

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

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida

UDK 535.33:539.1

IBRAGIMOV HUSNIDDIN NISHONOVICH

**UGLEVODOROD MOLEKULALARIDA MOLEKULALARARO O'ZARO
TA'SIRLI KUCHLARINI TEBRANISH SPEKTRI VA KVANTO-
KIMYOVIY HISOBLASH YORDAMIDA O'RGANISH**

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

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

DISSERTATSIYA

Ish tekshirildi va himoyaga

ruxsat berildi.

«Optika» kafedrası mudiri

f.-m.f.n., dots. Z.U.Mamatov

«____» _____ 2016 y.

Ilmiy rahbar:

fizika-matematika fanlari doktori,

prof. A.Jumaboyev

«____» _____ 2016 y.

SAMARQAND – 2016

MUNDARIJA

KIRISH	3
I BOB. KONDENSIRLANGAN MUHITLARDAMOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIR VA YORUG'LIKNING SOCHILISHI	8
1.1 §. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari va ularning tabiati.....	8
1.2 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi.....	18
1.3 §. Yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi.....	24
1.4 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar va ularning talqini	33
II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLARNI BAHOLASH	39
2.1 §. DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi.....	39
2.2 §. Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash....	43
2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi	47
III BOB. TAJRIBA VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASH NATIJALARI TAHLILI	50
3.1 §. Molekulalararo oz'aro ta'sir kuchlarini tebranish spektri yordamida α - pikolin va uning eritmalari misolida o'rganish	51
3.2 §. β -pikolin va uning eritmalaridagi o'zaro ta'sir kuchlarini kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish	56
3.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida asetilen molekulasi agregatsiyalarini o'rganish.....	62
Xulosalar	69
Foydalanilgan adabiyotlar	71

KIRISH

Ishning dolzarbligi: Moddalarning tuzilishida molekulalararo ta'sir kuchlari alohida ahamiyatga ega bo'lib, bu kuchlar tufayli moddalar gaz, suyuq va qattiq holatlarda shakllanadi. Moddalarning tabiatini o'rganishda esa, molekulalararo ta'sir kuchlarini o'rganish muhim ahamiyatga ega. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin egallaydi. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi esa hali to'lig'icha o'rganilmagan. Shuning uchun suyuqliklarning tuzilishi, anomal xossalari, molekulalararo vodorod bog'lanishi va molekulyar manzarasi bo'yicha hozirgi kungacha ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Bunday tadqiqotlar katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, tirik organizmlarning faoliyatida ham muhim o'rin egallaydi. Shuningdek, bu tadqiqotlardan suyultirilgan gazlar va suyuqliklarni ishlab chiqarishda samarali foydalanish mumkin. Shuning uchun suyuqliklarni o'rganish masalasi hozirgi vaqtgacha dolzarbdir.

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

Dissertasiya ishining vazifasi molekulalararo o'zaro ta'sir to'g'risida kombinatsion sochilish spektrlaridan foydalanib, qo'shimcha 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. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishining spektroskopik namoyon bo'lishi hali to'lig'icha o'rganilmagan. Dissertasiya ishidagi tadqiqotlar uglevodorod molekulalaridan α - pikolin, β - pikolin va asetilen molekulalari va uning metil spirit hamda suv bilan eritmasida o'tkazildi. Kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar molekulyar agregatlar hosil bo'lish mexanizmlarini tushuntirishda mavjud bo'lgan muammolarni yechish uchun xizmat qiladi.

Tadqiqot ishining maqsadi: kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali uglevodorod molekulalaridan α - pikolin, β - pikolin va asetilen molekulalari va ularning eritmaları misolida molekulalararo vodorod bog'lanishning spektral namoyon bo'lishi haqida yangi ilmiy ma'lumotlar olishdan iborat. Shuningdek, kvanto-kimyoviy hisoblashlarda uglevodorod molekulalarining o'zaro oriyentasiyasi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimlanishi, tebranish chastotalari va dimer hosil bo'lish energiyalarini aniqlashdan iborat.

Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar qo'yildi:

- α , β – pikolin va asetilen molekulalarida molekulararo o'zaro ta'sir va agregatlar hosil bo'lishining o'ziga xos xususiyatlarini ularning spektral namoyon bo'lishi natijalaridan foydalanib o'rganish;
- α , β – pikolin molekulalarning o'zaro va eritmalaridagi ta'sirlashuvini kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali o'rganish;
- α , β – pikolinni protonodonor molekulalar bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishining o'ziga xos xususiyatlarini o'rganish;
- α , β – pikolin molekulalarning protonodonor molekulalar bilan agregasiyasida kombinasion sochilish spektral chizig'ining yuqori chastotalar tomonga siljishini kelib chiqishini tushuntirish;
- α , β – pikolin va asetilen molekulari ishtirokida vodorod bog'lanish vositasida hosil bo'ladigan agregatlar tarkibi va tuzilishini aniqlash.
- ushbu agregatlarning spektral parametrlariga ko'p o'lchamli agregatlar ta'sirini aniqlash

Muammoning ishlab chiqilish darajasi: ilmiy maqolalar, konferensiyalarda ma'ruzalar va tezislar.

Tadqiqot obyekti: ushbu ishda uglevodorod molekulalaridan α - pikolin, β - pikolin va asetilen tanlab olindi hamda erituvchi sifatida protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan metil spirti va suv tanlab olindi.

Tadqiqot usuli: kombinatsion sochilish spektroskopiyasi va kvanto-kimyoviy hisoblashlar.

Tadqiqot ishining ilmiy yangiligi: α , β – pikolin molekulalari protonodor xususiyatiga ega bo'lgan suv va metil spirtida eritilganda molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida tebranish polosasi monomeriga nisbatan yuqori chastota tomonga siljiydi va yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli yangi spektral chiziq hosil bo'ladi, bu chiziqning intensivligi konsentrasiya o'zgarishi bilan yana o'zgaradi. Bu o'zgarish vodorod bog'lanishda qatnashuvchi molekulalardagi zaryadlar taqsimotiga bog'liq bo'lib, protonodonorlik xususiyati qancha katta bo'lsa, siljish ham shuncha katta bo'ladi. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, α , β – pikolin molekulalaridagi azot atomi bilan unga eng yaqin turgan vodorod atomi o'rtasida kuchli o'zaro ta'sir mavjud. Bu o'zaro ta'sirdagi atomlar orasidagi masofa vodorod bog' uzunligiga yaqin bo'lganligi uchun bu ta'sirni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deb aytish mumkin. α , β – pikolin molekulalari protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan molekulalar bilan ochiq strukturali dimerlar hosil qilar ekan. Asetilinning monomer, dimer hamda protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan molekulalar bilan π -elektronlar ishtirokidagi molekulalarning o'zaro orientasiyasi nazariy hisoblashlar yordamida o'rganildi. Asetilinning π -elektronlari molekulalararo vodorod bog'lanishda nisbatan passiv bo'lib, bu molekulalarning vodorod atomlari protonoakseptorli molekulalar bilan ta'sirda ishtirok etganda yetarlicha katta energiyaga ega bo'lgan vodorod bog'lanishga kirishishi mumkin.

Tadqiqot ishining amaliy ahamiyati: Moddalarning asosiy xususiyatlarini va fizik tabiatini o'rganishda molekulalararo ta'sir katta rol o'ynaydi.

Moddalarning xossalari uning qanday molekulalardan tuzilganligiga va bu molekulalar o'zaro qanday joylashganligiga bog'liq. Fizika, kimyo va biologiyadagi ko'pgina fundamental masalalarni hal qilishda moddadagi molekulalarning miqdorini, ularning tuzilishini va boshqa xossalarini keng temperatura, bosim va konsentrasiya intervalida hamda turli agregat holatlarda bilish talab etiladi. Kombinatsion sochilish spektrlarini o'rganish esa xuddi shu moddaning tarkibida qanday kimyoviy elementlar borligini emas, balki, elementlarning atomlari qanday qilib molekulaga guruhlanishini ham ko'rsatadi. Bu usul sanoatda, masalan, aviasiyada benzin sifatini tekshirishda va kimyoviy erituvchilar va boshqalarning tarkibini aniqlashda keng qo'llaniladi. Bundan tashqari suyqliklarning dinamik-tuzilish xarakteristikalarini aniqlashda, komplekslar hosil bo'lish jarayonini o'rganishda amaliyotda o'z tadbqiqini topadi.

DISSERTASIYANING ASOSIY MAZMUNI

Dissertasiya ishi tarkiban kirish, uchta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertasiya 77 varaq matn, 16 ta rasm, 2 ta jadval va 84 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

Kirish qismida ishning umumiy tavsifi berilgan va molekulalararo o'z'aro ta'sirlarni o'rganishga ta'lluqli tadqiqotlardan foydalangan holda, muammoning qo'yilishi shakllantirilgan, tadqiqot ishining maqsadi, ushbu maqsadga erishish uchun qo'yilgan vazifalar, tadqiqot obyekti, tadqiqot usuli, tadqiqot ishining ilmiy yangiligi va amaliy ahamiyati keltirilgan.

Birinchi bobda tadqiqot ishi bo'yicha adabiyotlar sharhi keltirilgan bo'lib, molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari va ularning tabiati, molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi, yorug'likning kombinatsion sochilishi va uning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi va kvanto-kimyoviy hisoblashlar va ularning talqini ma'lumotlar batafsil keltirilgan.

Ikkinchi bobda tajriba qurilmasi va uning tavsifi ya'ni avtomatlashtirilgan DFS-52 spektrometri ishlash prinsipi, tarkibi, optik sxemasi va tadqiqot obyekti tanlash hamda moddalarni eksperimentga tayyorlash, shuningdek, Kvanto-

kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan.

Uchinchi bobda molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini tebranish spektri yordamida α -pikolin va uning eritmalari misolida o'rganish, β -pikolin va uning eritmalaridagi o'zaro ta'sir kuchlarini kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish hamda kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida asetilen molekulasida agregatsiyalarini o'rganish bo'yicha tajriba va kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari tahlili keltirilgan.

I BOB. KONDENSIRLANGAN MUHITLARDA MOLEKULALARARO O'ZARO TA'SIR VA YORUG'LIKNING SOCHILISHI

1.1 §. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlari va ularning tabiati

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar elektr jihatidan neytral molekulalar yoki atomlar orasida o'zaro ta'sirlar suyuqliklar va molekulyar kristallar mavjudligini hamda real va ideal gazlar farqini aniqlaydi. Molekulalararo o'zaro ta'sirlar bu molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir bo'lib, uzilishga yoki yangi kimyoviy bog'lanishga olib kelmaydi. Bu o'zaro ta'sirlar asosida kimyoviy bog'lanishlar kabi elektrostatik o'zaro ta'sirlar yotadi. Bug' kondensatsiyasida suyuq fazaning hosil bo'lishi molekulalarning bir-biriga tortishish kuchlari tufayli ro'y beradi [1-2]. Barcha molekulalararo o'zaro ta'sir turlarini shartli ravishda ikkita katta guruxga bo'lish mumkin, spetsifik va universal. Universal guruxda shunday o'zaro ta'sirlar tushuniladiki, qaysikim molekulalar orasidagi joy barcha mustasno bo'lmagan hollarda ya'ni ularga odatdagi Van-der-vaals kuchlarining tortishish orientatsion induksion va dispersion tabiati shuningdek itarishish kuchlari, shartli molekulalarning o'zaro kirishmasligidalar [3-6]. Universal o'zaro ta'sirlashishning farqli jixatlari qat'iy yoki yaqinlashish additivligi va ifodalangan yo'nalishining yo'qligi hisoblanadi. Universal molekulalararo kuchlar energiyasi fizik xossalar qutblanganligi, dipol momenti va h.k.) o'zaro ta'sir molekulalari va konfiguratsiya hamda hajm bo'yicha o'rtalashtirilgandan so'ng aniqlanadi va berilgan molekulalar xossasi molekulalar atrofidagi kollektiv ta'sirni harakterlaydi [1-3]. Spetsifik o'zaro ta'sirlarda yo'nalgan kuchlar masalan vodorod bog'lanish tushiniladi. Bu holda bog'lanish aniq guruhlar (vodorod atomi mavjud bo'lgan) bitta molekula va Cl, F, O, N atomiga ega guruxlar va h.k. huddi shu molekula yoki qo'shni molekula orqali hosil bo'ladi. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi molekulalar xossasi va (muhit xossasi) molekulalardan tuzilgan muhit xossasiga bog'liq. Yuqoridagi universal o'zaro ta'sir deb nomlangan molekulalararo o'zaro ta'sirni batafsilroq ko'rib chiqamiz. Agar o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalar dipol

momentiga ega bo'lsa, ikki molekula orasidagi o'zaro ta'sir kuchlarini oson tushuntirish mumkin. Agar ikki dipol bir to'g'ri chiziqda joylashgan bo'lib va bir xil orientatsiyalangan bo'lsa, u holda ular orasidagi masofaning uchinchi darajasiga teskari proporsional kuch bilan tortishadi. Bir-biridan qisqa masofada parallel tekisliklarda (dipollarning «birining tagidan biri» joylashsa, ya'ni dipollarning anti-parallel joylashishi) joylashgan ikkita qarama-qarshi yo'nalgan dipollar orasida analogik kuch ta'sir qiladi. Ikkala holda ham ular shunday orientirlanadiki, natajada sistema energiyasi minimal bo'lib qoladi. Agar dipollar orientirlanmagan bo'lsa, u holda dipollar o'rtasida radial o'zaro ta'sirdan (tortishish yoki itarishish) tashqari aylantiruvchi moment paydo bo'ladi [1,3,5].

Oriyentasion ta'sir. Molekulalar elektr xususiyatining asosiy xarakteristikalarini uning dipol momenti r va qutblanuvchanligi α dir. Bu kattaliklar molekulalar o'rtasidagi o'zaro ta'sir kuchini aniqlaydi. Bu kuchlar molekulalar o'rtasidagi masofa kamayganda ularni bog'laydi, gazlar suyuqlikka aylanadi va h.k. Molekulalarning bir – birini tortishiga sabab nima? Bunga javob berish uchun avval qutbli molekulalarni qaraymiz. Bunday molekulalarda (+) va (-) zaryadlarning joylashishi har xil bo'lishiga qaramasdan, ular o'zaro elastik kuch bilan tortishishlari mumkin [2-3].

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

$$U = - \frac{e^2}{(r + 2l)} - \frac{e^2}{r} + \frac{2e^2}{(r + l)} \quad (1.1)$$

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

$$U = - \frac{2e^2 l^2}{(r + 2l)(r + l)r} \quad (1.1')$$

Agar $l \ll r$ deb olsak, u holda (1.1') ni quyidagicha yozish mumkin:

$$U = - \frac{2e^2 l^2}{r^3} \quad (1.2)$$

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

$$U = - \frac{2 p^2}{r^3}$$

Demak, oriyentatsion ta'sir energiyasi:

$$U_{op} = - \frac{2 p^2}{r^3} \quad (1.3)$$

Agar o'zaro ta'sir etuvchi molekulalarning dipol momentlari har xil bo'lsa, (1.3) formulani quyidagicha yozamiz:

$$U_{op} = - \frac{2 p_1 p_2}{r^3} \quad (1.4)$$

Issqlik xarakati molekulaning oriyentatsiyasiga ta'sir qiladi. Xuddi shuningdek, bu harakat oriyentatsion ta'sir energiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi [3,6]. Shu tufayli oriyentatsion ta'sir energiyasini bilish uchun issqlik xarakatining ta'sirini hisobga olish kerak. Bu ta'sirni hisobga olish uchun α qutblanuvchanlikka ega bo'lgan sistemaning kuchlanganligi E bo'lgan maydondagi qutblanishini qaraymiz. Bunday maydon ta'sirida induksiyalangan dipol momenti p' hosil bo'ladi. Dipolning ana shu maydondagi energiyasi quyidagicha bo'ladi:

$$U = p' E \cos(p' E) \quad (1.5)$$

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

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

$$U_{op} = - \alpha \frac{E^2}{2} \quad (1.6)$$

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

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

$$E = \frac{e}{r^2} - \frac{e}{r^2 + 2rl} = \frac{2pr}{r^4 + 2r^3l} \quad (1.7)$$

kichik miqdor bo'lganligi uchun (1.7) dagi $2r^3$ ni hisobga olmasak ham bo'ladi, natijada:

$$E = \frac{2 pr}{r^4} = \frac{2 p}{r^3} \quad (1.8)$$

Oriyentasion qutblanuvchanlik kattaligi

$$\alpha = p^2 / 3kT$$

u holda oriyentasion ta'sir energiyasining ko'rinishi quyidagicha bo'ladi [6]:

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

$$U_{op} = -\frac{2p^4}{3kTr^6} \quad (1.9)$$

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

$$U_{op} = -\frac{2}{3} \frac{p_1^2 p_2^2}{kTr^6} \quad (1.10)$$

Energiyaning manfiy ishorasi ikkita dipolning tortishishini ko'rsatadi [2-3].

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

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

Bizga ma'lumki,

$$U_{op} = -\alpha \frac{E^2}{2} \quad \text{edi.}$$

Xuddi shuningdek,

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

$$U_{ind} = -\alpha_{ind} \frac{2p^2}{r^6} \quad (1.11)$$

Induksion ta'sir birinchi marta Debay tomonidan hisoblangan edi. Shuning uchun ham ba'zan bu ta'sirga Debaycha ta'sir ham deyiladi [1-2]. Induksion ta'sir, oriyentasion ta'sirdan farqli o'laroq, temperaturaga bog'liq emas.

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

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

$$U' = - \frac{2 e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (1.12)$$

x_1 , x_2 lar – 1 chi va 2 chi elektronning (ossillyatordagi) muvozanat holatdan chetlanishini xarakterlaydi [6]. Ikkita ossillyatorning o'zaro ta'sir energiyasi shu erkin ossillyatorlarning potensial energiyalari va ularning o'zaro ta'sir energiyalarining yig'indisidan iboratdir:

$$U = U_1 + U_2 + U' = \frac{kx_1^2}{2} + \frac{kx_2^2}{2} - \frac{2 e^2 x_1 x_2}{r^3} \quad (1.13)$$

Bu ossillyatorlarning xarakat tenglamalari:

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

$$m \ddot{x}_1 = -kx_1 + \frac{2e^2}{r^3} x_2$$

$$m \ddot{x}_2 = \frac{2e^2}{r^3} x_1 - kx_2$$

Normal tebranishlar chastotasi.

