik-ximik xarakteristikalar ham energiyaning har bir yadro koordinatalari bo'yicha n-tartibli hosila orqali aniqlangan bo'lib, jadval va matrisalar ko'rinishida beriladi. Shuning uchun ham hisoblashlar natijalarini tahlil qilish va ulardan foydalanish juda murakkab jarayon bo'lib, juda qiyin masala hisoblanadi. Katta massiv ko'rinishidagi natija fayllar bilan ishlash uchun maxsus interpretator-dasturlar ishlatiladi. Bu dasturlar natijalarni birinchi darajada tahlil qilish va natijalarni uch o'lchamli fazoda grafik ko'rinishida olish imkonini beradi. Bundan tashqari, keyingi hisoblashlar uchun kirish fayllarini tayyorlash mumkin [35-38].

Xuddi shunday dasturlardan eng ko'p ishlatiladiganlaridan biri Gauss View 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 [27-29].

Dasturning ishchi oynalari quyidagi rasmlarda keltirilgan:



Molecule Building



Endi qisqacha, noempirik hisoblashlarning xatoliklariga to'xtalib o'tsak, hisoblash natijalarini tajriba natijalari bilan taqqoslash jarayonida xatoliklar va yuqorida aytib o'tganimizdek turli xil ko'paytuvchilarni bilish muhim ahamiyatga ega. Barcha noempirik hisoblashlarda xatoliklar qisqa bazis to'plamlarini qo'llaganda oshib ketishi mumkin [35-38]. Noempirik hisoblashlarda Xartri-Fok usulida organik molekulalar uchun DZP yoki 6-31G*: dan kichik bo'lmagan bazislar to'plamida natijalarda quyidagi xatoliklar uchraydi:

- bog'lanish uzunliklari 0,01 – 0,02 Å aniqlikda hisoblanadi;
- elektron zichlik - 10%;
- bog'lanish uzunliklari va valent burchaklar - ~ 1 %;
- konfarmasion o'tishlar (aylanish) energiyasi - < 2 kkal/mol;
- tebranish chastotlari 10-12 % ga yuqori hisoblanadi. $0,89 \pm 0,01$ ko'paytuvchi orqali tajriba bilan mos keltirish mumkin [38].

Elektron korrelyatsiya - atom yoki molyekulyar sistemalarda barcha elektronlarning harakatini o'zaro bir butunligini xarakterlovchi kattalik. Korrelyatsiya esa o'z navbatida elektronlarning o'zaro elektrostatik itarishishi (kulon korrelyatsiya) va sistemaning statik afzalliklari (pauli printsiipi) orqali aniqlanadi

Noempirik hisoblashlar tajribada olingan natijalarni to'g'riligini taqqoslash bilan birga, ularni tahlil qilishni osonlashtiradi [29]. Turlicha hisoblash usullariga asoslangan noempirik hisoblashlar uchun ishlatiladigan dasturlar bugungi kunda ko'plab yaratilmoqda. Bizning ishimizda qullanilgan hisoblashlar Gaussian 98W dasturi yordamida Xartri-Fok usulida amalga oshirildi. Etilenglikol molekulasiining monomer va dimer molekulasiining optimizasiyalangan ko'rinishlari uchun noempirik hisoblashlar Xartri-Fok usulida 6-31G(d) Gauss funksiyalari yordamida amalga oshirildi. Energiyalari bo'yicha optimizasiya tekshirilayotgan ob'yekt uchun butun ichki koordinatalar bo'yicha amalga oshirildi. Normal tebranishlar chastotalari umumiy energiyadan ikkinchi darajali hosila olish yordamida hisoblandi.

Moddani oldindan tayyorlash xarakterini ulchash uchun yaroqli spektrni olish uchun zarur bo'lgan quyidagi asosiy talablar bilan aniqlanadi [39,42].

1. Molekulaga tegishli bo'lmagan sochilishni qaytarish uchun modda tozalangan bo'lishi kerak.
2. Modda fluoresiyalangan erkin bo'lishi kerak. Ko'p hollarda fluorensiya tozalanmagan suyuqliklarda oz miqdorda aralashmalar borligi tufayli kelib chiqadi. Fluorensiya natijasida spektrni kuzatishga, ayniqsa tekshirilayotgan moddaning kichik konsentrasiyasini o'lchashga halaqit beradigan kuchli fon kelib chiqadi.
3. Modda iloji boricha rangsiz bo'lishi kerak. Hamma tekshirilayotgan moddalar "X4" va "4DA" markazdan o'lchab olingandan keyin qo'shimcha ishlov berilgan suyuqlik oldidan fosfor yordamida quritiladi. Suv miqdori forming kuchayishiga, fosforning yuvilib ketishiga va kombinatsion sochilish chizig'ining qupollashib ketishiga olib keladi. Binar aralashmalarni tayyorlashda eritilgan modda molekulaning soni erituvchi modda molekula soniga nisbati bilan o'lchanadi. Binar aralashmalarni solishtirishni osonlashtirish uchun nisbiy mol tarkibli eritilgan modda erituvchi hajmlarning nisbati orqali aniqlanishi mumkin. 1:1 konsentrasiyada ya'ni eritilgan modda molekulalarning soni erituvchi molekulaga teng bo'lgan konsentrasiyada nisbiy mol tarkibini modda hajmlarining nisbati orqali quyidagicha aniqlanadi:

$$\frac{M_1 \cdot d_1}{M_2 \cdot d_2} = \frac{V_1}{V_2}$$

bu yerda M_1 , M_2 - eritilgan modda va erituvchi moddaning molekulyar og'irliklari, d_1 va d_2 - ularning zichliklari, V_1 va V_2 — ularning hajmlari (sm^3 da). Bu formuladan ko'rinadiki, istalgan konsentrasiyali eritilgan modda hajmining erituvchi hajmiga nisbati orqali aniqlash mumkin. Bu yerda idishni to'ldirish va konsentrasiyani olish uchun shprissdan foydalaniladi. Bunday oddiy qurilma zarur konsentrasiyani yetarlicha tez va aniq tayyorlashga imkon beradi.

III BOB. TAJRIBA VA NOEMPIRIK HISOBLASH NATIJALARI TAHLILI

3.1 §. Etilenglikolda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni kombinasion sochilish spektrlari orqali o'rganish natijalari

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan biri vodorod bog'lanishdir. 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 [17-20]. 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 [18,19]. 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.

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 [46-48]. 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 [18-19].