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

(1.12) va (1.13) formulalarga asosan potensial energiyani quyidagicha yozish mumkin:

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

Quyidagi belgilashlarni kiritamiz:

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

Natijani quyidagicha yozamiz:

$$U = \frac{m \omega_1^2}{2} x_1'^2 + \frac{m \omega_2^2}{2} x_2'^2 \quad (1.15)$$

$\omega_1 - 1$ chi ossillyatorning tebranish chastotasi, $\omega_2 - 2$ chi ossillyatorning tebranish chastotasi. Kvant mexanikasiga asosan ossillyatorning to'liq energiyasi:

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

$n=0, 1, 2, 3$. to'liq energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\varepsilon_{n_1 n_2} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \left(\omega_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \frac{h}{2\pi} + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \left(\omega_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \frac{h}{2\pi}$$

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

$$\varepsilon_{n_1 n_2}^{(0)} = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \omega_0 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \frac{h}{2\pi} \omega_0 \quad (1.16)$$

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

$$\varepsilon_{0,0} = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left\{ \left(\omega_0^2 + \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} + \left(\omega_0^2 - \frac{2e^2}{mr^3} \right)^{1/2} \right\}$$

Agar $\frac{2e^2}{mr^3} \ll \omega_0^2$ ekanligini hisobga olsak, (1.10) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0,0} &\approx \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} \left\{ \left(\omega_0 + \frac{e^2}{mr^3\omega_0} - \frac{e^4}{2m^2r^6\omega_0^3} \right) + \left(\omega_0 - \frac{e^2}{mr^3\omega_0} - \frac{e^4}{2m^2r^6\omega_0^3} \right) \right\} = \\ &= \frac{h}{2\pi} \omega_0 - \frac{h}{4\pi} \frac{e^4}{m^2r^6\omega_0^3} \end{aligned} \quad (1.17)$$

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

$$\varepsilon_{0,0}^0 = \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} (\omega_0 + \omega_0) = \frac{2}{2} \frac{h}{2\pi} \omega_0 = \frac{h}{2\pi}. \quad (1.18)$$

Demak, (1.17) va (1.18) formulalardan ko'rinadiki, o'zaro ta'sir natijasida sistemaning energiyasi quyidagi natijaga teng bo'ladi:

$$U_d = -\frac{h}{4\pi} \cdot \frac{e^4}{m^2r^6\omega_0^3} \quad (1.19)$$

Buning ma'nosini tushuntirish uchun ω_0 chastota bilan garmonik tebranma harakat qiluvchi ossillyatorning qutblanuvchanligi α ni hisoblaymiz [5,6]. Agar ossillyatorga tashqi maydon ta'sir etayotgan bo'lsa, u holda unga quyidagi kuchlar ta'sir etadi:

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

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

$$kx = eE \quad (1.20)$$

(1.20) ning ikkala tomonini e ga ko'paytirib, k ga bo'lamiz:

$$ex = e^2 / kE.$$

$r = y_{ex}$ - sistemaning dipol momenti. Boshqa tomondan, $r = \alpha Ye$. $R = y_{ex} = \alpha Ye = ye^2/k$

Ye dan

$$\alpha = \frac{e^2}{k}.$$

Ma'lumki, $\omega_0^2 = \frac{k}{m};$

$$k = m \omega_0^2 \quad \text{dan}$$

$$\alpha = e^2 / m \omega_0^2.$$

$$U_d = -\frac{h}{4\pi} \frac{\alpha^2 \omega_0}{r^6} = -\frac{\alpha^2}{r^6} \frac{h\nu}{2} \quad (1.21)$$

Bundan ko'rinadiki, 2 ta bir xil qutblanuvchanlikka ega bo'lgan ossillyatorning o'zaro ta'sir energiyasi qutblanuvchanlikning kvadratiga, izolyasiya qilingan alohida nolinchi energiyasiga, ya'ni $h\nu/2$ ga to'g'ri proporsional bo'lib, masofaning 6 chi darajasiga teskari proporsionaldir. (1.21) dan ko'rinadiki, molekulaning o'zaro tortishishiga sabab nolinchi energiyaning kamayishi, ya'ni kvantomexanik effektdir [4-5]. Aniq nazariya dispersion ta'sir energiyasi uchun quyidagi natijani beradi:

$$U_d = -\frac{3}{4} \frac{I \alpha^2}{r^6}, \quad (1.22)$$

bu yerda I - atom yoki molekulaning ionizasiya energiyasi. Agar 2 ta atom va molekulalar o'zaro ta'sirda bo'lsa, u holda (1.22) formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$U_d = \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r_6}$$

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

$$U = U_{op} + U_{ind} + U_d = -\left(\frac{2}{3} p_0^4 \frac{1}{kT} + 2\alpha p_0^2 + \frac{3}{4} I \alpha^2 \right) \frac{1}{r^6} \quad (1.23)$$

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

Nazariy ravishda hisoblangan dispersion ta'sir energiyasi uning tajribada topilgan qiymatidan farq qiladi. Dispersion ta'sir energiyasini tajribada Van-der-Vaals tuzatmalari va bug'lanish issiqligini bilib hisoblash mumkin. Bu yerda

asosiy qiyinchilik itarish kuchlarini hisobga olishdir. Shunga qaramasdan nazariya va tajriba yo'li bilan topilgan dispersion ta'sir energiyasi bir xil kattalikka egadir.

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

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

Agar ikki zarraning o'zaro ta'sir kuchi F faqat ular orasidagi masofaga bog'liq bo'lsa bunday kuchga markaziy kuch deyiladi. Bunga misol qilib inert gazlar molekulalari orasidagi ta'sir kuchlarini ko'rsatish mumkin. Umumiy holda F kuch faqat zarralar orasidagi masofaga bog'liq bo'lmasdan, balki ularning o'zaro oriyentatsiyasiga ham bog'liq bo'ladi [5-6].

Ikkita zarra o'zaro ta'sirini xarakterlovchi potensial energiyani U bilan belgilaymiz. Molekulalar bir-biridan cheksiz uzoq masofada joylashgan bo'lsa U nolga intiladi. Markaziy o'zaro ta'sir holida F va U o'zaro quyidagicha aloqada bo'ladi:

$$F(r) = - \frac{dU(r)}{dr}; \quad U(r) = \int_r^\infty F(r) dr$$

O'zaro ta'sir potensial energiyaning potensial qiymati – potensial o'ra chuqurligini ϵ bilan belgilaymiz.

Ikkita zarra o'rtasidagi muvozanat masofa d_0 ga teng bo'lganda

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

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

$r < d_0$ bo'lgan holda $F(r) > 0$ va molekulalar bir-birini itaradi. Ammo $r > d_0$ bo'lganda $F(r) < 0$ bo'lib, bu holda molekulalar bir-birini tortadi.

O'zaro ta'sir etuvchi ikkita molekulalarning radiuslarini shartli ravishda r_1 va r_2 ga teng deb olsak, $\sigma = r_1 + r_2$ kattalik bir xil molekulalar uchun molekulaning diametriga teng bo'ladi.

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

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

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

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

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \pi N_A \cdot \sigma^3$$

N ta atomdan tashkil topgan molekullarda atomlar qandaydir kuch ta'sirida ushlab turiladi. Bu kuchlar uncha katta emas va shuning uchun molekullar absolyut kattik bulmasdan atomlar o'zining muvozanat vaziyati atrofida kuchsiz tebranadi. Bir atomning o'zgarishi o'zaro ta'sir yordamida hamma atomlarning, ya'ni butun sistemaning tebranishiga olib keladi [3-5]. N atomli sistema har-xil usullarda $(3N-5)$ xil tebranish mumkin. Molekullalar uchun bu son $(3N-6)$ gacha oshadi. Haqiqatdan ham har bir atom uchta erkinlik darajasiga ega buladi. Bulardan uchta og'irlik markazining xolatini va uchta butun molekulaning aylanishi bilak aniqlanadi. ular har bitta yagona kattalik, ya'ni mos keluvchi chastota bilan xarakterlangani uchun $3N-6$ yoki $3N-5$ ta tebranishning har-xil usullari bulishi kerak [7-8].

Dispersion o'zaro ta'sirlar ko'pchilik jismlarni tashkil qiluvchi molekullararo o'zaro ta'sirlarda katta rol o'ynaydi. Ular shuningdek gidrofobil qobiqlarni shakllantiradi. Gidrofobil bog'lanishlar hisobiga nukleotidlar radikal va oqsil strukturasi aminokislotalar radikallarini qutblanmagan uchastkalari, lipid qobiqlaridagi lipid radikallari tartibli joylashadi va ular molekula va butun organoidda noaniqlik xolatini yaratmaydilar. Kondensirlangan fazoda molekullar spektroskopiyasining prinsipial jixati shuki umumiy holda o'rganilayotgan molekulaning faqat fizik-kimyoviy xossalari emas, balki yorug'lik to'lqinining maydon kuchlanganligi kondensirlangan muhitda ta'sirlashishi va energetik satxlar o'rtasidagi shartli o'tishlar holati hisoblanadi.

1.2 §. Molekulalararo vodorod bog'lanish va ularning tebranish spektrlarida namoyon bo'lishi

Molekulalararo o'zaro ta'sirning tabiatda keng tarqalgan turlaridan yana biri vodorod bog'lanishlardir. Agar vodorod atomi molekuladan kuchli elektromanfiylikka ega bo'lgan atom bilan kimyoviy birikkan bo'lsa, u boshqa molekulaning yoki xudi shu molekulaning boshqa manfiy zaryadli atomi bilan yana bir qo'shimcha bog'lanishlar hosil qiladi. Lekin bu ikkinchi bog'lanish oddiy bog'lanishga qaraganda bo'shroq bo'ladi. Bu turdagi bog'lanishga vodorod bog'lanish deb nom berilgan. Vodorod atomining bir vaqtning o'zida ikki bog'lanish hosil qilish qobiliyati XIX asrning oxirida aniqlangan edi. Vodorod bog'lanish shartli ravishda $A-H...B$ deb belgilanadi [9-10]. Bunda $A-H$ bog'lanishdagi elektronlarning zichligi, A atomiga tomon kuchli siljigan bo'ladi. Buning natijasida vodorod atomi yaqinida elektronlar juda siyrak bo'ladi, ya'ni yalong'ochlangan protonning yakka o'zi qoladi va ajoyib xususiyatga ega bo'ladi. Shuning uchun ham vodorod ionii boshqa molekulalarning manfiy zaryadli B atomiga tortiladi. Boshqa atomlar esa B ga yaqinlashganda itarishadi, chunki B ning manfiy zaryadi bilan molekulalarning elektron qobig'i ta'sirlashadi [11-12].

O'zaro ta'sirlashuvchi atom B ning manfiy zaryadi qancha katta bo'lsa, o'lchami qancha kichik bo'lsa va $A-H$ kovalent bog'lanishda qatnashuvchi atomlarning manfiy zaryadlaridagi farq qancha katta bo'lsa vodorod bog'lanish shuncha kuchli namoyon bo'ladi. Shuning uchun u fluor bilan kislorod birikmalarida eng kuchli bo'ladi, azotda kamroq, xlor bilan oltingugurtda yana xam kamroq bo'ladi. $A-H...B$ o'zaro ta'sirning kuchiga qarab N bog'lanishning energiyasi ham o'zgaradi. Masalan, fluorli birikmalarda bu bog'lanish energiyasi 10 kkal/mol ni tashkil qilsa, $C-H...B$ tipdagi komplekslarda 2-3 kkal/mol ni tashkil qiladi [13-14]. Shunday qilib spetsifik o'zaro ta'sir bir yoki turli xil molekulalarning ikkita funktsional guruppasini o'z ichiga oladi.

Bu guruhlardan biri $A-H$ proton beruvchi, ikkinchisi B esa proton qabul qiluvchi deyiladi. Odatda donor proton sifatida gidroksil guruhlari ($O-H$)

aminoguruhlar (N-H) bo'ladi. Aktseptor esa karbonil guruhlaridagi ftor, xlor va hakovlar bo'lishi mumkin [10-11]. Agar vodorod bog'lanish A-H va B guruhlarida bir turli va har turli ikki yoki undan ko'proq molekulalar orasida yuz bersa, buni molekulalararo vodorod bog'lanish deyiladi. Vodorod bog'lanish bir birikma molekulalar orasida ham yuz beradi. Bunday bog'lanishni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deyiladi.

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

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

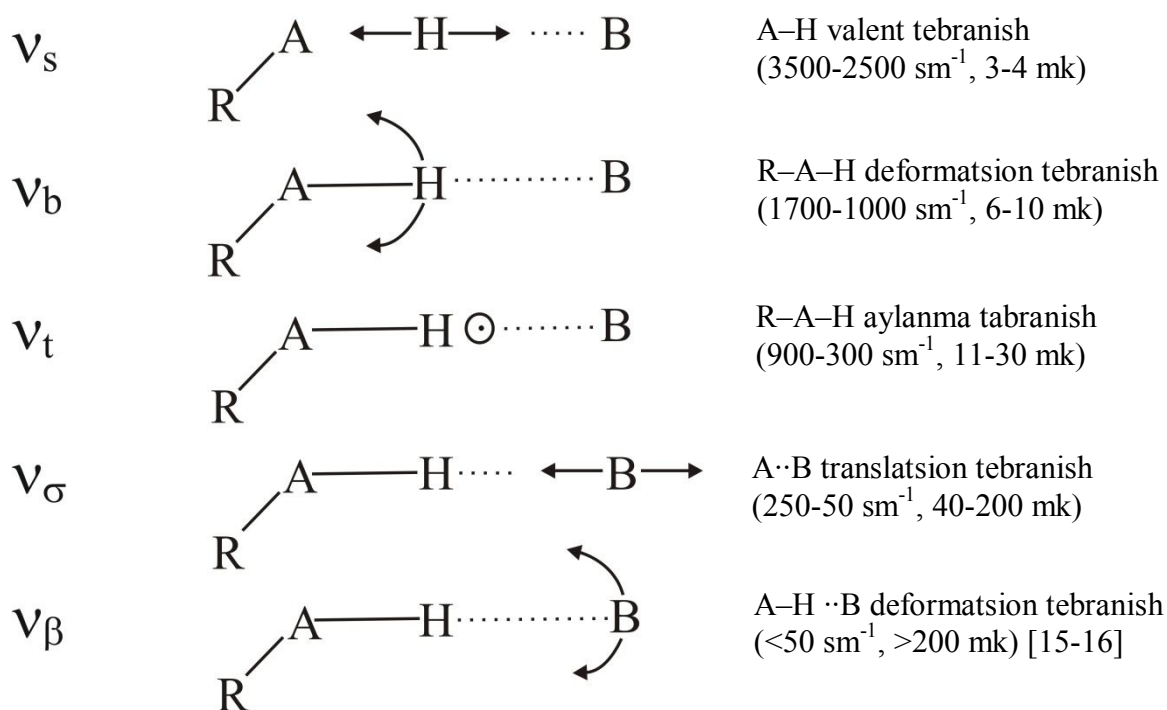
Vodorod bog'lanish tirik organizmda ham namoyon bo'ladi. Inson o'zi ham vodorod bog'lanishli birikmalardan tashkil topgan. Tirik organizmdagi murakkab molekulalarning tuzilishi va xossalari ko'p hollarda molekulalar ichidagi bog'lanishlarga bog'liq bo'ladi. Bitta katta molekula ichida bunday bog'lanishlardan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

Haqiqatdan ham bu bog'lanishlarda oqsil va nuklein kislotalar tuzilishida o'ziga xoslikni aniqlaydi va sintetik polimerining ko'pchiligida muhim rol o'ynaydi. Toza moddada yoki eritmada molekulalararo vodorod bog'lanishlarning hosil bo'lishi moddaning ko'p fizikaviy xossalari o'zgarishiga olib keladi [13-14].

Moddalarning tuzilishini, molekulyar qo'shilmalarning hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi o'zaro ta'sir kuchlari to'liq aniqlaydi. Moddalar qo'shilishida ularning xossalari odatda kuchli o'zgaradi va qo'shilishdan oldin hosil bo'lgan moddalarning xossalari ancha farq qiladi. Chunki vodorod bog'lanish molekulalarning faqat massasi, o'lchamlari va shakliga emas, funktsionlar guruhlarining elektron tuzilishini ham o'zgartiradi. Boshqacha aytganda vodorod bog'lanish tufayli moddaning termodinamik va elektr xossalari o'zgaradi [4]. Ko'p hollarda 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 chastotalarning siljishiga Ua MR spektrida esa signallarning siljishiga olib keladi. Vodorod bog'lanishning hosil bo'lishi tebranish spektrida yaqqol namoyon bo'ladi. Vodorod bog'lanish tufayli past chastotali uzoq infraqizil yutilish oblastida yotuvchi molekulalarning tebranishlariga mos keluvchi yangi chiziqlar paydo bo'ladi.

Demak, vodorod bog'lanish molekulalararo o'zaro ta'sirlarning bir turi bo'lib, uni bir molekulaning vodorod atomi bilan ikkinchi molekulaning xuddi shu molekulaning manfiy zaryadli atomlari hosil qiladi [9-12]. 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 [7-8]. Vodorod bog'lanish sistemalari infraqizil yutilish va kombinatsion sochilish bo'yicha to'plangan katta materiallar asosida tebranish spektriga qarab vodorod



bog'lanishning hosil bo'lishini aniqlash imkonini beruvchi bir qator belgilari aniqlangan. A-H...B tipdagi vodorod bog'lanish hosil qilganda ham A-H bog'lanishning ham B guruhlarining chastotalari o'zgaradi. Bunda quyidagi tebranishlar kuzatiladi

ν_s, ν_t, ν_β - tebranishlar R-A-H molekulada vodorod bog'lanish bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. ν_s ba ν_p - tebranishlar esa vodorod bog'lanish bo'lgandan keyin hosil bo'ladi.

Vodorod bog'lanishning tebranish spektrida kuzatiladigan asosiy spektrlar belgilari quyidagilardir [15-16]:

I. A-H guruhining valent tebranishi - ν_s

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

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

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

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

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

II. R A-H guruhining v_d defarmatsion tebranishi.

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

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

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

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

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

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

Vodorod bog'lanish tebranma spektrida A-H valent tebranish palasasining past chastotalarga tomon siljishiga olib keladi. Qo'shni molekullarning proton donorlik va proton akseptorlik qobiliyatlariga qarab

siljishning kattaligi 10sm^{-10} dan minglab sm^{-1} gacha o'zgaradi [7,16]. Chastota siljishi bilan asosiy holda vavlent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bog'larrishning muxim belgisi bo'la oladi. Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini v A-H palasaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, v A-H palasaning intensivligi bir necha marta oshadi.

Oddiy sharoitda valent tebranish chiziqlarining kengayishi vodorod bog'lanishlarning yana bir belgisi qaraladi. Ko'pincha bu kengayish bilan baravariga proton donori chiziqlarida murakkab struktura ham paydo bo'ladi. Adabiyotlarda vodorod bog'lanishli kompleks chiziqlarning formasi to'g'risida to'rtta umumiy nazariya muxokama qilinadi.

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

Barcha sistemalar uchun ham qo'llanilishi mumkin bo'lgan chiziqlarning kengayishini to'liq tushuntiruvchi umumiy nazariyalarning bo'lishi mumkin emasligi ravshan, chunki vodorod bog'lanishli sistemalar juda xilma xil [17-18]. Shuning uchun ham turli xil vodorod bog'lanishlarda ayniqsa turli agregat xolatlarda kengayish sabablari har holda o'ylash tabiiydir. Vodorod bog'lanishlarning deformatsion tebranishlarda ko'rinishini muntazam tekshirishga bag'ishlangan ishlar ko'p emas. Chunki ular keskin ajralib, namoyon bo'lmaydi. Odatda bu tebranishlar chiziqlarida yuqori chastotali siljish va intensivlikning ozgina o'zgarishi qayd qilinadi.

Oxirgi yillarda kuchsiz vodorod bog'lanishli komplekslarini o'rganish uchun matritsali izolyatsiya deb ataladigan yangi usul muvofaqqiyatli ravishda qo'llanilmoqda. Bu usul vodorod bog'lanishli modda bilan ko'p miqdor inert gaz aralashmasini diffuziya yuz bermaydigan haroratda tez sovutishdan iborat

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

Vodorod bog'lanishni o'rganishda to'liq spektroskopik ma'lumotni infraqizil yutilish hamda kombinatsion sochilish spektrlarini birgalikda qo'llagandagina olish mumkin. Bu ikki usul tebranish spektrini o'rganishda bir-birini to'ldiradi. Tanlash qoidasiga ko'ga, yuqori simmetriyaga ega bo'lgan molekulalarda infraqizil yutilish spektrida kuzatiladigan kombinatsion sochilish spektrida kuzatiladigan tebranishlar IQ yutilish spektrida kuzatilmaydi [19].

Bundan tashqari past chastotalardagi tebranishlarni yorug'likni kombinatsion sochilish usuli bilan o'rganish qulay. Umuman olganda vodorod bog'lanishni o'rganishning juda ko'r usullari mavjud. Masalan, yorug'likning molekulyar sochilishi, ultraakustik usul, yadro magnit rezonans usuli va hokoza. Lekin bu usullar vodorod bog'lanish haqida IQ yutilish va KS usullari beradigan to'liq ma'lumotni bera olmaydi. Vodorod bog'lanish tebranma spektrida A-N valent tebranish polosasining past chastotalarga tomon siljishiga olib keladi. Qo'shni molekulalarning proton donorlik va proton akseptorlik qobiliyatlariga qarab siljishning kattaligi 10 sm^{-1} dan minglab sm^{-1} gacha o'zgaradi [20].

Chastota siljishi bilan asosiy holda valent tebranishlari chiziq intensivligining oshishi ham vodorod bog'lanishning maksimum belgisi bo'la oladi. Kuchsiz vodorod bog'lanishlar bir qator sistemalarda masalan, tarkibida proton donor sifatida xloroform tiol bo'lganda vodorod bog'lanish mavjudligini ν A-N polosaning siljishiga qaraganda intensivlik tezroq ko'rsatadi. Haqiqatdan agar tipik vodorod bog'lanishlar uchun nisbiy siljish 10% dan oshmasa, ν A-N polosaning intensivligi bir necha marta oshadi [21-22]. Oddiy sharoitda valent tebranish chiziqlarining kengayishi vodorod bog'lanishlarning yana bir belgisi qaraladi. Ko'pincha bu kengayish bilan baravariga proton donori chiziqlarida murakkab struktura ham paydo bo'ladi.

Barcha sistemalar uchun ham qo'llanilishi mumkin bo'lgan chiziqlarning kengayishini to'liq tushuntiruvchi umumiy nazariyalarning bo'lishi mumkin

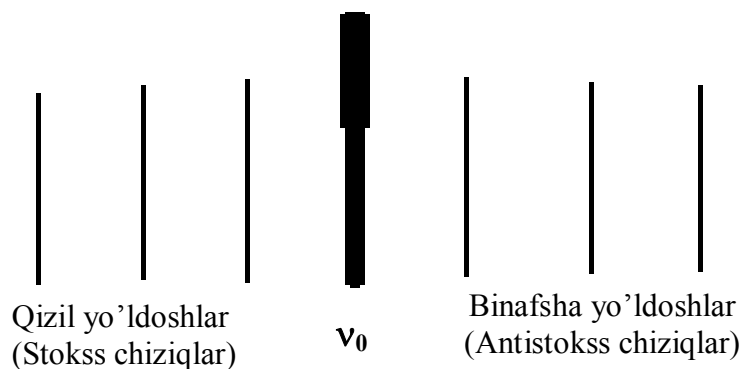
emasligi ravshan, chunki vodorod bog'lanishli sistemalar juda xilma-xil. Shuning uchun ham turli xil vodorod bog'lanishlarda ayniqsa turli agregat holatlarda kengayish sabablari haqida o'ylash tabiidir. Vodorod bog'lanishlarning deformatsion tebranishlarda ko'rinishini muntazam tekshirishga bag'ishlangan ishlar ko'r emas. Chunki ular keskin ajralib, namoyon bo'lmaydi. Odatda bu tebranishlar chiziqlarida yuqori chastotali siljish va intensivlikning ozgina o'zgarishi qayd qilinadi [20-21].

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

Yorug'likning molekulyar sochilishida tushuvchi nurning to'lqin uzunligiga sochilgan yorug'likning to'lqin uzunligi bilan mos tushadi. Lekin 1928 yilda rus olimlari L.I. Mandelshtam, T.S. Landsberg va hind olimi Ch.V. Raman ko'rsatdilariki [15], yorug'lik sochilishining shunday turi mavjudki, sochilgan yorug'lik spektrida tushuvchi monoxromatik to'lqinni xarakterlovchi spektral chiziqlardan tashqari har bir monoxromatik spektral chiziqning ikkala tomonida joylashadigan qo'shimcha spektral chiziqlar ham hosil bo'ladi. Faraz qilaylik suyuqlikka tushuvchi nurning chastotasi ν^0 bo'lsin (1-rasm).

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

$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu_1 &= \nu_0 - \nu' = \pm\nu_{1i} \\ \Delta\nu_2 &= \nu_0 - \nu'' = \pm\nu_{2i} \\ \Delta\nu_3 &= \nu_0 - \nu''' = \pm\nu_{3i} \end{aligned} \right\} \quad (1.24)$$



1-rasm

Tajriba koʻrsatdiki, bu shartlar hamma vaqt ham bajarilmaydi. Kombinatsion sochilishda kuzatiladigan yoʻldosh infraqizil nurlanishda yoki infraqizil yutilish sohasida hamma vaqt hosil boʻlmaydi. Bunga sabab bu kombinatsion sochilish spektrini hosil boʻlishi uchun modda molekulasining qutblanuvchanligi α oʻzgarishi kerak. Infraqizil yutilish spektrlar hosil boʻlishi uchun modda molekulasining dipol momenti oʻzgarishi kerak. Shuning uchun ham infraqizil yutilish spektrida hosil boʻladigan baʼzi chiziqlar kombinatsion sochilish spektrida kuzatilmaydi va aksincha [20-21].

Yorugʻlikning kombinatsion sochilish hodisasini soddalashtirilgan kvant nazariyasi asosida quyidagicha tushuntirish mumkin. Odatdagi sharoitda modda molekulasining aksariyati uygʻonmagan holatda boʻladi. Ana shunday holatdagi molekulalarga

$$\varepsilon = h\nu \quad (1.25)$$

formula bilan aniqlanadigan kvant energiyaga ega boʻlgan tushganda, bu kvant oʻz energiyasining bir qismini molekulaga beradi va natijada chastotasi kichik va toʻlqin uzunligi katta boʻlgan kvantga aylanadi, yaʼni bu holda qizil yoʻldoshlar hosil boʻladi. Ikkinchi holda kvant uygʻongan molekula bilan uchrashadi, bu holda molekula oʻz energiyasining bir qismini kvantga beradi. Natijada chastota va energiyasi katta boʻlgan va toʻlqin uzunligi kichik boʻlgan kvant, yaʼni binafsha yoʻldoshlar hosil boʻladi. Odatdagi sharoitda binafsha yoʻldoshlar intensivligi qizil yoʻldoshlar intensivligidan kichik boʻladi. Bunga sabab shundan iboratki

moddaning uyg'onmagan atom va molekulalar soni uyg'ongan atom va molekulalar sonidan ko'p bo'ladi [22].

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

Yorug'likning kombinatsion sochilish mumtoz nazariyasini rus olimlari G.S. Landsberg va L.I. Mandelshtam yaratdilar [15]. Bu nazariyaning mohiyat quyidagidan iborat. Yorug'likning elektr maydon kuchlanganligi (E) ta'siri ostida molekula ichidagi elektronlar tebranib molekula kattaligi $P=\alpha E$ ga teng bo'lgan dipol momentiga ega bo'ladi. Mumtoz nuqtai nazarga asosan molekulaning qutblanuvchanligi α uni atom yadrolarining oniy vaziyati bilan aniqlanadi. Yadrolarning o'zi tinch turmasdan balki tartibsiz harakatda bo'ladi. Shu sababli qutblanuvchanlik doimiy qolmasdan balki vaqt bo'yicha o'zgaradi. Buni chastotalari atom yadrolarining tebranishi bilan aniqlanadigan garmonik tebranishlarning ustma-ust tushishi ko'rinishida tasavvur etish mumkin. Bu chastotalar molekulaning xususiy infraqizil chastotasi bilan mos tushadi. Natijada induksiyalangan dipol momentlarining (R) modulyasiyasi yuzaga keladi. Agar tashqi elektr maydoni E vaqt bo'yicha ν chastota bilan garmonik qonun bilan o'zgarsa u holda R dipol momentining tebranishlarida $\nu \pm \nu_{\text{inf}}$ kombinatsion chastotalar hosil bo'ladi [20-21]. Xuddi shunday chastotalar bu dipol momentlarning nurlanishlarida ya'ni sochilgan yorug'liklarda ham hosil bo'ladi.

Bu bayon ksilolgan mulohazani matematik usulda quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin. Agar molekuladagi yadrolar soni N ga teng bo'lsa, u holda bu molekulalarning erkinlik darajasi $3N$ ga teng bo'ladi. Bundan uchta ilgarilanma va yana uchta molekulaning aylanma harakatiga tegilshi bo'ladi. Qolgan $N^1=3N-6$ erkinlik darajalari molekula yadrolarining ichki harakatiga ya'ni tebranma harakatiga mos kladi. Yadrolarning ichki harakatini tavsifi uchun N^1 koordinatalar ya'ni $q_1, q_2, q_3, q_4, \dots, q_N$ kerak bo'ladi. Yadro muvozanat holatida bo'lganda barcha

koordinatalar nolga teng. Muvozanat holatidan ozroq chetlashganda issiqlik harakati paytida har ibr q koordinata erkin garmonik tebranishda bo'ladi. Bunday tebrinish uchun

$$q = a \cos(\Omega_u t + \delta) \dots \quad (1.26)$$

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

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) q \dots \quad (1.27)$$

Agar bu tenglikni e'tiborga olsak

$$\alpha = \alpha_0 + \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot \cos(\Omega_u t + \delta) = \alpha_0 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i(\Omega_u t + \delta)} + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{-i(\Omega_u t + \delta)} \quad (1.28)$$

$$E = E_0 \cdot e^{i\omega t} \dots \quad (1.29)$$

Natijada molekulaning dipol momenti quyidagicha aniqlanadi.

$$P = \alpha_0 E_0 e^{i\omega t} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega + \Omega_u)t + \delta]} + \frac{E_0}{2} \sum \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) a \cdot e^{i[(\omega - \Omega_u)t - \delta]} \dots \quad (1.30)$$

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

$$I_{\text{кизил}} = I_{\text{бинафша}} \exp \left(\frac{\eta \hbar |\Omega_{nm}|}{kT} \right) \quad (1.31)$$

$$\Omega_{nm} = \frac{E_n - E_m}{\eta} \quad (1.32)$$

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

$$\frac{I_{\text{кизил}}}{I_{\text{бинафша}}} = \frac{N_n}{N_m} \quad (1.33)$$

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

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

Yalpi spektrni qattiq jismlarni qizdirganda hosil qilish mumkin. Chiziqli spektrni gazlar yoki bug'lar hosil qiladi. Yo'l-yo'l spektr suyuqliklarda hosil bo'ladi [15].

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

$$I = (\omega_0^4 / 3c^3) P_0^2 \quad (1.34)$$

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

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{\gamma}{2} t} \cos(\omega t + \varphi) \quad (1.35)$$

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

$$E = E_0(t) \cos[\omega t - \varphi(t)] \quad (1.36)$$

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

$$E(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (1.37)$$

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

$$E(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (1.38)$$

Agar $t < 0$ bo'lsa $E(t) = 0$ bo'ladi va (78) tenglikka asosan

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{i\omega t} dt \quad (1.39)$$

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

$$E(\omega) = \frac{E_0}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i(\omega_0 - \omega)t} e^{-\frac{\gamma}{2}|t|} dt = \frac{E_0}{2\pi} \frac{I}{i(\omega_0 - \omega) + \frac{\gamma}{2}} \quad (1.40)$$

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

$$I(\omega) = a |E(\omega)|^2 = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \frac{I}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (1.41)$$

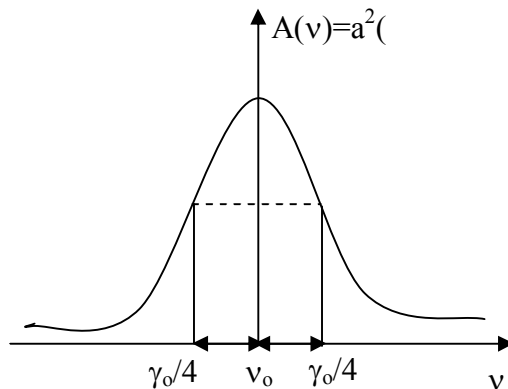
Bu tenglikdagi mutanosiblik koefitsiyenti a quyidagi shartga asosan aniqlanadi bunda I_0 nurlanishning to'liq intensivligi

$$a \int_{-\infty}^{\infty} I(\omega) d\omega = I_0 \quad (1.42)$$

$$I_0 = a \int_0^{\infty} |E(\omega)|^2 d\omega = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} = a \frac{E_0^2}{4\pi^2} \frac{2\pi}{\gamma} = a \frac{E_0^2}{2\pi\gamma} \quad (1.43)$$

bundan $a = (2\pi\gamma / E_0^2) I_0$ (1.44)

$$I(\omega) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (1.45)$$



2-rasm

2-rasm rasmda ko'rsatilgan $I(\omega)$ ni ω ga bog'liqlik grafigiga spektral chiziqning konturi deyiladi [22-23]

Agar $\omega=0$ bo'lsa

$$I(0) = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{I}{\omega_0^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (1.46)$$

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

$$I_{max} = \frac{2}{\pi\gamma} I_0 \quad (1.47)$$

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

$$\frac{I_0}{\pi\gamma} = I_0 \frac{\gamma}{2\pi} \frac{I}{(\omega_0 - \omega)^2 + \frac{\gamma^2}{4}} \quad (1.48)$$

$$\text{Bundan} \quad \omega_{,2} = \omega_0 \pm \frac{\gamma}{2} \quad (1.49)$$

Shunday qilib spektral chiziqning chastota shkalasidagi kengligi

$$\Delta\omega = \omega_2 - \omega_1 = \gamma = \frac{2q^2\omega^2}{3mc^3} \quad (1.50)$$

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

$$\Delta\lambda_{mao} = (2\pi/\omega^2) \Delta\omega = 1,17 \cdot 10^{-4} \text{ A} \quad (1.51)$$

Atomlarning to'qnashishi natijasidagi kenglik $R=1\text{atm}$. $T=292$ K ga teng bo'lganda $\Delta\nu_{mao} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ bo'ladi. Bundan tashqari Dopler samarasi natijasida

ham spektral chiziq kengayadi. Bunday kengayish kattaligi quyidagi formula yordamida aniqlanadi

$$\Delta \nu_{\theta} = \lambda (2\kappa T / m)^{1/2} \sin \theta \quad (1.52)$$

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

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

$$I = I_0 \frac{(\gamma / 2)^2}{(\gamma / 2)^2 + x^2} \quad (1.53)$$

Bunda x – kontur markazidan boshlab hisoblanadigan masofa. Atomlar bir-biri bilan to'g'nashganda tebranishlar yutilish tufayli so'nadi. Tebranishni yutuvcha har bir atomni ulushi spektral chiziq konturining barcha qismlarida bir xil bo'lsa, bunday kengayishga bir jinsli kengayish deyiladi. Bunday kengayishga tabiiy va loorenscha kengayishni misol qilib ko'rsatish mumkin. Bir jinsli kengayishda har bir atoga mos keladigan nurlanish chizig'ining shakli bilan o'zaro mos tushadi [24-26]. Agar bu shart bajarilmasa kengayish bir jinsli bo'lmaydi.

1.4 §. Kvanto-kimyoviy hisoblash usullari

Tajriba yo'li bilan olish mumkin bo'lmagan natijalarni kvant ximiyaviy hisoblash yo'li bilan aniqlash imkonini byeradigan va juda tez ishlaydigan kompyuterlar paydo bo'lishi bilan bu sohaga yanada qiziqish kuchaydi. Kvant-ximiyaviy hisoblash usullari takomillashtirilib, bugungi kunda murakkab sistyemalarning tuzilish myexanizmlari to'g'risida ma'lumot olish uchun bu usullardan kyeng foydalanib kyelinmoqda. Noempirik hisoblashlar natijasida tajribalarda olingan spektrlarni tekshirish orqali turlicha agregatlarning molyekulyar xarakteristikalarini aniqlash imkoniyatlari paydo bo'ldi [27-28], bundan tashqari agregatlangan bog'lanishlarda molekulalarning fazoviy tuzilishi va

oriyentatsiyasi aniqlash imkonini byeradigan usullar yaratildi. Shunday qilib, molyekulalararo komplyekslar modelida tajriba natijalari nazariy hisoblashlar orqali tushuntirish bugungi kunda gaz va suyuq holatlar fizikasining eng dolzab vazifalaridan biri bo'lib qoldi.

Tanlab olingan ob'yektlar uchun, vodorod bog'lanish va Van-dyer-vaals molekulalararo o'zaro ta'sirlar orqali hosil bo'ladigan molyekulyar agregatlarni o'rganishda yangi eksperimental tadqiqotlar va kvanto-ximik hisoblashlar o'tkazish yo'li bilan ularning "spektri, tuzilishi va xossalari" orasidagi bog'lanishlarni o'rnatish hamda molekulalararo o'zaro ta'sirlarni, molekulalar agregatlanishini va ularni o'rab turgan muhitning molekulaning spektral parametrlariga ta'sirini o'rganish juda katta amaliy ahamiyatga ega. Amaliy masalalarni 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.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlar bilan spektroskopik usullar bir-birini to'ldirgan holda o'rganilayotgan ob'yekt to'g'risida to'liq ma'lumot olish imkoniyatini yaratadi. Umumiy qilib aytganda, noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lchangan natijalar bilan adyektivatligini ta'minlash uchun molyekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar orqali Shryedinyer tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Noempirik hisoblashlarning kelb 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 molekulalar tuzilishi to'g'risidagi muammolar kvant mexanikasida De-Broyl, Shredinger, Diran va boshqalarning ishlaridan keyin juda tez rivojlandi [29-30]. 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 [29].