Moddalarning fizik xossalarini ularning molekulyar tuzilishi darajasida o'rganish dolzarb masallardan biri bo'lib kelgan. 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, yorug'likning kombinasion sochilish spektrlarini tahlil qilish orqali modda xususiyatlarini o'rganish va natijalarni zamonaviy kvant-kimyoviy hisoblashlar orqali olingan natijalar bilan solishtirish bugun kunda eng yaxshi natijalar beradigan usullardan hisoblanadi. Moddalarning xossalari uning qanday molekulalardan tuzilganligiga va bu molekulalar o'zaro qanday joylashganligiga bog'liq [21,27]. Amaliyotda ko'pgina masalalarni hal qilishda moddadagi molekulalarning miqdorini, ularning tuzilishini va boshqa xossalarni turli agregat holatlarda bilish talab etiladi. Bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganishda muhim. Bu haqda adabiyotlarda ma'lumotlar juda ko'p keltirilgan [49-57].

Bizning laboratoriyamiz hodimlari bir atomli, ikki atomli, ko'p atomli va to'yingan organik spirtlar (metil, etil, izopropil va h.o.) bo'yicha ko'plab ilmiy tadqiqot ishlari olib borishgan. Misol uchun metil spirti va uning CCl_4 , asetonitril va nitrometandagi eritmalarida 1035 cm^{-1} chizig'ining kombinasion sochilish spektrlari o'rganilgan [58-59]. [60-61] ishlarga muvofiq bu chiziq metil spirtining C-O tebranishlariga ta'aluqli bo'lib, uning xarakteristik darajasi 66 % ni tashkil etishi aniqlangan [61]. Kombinasion sochilish spektrlarilarida bu chiziqlarning perpendikulyar va parallel tashkil etuvchilarning maksimumlari ustma-ust tushmasligi, chastotalar farqi $5,6 \text{ cm}^{-1}$ ni tashkil etishi aniqlangan [62-66]. Bu chiziqlar molekulalararo vodorod bog'lanish orqali agregatsiyalangan, metil spirti turli xil molekula birikmalariga tegishliligi ta'kidlangan.

Yuqorida keltirilgan fikrlarga asoslangan holda biz ushbu tadqiqot ishida molekula xossalari va ular orasidagi o'zaro ta'sirlarni o'rganish uchun etilenglikol molekulasini tanlab oldik. Tanlab olingan etilenglikol moddasi to'g'risidagi batafsil ma'lumotlar dissertatsiyaning ikkinchi bobida keltirilgan.

Suyuqliklarda molekulaning xossalari va bog'lanishlari to'g'risida yetarlicha ma'lumot beradigan spektroskopik usullardan biri kombinasion sochilish spektrlarining o'rganish usulidir. Etilenglikolda olib borilgan tajriba natijalarining tahlil qilib olingan natijalarni qanchalik to'g'ri ekanligini tasdiqlash maqsadida, o'rganilgan moddaning monomer va dimer molekulari uchun o'tkazilgan noempirik kvantoximik hisoblashlar natijalari bilan taqqosladik.

Tadqiqot natijalari avtomatlashtirilgan DFS-52 spektrometrida qayt etildi. Uyg'otuvchi yorug'lik manbai sifatida to'liq uzunligi 632,8 nm ga teng bo'lgan geliy-neon lazeridan foydalanildi [42]. O'tkazilgan tajriba natijalarini to'laroq tushuntirish maqsadida noempirik hisoblashlar olib borildi. Noempirik hisoblashlar Gaussian-03 dasturi asosida RHF yaqinlashishida 6-31G⁺⁺(d,p) funksiyalar to'plami negizida amalga oshirildi [38].

Adabiyotlardan bizga ma'lumki, ko'pchilik organik birikmalar molekulyar nuqtai-nazardan qaraganda murakkab sistemalar hisoblanadi [53-54]. Deyarli ko'pchilik toza suyuqliklarda bunday murakkabliklar molekulararo vodorod bog'lanish mavjudligi va bunday bog'lanishlar suyuqlik aralashmasining molekular orasida ham hosil bo'lishi bilan bog'liqdir [67-68].

Etilenglikol sanoatda va turmushda keng qo'llanilganligi sababli shu moddani tanlab oldik. U suvda, spirtlarda va ketonlarda yaxshi eriydi. Etilenglikol tekstil, avtomobil, aviasiya, elektrotexnikada juda samarali qo'llaniladi [43-45]. Etilenglikolning suvdagi eritmasi issiq suyuqlik bo'lib, avtomobillar uchun antifrez suyuqligini ishlab chiqarishda juda keng qo'llaniladi. Bu suyuqlikning inson faoliyatida juda keng qo'llanilishini inobatga olganda uni o'rganish masalasi dolzarb masala hisoblanadi. Etilenglikolning spektroskopik xossalarini aniqlashda kombinasion sochilish usuli yordamida aniq va ishonchli ma'lumotlarni olish imkonini beradi.

Etilenglikol molekulasini tarkibiga bir-biri bilan uglerod atomlari yordamida oddiy bog'lanish bilan birikgan ikkita CH₂OH guruh kiradi [69]. Shu jihatdan bu guruhlarning bir-biriga nisbatan aylanishlari va turli fazoviy izomerlari bo'lishi mumkin [70].

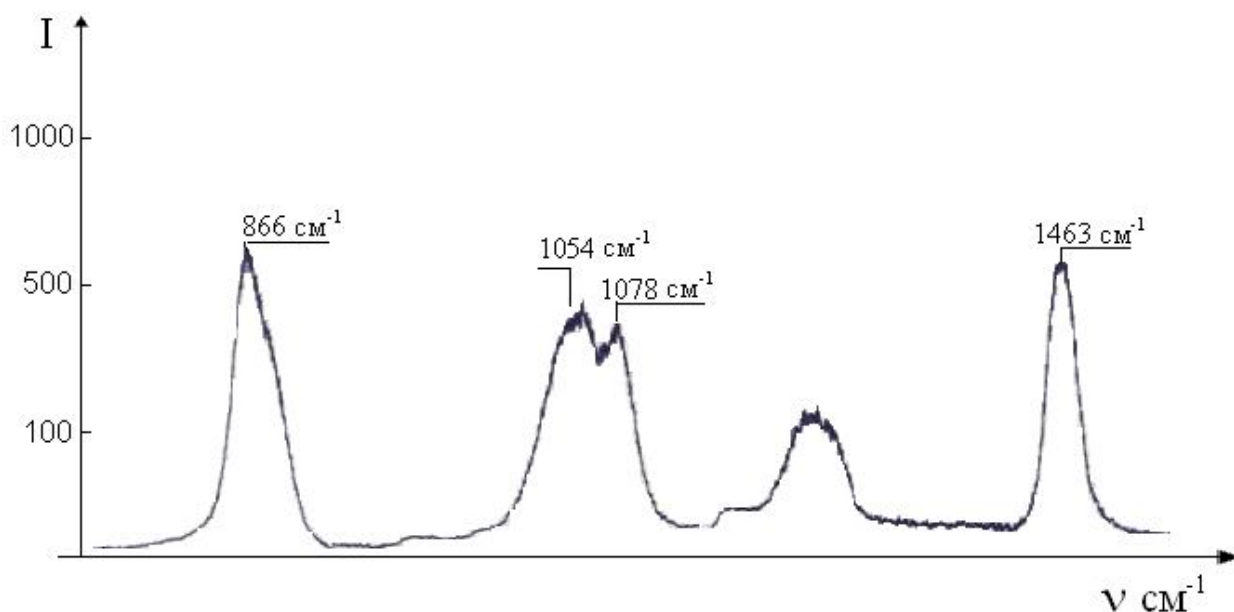
Shu tufayli, CH_2OH guruhlar bir xil bo'lsa ham o'zaro joylashgan O-H bog'lanishlar shunday qiladiki, monomer molekulada CH_2OH guruhlar atom zaryadlari va atomlar orasidagi bog'lanish uzunliklari bilan bir-biridan bir muncha farq qilishi kerak. Xuddi shunday holatda O-H guruh vodorod bog'lanish hosil qiladi deb aytish mumkin [71]. Bu guruhlar ikkita. Bu holatning qiziqarli tomoni, birlashgan vodorod bog'lanishlar tufayli hosil bo'lgan agregat qayday strukturaga ega bo'lishidir. Vodorod bog'lanish belgilarini namoyon qiluvchi kombinatsion sochilish spektrlarining fragmentlarini o'rganishga harakat qilib ko'ramiz.