Murakkab molyekulyar tuzilmalarning va effyektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi.

Noempirik usul - tajriba natijalaridan foydalanmagan holda atom va molekulalarning energetik sathlari va to'lqin funksiyasini aniqlashga imkon beruvchi Shrodinger tenglamasini biror yaqinlashishda yechish usullari orqali amalga oshiriladi. Bu usullar yordamida berilgan elektronlar soniga asoslanib, sistemaning kvant-mexanik holati aniqlanadi. Molekuladagi hisoblashlar adiabatik yaqinlashishda amalga oshiriladi, ya'ni energiya va to'lqin funksiyasini aniqlash masalalari yadrolarning fazodagi belgilangan holati bo'yicha alohida-alohida yechiladi. Bu usullar turli xil masalalar uchun turlicha shaklga ega bo'lishi mumkin [27]. Misol uchun, molekulada teng og'irlikdagi yadro konfiguratsiyalari uchun dipol momenti, elektron uyg'onish energiyasi yoki elektronlar zichligini hisoblash uchun bitta elektron masalani yechish kifoya qiladi. Molekuladagi yadrolarning teng og'irlikdagi konfiguratsiyasini aniqlash uchun esa, sirt potensial energiyasining minimumini topish kerak bo'ladi, bu esa har bir nuqta bo'yicha turli xil yadro konfiguratsiyalari uchun elektron masalani bir necha marta yechishni talab qiladi. Nisbatan to'liq hisoblashlar quyidagi sxema bo'yicha amalga oshiriladi. Tadqiq qilinayotgan obyektning elektron holati aniqlanadi va har bir holat yoki holatlar sistemasi hisoblashlar bazisini hosil qiluvchi orbitallar beriladi. Elektron energiyasi va tulqin funksiyasi hisoblanadigan molekula yadrolarning geometrik konfiguratsiyalari to'plami ajratib olinadi. Masalan NSI 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:

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

Bu yerda, A - bir elektronli operator. Bu integrallar har bir elektron holat energiyasini baholash va molekulyar orbitallarni topish imkonini beradi. Bundan keyin, variatsion usullar yordamida elektronlar harakatining muvofiqlashtirilganligi – elektron korrelyatsiyani hisobga olgan holda ma'lumotlar aniqlashtiriladi. Buning uchun esa, valent bog'lanishlar usuli ishlatiladi. Olingan ko'p elektronli to'lqin funksiyasi molekula xossalarini, misol uchun dipol yoki kvadrupol momentlari, qutblanganligini va boshqalarni hisoblash imkonini beradi [31-33]. Ushbu keltirilgan hisoblashlar amalga oshirilgandan keyin molekulalarning har bir elektron holati uchun yadrolarning teng og'irlikdagi geometrik konfiguratsiyalari topiladi.

Hozirgi 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 xossalarini hisoblash imkonini yaratdi. Bu birikmalarda olingan spektroskopik tajriba natijalarini tasdiqlash va suyuq holatlarda agregatlarning hosil bo'lish mexanizmlarini izohlashda katta qulayliklar tug'dirmoqda [27-28]. Noempirik hisoblashlar natijasini spektroskopik usullar yordamidagi tadqiqotlar natijalari bilan solishtirish orqali o'rganilayotgan sistemaning tabiati va o'ziga xos tomonlarini yetarli darajada tushuntirish mumkin bo'ladi. Kvant kimyoviy hisoblashlar jarayonida o'rganilayotgan jarayon modellashtiriladi va real tajribalarda olingan natijalarga asosan hisoblashlar amalga oshiriladi.

Taklif qilingan modelning o'lchangan tajriba natijalariga mosligiga erishish uchun aniqlangan yaqinlashish doirasida molekulyar sistema uchun Shredinger

tenglamasini yechish orqali amalga oshiriladi. Shredingerning elektron tenglamasi yechimini fizik-matematik qonunlarga asoslangan Xartri-Fok yoki boshqa bir elektron korrelyasiyani hisobga oluvchi usullar yordamida olish mumkin. Buning uchun esa fundamental fizik doimiylar va atom yadrolarining soni va tarkibini bilish talab qilinadi. Birinchi navbatda, Born-Oppengeymer yaqinlashishini qo'llab, yadrolar koordinatalari ko'rinishida molekula tuzilishi beriladi [28]. Shundan keyin, molekulyar orbitallar yaqinlashishi tanlanadi va atom orbitallari tasvirlovchi analitik funksiya tanlanadi. Bu funksiyaga «bazis funksiya» yoki oddiy qilib «bazis» deyiladi. Shu bilan tashqi ma'lumotlar chegaralanadi va zarur integrallarni hisoblash orqali o'za'ro moslashgan hisoblashlar amalga oshiriladi. Zarur hollarda molekulaning simmetriyasi inobatga olinadi. Molekulyar orbitallarning bunday hisoblash usuli noempirik yoki ab initio deb ataladi [29]. Hisoblashlarning murakkablik darajasi turlicha bo'lishi mumkin: hisoblashlarda to'liqlik darajasini oshirish uchun uyg'ongan elektron konfiguratsiyalarini qo'llash mumkin, yoki bo'lmasa Xartri-Fok usuli bilan cheklanish ham mumkin. Noempirik hisoblashlarda qo'llaniladigan bazis funksiyalar soni ham turli xil bo'lishi mumkin. Barchasi hisoblashlarning maqsadi va qo'llanilayotgan kompyuter darajasi orqali aniqlanadi [28]. Noempirik hisoblashlar bugungi kunda turli xil bazis qatorlariga ega bo'lgan Xartri-Fok sxemasiga asoslanadi. Molekulyar sistemaning xossalari aniqlash bazis qatori va korrelyasion effektlarga monoton bog'liq bo'ladi. Misol uchun, noempirik hisoblashlar o'tkazish mumkin bo'lgan Gaussian dasturida turli xil atom orbitallari-bazislar to'plamini tanlash imkoniyati mavjud [34-35]. Noempirik hisoblashlar o'tkazish uchun mo'ljallangan barcha zamonaviy dasturlarda gaus tipidagi orbitallarga ega bazislar to'plami qo'llaniladi. Har bir atom orbitali elektron zichligi taqsimlangan bir nechta gauss funksiyalari deb tasavvur qilish mumkin. Shunday qilib, noempirik hisoblashlarning asosiy maqsadi molekula tuzilishi va energiyasini bashorat qilishdan iboratdir. Hisoblash usulini tanlash qo'yidagilarni aniqlashga qaratilgan bo'ladi:

- Teng og'irlikdagi geometrik tuzilish;
- To'liq elektron energiya;

- Potensial sirdagi lokal minimumga to'g'ri keluvchi garmonik chastotalar to'plami.

Bu keltirilgan natijalarni hisoblash quyidagi ketma ketlikda amalga oshiriladi: Birinchi bo'lib, boshlang'ich geometrik tuzilish bitta determinantli Xartri-Fok va B3LYP usuli bilan 6-31G* bazislar to'plamida amalga oshiriladi [36-37]. Zaryadlar, dipol moment hisoblanadi va oxirgi qadamda garmonik chastotlar va umumiy energiya hisoblanadi. Chastotlar 6-31G*(Xartri-Fok strukturasi) orqali hisoblanib [35], nazariyaga asosan tajriba natijalari bilan mos kelishini ta'minlash maqsadida 0.8929 faktorga ko'paytiriladi. Xartri-Fok yaqinlashishidani hisoblash usuli dissertasiyaning 2-bobida batafsil keltiriladi.

II BOB. TAJRIBA QURILMASI TASNIFI VA KVANTO-KIMYOVIY HISOBLASHLARNI BAHOLASH

2.1 § DFS-52 spektrometrning tuzilishi va ishlash prinsipi

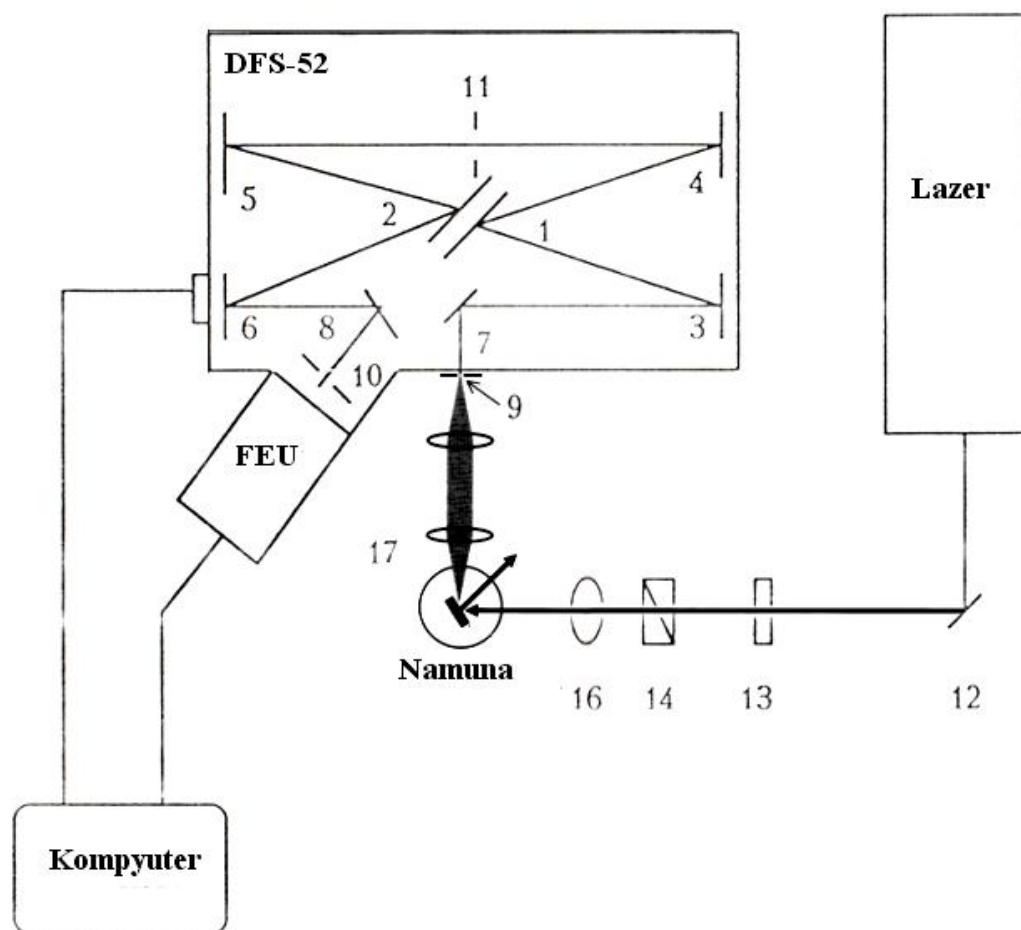
DFS-52 spektrometri lazer manbai yordamida yoritilgan suyuq, kristal va polikristal moddalarda kombinasion sochilish konturini olish va qayd qilish uchun muljallangan. Shuningdek bu spektrometr molekulyar - spektraskopiya oblastida fizik - ximiyaviy tekshirishlar, ya'ni suyuqliklar suv aralashmalari, kristallar, plyonkalar tarkibi tuzulishini o'rganishga muljallangan [38-40].

Ishlash prinsipi

Tekshirilgan namunani monoxromatik yorug'lik bilan nurlantirganda sochilgan yorug'likning spektrida kombinasion sochilish chiziqlari kuzatiladi. Bu chiziqlarning chastotasi namunaga tekshirilayotgan nur chastotasi bilan molekulaning xususiy chastotasining kombinasiasidan iborat bo'ladi. Kombinasion sochilish chizigining intensivligi kichik bo'lib, ularni qayd qilish uchun yorug'likni kam sochuvchi monoxramatlardan foydalaniladi. Shuningdek shovqin kam yetarlicha stabil bo'lgan, qayd qilishning sezgir chastotalaridan foydalanish zarur. DFS-52 spektrometrining uyg'otuvchi manba sifatida seriyali lazerlar ishlatiladi. Yorug'likni tekshirish uchun yorug'likni kam sochuvchi difraksion panjarali qushaloq monoxromatorlardan foydalaniladi. Spekrtni qayd qilish sovitilib turiladigan fotoelektron kupaytirgichlar yordamida amalga oshiriladi. Hisoblash qurilmasi spektrlarning ketma-ketligi va spektral diapozoning berilgan qismiga signallarning ketma-ket qayd kilinishi, olingan natijalarning matematik qayta ishlashni va natijalarni qayd qiluvchi asbobga chiqarishni ta'minlaydi [41].

DFS-52 spektrometrining tarkibi

Spektrometrning tarkibiga almashtiriladigan difraksion panjarali qushaloq monoxramator, qabul qiluvchi blok, yoritish qurilmasi, chastotalar va hisoblash qurilmasiga ega bo'lgan elektron qayd qiluvchi qurilma ERU-53, termoelektron sovutgichning blok pitaniyasi, alfavit raqamli displey va yozuvchi qurilma, programmani tayyorlash sistemasi **IPG-003** ga kiruvchilar, laboratoriya o'zi yozuvchi asbobi **LKS-003**, ulash kabellari va o'tkazgichlar komplekti, almashtirish va ehtiyot qismlari kiradi [41]. Quyidagi 8-rasmda DFS-52 spektrometrining tuzilishi keltirilgan.



3-rasm. Tajriba qurimasining tuzilishi

1,2-difraksiya panjara; 3,4, 5, 6, monoxromatorning sferik ko'zgulari; 7, 8 – monoxromatorning aylanuvchi ko'zgulari; 9,10,11 – monoxromator tirgig'i; 12- aylanuvchi ko'zgu; 13 - lazer filtri ; 14, 15 – polarizator va analizator; 16, 17 – obektivlar.

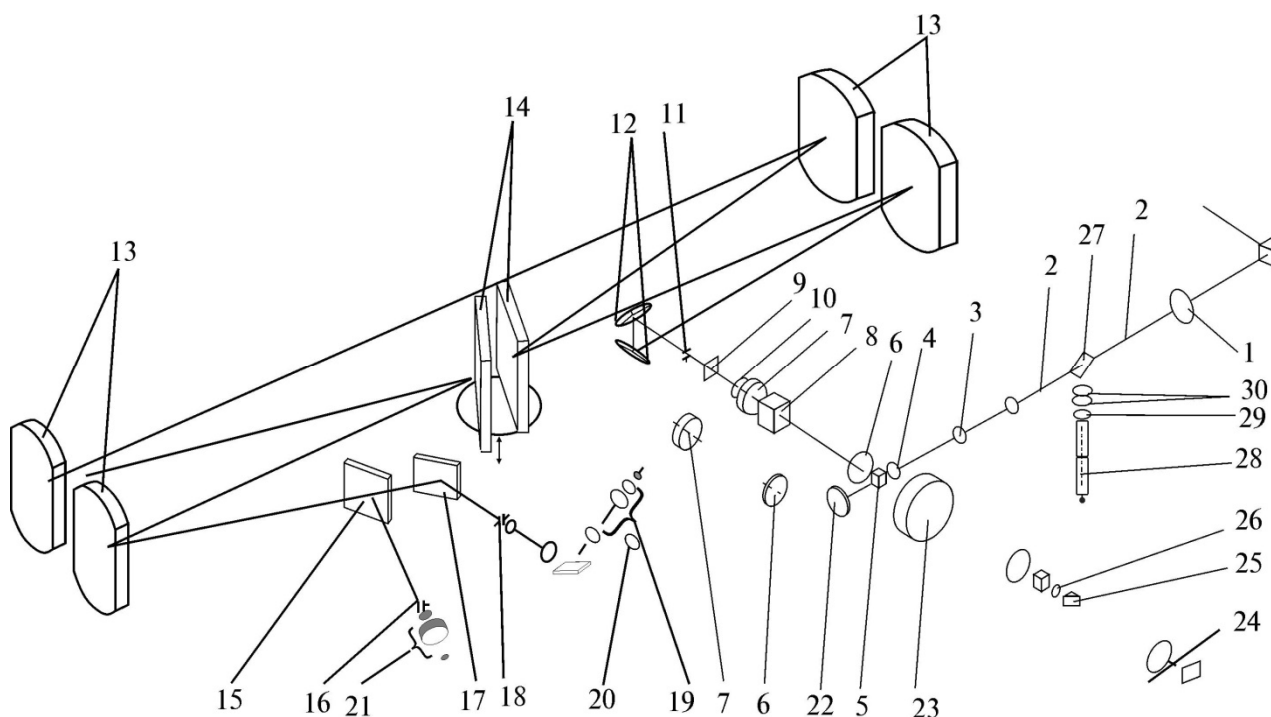
Optik sxemasi

Spektrometrning optik sxemasi yoritish sistemasi, qushaloq monoxromator va qabul qiluvchi qurulma elementlaridan iborat. Yoritish sistemasi lazer nurining tekshirilayotgan namuna tekisligiga fokuslanishini ta'minlaydi. Namunadan sochilgan nurlanishni yig'adi va uni qushaloq monoxromatorning kirish tirqishiga yo'naltiradi. Qushaloq ko'zguli monoxromator almashtiruvchi difraksion panjaraga ega bo'lib u uyg'otuvchidan 20 sm masofada 8-25 sm/mm gacha teskari chiziqli dispersiyani ta'minlaydi. Qabul qilish blogining qayd qilish maydonida monoxromator qorachig'ining tasvirini beradi. Qabul qilish bloki taqqoslash kanalining oldiga o'rnatilgan yorug'lik o'tkazgich unga lazer nurlanishining bir qismini o'yg'otadi. DFS-52 spektrometrning optik sxemasi 4-rasmda keltirilgan [41].

Yorug'lik manбайдan lazerning parallel nurlar dastasi (1) tor yo'lli interferensiyalar yorug'lik filtridan, (2) krisovaya difrakmasidan, (3) qutublovchi plastinkadan, (4) almashtiruvchi obyektlaridan biri orqali namuna (5) tekislikka fokuslanadi. Namunadan sochilgan nurlanish sferik linza (6) lardan biri orqali proyeksiyalovchi sistemada to'planadi va parallel dasta bo'lib obyektiv (7) dan iborat proyeksiyalovchi sistema namunaning tasvirini qushaloq monoxromatorning kirish tirqishi oldidan 2,3 yoki 3,5 marta kattalashtirib beradi. Linza oldi bilan obyektiv (7) orasida parallel nurlar dastasiga prizma analizator (8) quyish mumkin. Polyarizatsiya tekshirilar o'tkazilganda monoxromatorning kirish tirqishi oldiga dipolyarizatsiyalovchi klyonka (9) qo'yiladi. Yorug'lik filtrlar (10) spektrning 800 Nm dan yuqori oblastida ishlaydi.

Kirish tirqishi (11) ning orqasiga ikkita yassi buruvchi ko'zgudan iborat yorug'lik dastasini buradi. Monoxromatorning obyektivi (13) sifatida parabolasiimon ko'zgular ishlatiladi. Difraksion panjaralar (14) ni almashtirish mumkin (to'lqin uzunligi 400-600 Nm diapozonida 1mm da 1800 mm chiziq bo'lgan panjaralar ishlatiladi). Chiqish buruvchi ko'zgu (15) difraksiyalangan yorug'lik chiqish tirqishiga (16) yo'naltiriladi. (15) ko'zgular yorug'lik dastasidan

olgan buruvchi ko'zgu (17) yorug'likning chiqish tirqishining imitatoriga (18) yo'naltiriladi.



4-rasm. DFS-52 spektrometrining optik sxemasi

Bu esa spektrning chiqargan oblastini okulyar (20) li ko'rish trubasi orqali kuzatish mumkin. Qabul qiluvchi blokka o'rnatilgan obyektiv (21) asbobning qorachig'ini fotoelektron kupaytirgich katodiga 1/20 kattalashtirishda akslantiradi. Lazer yorug'lik dastasidan to'la foydalanish maqsadida yoritish sistemasi shaffof moddalar bilan ishlanganda sferik ko'zgu (22) qo'yiladi. Bu esa lazer nurining moddadan qayta o'tishini ta'minlaydi. Ko'zgu (9) yorug'lik dastasining namunadan kuzatish yo'nalishiga qarama-qarshi yo'nalishda sochilgan qismidan foydalanishni ta'minlaydi. Htayotgan yorug'likdagi namunalar bilan ishlash uchun buruvchi prizma (25) va qisqa fokusli linza (26) ishlatiladi. Bular lazer nuri ning kukun yoki suyuqlik uchun muljallangan idishga proyeksiyalaydi. Plastinka (27) lazer nurining 1.5-2% ni yorug'lik o'tkazgichining (26) kirishiga uzatiladi [41].

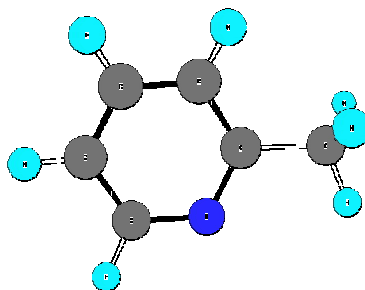
Yorug'lik o'tkazgichi orqali nurlanishni taqqoslash kanalining qabul qiluvchisiga uzatiladi. Bunda yorug'lik oqimining intensivligining qupol

regulirovkasi yorug'lik dastasiga yorug'lik filtri (29) ni kiritishi bilan amalga oshiriladi.

2.2 § Tadqiqot obyektni tanlash va moddalarni eksperimentga tayyorlash

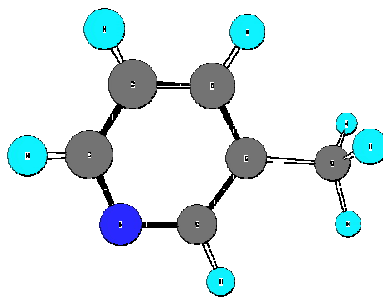
Suyuqliklarning tuzilishi, anomal xossalari va molekulalararo vodorod bog'lanishlar orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu haqda adabiyotlarda ma'lumotlar juda ko'p keltirilgan. Ushbu keltirilgan fikrlarga asoslangan holda ushbu tadqiqot ishida molekula xossalari va ular orasidagi o'z'aro ta'sirlarni o'rganish uchun α , β -pikolin va asetilen molekulalarini tanlab oldik [42].

Quyidagi pikolinlar mavjud: 2-metil- (α -pikolin), 3-metil- (β -pikolin) va 4-metilpiridin (γ -pikolin). Bu suyuqliklar rangsiz piridinga o'xshash hidli. Organik erituvchi va suvda eriydi. Ular suv bilan qo'shilganda aralashma hosil qiladi. Masalan: 52% li α -pikolin ($93,5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi), 39 % li β -pikolin ($96,2^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi) aralashma hosil qiladi. α -pikolinning kimyoviy formulasi $\text{C}_5\text{NH}_4\text{CH}_3$, uning molyar massasi 93,13 g/mol, zichligi $0,96\text{ g/sm}^3$, qaynash temperaturasi esa $93,5^{\circ}\text{C}$ ga teng [43-45]. Quyidagi rasmda α -pikolin molekulasining struktura formulasi keltirilgan.



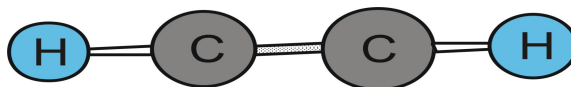
5-rasm. α -pikolin molekulasining struktura formulasi

Quyidagi rasmda β -pikolin molekulasining struktura formulasi keltirilgan.



6-rasm. β -pikolin molekulasiining struktura formulasi

Suyuqlikning inson faoliyatida juda keng qo'llanilishini inobatga olgan holda uni suvli va spirtli eritmalarida o'rganish masalasi dolzarb masala hisoblanadi. Molekulasida uch bog' saqlagan uglevodorodlarga alkinlar deyiladi. Alkinlar $\text{E}n \text{ H}_{2n-2}$ umumiy formulaga ega bo'lib, ularning birinchi vakili asetilin C_2H_2 dir. Alkinlarning vodorod atomlari tegishli alkanlardan to'rtta, alkenlardan ikkita vodorod atomi soni kam bo'ladi [43-45].



7-rasim. Asitellin molekulasi strukturasi

Asitelin molekulasi chiziqsimon tuzilishga ega bo'lib, uglerod-uglerod masofasi 0,120 nm ni, uglerod-vodorod masofasi 0,106 nm ni tashkil etadi. Asetilen molekulasi uchta oddiy σ va ikkita π -bog'larga egadir.

Nomenklaturasi va izomeriyasi. Sistematik nomenklatura bo'yicha alkinlar nomi to'yingan uglevodorodlar nomidagi "an" qo'shimchasi o'rniga "in" qo'shimchasi yozilib, uning tutgan joyini ko'rsatish bilan o'qiladi. Asetilen uglevodorodlar uchbog'ning o'rin almashish va zanjirining tarmoqlanish izomeriyasiga ega.

Fizik xossalari. Alkinlarning birinchi uch vakili gaz, C5 dan C16 gacha suyuqlik, qolgan yuqori vakillari qattiq moddalardir [44]. Quyidagi jadvalda alkinlarning fizik xossalari keltirilgan.

1-jadval

Alkinlarning fizik xossalari

Nomi	Formulasi	Temperaturasi, °C		Zichligi
		Suyuqlanishi	Qaynashi	
Etin	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	-82	-81	0,6560 (-81°C da)
Propin	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-105	-23	0,6700 (-23°C da)
1-butin	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-137	9	0,6780 (0°C da)
2-butin	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	-33	27	0,6880 (25°C da)
1-pentin	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-98	40	0,695
2-pentin	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-101	55	0,714

Kimyoviy xossalari. Alkinlarning asosiy kimyoviy xossalaridan biri ular π -bog'larini oson uzilishi hisobiga birikish reaksiyasiga kirishishidir. Oddiy σ -bog'ning $-\text{C}-\text{C}-$ energiyasi 81 kkal/molga teng, uchbog' $-\text{C}\equiv\text{C}$ niki esa 199 kkal/molga teng, u holda π -bog' $199-81=59$ kkal/mol energiyaga ega bo'ladi. Asetilen molekulasidagi $\text{C}-\text{H}$ gruppada juft elektronlar uglerod atomiga ko'proq siljigani uchun undan vodorod atomi oson ajraladi [44-45]. Bu esa molekulaga kislota xususiyatini beradi, natijada vodorod atomlari metallarga o'rnini beradi.

Ishlatilishi. Asetilen kislorodda yonganda 3000°C gacha issiqlik hosil qiladi. Bu xususiyatdan foydalanib sanoatda, qurilishda va xo'jalikning boshqa tarmoqlarida metallarni hamda metal buyumlarni payvandlashda keng ishlatiladi. Asetilen kimyo sanoatida asosiy xomashyo hisoblanib, undan etil spirt, sirka kislota, allil spirt, glitserin, akrilonitril, vinilasetat, lyuizit, vinilasetilen va boshqa moddalar olinadi [44]. Akrilonitril va vinilasetilen sinetik tola bilan kauchukning asosiy xomashyosi hisoblanadi

Moddani eksperimentga tayyorlash

Ma'lumki kombinatsion sochilish spektrining sifati va yaxshiroq foydali signal olish moddaning oldindan ishlov berish o'lchashga yaroqli bo'lgan

spektrlarini olish uchun bajarilishi zarur bo'lgan quyidagi asosiy talablar bilan aniqlanadi:

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

Modda iloji boricha toza bo'lishi kerak. Fluoresensiya tozalanmagan suyuqliklarda kam miqdordagi aralashmalarning borligi tufayli kelib chiqadi. Fluoresensiya natijasida kuchli fon hosil bo'ladi va spektrni kuzatishda, ayniqsa tekshirilayotgan moddaning kichik konsentratsiyalarini o'lchashga halaqit beradi.

b) Modda iloji boricha rangsiz bo'lishi kerak. Hamma tekshirilayotgan moddalar markalaridan olingan, shundan keyin ularga qo'shimcha ishlov beriladi. Suyuqlik oldindan fosfor V oksidi (F_2O_5) yordamida quritiladi. Chunki suv miqdori kuchayishga va kombinatsion sochilishning susayishiga olib keladi. Binar aralashmalarini tayyorlashda konsentratsiya eritilgan modda molekulalari sonining erituvchi molekulalari soniga nisbati ko'rinishida hisoblanadi (nisbiy molyar tarkib). Binar aralashmalarni taqqoslashni osonlashtirish uchun nisbiy molyar tarkibni eritilgan modda va erituvchi konsentratsiyasining nisbati orqali ifodalash mumkin. 1:1 konsentratsiyada eritilgan modda molekulalari soni erituvchi moddalarning molekulalari soniga teng bo'ladi va bu xolda nisbiy molyar tarkibni modda hajmlarining nisbati orqali quyidagicha ifodalash mumkin:

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

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

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

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

Formuladan ko'rinadiki, istalgan konsentratsiyani eritilgan modda va erituvchi hajmlarning nisbati orqali ifodalash mumkin. Idishni to'ldirish va kerakli konsentratsiyani tayyorlash uchun shpritsdan foydalaniladi. Bunday oddiy qurilma kerakli konsentratsiyadagi eritmani tez va aniq tayyorlashga imkon beradi.

2.3 §. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarni baholash va uning xatoligi

Noempirik hisoblashlar taklif qilingan modelning o'lg'angan natijalar bilan adekvatligini ta'minlash uchun molekulyar sistemalarda ma'lum bir yaqinlashishlar o'arqali Shredinger tenglamasining yechimini topish jarayoni deb qarash mumkin. Tajriba o'rqali olish mumkin bo'lmagan, murakkab molekulyar tuzilmalarning va effektlarning xossalarini hisoblash uchun ko'pincha noempirik hisoblashlar – «ab initio» (lotinchadan «Boshlang'ich») qo'llaniladi [27-28].

Bugungi kunda amaliyotda noempirik hisoblashlar uchun zamonaviy Gaussian dasturlarini qo'llab yuqori darajadagi aniqlikga erishish mumkin. **Gaussian** (*gaussian*) – molekulyar modellashtirishning turli-tuman usullarini o'zida mujassamlashtirgan molekulyar sistemalarning tuzilishi va xossalarini hisoblashga qaratilgan kompyuter dasturi. Bu dastur nobel mukofoti laureati Djon Poplo va uning tadqiqot guruhi tomonidan yaratilgan bo'lib, bugungi kunda ham yangilanib kelinmoqda [34-35]. Dasturning Gaussian-2003 (G03) versiyasi Gaussian-98 (G98) versiyasidan farq qiladi. Dasturning foydalanishdan eng so'nggisi Gaussian-09 hisoblanadi. Kvant mexikasining fundamental qonunlariga asoslangan holda Gaussian molekulyar sistemaning gaz va kompleks holatlarida ham assosiy, ham uyg'ongan holatlarida energiyasi, molekulyar tuzilishi va tebranish chastotlari, hamda bir qator molekula xossalari to'g'risida ma'lumot beradi. Bu dastur molekulani o'rganishda bir qancha sharoitlarni, qisqa vaqt yashovchi birikmalar va o'tuvchi tuzilmalarni, tajribalarda kuzatish mumkin bo'lmagan holatlarni hisobga olishi bilan bugungi kunda noempirik hisoblashlarda eng ko'p qo'llanilayotgan dastur hisoblanadi. Bundan tashqari, dastur foydalanuvchi uchun ham qulay interfeysga va yuqori samaradorlikka egaligi bilan farq qiladi.

G98 i G03 dasturiy majmuaning asosiy imkoniyatlari quyidagilardan iborat:

- Tadqiq qilinayotgan sistemaning molekulyar mexinika usullari, yarimempirik yaqinlashishlar, chegaralangan va chegralanmagan Xartri –

Fok usuli yoradamida tuzilishini optimizasiya qilish va energiyasini hisoblash;

- Korrelyatsion energiyani hisobga olish imkoniyatiga ega bo'lib, analitik gradiyentlar yordamida g'alayonlanish nazariyasi, bog'langan klasterlar, konfigurasion o'z'aro ta'sir va boshqalar uchun energiyani hisoblash;
- Yuqori molekulyar sistemalarni modellashtirish;
- Kuch doimiylarini RHF, UHF, DFT, RMP2, UMP2 va CASSCF usullar yordamida analitik hisoblash;
- Molekulaning spektral xossalarini hisoblash;
- Tadqiq qilinayotgan sistema uchun eritmaning ta'sirini hisobga olish imkoniyati va hakoza.

Gaussian dasturiy majmuasining kamchiligi sifatida hisoblash vaqtining kattaligi va hisoblash apparatlariga bo'lgan talabning yuqoriligini keltirish mumkin [35]. Hisoblashlar natijalari tadqiq qilinayotgan molekulalar (fazodagi yadrolar joylashishi) tuzilishi, elektron zichligi, molekula va uning tashkil etuvchilarining umumiy energiyasi va hakoza to'g'risida juda keng sonli ma'lumotlar to'plangan fayl ko'rinishida bo'ladi. Shuning uchun Gaussian dasturiy majmuasining hisoblash natijalarini tahlil qilish o'rganish uchun maxsus dasturlar qo'llaniladi.

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

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

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

Barcha noempirik hisoblashlarda xatoliklar qisqa bazis to'plamlarini qo'llaganda oshib ketishi mumkin. Noempirik hisoblashlarda Xartri-Fok usulida organik molekulalar uchun DZP yoki 6-31G*: dan kichik bo'lmagan bazislar to'plamida natijalarda quyidagi xatoliklar uchraydi [46-47]:

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

III BOB. TAJRIBA VA NAZARIY HISOBLASH NATIJALARI TAHLILI

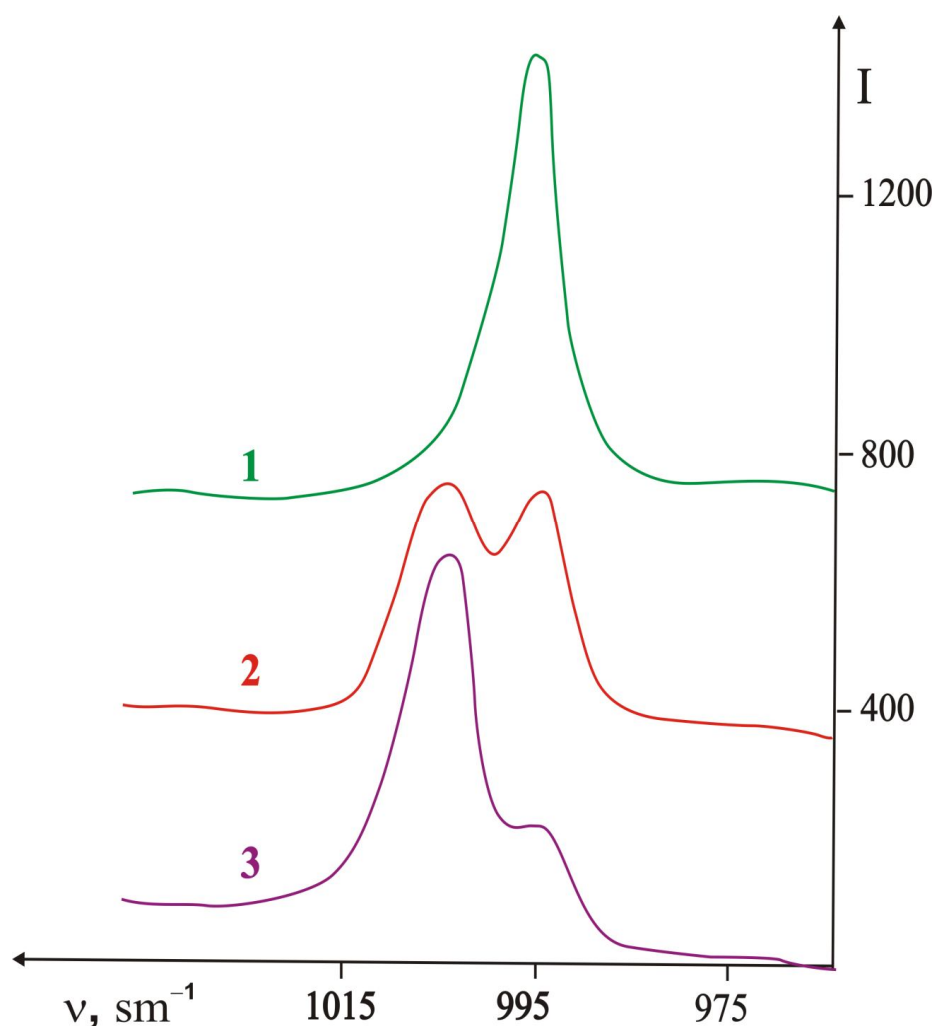
3.1 §. Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchlarini tebranish spektri yordamida α -pikolin va uning eritmalarida misolida o'rganish

Molekulalararo o'zaro ta'sirlar ichida molekulalararo vodorod bog'lanish muhim o'rin egallaydi. Molekulalararo vodorod bog'lanish tabiati va uning spektroskopik namoyon bo'lishi esa hali to'lig'icha o'rganilmagan. Shuning uchun suyuqliklarning tuzilishi, anomal xossalari, molekulalararo vodorod bog'lanishi va molekulyar manzarasi bo'yicha hozirgi kungacha ilmiy-tadqiqot ishlari olib borilmoqda. Shuning uchun suyuqliklarni o'rganish masalasi hozirgi vaqtgacha dolzarbdir. Uglevodorod molekulalarining tabiatini va ularda sodir bo'ladigan molekulalararo ta'sir kuchlari bo'yicha juda ko'plab ilmiy tadqiqot ishlari olib borilgan bo'lib, ularning kombinatsion sochilish spektrlaridagi spectral chiziqlari murakkab ko'rinishga ega ekanligi bo'yicha xulosalar chiqarilgan [48-54]. Ushbu tadqiqot ishida azotli molekulalardan yana biri α -pikolin va uning eritmalarida sodir bo'ladigan molekulalararo ta'sir kuchini o'rganish uchun tajriba va kvanto ximik hisoblashlar o'tkazdik.