IQ va KS spektrlarida molekula dimerida vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi, o'zaro tebranishi va molekulaning vodorod bog'lanish atrofida tebranishi bilan bog'langan bir necha polosalarning hosil bo'lishiga olib keladi [72]. Bu polosalar 10 do 100 sm^{-1} oralig'ida joylashadi. Bu polosalarning ba'zilar IQ spektrida intensiv va ularni qayd qilish mumkin, lekin ularning kombinatsion sochilish spektrlari intensivligi pastroq, shuning uchun ularni qayd qilish bir muncha qiyinchilik to'g'riadi.

Ushbu tadqiqot ishida biz etilenglikolning deformasion tebranishlariga tegishli spektrlarini kombinatsion sochilish spektrlari yordamida o'rgandik. Etilenglikolning deformasion tebranish polosalariga tegishli bo'lgan, 866, 1054, 1078, 1463 sm^{-1} chastotali kombinatsion sochilish spektral chiziqlari 5-rasmda keltirilgan.

Rasmdan ko'rinadiki, birinchi spektral chiziq maksimumi 866 sm^{-1} tashkil etadi, kuchli qutblangan yarim kengligi 21,7 sm^{-1} ga, ikkinchi spektral murakkab bo'lib, intensivligi birinchi chiziq intensivligiga nisbatan pastroq, polosaning ikkita maksimum chastotalari 1054 va 1078 sm^{-1} teng bo'lgan ikkita chiziqdan iborat ekanligi ko'rinib turibdi. Bu chiziqning umumiy yarim kengligi 57 sm^{-1} teng ekanligini aniqladik [69,73-74].

Bu chiziqning murakkabligini toza etilenglikolning monomer va bu suyuqlikda vodorod bog'lanish tufayli hosil bo'lgan dimer molekulalarning deformasion tebranishlariga tegishli chiziqlarning ustma-ust tushishi sababli deb tushuntirishimiz mumkin.



5-rasm. Etilenglikolning kombinasion sochilish spektrlari.

Agar bu spektral chiziqning murakkab deb faraz qilsak, katta yarim kenglikka ega ekanligini hisobga olsak, bu chiziqni molekulalarning qayta oriyentatsiyalanishi, bu qayta oriyentatsiyalanish ma'lum bir energetik qiymatga ega bo'lishi orqali tushuntirish mumkin.

Etilenglikolning kombinasion sochilish spektrlariga tegishli keyingi polosaning intensivligi juda past bo'lganligi sababli bu chiziqqa e'tibor qaratmadik [73]. Maksimum chastotasi 1463 sm^{-1} ga teng bo'lgan spektral chiziq yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega bo'lib, uning yarim kengligi 16 sm^{-1} teng ekanligini aniqladik.

Tajriba natijalari umumlashtirib xulosa qiladigan bo'lsak, etilenglikolning deformasion tebranishlariga tegishli polosalar murakkab bo'lib, bu murakkablikka sabab toza etilenglikolda molekullararo o'zaro ta'sir, ya'ni molekulalararo vodorod bog'lanish sababli hosil bo'ladigan va spektrda nomoyon bo'lish darajasida sezilarli vaqt yashaydigan dimer, tremer va zanjir agregatlarning mavjudligi sababli deb tushuntirish mumkin.

Bu yerda toza etilenglikolga tegishli 1054 va 1078 sm^{-1} spektral chiziq murakkab deb qarash mumkin [74], va vodorod bog'lanish tufayli hosil bulgan turli agregatlarga mos keluvchi ikkita spektral chiziqdan iborat bo'lishi mumkin.

Bu keltirilgan fikrlarni etilenglikolning kuchli protonoakseptor xossalarga ega bo'lgan erituvchilaridagi eritmalarini qaraganimizda yanada oydinlashishi mumkin. Eritmada etilenglikolning miqdori kamayib boorish bilan 1054 va 1078 cm^{-1} spektral chiziqlarni alohida ajralishini ko'rishimiz mumkin.

2.1 §. Etilenglikolning spektroskopik xarakteristikalarini noempirik hisoblashlar orqali o'rganish natijalari

Tajriba natijalarini tahlil qilish orqali chiqargan xulosalarimizni tasdiqlash maqsadida, yuqorida keltirib o'tgan usulimizda noempirik hisoblashlar o'tkazdik. Hisoblashlar etilenglikolning izolasiyalangan monomer, dimer va tremer molekulalari uchun o'tkazildi.

O'tkazilgan tajriba natijalarini to'laroq tushuntirish maqsadida o'tkazilgan noempirik hisoblashlar Gaussian-03 dasturida Xartri-Fok usulida $6-31\text{G}^{++}(\text{d,p})$ funksiyalar to'plami negizida amalga oshirildi.