Ushbu keltirilgan fikrlarga asoslangan holda ushbu dissertasiya ishida molekula xossalari va ular orasidagi o'zaro ta'sirlarni o'rganish uchun α -pikolinning molekulasini tanlab oldik va α -pikolin xususiyatlarini kombinatsion sochilish spektrlari hamda kvanto-kimyoviy hisoblashlarda o'rgandik. α -, β -, γ -pikolinlar eritmalarining kombinatsion sochilish (KS) spektrlaridagi molekulalararo o'zaro ta'sirining yuzaga chiqishi xususiyatlari o'rganilgan [55]. Protonodonorli erituvchilar (suv, metil va etil spirti)da pikolinlarning yuqorida sanab o'tilgan erituvchi bilan molekulalararo vodorod bog'lanishining spektral namoyon bo'lishi o'rganilgan bo'lib, bunda pikolin molekulasidagi azot atomlari ishtirokidagi atomlarning ba'zi bir tebranish polosalari ikkita polosaga ajratiladi: monomerlar polosasiga va agregatlar polosasiga, bunda agregatlar polosasining

chastotasi monomerlar chastotasidan katta bo'ladi. Agregatsiyalanishlarning bunday spektral namoyon bo'lishi ko'pgina azotli molekulalar uchun xarakterlidir [55-58].

Tajribada α -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 998 sm^{-1} spektral chizig'i bo'yicha o'tkazildi. Tajriba natijalariga to'xtalib o'tamiz.



8-rasm. α -pikolin molekulasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 998 sm^{-1} polosasi: 1) toza α -pikolin; 2) α -pikolin va metil spirti (0,5:0,5 m.u.); 3) α -pikolin va metil spirti (0,1:0,9 m.u.).

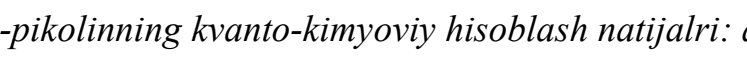
8-rasmda α -pikolinning kombinasion sochilish spektrlaridagi 998 sm^{-1} spektral chizig'i keltirilgan. 1-holda toza α -pikolinning 998 sm^{-1} spektral chizig'i keltirilgan bo'lib, uning yarim kengligi $3,5\text{ sm}^{-1}$ ga teng. Spektral chizig'imiz

yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega. Bu esa polosaning murakkabligidan dalolat beradi [55]. Bu marakkablikni tushuntirish maqsadida α -pikolinni protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan metil spirtida eritdik. 2- holda ya'ni teng konsentrasiyada α -pikolin monomerlariga tegishli bo'lgan 998 cm^{-1} spektral chizig'imizning yaqqol namoyon bo'lganligi va α -pikolin molekulalari metal spirit molekulalari bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida yuqori chastota tomondan turli xil tipdagi assosiatlarga tegilshi bo'lgan yangi 1005 cm^{-1} spektral chiziq hosil bo'lganligini kuzatdik. Rasmdan ko'rinib turibdiki, α -pikolinning monomerlariga tegishli bo'lan kombinatsion sochilish spektrlaridagi 998 cm^{-1} spektral chiziq intensivlik jihatidan biroz kamaygan, buni biz suyuqlik tarkibida monomerlar soni kamayganligida deb tushuntirdik [55]. Tajribani davom ettirib, α -pikolin miqdorini 0,1 m.u. ga kamaytib, metal spirit miqdorini 0,9 m.u. ga oshirganimizda (3-hol) α -pikolin molekulasi monomerlariga tegishli bo'lgan 998 cm^{-1} spektral chiziqning intensivligi keskin kamayganligini va yuqori chastota tomondan turli xil tipdagi assosiatlarga tegishli 1005 cm^{-1} spektral chizig'imizning intensivligi oshganligini kuzatdik. Bu esa suyuqlik takibidagi α -pikolin molekulalari metil spirti molekulalari bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida monomerlar soni keskin kamayib, turli xil tipdagi assosiatlar miqdori oshganligidan dalolat beradi.

Tajriba natijalaridan shuni xulosa qilish mumkinki, toza α -pikolin molekulasi protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan metil spirtida eritilganda, molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan va yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli spektral chiziq hosil bo'lar ekan, bu chiziq konsentrasiya o'zgarishi bilan yana o'zgarar ekan.

Tajriba natijalarini to'laroq tushuntirish maqsadida kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazildi. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar Gaussian-98 dasturida B3LYP yaqinlashishda $6-31G^{++}(\text{d,p})$ funksiyalar to'plami negizida amalga oshirildi [35]. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda α -pikolin va metil spirti molekulalarning o'zaro oriyentasiyasi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimlanishi,

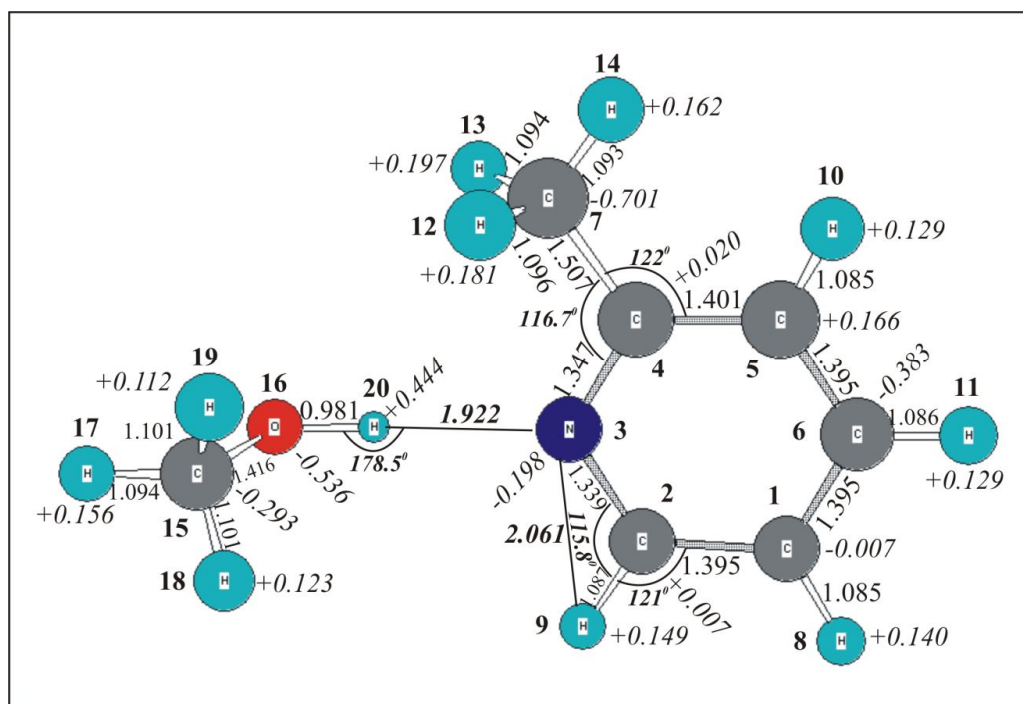
Downloaded from <https://www.cambridge.org/core>. University of Cambridge, on 02 Jun 2020 at 10:00:00, subject to the Cambridge Core terms of use, available at <https://www.cambridge.org/core/terms>. <https://doi.org/10.1017/S0022278X20000589>



tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblash natijalarini tahlil qilib chiqam

9-b rasmda metil spirti molekulasi monomeri keltirilgan bo'lib, bu yerda ham barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan OH guruhidagi vodorod atomi zaryadi eng katta, uglerod va kislorod atomlari esa manfiy zaryadlangan. $C^{15}O^{16}H^{20}$ atomlari orasidagi burchak esa 109^0 ga teng.

10-rasmda α -pikolin molekulasi metil spirti molekulasini bilan dimeri uchun hisoblash natijalari keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, α -pikolin molekulasini metil spirti molekulasini bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qiladi ekan. Molekulalararo vodorod bog'lanish α -pikolin molekulasi N^3 atomi bilan metil spirti $O-H$ guruhidagi H^{20} atomi orasida vujudga keladi, bu bog' uzunligi $1,922 \text{ \AA}$ ga teng. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilgan $O^{16}H^{20}N^3$ – burchak esa $178,5^0$ ni tashkil etadi. Dimer hosil bo'lish energiyasi $5,8 \text{ kkal/mol}$ ni tashkil etar ekan. α -pikolin va metil spirti molekulalari atomlari orasidagi masofalarning o'zgarganligini va zaryadlar qayta taqsimlanganligini kuzatdik. $H^9C^2N^3$ burchak $116,7^0$ ga oshganligini H^8N^3 atomlarning bog uzunligi $2,061 \text{ \AA}$ ga teng. Bu esa dimer holida ham α -pikolin molekulasini ichida ichki molekulyar vodorod bog'lanish mavjud bo'klishini ko'rsatdi.



10-rasm. α -pikolin va metil spirti molekulalarining o'zaro oriyentatsiyasi
(B3LYP yaqinlashish)

Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalaridagi α -pikolin va metil spirit molekulalarining dimeri uchun atomlarning bog' uzunliklari va zaryadlari 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

**Metil spirti monomer molekulasini atomlarining
bog' uzunliklari va zaryad taqsimoti**

Atom nomeri	O'zaro bog' uzunligi ($\text{\AA}^0$)	Atom nomeri	Zaryadi
$\text{C}^1\text{-C}^2$	1.395	C^1	-0.007
$\text{C}^1\text{-H}^8$	1.085	C^2	+0.149
$\text{C}^1\text{-C}^6$	1.395	N^3	-0.198
$\text{C}^2\text{-N}^3$	1.339	C^4	+0.020
$\text{C}^2\text{-H}^9$	1.087	C^5	+0.166
$\text{N}^3\text{-H}^9$	2.061	C^6	-0.383
$\text{N}^3\text{-C}^4$	1.347	C^7	-0.701
$\text{C}^4\text{-C}^5$	1.401	H^8	+0.140
$\text{C}^4\text{-C}^7$	1.507	H^9	+0.149
$\text{C}^5\text{-C}^6$	1.395	H^{10}	+0.129
$\text{C}^5\text{-H}^{10}$	1.085	H^{11}	+0.129
$\text{C}^6\text{-H}^{11}$	1.086	H^{12}	+0.181
$\text{C}^7\text{-H}^{12}$	1.096	H^{13}	+0.197
$\text{C}^7\text{-H}^{13}$	1.094	H^{14}	+0.162
$\text{C}^7\text{-H}^{14}$	1.093	C^{15}	-0.273
$\text{C}^{15}\text{-O}^{16}$	1.416	O^{16}	-0.507
	1.094	H^{17}	+0.166

$C^{15}-H^{17}$			
$C^{15}-H^{18}$	1.101	H^{18}	+0.133
$C^{15}-H^{19}$	1.101	H^{19}	+0.133
$O^{16}-H^{20}$	0.981	H^{20}	+0.347
N^3-H^{20}	1.922		

Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalari orqali quyidagicha xulosa aytish mumkin. α -pikolin molekulasi azot atomi o'ziga qo'shni turgan H^9 atom bilan kuchli ta'sirlashar ekan. Bu atomlar orasidagi masofa vodorod bog' uzunligiga teng bo'lganligi uchun molekula ichida ichki vodorod bog'lanish mavjud deb aytish mumkin. α -pikolin molekulasi metil spirti molekulasi bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida ochiq strukturali dimer hosil qilar ekan. Dimer hosil bo'lish energiyasi 5,8 kkal/molni tashkil etar ekan.

3.2 §. β -pikolin va uning eritmalaridagi o'zaro ta'sir kuchlarini kombinasion sochilish spektrlari va kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida o'rganish

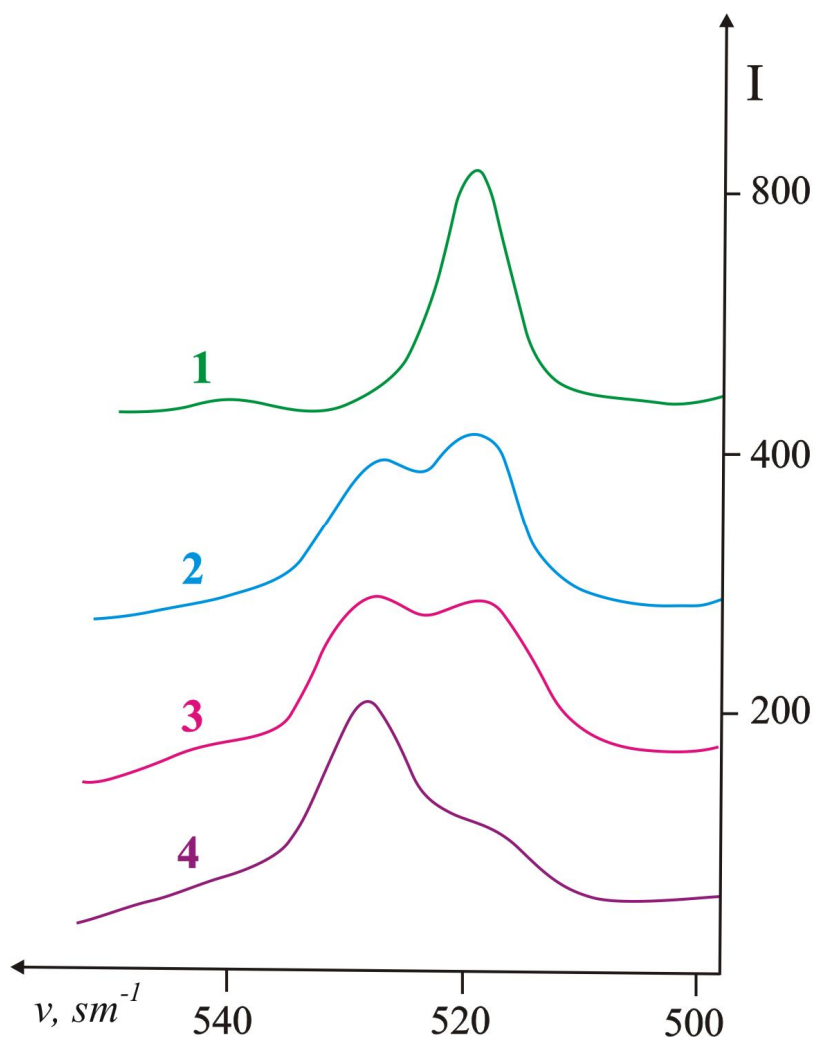
Molekyulalararo vodorod bog'lanishni o'rganishda molekulyar spektroskopiya muhim ro'l o'ynaydi. Vodorod bog'lanish hosil bo'lishi aynan spektroskopiyada o'rganiladi. Yani $X-H \cdots Y$ H- bog'lanish hosil bo'lishi X-H bog'lanishning zaiflashuviga olib keladi, Y atomning elektron qatlami proton donori tomoniga siljiydi. X-H bog'lanishning zaiflashuvi X-H tebranish chastotasining kamayishi bilan tushuntiriladi, bu chiziqli IQ spektrlarda o'zgaradi va KS spektrida quyi chastota tomoniga siljiydi va kengligi ortadi. Lekin vaziyat juda murakkab chiqdi. Xloroform uchun vodorod bog'lanish hosil bo'lishi ba'zan C-H tebranish chizig'ining eng yuqori chastotalari tomonga siljishi bilan kuzatiladi [59-61]. Tajriba va hisoblashlar shuni ko'rsatdiki

vodorod bog'lanish bo'lishi X-H tebranishning xususiyatlarini o'zgarishi bilan cheklanmaydi [62]. Vodorod bog'lanish R_1 - X-H va $Y-R_2$ radikallarini tafsiflovchi kattaliklarni o'zgarishiga ham olib kelishi mumkin. Bu o'zgarishlar X-H o'zgarishlardek aniq spektral namoyon bo'lmaydi. Hisoblashlar ko'rsatdiki bir turdagi molekulalar orasidagi H- bog'lanish $2-10 \text{ sm}^{-1}$ to'lqin sonlarning farqi bilan chiziqlarning ajralishiga olib keladi [10-11]. Turli molekulalarga tegishli tebranishlarning chastotasi o'zgaradi, yani depolerizatsiya koeffsenti o'zgaradi. [63-64] kombinatsion sochilish spektrlarida sochilgan yorug'likning turli polarizatsiyasidagi X-H tebranish chizig'ining shakli farq qiladi, bu esa chiziqlarning murakkabligini anglatadi, chiziqlar farqi $60-70 \text{ sm}^{-1}$.

Protonning kuchli akseptori bo'lib, piridin [65], pikolinlar [66], piridin o'rnidagi brom va xlor [67-68] va asetonitrillarda [69] va boshqalarda bo'lishi mumkin. Ko'pincha H bog'lanish hosil bo'lishi ushbu molekulalarning ishtiroki tufayli spektral namoyon bo'ladi. Ushbu keltirilgan fikrlarga asoslangan holda ushbu malakaviy bitiruv ishida molekula xossalari va ular orasidagi o'z'aro ta'sirlarni o'rganish uchun β -pikolin molekulasini tanlab oldik. β -pikolin molekulasining protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan molekulalar bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilish orasidagi qonuniyatlarni aniqlash, xarakterli va qat'iy agregatlarni ajratish suyuqliklarning molekulyar tuzilish mexanizmlarini o'rganishda muhim ahamiyat kasb etadi. Bu haqda adabiyotlarda ma'lumotlar juda ko'p keltirilgan [55-58,70-71]. Bu malakaviy bitiruv ishida biz kombinatsion sochilish spektrlari yordamida β -pikolinning suv bilan eritmalaridagi molekulyar agregatlarning hosil bo'lish natijalarini ko'rib chiqamiz. Tajriba natijalari kvanto-kimyoviy hisoblash bilan to'ldirilgan.