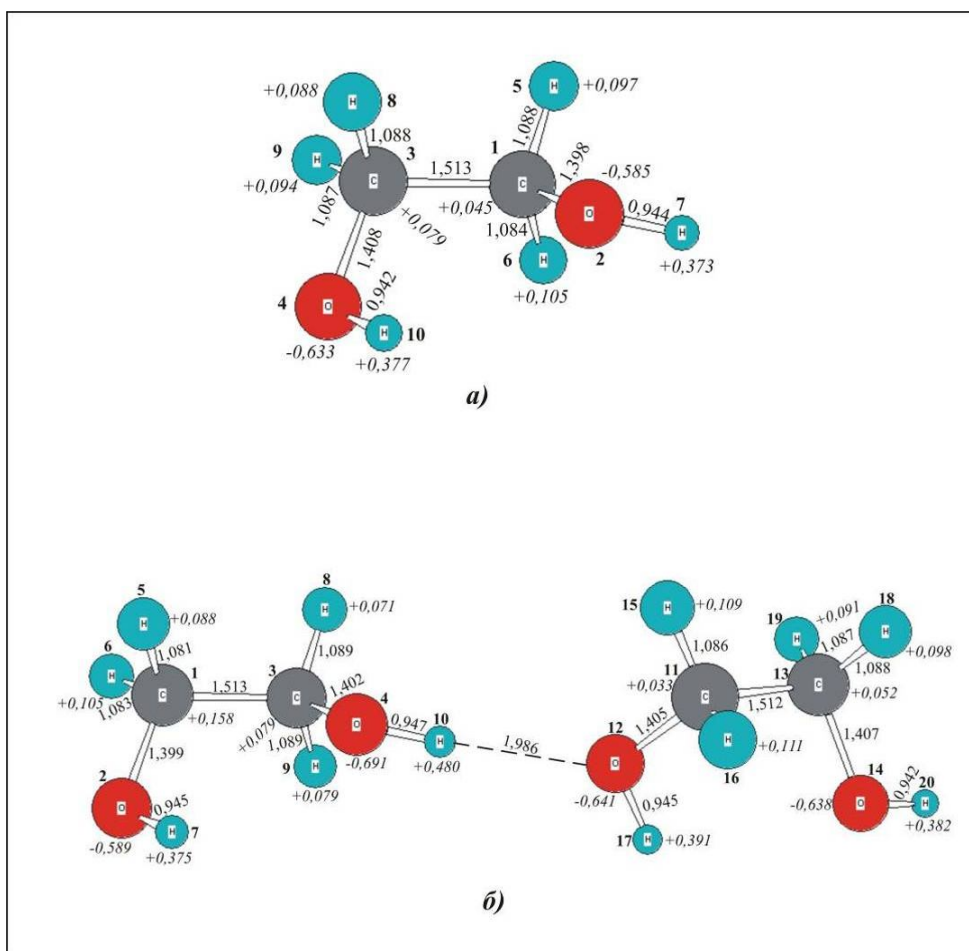
Etilenglikolning tuzilishi va xossalarini tadqiq qilishda nazariy hisoblashlar juda katta yordam beradi. Bunday ishlar o'tgan asrning 70 yillarda boshlangan bo'lib, molekulaning turli parametrlari, masalan elektron tuzilishi va bog'lanish turlari aniqlangan [73]. Etilenglikol molekulasi tuzulishini tadqiq qilishda hech qanday tashqi ta'sirlar bo'lmagan gaz fazada o'rganish yaxshi natija beradi.

Etilenglikolning kimyoviy xossalari, asosan, bir atomli spirtlarning xossalariга muvofiq keladi. Bunda reaksiyalar bitta gidroksil gruppadan ham, ikkila gidroksil gruppadan ham borishi mumkin. Etilenglikol sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladigan birikmalardir. Uning suv bilan aralashmalarida temperaturaning pasayishi bilan molekulayar darajada molekulalarning uz-uzidan tashkil bo'lishi ruy beradi, yani spirt suv tuzilmalari hozil bo'ladi. Shunig uchun ham bunday birikmalarni tuzilishini o'rganish muhim ahamiyatga egadir.

Noempirik hisoblashlarda etilenglikol molekulasining geometrik parametrlari, tebranish amplitudalari, kuch doimiyliklari baholangan, tebranish

chastotalari, energiyalari hisoblangan [74]. Etilenglikolning qattiq holatidagi spektrlari gaz holatidagi spektrlari taqqoslangan. Bundan tashqari, hisoblashlar zichlik funksionali usuli bilan o'tkazilib, yadrolar orasidagi masofalar va burchaklar, umumiy va nisbiy energiyalar, dipol momentlar, aylanma doimiyliklar hisoblandi.

Etilenglikol molekulari monomer hamda dimerli agregatlar hosil qiladi. 6-rasmda molekularning o'zaro oriyentatsiyasi va molekularning o'zaro joylashishi keltirilgan.



6-rasm. Etilenglikol molekularning o'zaro oriyentatsiyasi va molekularning o'zaro joylashishi

Etilenglikol molekulasida ko'rinib turibdiki, CH_2OH guruhlar ikkita holda ham bog'lanish uzunliklari va atomlaridagi zaryadlari bilan farq qiladi. Bu natija CH_2OH guruhning bir-biriga nisbatan teskari ekanligini ko'rsatadi. Bunday

aylanish qandaydir to'siq bilan, ya'ni molekula uchlaridagi O-H bog'lanishning ta'sirlashishi bilan xarakterlanadi.

Bundan tashqari, CH₂OH guruhning vodorod atomlari bilan kislorod atomlari o'rtasida (H⁸ va H⁵ atomlar bilan mos ravishda O⁴ va O² atomlar) kuchli o'zaro ta'sir kuzatilmoqda. H⁸ va O⁴ orasidagi masofa – 2,061 Å, H⁵ va O² orasidagi masofa – 2,053 Å, bo'lib, vodorod bog'lanishga o'xshash kuchli molekulalararo o'zaro ta'sir mavjudligi ko'rinib turibdi.

Etilenglikol dimerida esa H...O atomlarning o'zaro bog'lanish natijasida vodorod bog'lanish yuzaga keladi, bog'lanish uzunligi 1,986 Å ni tashkil etadi [69,73-74]. Dimer hosil bo'lish energiyasi 4,6 kkal/molga teng, dipol momenti esa monomerda 2,73 D va dimerlashgan molekulalari dipol momenti 6,35 D ni tashkil qilishi hisoblandi (1-jadval).

1-jadval

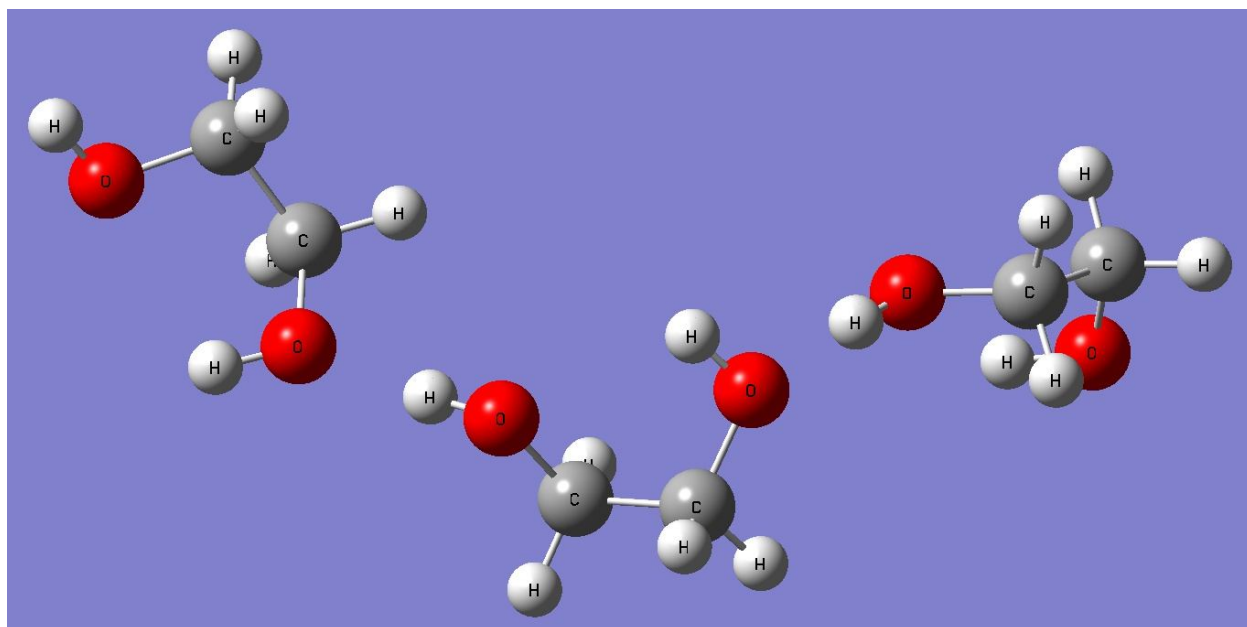
Etilenglikol monomer va dimer molekulalarida zaryadlar taqsimoti

monomer		димер	
1 C	0.045307	1 C	0.015829
2 O	-0.585255	2 O	-0.589169
3 C	0.036121	3 C	0.078520
4 O	-0.632998	4 O	-0.691295
5 H	0.097295	5 H	0.088359
6 H	0.108380	6 H	0.105106
7 H	0.372657	7 H	0.374861
8 H	0.087529	8 H	0.071306
9 H	0.094457	9 H	0.079445
10 H	0.376508	10 H	0.479661
		11 C	0.032614
		12 O	-0.640638
		13 C	0.052014
		14 O	-0.638069
		15 H	0.108894
		16 H	0.110670
		17 H	0.390617
		18 H	0.098331
		19 H	0.091037
		20 H	0.381905

Etilenglikolda dimerlarida vodorod bog'lanishda ishtirok etgan atomlar zaryadlari monomerdagi atomlar zaryadlaridan farq qiladi, bu esa o'z navbatida H atomlari O atomi bilan vodorod bog'lanish hosil qilishini ko'rsatadi.

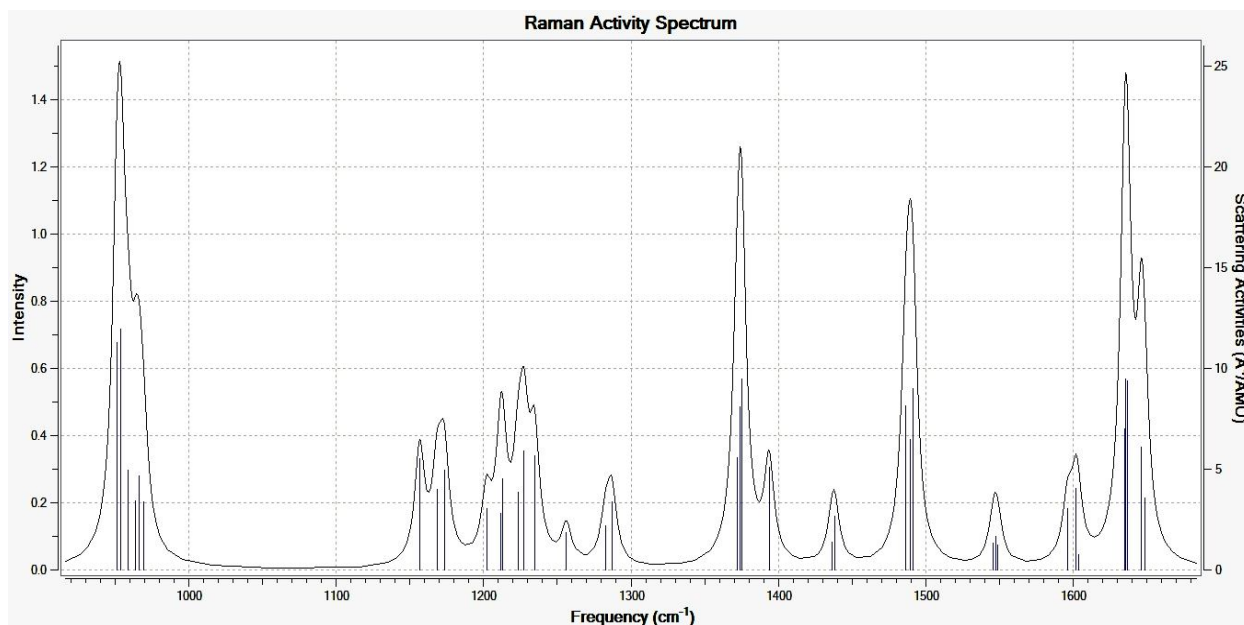
Dimer hosil bo'lish jarayoni zarayadlarning qayta taqsimoti va unchalik katta bo'lmagan bog'lanish uzunligining o'zgarishi bilan sodir bo'lmoqda, lekin bu jarayon ham proton donor va proton aktseptor molekularlar uchun turlicha ro'y bermoqda. Yuqoridagi natijani hisobga olsak, etilenglikol molekulasida har bir CH_2OH guruhga tegishli ikkita vodorod bog'lanish tegishli bo'lib, zanjirsimon agregatlar hosil bo'lishi mumkin ekan.

Bu fiklarimizni etilenglikolning uchta molekulasini bilan o'tkazilgan hisoblashlar natijalari ham tasdiqlaydi. Etilenglikol molekulasini trimerli agregatlar hosil qiladi, 7-rasmda ushbu molekularning o'zaro oriyentatsiyasi va molekularning o'zaro joylashishi keltirilgan.