β -pikolinning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 518 sm^{-1} spektral chizig'i bo'yicha tajriba natijalarini oldik (11-rasm). Olingan tajriba natijalariga to'xtalib o'tamiz. 11-rasmda toza β -pikolinning kombinatsion sochilish spektrlaridagi 518 sm^{-1} spektral chizig'i keltirilgan bo'lib, bu chiziqlarning yarim kengligi 3.6 sm^{-1} ga teng. Rasmdan ko'rinib turibdiki, spektral chizig'imiz yuqori chastota tomondan assimetriyaga ega, bu esa spektral chizig'imizning

murakkabligidan dalolat beradi [55]. Bu marakkablikni tushuntirish maqsadida β -pikolinni protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda eritdik. β -pikolin miqdorini 0,8 m.u. suv miqdorini 0,2 m.u. olganimizda 2-holdagi spektral chizig'imiz hosil bo'ldi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, β -pikolinning monomerlariga tegishli 518 cm^{-1} spektral chizig'imizning yaqqol namoyon bo'lganligini, shuningdek, yuqori chastota tomondan 528 cm^{-1} ga teng bo'lgan yangi spektral chiziq hosil bo'lganligini ko'rishimiz mumkin. Bu yangi spektral chiziqni β -pikolin molekulari bilan suvda molekularining molekulararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida vujudga kelgan assosiatlarga tegishli chiziq deb tajqin qildik.



11-rasm. β -pikolin molekulasining kombinasion sochilish spektrlaridagi 518 cm^{-1} spektral chizig'i. 1) toza β -pikolin; 2) β -pikolin 0,8 m.u. va suv 0,2 m.u. 3) β -pikolin 0,5 m.u. va suv 0,5 m.u. 4) β -pikolin 0,1 m.u. va suv 0,9 m.u.

Tajibani davom ettirgan holda β -pikolin va suv miqdorini teng ulushda, ya'ni teng konsentratsiyada olganimizda 3-holdagi spektral chizig'imiz hosil bo'ldi. Bu holda ham β -pikolinning monomerlariga tegishli 518 cm^{-1} spektral chizig'imizning yaqqol namoyon bo'lganligini, shuningdek, yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli bo'lgan 528 cm^{-1} spektral chizig'imizning intensivligi oshganligini ko'rishimiz mumkin [55]. Bu natija orqali suyuqlik tarkibida molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilgan assosiatlar soni ortganligidan aytishimiz mumkin. Endi esa β -pikolin miqdorini 0,1 m.u. ga kamaytirib, ko'p miqdodagi ya'ni suv miqdorini 0,9 m.u. orttirganimizda, β -pikolinning monomerlariga tegishli 518 cm^{-1} spektral chizig'imizning intensivligi keskin kamayganligi va yuqori chastota tomondan hosil bo'lgan 528 cm^{-1} spektral chizig'imizning intensivligi oshganligini ko'rishimiz mumkin [55]. Bu natija orqali β -pikolin molekulalari suv molekulalari bilan molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishi natijasida suyuqlik tarkibida β -pikolin molekulasini monomerlari soni keskin kamayib, assosiatlar soni oshganligini ko'rishimiz mumkin.

Tajriba natijalaridan shuni xulosa qilish mumkinki, toza β -pikolin molekulasini protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan suvda eritilganda, molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli spektral chiziqlik hosil bo'lar ekan, bu chiziqlik konsentratsiya o'zgarishi bilan yana o'zgarar ekan.

Olingan tajriba natijalarini to'laroq tushuntirish maqsadida kvanto-kimyoviy hisoblashlar o'tkazildi. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda β -pikolin va suv molekulalarining o'zaro oriyentatsiyasi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimlanishi, depolyarizatsiya koeffitsiyentlari, tebranish chastotalari, dimer va trimer hosil bo'lish energiyalari aniqlandi. Kvanto-kimyoviy hisoblash natijalarini tahlil qilib chiqamiz. 12a-rasmda orqali β -pikolin monomeri keltirilgan bo'lib, barcha vodorod atomlari musbat zaryadlangan azot atomi esa manfiy zaryadlangan, bunda azot atomiga qo'shni turgan H^9 , H^{10} va CH_3 guruhidagi vodorod atomlari zaryadlari katta H^9N^3 va H^{10}N^3 atomlar orasidagi masofalar 2,064 va 2,062 Å ga

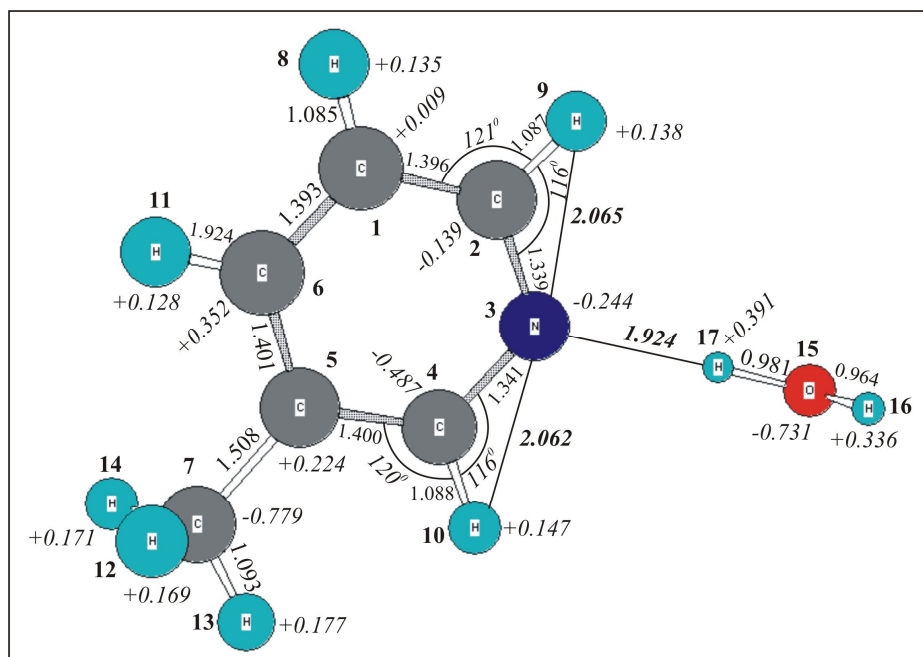
Figure 1 consists of two parts, (a) and (b), showing the crystal structure of 1,3,5-trisubstituted-2,4,6-trimethylbenzene.

(a) ORTEP diagram of the molecule. The structure is shown with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Bond lengths (Å) and angles (°) are provided. The molecule is a benzene ring with three methyl groups (C8, C9, C10) and three hydrogen atoms (C1, C2, C3). The bond lengths are: C1-C2 = 1.086 Å, C2-C3 = 1.088 Å, C3-C4 = 1.089 Å, C4-C5 = 1.088 Å, C5-C6 = 1.088 Å, C6-C7 = 1.088 Å. The bond angles are: C1-C2-C3 = 120.6°, C2-C3-C4 = 116.1°, C3-C4-C5 = 115.7°, C4-C5-C6 = 119.6°, C5-C6-C7 = 120.6°, C6-C7-C8 = 116.1°. The bond lengths for the methyl groups are: C8-C9 = 1.088 Å, C9-C10 = 1.088 Å, C10-C11 = 1.088 Å. The bond angles for the methyl groups are: C8-C9-C10 = 120.6°, C9-C10-C11 = 116.1°, C10-C11-C12 = 115.7°, C11-C12-C13 = 119.6°, C12-C13-C14 = 120.6°, C13-C14-C15 = 116.1°.

(b) ORTEP diagram of the dimeric structure. The structure is shown with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Bond lengths (Å) and angles (°) are provided. The dimer is formed by two molecules (15 and 16) connected by a hydrogen bond (17). The bond lengths are: C15-C16 = 0.965 Å, C16-C17 = 0.965 Å, C17-C18 = 0.965 Å. The bond angles are: C15-C16-C17 = 105.8°, C16-C17-C18 = 105.8°, C17-C18-C19 = 105.8°.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlar β -pikolin molekulasi va suv molekulari dimeri uchun ham o'tkazildi. 13-rasmda β -pikolin va suv molekularining dimeri keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, molekulalararo vodorod bog'lanish β -

pikolin molekulasidagi 3N atomi bilan suvning 17H atomi orasida vujudga keladi, bu bog' uzunligi 1,924 Å ni tashkil etadi. Molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilgan 3N17H15O atomlar orasidagi burchak 179^0 ga teng. Dimer hosil bo'lish energyasi 5,3 kkal/molni tashkil etadi. β -pikolin molekulasida atomlar orasidagi masofa sezilarli ravishda o'zgargan [72]. Zaryadlar taqsimotining o'zgarishi ham kuzatildi. H^9N^3 va $H^{10}N^3$ atomlar orasidagi masofalar 2,065 va 2,062 Å ga teng. Shuningdek, $H^9C^2N^3$ va $H^{10}C^4N^3$ atomlar orasidagi burchak 116^0 ga teng. $C^1C^2H^9$ atomlar orasidagi burchak 121^0 ga teng bo'lsa, $H^{10}C^4C^5$ atomlar orasidagi burchak 120^0 ga tengdir. Demak, dimer holida ham azot atomiga qo'shni turgan H^9 va H^{10} atomlar azot atomi bilan kuchli o'zaro ta'sirlashadi va bog' uzunliklari vodorod bog' uzunligiga mosligi saqlangani uchun molekula ichida ichki molekulyar vodorod boglanish mavjud degan xulosaga olib keladi.



13-rasm. β -pikolin va suv molekulari uchun kvanto-kimyoviy hisoblashlar

O'tkazilgan kvanto-kimyoviy hisoblashlar shuni ko'rsatdiki, β -pikolin molekulasidagi N azot atomi o'ziga qo'shni turgan H^9 va H^{10} vodorod atomlari bilan kuchli ta'sirlashadi hamda bu atomlar orasidagi bog' uzunligi vodorod bog' uzunligiga teng bo'lganligi uchun molekula ichida ichki molekulyar vodorod

bog'lanish mavjud degan xulosani beradi [72]. β -pikolin va suv molekulari molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qiladi va bu bog'lanish natijasida ochiq strukturali dimmer hosil bo'ladi. Dimer hosil bo'lish energiyasi 5,3 kkal/molni tashkil etadi.

3.3.8. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar yordamida asetilen molekulasi agregatsiyalarini o'rganish

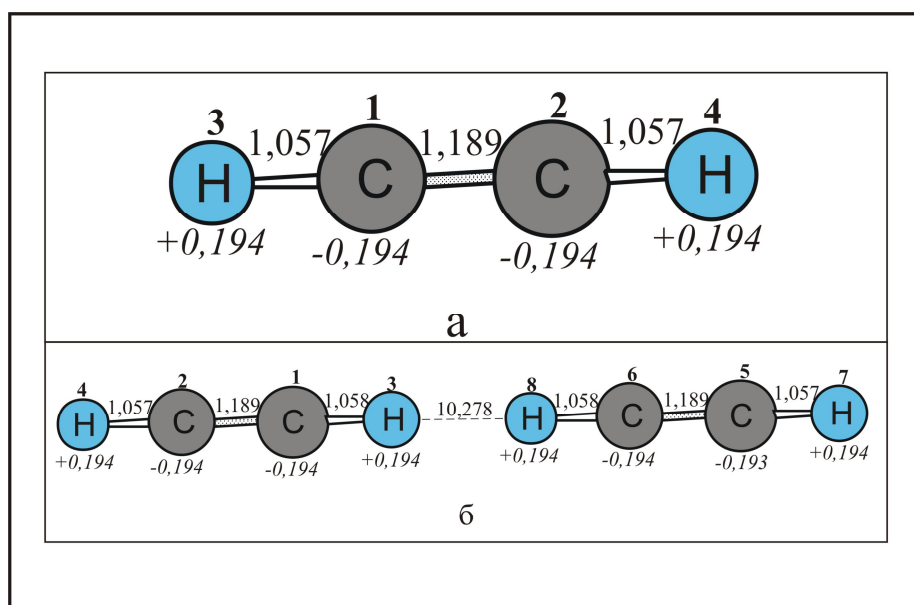
Molekulada qo'sh bog'li bog'lanish mavjud bo'lgan holda bunday molekulalarda bog'lanishda ishtirok etayotgan atom elektronlardan bir qismi o'zaro π - bog'lanish hosil qiladi. Bunday bog'lanish σ - bog'lanishdan xuddi shu atomlar bilan farq qiladi. Atomlarning π -elektronlari yo'nalgan molekulalararo o'zaro ta'sirda qandaydir vodorod bog'lanishni hosil qilib qatnashishi mumkinligini tadqiqotlar ko'rsatadi. Masalan, [73-74] ishlarda ko'rsatilganki, benzol halqasining π -elektronlari moddaning suyuq holatida benzol molekulalaridan dimerlar hosil qilib, molekulalararo vodorod bog'lanish hosil qilishda qatnashishi mumkin, bunda bitta benzol halqaning tekisligi boshqa benzol halqasining tekisligiga perpendikulyar va birinchi benzol halqaning vodorod atomlaridan biri ikkinchi benzol halqa markaziga oriyentatsiyalangan bo'ladi. Benzolning xloroform bilan o'zaro ta'sirida ham shunga o'xshash holat kuzatiladi, unda xloroformning vodorod atomi benzol halqa markaziga oriyentatsiyalanadi. Molekulalararo vodorod bog'lanishda asetitrilning $C\equiv N$ - tebranishining π -elektronlari ham qatnashishi mumkin, bunday holat asetitrilning dimerlarida ham kuzatiladi [54, 75-79]. Asetitrilning har bir molekulasidagi metil guruhining bitta vodorod atomi qo'shni molekulaning $C\equiv N$ guruhi π -elektronlari bilan H-bog'lanish hosil qiladi. Natijada antiparallel oriyentatsiyali molekulalar dimerilari kuzatiladi. Xuddi shunday holat asetilenning π -elektronlari orqali bog'lanishda ham ishtirok etadi va bunday molekulalarning boshqa protonodonorli va protonoakseptorli molekulari bilan o'zaro ta'sirlashuvi qanday yuz beradi hamda

tebranish spektrlariga ta'siri qanday degan savollar qiziqish uyg'otadi. Bu masalani to'lig'icha tushib olish uchun kvanto-ximik hisoblashlar olib borildi. Ushbu mulohazalar spektroskopik usullar yordamida [80-81] ishlarda o'rganilgan.

Kvanto-kimyoviy hisoblashlar Gaussian-98 dasturida RHF yaqinlashishda 6-31G⁺⁺(d,p) funksiyalar to'plami negizida amalga oshirildi [35]. Kvanto-kimyoviy hisoblashlarda asetilen, metil spirti va xloroform molekulalarning o'zaro oriyentatsiyasi, bog' uzunliklari, zaryadlar taqsimlanishi, depolyarizasiya koeffesiyentlari, tebranish chastotalari, dimer hosil bo'lish energiyalari aniqlandi.

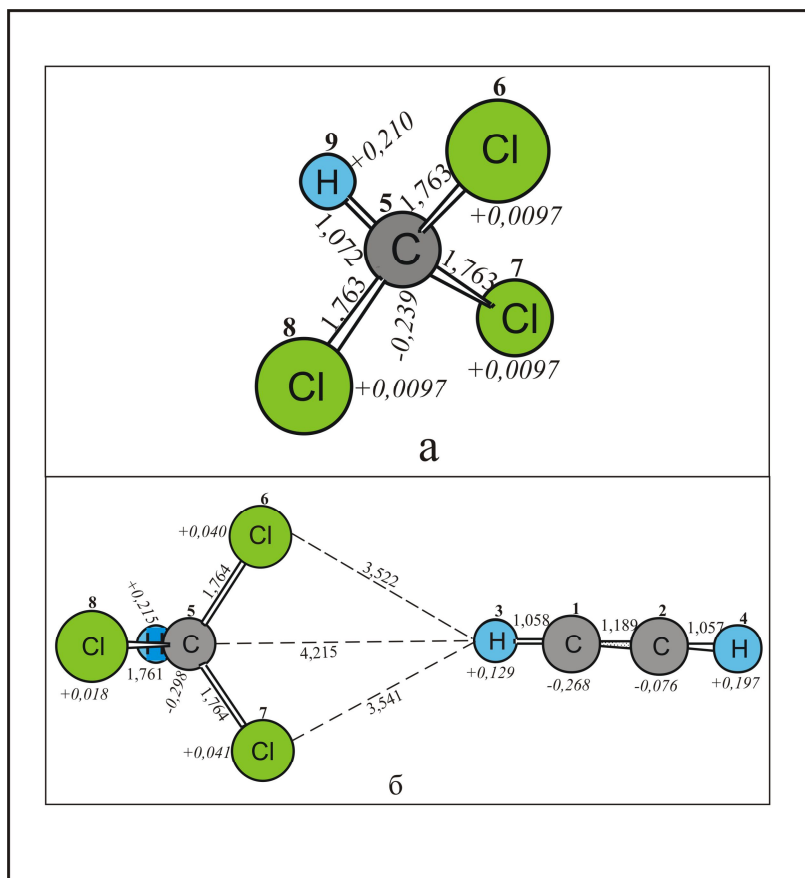
Suyuq holatdagi asetilenning tebranish sistemalari anchadan beri olimlar diqqatini o'ziga jalb qilib kelmoqda. Ayniqsa H-C≡C-H molekulasining o'ziga xos shakli va bu molekuladagi C≡C polosaning molekula tevaragiga sezgirligi qiziqish uyg'otadi. Ushbu ishda asetilenning monomer, dimer hamda protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan xloroform, metil spirti molekulalari bilan π-elektronlar ishtirokidagi molekulalarning o'zaro orientasiyalari kvanto-ximik hisoblashlar yordamida o'rganishga harakat qilindi.

14-rasmda asetilenning monomer, dimer molekulalarining hisoblash natigalari keltirilgan. Xuddi shunday natijalar asetonitril molekulalarida ham kuzatilgan va natijalar [75-79] ishlarda keltirilgan. 14-rasmda (a-monomer) asetilenning monomer molekulasida va (b-dimer) qismida ikkita izolyatsiyalangan asetilen molekulasida o'zaro ta'sirlashuvchi molekulalari uchun hisoblash natijalari keltirilgan. Asetilen monomer molekulasida chiziqli simmetriya ko'rinishga ega. Asetilenning ikkita molekulasida vodorod bog'lanishli dimerli agregatlar hosil bo'lmaydi 14-rasmning b-qismida. Asetilenning ikki molekulasida vodorod atomlari orasidagi masofa 10,178 Å ni tashkil etmoqda, bu esa vodorod bog'lanishning o'rtacha masofasidan (vodorod bog' uzunligi ~2 Å ni tashkil etadi) ancha kattadir [82]. Ikkita asetilen molekulalari o'zaro orientatsiyasida molekulalarning zaryadlar taqsimoti va atomlar o'rtasidagi bog'lanish uzunliklari o'zgarmaydi. Molekulalarning o'zaro joylashishiga ko'ra, vodorod bog'lanish hosil qilmaydi.