7-rasm. Etilenglikol molekularining (trimer) o'zaro oriyentatsiyasi va molekularning o'zaro joylashishi

Biz o'rgangan 1054 va 1078 cm^{-1} spektral chiziq sohasida hisoblashlarda bir nechta chiziq kuzatiladi. Bu spektral chiziqlar biz o'rgangan chiziqlarga mos keladi (8-rasm), bu esa tajriba natijalarini to'g'rilig'icha tasdiqlaydi, chunki suyuq etilenglikol uchun ma'lum bir temperaturada monomer molekular dimerli agregatlar va ko'p sonli H-bog'langan molekularlardan iborat agregatlar mavjud bo'ladi [69,73].



8-rasm. Etilenglikolning trimer agregatiga tegishli, Gaussian-03 dasturida Xartri-Fok usulida $6-31G^{++}(d,p)$ funksiyalar to'plami negizida hisoblangan kombinatsion sochilish spektrlari

Bundan tashqari zanjirli agregatlar ham hosil bo'lishi mumkin. Kombinatsion sochilish spektrida asosan miqdor katta bo'lgan agregatlar atomlari tebranishlari namoyon bo'ladi. Bundan shuni aytish mumkinki, biz o'rgangan spektral chiziq murakkab bo'lib, turli tuzilishga ega bo'lgan agregatlarga tegishli spektral chiziqlarning bir-birini qoplashi bilan bog'liq bo'lsa kerak. Hisoblash natijalari quyidagi 2-jadvalda keltirildi. Hisoblashlar ko'rsatadiki etilenglikol monomer molekulasida O atomi bilan H atomi yetarlicha kuchli ta'sirlashadi.

Noempirik hisoblashlar natijasida olingan natijalar tajribada olingan 866 sm^{-1} chastotaga dimer agregatda $950,9$ va $954,2\text{ sm}^{-1}$, polosalar to'g'ri kelmoqda, chatotalar farqi $\sim 4\text{ sm}^{-1}$. Shuning uchun 866 sm^{-1} polosaning assimetriyasi mana shu murakkablik bilan bog'langan bo'lishi mumkin [74]. Tajribada olingan dublet spektrimizdagi $1054 - 1078\text{ sm}^{-1}$ – polosalar uchun hisoblashlarda $1159,2$ va $1171,8\text{ sm}^{-1}$ polosalar to'g'ri kelmoqda, chatotalar farqi $\sim 21\text{ sm}^{-1}$, tajribada bu farq $\sim 24\text{ sm}^{-1}$. Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, hisoblangan chastotalar tajribadagi chastotalar bilan $10-15\%$ ga farq qilmoqda. Agar korrelatsiyalovchi ko'paytuvchi sifatida $0,92$ olinsa chastotalar mos tushadi.

**Etilenglikol monomer va dimer molekulalarining Xartri-Fok yaqinlashishida
o'tkazilgan noempirik hisoblashlar natijalari**

	Umumiy energiyasi (Xartri)	Dipol momenti (Debay)	Defarmasion tebranish chastotalari (sm^{-1})	Qutblanish koeffisienti	Raman aktivligi
Monomer	0,092099	2,7283	1155,5	0,4	5,2
			1199,5	0,6	2,7
Dimer	0,185972	6,3498	1159,2	0,7	5,1
			1171,8	0,6	4,2
Trimer	0,280089	6,1139	1156,6	0,6	5,5
			1168,5	0,6	4,02
			1173,3	0,7	4,9

Hisoblashlarga ko'ra, biz o'rganayotgan ikkala chiziq ham chastotasi bo'yicha bir xil o'lchamli molekula chastotasidan katta, lekin proton donor uchun chastotasi kattaroq bo'ladi. Noempirik hisoblashlar natijalarining qiymatlari haqiqiy qiymatlari bilan to'g'ri kelmaydi, ma'lum xatoliklar bilan hisoblanadi [75], lekin barcha spektroskopik qiymatlarning o'zgarish tendensiyasi saqlanadi.

Yuqoridagilardan ko'rinib turibdiki, etilenglikolning deformatsion tebranishlariga tegishli polosa murakkab tuzilishga ega bo'lib, monomer va agregatlarga tegishli bo'lgan chiziqlardan iborat ekan.

XULOSA

Kombinatsion sochilish spektrlarini o'rganish orqali olingan tajriba natijalari va noempirik hisoblashlar natijalariga asoslanib quyidagi xulosalar chiqarildi:

1. Molekulalararo o'zaro ta'sirni o'rganishning spektroskopik usuli o'zlashtirildi va uni o'rganishga tegishli bo'lgan adabiyotlar bilan tanishildi.
2. Etilenglikol molekulasida tarkibiga bir-biri bilan uglerod atomlari yordamida oddiy bog'lanish bilan birikgan ikkita CH_2OH guruh kiradi. Shu jihatdan bu guruhlarning bir-biriga nisbatan aylanishlari va turli fazoviy izomerlari bo'lishi mumkin ekan. Shu tufayli, CH_2OH guruhlar bir xil bo'lsa ham o'zaro joylashgan O-H bog'lanishlar shunday qiladiki, monomer molekulada CH_2OH guruhlar atom zarayadlari va atomlar orasidagi bog'lanish uzunliklari bilan bir-biridan bir muncha farq qilishi kerak. Xudda shunday holatda O-H guruh vodorod bog'lanish hosil qilar ekan. Bu ikki guruhlar yordamida birlashgan vodorod bog'lanishlar tufayli hosil bo'lgan agregat strukturasi aniqlandi.
3. Etilenglikolning spektral chizig'i maksimumi 866 cm^{-1} tashkil etadi, kuchli qutblangan yarim kengligi $21,7\text{ cm}^{-1}$ ga, ikkinchi spektral polosalar murakkab bo'lib, intensivligi birinchi chiziq intensivligiga nisbatan pastroq, polosaning ikkita maksimum chastotalari 1054 va 1078 cm^{-1} teng bo'lgan ikkita chiziqdan iborat ekan. Bu chiziqning umumiy yarim kengligi 57 cm^{-1} teng. Agar bu spektral chiziqni murakkab deb faraz qilsak, katta yarim kenglikka ega ekanligini hisobga olsak, bu chiziqni molekulalarning qayta oriyentatsiyalanishi, bu qayta oriyentatsiyalanish ma'lum bir energetik qiymatga ega bo'lishi orqali tushuntirish mumkin.
4. Tajriba natijalari umumlashtirib xulosa qiladigan bo'lsak, etilenglikolning deformatsion tebranishlariga tegishli polosalar murakkab bo'lib, bu murakkablikka sabab toza etilenglikolda molekulalararo o'zaro ta'sir, ya'ni molekulalararo vodorod bog'lanish sababli hosil bo'ladigan va spektrda nomoyon bo'lish darajasida sezilarli vaqt yashaydigan dimer, trimer va zanjir agregatlarning mavjudligi sababli deb tushuntirish mumkin.

5. Etilenglikol molekulasida CH_2OH guruhlar ikkita holda ham bog'lanish uzunliklari va atomlaridagi zaryadlari bilan farq qiladi. Bu natija CH_2OH guruhning bir-biriga nisbatan teskari ekanligini ko'rsatdi. Bunday aylanish qandaydir to'siq bilan, ya'ni molekula uchlaridagi O-H bog'lanishning ta'sirlashishi bilan xarakterlanadi. Bundan tashqari, CH_2OH guruhning vodorod atomlari bilan kislorod atomlari o'rtasida (H^8 va H^5 atomlar bilan mos ravishda O^4 va O^2 atomlar) kuchli o'zaro ta'sir kuzatilmoqda. H^8 va O^4 orasidagi masofa – 2,061 Å, H^5 va O^2 orasidagi masofa – 2,053 Å, bo'lib, vodorod bog'lanishga o'xshash kuchli molekulalararo o'zaro ta'sir mavjud ekan. Etilenglikol dimerida esa H...O atomlarning o'zaro bog'lanish natijasida vodorod bog'lanish yuzaga keladi, bog'lanish uzunligi 1,986 Å ni tashkil etadi. Dimer hosil bo'lish energiyasi 4,6 kkal/molga teng, dipol momenti esa monomerda 2,73 D va dimerlashgan molekulalari dipol momenti 6,35 D ni tashkil qilishi hisoblandi.
6. Dimer hosil bo'lish jarayoni zarayadlarning qayta taqsimoti va unchalik katta bo'lmagan bog'lanish uzunligining o'zgarishi bilan sodir bo'lmoqda, lekin bu jarayon ham proton donor va proton aktseptor molekulalar uchun turlicha ro'y bermoqda. Hisoblashlar natijalarini hisobga olsak, etilenglikol molekulasida har bir CH_2OH guruhga tegishli ikkita vodorod bog'lanish tegishli bo'lib, zanjirsimon agregatlar hosil bo'lishi mumkin ekan.
7. Noempirik hisoblashlar natijasida olingan natijalar tajribada olingan 866 cm^{-1} chastotaga dimer agregatda $950,9$ va $954,2 \text{ cm}^{-1}$, polosalar to'g'ri kelmoqda, chastotalar farqi $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$. Shuning uchun 866 cm^{-1} polosaning assimetriyasi mana shu murakkablik bilan bog'langan bo'lishi mumkin. Tajribada olingan dublet spektrimizdagi $1054 - 1078 \text{ cm}^{-1}$ – polosalar uchun hisoblashlarda $1159,2$ i $1171,8 \text{ cm}^{-1}$ polosalar to'g'ri kelmoqda, chastotalar farqi $\sim 21 \text{ cm}^{-1}$, tajribada bu farq $\sim 24 \text{ cm}^{-1}$. Shuni ta'kidlab o'tish kerakki, hisoblangan chastotalar tajribadagi chastotalar bilan 10-15% ga farq qilmoqda. Agar korrelyatsiyalovchi ko'paytuvchi sifatida 0,92 olinsa chastotalar mos tushadi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Вукс М.Ф., Атоходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х. Крыло линии релеевского рассеяния света в жидкости и релаксационные явления // Современные проблемы физической химии. Том 5. М.: Изд. МГУ, 1970. с. 210-223.
2. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд. ЛГУ, 1977. с. 318.
3. Собиров Л.М., Жураев Б.С. Молекуляр оптика, Самарканд, 2009.
4. Ландсберг Г.С. Оптика, Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.
5. Валькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. – Москва, Ленинград, 1955, -638 С.
6. Краснова К.С. Строение вещества. -Москва, Высшая школа, 1995, -512 С.
7. Хабубиллаев П.К., Булавин Л.А., Погорелов В.Е., Тухватуллин Ф.Х., Лизенгиевич А.И., Отажонов Ш.О., Жумабаев А. “Динамика молекул в жидкостях”. Издательства Наук. Республики Узбекистан. 2009 г.
8. Краснова К.С. Молекулы и химическая связь. “Высшая школа”. Москва 1984. С.156
9. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия, М.1962, с.891.
- 10.Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – Москва: Наука, 1982, -312 С.
- 11.Преждо В.В., Крайнов И.П. Межмолекулярные взаимодействия и электрические свойства молекул. - Харьков, 1994, -239 С.
- 12.Murodov G'., Hushvaqtov H. Spektroskopiya asoslari. Toshhkent, “Voriz” nashriyoti, 2015 yil.
- 13.Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. ЛГУ, 1974.
- 14.Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. -Л. Изд. Наука. 1972. -265 С.

15. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул Ил.М.1949.
16. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.1972, 699 с.
17. Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
18. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.
19. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462
20. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
21. Кальрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.Изд-во ИЛ. 1952. С.217.
22. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman Spectroscopy. Academic. Press Jns. 1994. p.363.
23. Брандмюллер И. Мозер Г. Введение в комбинационная спектроскопия. Мир - 1972 г.
24. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию. УФН. 1998. №12 168. С.1341-1360.
25. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
26. Сущинский М.М. Вынужденное комбинационное света. М.: Наука, 1985. с.173.
27. Бурштейн К.Я., Шорыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. -М.: Наука, 1989. -104 С.
28. Кларк Т, "Компьютерная химия". - Москва. Изд. "МИР" 1990. -269 с.
29. Шорыгин П.П., Бурштейн К.Я. Применение методов квантовой химии при спектроскопических исследованиях органических соединений // Успехи химии. 1981. Т. 50, № 8. С. 1345-1375.

30. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Изд-ва “Мир” и “МГУ”, М., 2001, -518 С.
31. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. -М.: Мир, 1972. -380 С.
32. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. -М.: Мир, 1972. -590 С.
33. Давыдов А.С. Квантовая механика. Физматгиз, М. 748 с. (1963).
34. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. “Теория строения молекул”. - Москва. ВШ. 1979. -359 с.
35. Pople A., Head-Gordon M., Fox D.J., Raghavachari K. and Curtiss L.A. Gaussian-1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies. //J. Chem. Phys. 1989. 90, p.5622.
36. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University, Press, Oxford, 1989
37. 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.
38. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
39. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. -353 С.
40. Бабушкин А.А., Бажулин П.А., Королев Ф.А., Левшин Л.В., Прокофьев В.К., Стриганов А.Р. Методы спектрального анализа. М., 1962, - 508 С.
41. Раутиан С.Т. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517.
42. Техническое описание спектрометра ДФС-52.
43. <http://www.wikipediya.ru>
44. www.ziyonet.uz
45. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград, Химия. 1991. С.432.

46. 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.
47. 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.
48. Singh R.K., Bhargavansh P., Asthana B.P., Verma A.L. Raman study of vibrational dephasing in hydrogen-bonded binary and ternary complexes of C_6H_5Cl and methanol // *Chem. Phys. Lett.*, 1998. T. 296. № 5-6. C. 611-618.
49. Asthana B.P., Takashi H., Kiefer W. Study of vibrational dephasing and frequency shifts in hydrogen-bonded systems by four-channel Raman difference spectroscopy // *Chem. Phys. Lett.*, 1983 V.94, Is.1, pp. 41-47.
50. Lalanne L., Tassaing T., Danten Y., Besnard M. Raman and infrared studies of hydrogen-bonding in supercritical ethanol // *J. Mol. Liq.* 2002, 98-99, pp. 201
51. Singh R.K., Asthana B.P., Verma A.L. Pathak C.M. Raman study of the concentration dependence of the frequency shifts and linewidth changes in a (3Cl-pyridine + methanol) system // *Chem. Phys. Lett.*, 1997. T.278. №1-3. C. 35-40.
52. 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.
53. F.H. Tikhvatullin, V.E. Pogorelov, A. Jumabaev, H.A. Hushvaktov, A.A. Absanov, A. Shaymanov. Aggregation of molecules in liquid methyl alcohol and its solutions. Raman spectra and ab initio calculations. // *Journal of Molecular Structure*, Volume 881, Issues 1-3, 18 June 2008, P. 52-56.
54. Huisken F, Stemmer M. Infrared spectroscopy of methanol clusters adsorbed on large Ar_x host clusters. // *J. Chem. Phys.*, 98 (1993) PP. 7680-7691.

55. Buck U, Schmidt B. A perturbation approach to predict infrared spectra of small molecular clusters applied to methanol // J.Chem. Phys. 98 (1993), PP. 9410-9424.
56. Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Клейнер И.П. Спектры комбинационного рассеяния метилового спирта в чистой жидкости и в растворах. // Журнал Хим. физ. 1997, Т.16. №11, С.35-39.
57. Ше Юн-бо, Чулоновский В.М. О проявлении водородной связи в строении инфракрасной полосы поглощения группы С-О в спиртах // Оптике и спектроскопии. Сб. ст. 1963. Т.2. С.218
58. Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Ташкенбаев У.Н., Клейнер И.П. // Спектры комбинационного рассеяния метилового спирта в чистой жидкости и в растворах. // Журнал Хим. физ. 1997, Т.16. №11, С.35-39.
59. Ташкенбаев У.Н., Тухватуллин Ф.Х., Жумабоев А., Шайманов А. Спектры комбинационного рассеяния С-О колебаний метилового спирта (CH_3OD) и межмолекулярная водородная связь // Узб. Физ.Журн. 1997, №3., С.7-11
60. Юн-бо Ше, Чулоновский В.М. О проявлении водородной связи в метаноле и его растворах в инфракрасном спектре поглощения в области $700\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ // Оптике и спектроскопии. Сб.ст. 1963. Т.2. С.214
61. Юн-бо Ше, Чулоновский В.М. О проявлении водородной связи в строении инфракрасной полосы поглощения группы С-О в спиртах // Оптике и спектроскопии. Сб. ст. 1963. Т.2. С.218
62. Корсунский В.И., Лаврик Н.Л., Наберухин Ю.И. Различное положение изотропной и анизотропной составляющих комбинационного рассеяния в жидкостях как проявление межмолекулярной связи колебаний // Опт. и спектр. 1976. Т.41. Вып.5. С.794-798.
63. Perchard C., Perchard J.P. Chem. Pyys. Lett. 1974; 27: 445.

64. Mirone P., Fini G.J. Chem. Phys. 1979; 71: 2241.
65. Schwatz M., Wang Ch. Chem. Phys. Lett. 1974; 25: 26.
66. Bartholomew R.J., Irish D.E. // J.Raman Spectrosc. 1998; 29: 115.
67. Tuxvatullin F.H., Pogorelov V.E., Tashkenbaev U.N., Jumabaev A., Hushvaktov H., Seit-Enon and Osmanov S.A. Intermolecular interaction in liquid dimethylformamide and its manifestation in Raman spectra // J.Raman Spectrosc. 2003; 34: 813-818
68. Pereligin I.S., SKrauze A. On the Effect of Noncoincidence of Maxima in the Spectra of Isotropic and Anisotropic Raman Scattering of Light in Liquids. // J.Optics and Spectroscopy. 1996. V.81. №6. P. 929-934.
69. Tuxvatullin F.H., Tashkenbaev U.N., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A., Hudoyberdiev B. Manifestation of the intermolecular interactions in Raman spectra and ab initio calculations of molecular aggregation in liquid ethylene glycol // Ukr. J. Phys., 2014, 59, № 3, P.219-221.
70. Белобров В.М. Водородная связь. Киев. Наукова Думка. 1991. С.316.
71. Hushvaqtoy H.A., Xudoyberdiev B.G', Ubaydullaeva V., Djumanov L., Jumaeva N. Noempirik hisoblashlar yordamida α -pikolin molekulasi agregatsiyalarni o'rganish. "Fizika fanining rivojida iste'todli yoshlarning o'rni" Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari. Toshkent, 2015 yil, 24-25 aprel.
72. Jumayeva N. Qutbsizlanish koeffitsiyentining o'zgarishini kombinatsion sochilish spektrlari va noempirik hisoblashlar yordamida o'rganish (suv misolida). Magistrantlarning XV ilmiy konferensiyasi materiallari. SamDU, 2015 yil. 96-99 b.
73. Jumayeva N. Etilenglikolda molekulararo o'zaro ta'sirlarni kombinatsion sochilish spektrlari va noempirik hisoblashlar orqali o'rganish natijalari. Magistrantlarning XVI ilmiy konferensiyasi materiallari. SamDU, 2016 yil.
74. Хушвактов Х., Худойбердиев Б., Жумаева Н., Джуманов Л., Эрназаров З., Рузиев А. Агрегации молекул в жидком этиленгликоле, его

проявление в спектрах комбинационного рассеяния и неэмпирические расчеты. Современные проблемы физики конденсированного состояния. Тезис докладов Республиканской научной конференции, 12-14 апрел, 2016 г С. 106-108

75. Ablaeva M.A., Zhidomirov G.M. et al., Zhurn. Strukt. Khim. 33 (5), p. 44-54, (1992).