14-rasm. Kvanto-kimyoviy hispoblash natijalari.
a) asetilen molekulasini monomeri; b) asetilen molekulasini dimeri.

15-rasmda protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan xloroform monomer hamda asetilen va xloroform molekulasini bilan o'zaro orientatsiyasi keltirilgan. Bunday holda asetilen molekulasining H^3 vodorod atomi aktiv ishtirok etadi [82]. Asetilenning H^3 vodorod atomi xloroformning C-Cl ikkita bog'lanishlari o'rtasidagi burchakning o'rtasiga orientirlanadi. Xuddi shu yo'nalishda xloroformning C^5 uglerod atomi ham ishtirok etadi, hisoblashlarga ko'ra, katta manfiy zaryadga ega bo'ladi (monomerda -0,239, asetilen va xloroform agregatda -0,298). Asetilen va xloroform agregatlarida H^3Cl^6 – ning masofasi 3.522 Å, H^3Cl^7 – 3.541 Å ga teng, ammo H^3Cl^8 – 5.480 Å va H^3-C^5 – 4.215 Å bo'lib, bu vodorod bog'lanish o'rtacha uzunligidan ancha katta qiymatni tashkil qiladi [81]. Ammo bunday yo'nalishli ta'sirlashuv atomlar o'rtasidagi zaryadlarning qayta taqsimlanishida sezilarli ta'sir qiladi. Xloroformning barcha Cl^6 , Cl^7 va Cl^8 atomlarining musbat zaryadi bir muncha oshganligini ko'rishimiz mumkin (xloroform monomerda Cl^6 , Cl^7 va Cl^8 atomlar zaryadlari bir hil bo'lib +0,0097 ga agregatda esa +0,040). Xloroformning uglerod atomi manfiy zaryadi ham o'sadi [83]. Bu molekuladagi bog'lanish uzunligining o'zgarishi unchalik katta emas. Xuddi shunday manzara asetilen uchun ham o'rinlidir.



15-rasm. Kvanto-kimyoviy hispoblash natijalari. a) xloroform molekulası monomeri; b) asetilen va xloroform molekulari dimeri

Asetilen molekulasida bu molekulaning xloroform bilan ta'sirlashuvida zaryad taqsimoti bo'yicha aytilganda, zaryad taqsimoti bo'yicha $D_{\infty h}$ simmetriyasini yo'qotadi. Bu ta'sirlashuvchi molekulalarning dipol momenti 1.44 D ni tashkil etadi (xloroformning dipol momenti 1.34 D). Xloroformning asetilen ta'sirlashuvidagi energiya yutug'i 0.3 kkal/mol ni tashkil etadi [82].

Asetilen monomer molekulasida tebranma spektrini hisoblashlar natijasi qanday? Hisoblashlar ko'rsatadiki, asetilenning normal tebranishlari soni 7 ga teng. Bu sonidan tebranishlarning ikkitasi g'alayonlashgan 805.4 cm^{-1} va 869.7 cm^{-1} . Kombinatsion sochilish (KS) spektrlarida 805.4 cm^{-1} ($\rho=0.75$), 2222.2 cm^{-1} ($\rho=0.10$) va 3650.7 cm^{-1} ($\rho=0.33$) chastotali polosalar to'g'ri kelsa, IQ spektrlarida 869.7 va 4580.7 cm^{-1} chastotali polosalar mos keladi. Asetilenning ikki molekulası uchun ularning o'zaro ta'sirlashishi natijasida chastotalarning o'zgarishi deyarli sezilarsiz bo'lar ekan (KS dagi chastotalar uchun 805.8 ; 2220.8 ; 3689.5 ; IQ dagi chastotalar uchun esa 870.2 va 3579.6 cm^{-1}).

Xloroform va asetilen sistemasi uchun boshqa manzara kuzatiladi. Bu holda xloroformning asetilen bilan birgalikdagi tebranishiga mos keluvchi bir nechta chastotalarni yuzaga keltiradi. 805.4 cm^{-1} polosasi yuqori chastotali tomonga 2 cm^{-1} ga siljiydi, bunda bu polosa uchun g'alayonlanish olib tashlanadi (807.2 va 807.7 cm^{-1}) va bu polosaning IQ spektrlarida yuzaga chiqishi uchun taqiqlash ham olib tashlanadi. Bu holda to'rtta polosalar yuzaga keladi: 864.5 ; 871.7 ; 874.1 ; 876.2 cm^{-1} . Bulardan ko'rinadiki, siljish past va yuqori chastotali tomonga bo'lar ekan. Shunday qilib, yuqori chastotali tomonga siljish 2222.2 cm^{-1} polosa uchun o'rinli (2220.5 cm^{-1}) bo'lar ekan. IQ spektrdagi 3580.7 cm^{-1} (3579.7 cm^{-1}) va KS spektridagi 3580.7 cm^{-1} (3689.9 cm^{-1}) polosalar past chastotali tomonga 1 cm^{-1} ga siljiydi. Shunday qilib, vodorod bog'lanish hosil bo'lmasa ham (masofa uzoq) asetilenning tebranma spektrlarida o'zgarishlarni ko'rishimiz mumkin. Xloroform misolida quyidagilarni aytish mumkin: asetilen bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida zaryad taqsimotining o'zgarishiga olib kelishi mumkin.

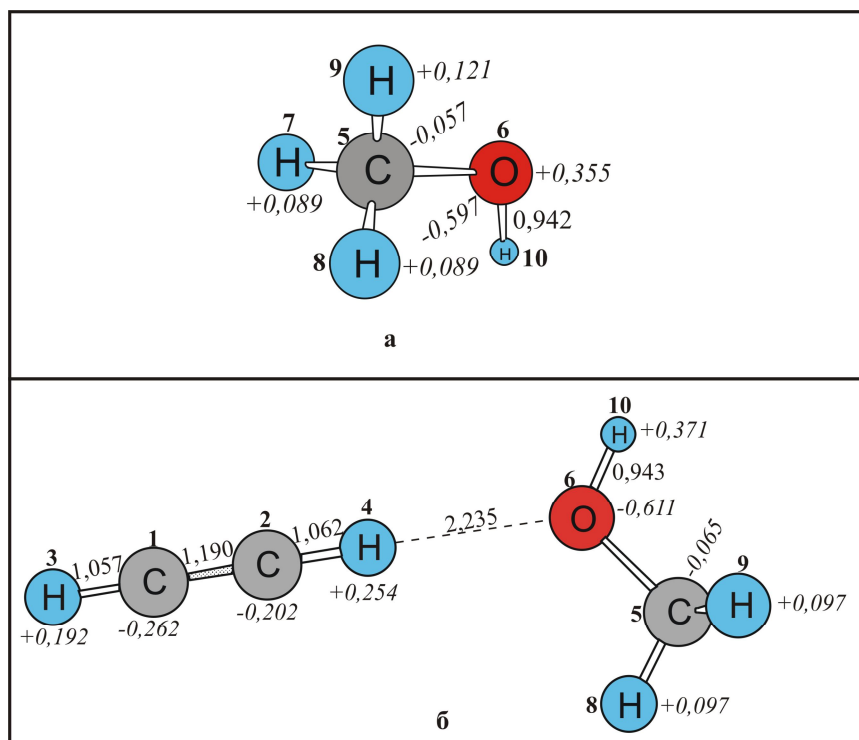
Uglerod atomi manfiy zaryadi -0.248 gacha oshadi (monomerda -0.239), xloroformning musbat zaryadi ham kattalashadi $\text{Cl}^6 +0.040$; $\text{Cl}^7 +0.041$ (ikkalasi ham monomerda $+0.0097$), xlorning uchunchi atomi ham o'zining zaryadini $+0.018$ gacha kattalashtirdi. Vodorod atomi zaryadi kam o'zgardi $+0.224$ (monomerda $+0.210$). Xloroform molekulasining tebranma chastotalarining o'zgarishi unchalik katta emas. C-H tebranish chastotasi 3377.53 (monomerda 3377.50) amalda o'zgarmaydi. Shuni aytib o'tish lozimki, nazariy hisoblashlardagi tebranish chastotasining qiymati eksperimental qiymatlaridan biroz farq qiladi. Tajriba natijalari orqali topilgan qiymat bilan nazariy hisoblashlar orqali topilgan qiymatni mosligini aniq ko'rish uchun mahsus masshtablashgan ko'paytuvchi kiritish lozim bo'ladi [84].

16-rasmda asetilenning protonodor xususiyatiga ega bo'lgan metil spirti bilan o'zaro orientasiyasi keltirilgan. Asetilen metil spirti agregatlarida asetilendagi bitta vodorod atomi aktiv ishtirok etadi. Rasmda ko'rsatib o'tilgandek, $\text{H}^4 - \text{O}^6$ atomlar orasidagi vodorod bog'lanishining uzunligi $2.235 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi, bu esa vodorod bo'lanish uzunligi qiymatiga teng. Bunday agregatning hosil bo'lish

energiyasi 2.2 kkal/mol ni tashkil etadi. Ikkala molekulalarda ham zaryadlarning taqsimotlari kuchli o'zgaradi.

Asetilenning ikkala uglerod atomlari manfiy zaryadlari oshib ketadi, ayniqsa C^1 uglerodning zaryadi ancha katta qiymatni tashkil etadi (rasmda keltirilgan). Vodorod atomi zaryadlari esa bir-biriga teng $H^4 + 0,254$; $H^3 - +0,192$ emas, molekulalararo vodorod bog'lanishda ishtikor etayotgan H^4 ning zaryadi kattadir. Monomerning 805.4 g'alayonlangan polosa 869.7 ikkita polosalar 948.1 sm^{-1} va 956.6 sm^{-1} ko'rinishida keltirilgan. Bular ham infraqizil va kombinasion sochilishlarda faol hisoblanadi, ammo ularning intensivligi kombinasion sochilishda kamroq bo'ladi [82].

Asetilenning monomeriga 2222.2 polosa to'g'ri kelsa, agregatda esa 2209.5 sm^{-1} polosa mos keladi va polosaning past chastota tomon siljiganligini ko'rishimiz mumkin. Asetilen monomer molekulada ikkita chiziqli kuzatiladi 3580.7 sm^{-1} (agregatda 3542.0 sm^{-1}) va 3690.7 (agregatda 3670.8 sm^{-1}) bu yerda chastotalarning o'zgarishi monomerga nisbatan past chastotali siljishga olib keladi.



16-rasm. Kvanto-kimyoviy hispoblash natijalari. a) metil spirti molekulası monomeri; b) asetilen va metil spirti molekulasalrı dimeri.

Shuni aytib o'tish lozimki, asetilen atomlarining yo'nalishlari siljishlari u yoki bu tebranishlarda bir xil atomlarda siljish kattaliklari farq qilishiga qaramasdan oldingidek qoladi [82]. Metil spirtining O-H polosasinig past chastotali siljishi 2 sm^{-1} qiymatga ega bo'ladi, chunki qarab chiqilayotgan O-H vodorod guruhi kabi H bog'lanishda ishtirok etmasligini tushunish qiyin emas. Metil spirtining boshqa polosalari 1145.1 sm^{-1} (agregatda 1153.2 sm^{-1}); 1174.6 sm^{-1} (agregatda 1167.3 sm^{-1}); 1278.7 sm^{-1} (agregatda 1279.1 sm^{-1}); 1468.7 (1473.6 sm^{-1}); 1615.0 (1615.4 sm^{-1}); 1626.7 (1626.4 sm^{-1}); 1636.5 (1635.9 sm^{-1}); 3169.2 (3176.8 sm^{-1}); 3216.2 sm^{-1} (agregatda 3233.1 sm^{-1}); 3284.8 sm^{-1} (agregatda 3290.6 sm^{-1}) yuqori chastotali yoki past chastotali siljishlar kuzatiladi. Shunday qilib, asetilenning metil spirti bilan o'zaro agregatlari hosil qiladi va bular tebranish spektrlarida ham namoyon bo'ladi.

XULOSA

1. α , β – pikolin molekulari protonodor xususiyatiga ega bo'lgan suv va metil spirtida eritilganda molekulararo vodorod bog'lanish hosil qilar ekan.
2. α , β – pikolin molekularida molekulararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida tebranish polosasi monomeriga nisbatan yuqori chastota tomonga siljiydi. Bu siljish vodorod bog'lanishda qatnashuvchi molekulardagi zaryadlar taqsimotiga bog'liq bo'lib, protonodonorlik xususiyati qancha katta bo'lsa, siljish ham shuncha katta bo'ladi.
3. α , β – pikolin molekularida molekulararo vodorod bog'lanish hosil bo'lishi natijasida yuqori chastota tomondan assosiatlarga tegishli yangi spektral chiziq hosil bo'lar ekan, bu chiziqning intensivligi konsentrasiya o'zgarishi bilan o'zgaradi.
4. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, α , β – pikolin molekularidagi azot atomi bilan unga eng yaqin turgan vodorod atomi o'rtasida kuchli o'zaro ta'sir mavjud ekan. Bu o'zaro ta'sirdagi atomlar orasidagi masofa vodorod bog' uzunligiga teng bo'lganligi uchun bu ta'sirni ichki molekulyar vodorod bog'lanish deb aytish mumkin.
5. α , β – pikolin molekulari protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan molekular bilan ochiq strukturali dimerlar hosil qilar ekan. Bunday dimerlar hosil bo'lishi spektral chiziqning yanada yuqori chastota tomonga siljishiga olib kelar ekan. α -pikolin va metil spirti molekulari dimer hosil bo'lish energiyasi 5,8 kkal/molni tashkil etsa, β -pikolin va suv molekulari dimer hosil bo'lish energiyasi 5,3 kkal/molni tashkil etar ekan.
6. Asetilenning monomer, dimer hamda protonodonor xususiyatiga ega bo'lgan molekular bilan π -elektronlar ishtirokidagi molekularning o'zaro orientasiyasi nazariy hisoblashlar yordamida o'rganildi.
7. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, asetilinning π -elektronlari molekulararo vodorod bog'lanishda nisbatan passiv bo'lib, bu

molekulalarning vodorod atomlari protonoakseptorli molekulalar bilan ta'sirda ishtirok etganda yetarlicha katta energiyaga ega bo'lgan vodorod bog'lanishga kirishishi mumkin.

8. Kvanto-kimyoviy hisoblashlar ko'rsatdiki, asetilen molekulalarining π -elektronlar ishtirokida dimerlashishini ko'rsatib berolmaydi bu holda faqat induksion ta'sirlashuv o'rinli bo'ladi. Xuddi shunday ta'sirlashuv xloroform va asetilen molekulalari agregatsiyasida ham bo'lishi mumkin.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. – Москва: Наука, 1982, -312 С.
2. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. ЛГУ, 1974.
3. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. -Л. Изд. Наука. 1972. -265 С.
4. Преждо В.В., Крайнов И.П. Межмолекулярные взаимодействия и электрические свойства молекул. - Харьков, 1994, -239 С.
5. Шахпаронов М.И. Межмолекулярные взаимодействия. Москва: Знание. 1983. - 64 с.
6. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия, М.1962, с.891.
7. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул Ил.М.1949.
8. Волькенштейн М.В., Грибов Л.А., Ельяшевич М.А., Степанов Б.И. Колебания молекул. М.1972, 699 с.
9. Соколов Н.Д. Водородная связь. Успехи физических наук. 1955, Т. LVII, вып 2. С. 205-278.
10. Соколов Н.Д. Водородная связь. М.: Наука, 1981, -287 С.
11. Пиментал Дж., Мак-Клеллан О. Водородная связь. -М.:Мир. 1964, С.462
12. Pimentel G.C., McClellan A.L. The Hydrogen Bond, Freeman: San Francisco, 1960. p. 195.
13. Валькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. –Москва, Ленинград, 1955, -638 С.
14. Краснова К.С. Строение вещества. -Москва, Высшая школа, 1995, -512 С.
15. Ландсберг Г.С. "Оптика" . Тошкент "Ўқитувчи"— 1981 йил.
16. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. “Наука” М.1970.
17. Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. Пер. с англ. Е.А.Пазюк. М.: Мир, 1984, -216 С.

18. Кэри П. Применение спектроскопии КР и РКР в биохимии. Пер. англ.; под ред. Б.В. Локшина. М.: Мир, 1985. -272 С.
19. Ferraro J.R., Nakamota K. Introductory Raman Spectroscopy. Academic. Press Jns. 1994. p.363
20. Кальрауш К. Спектры комбинационного рассеяния. М.Изд-во ИЛ. 1952. С.217.
21. Брандмюллер И. Мозер Г. Введение в комбинационная спектроскопия. Мир - 1972 г.
22. Фабелинский И.Л. Комбинационному рассеянию. УФН. 1998. №12 168. С.1341-1360.
23. Murodov G', Hushvaqtoy H. Spektroskopiya asoslari. Toshkent, "Voriz" nashriyoti, 2015 yil.
24. Горелик В.С. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 8. С. 78-86.
25. Сушинский М.М. Вынужденное комбинационное света. М.: Наука, 1985. с.173.
26. 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.
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. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. -М.: Мир, 1972. -590 С.
30. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. "Теория строения молекул".- Москва. ВШ. 1979. -359 с.
31. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. Изд-ва "Мир" и "МГУ", М., 2001, -518 С.

32. Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. -М.: Мир, 1972. - 380 С.
33. Давыдов А.С. Квантовая механика. Физ-мат, М. 748 с. (1963).
34. Frish M.J, Head-Gordon M, Pople J.A. Direct analytic SCF second derivatives and electric field properties // J. Chem. Phys. 1990, 141, pp. 189-196.
35. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. Gaussian 98. – Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
36. 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.
37. Parr R.G., Yang W. Density Functional Theory of atoms and molecules. Oxford University, Press, Oxford, 1989.
38. 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.
39. Раутиан С.Т. Реальные спектральные приборы // Усп. физ. наук. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 475-517.
40. Лебедева В.В. Техника оптической спектроскопии. –М. Изд. МГУ. 1977. -353 С.
41. Технический описание спектрометра, ДФС-52.
42. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Ленинград, Химия. 1991. С.432.
43. www.google.co.uz
44. <http://www.wikpediya.ru>
45. www.ziyonet.uz
46. Becke A.D. Density functional thermochemistry 3 the role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993, 98 (7), pp. 5648-5652.
47. Lee C., Yang W.R., Parr G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988, 37, pp. 785.

48. Tukhvatullin F.H., Hudayberdiev B.G., Jumabaev A., Hushvaktov H.A., Absanov A.A. Aggregation of molecules in liquid pyridine and its solutions. Raman spectra and quantum-chemical calculations // J. Mol. Liq. 2010, 155, pp. 67-70.
49. 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.
50. 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.
51. Singh R.K., Asthana B.P., Singh P.R., Chakraborty T., Verma A.L. Raman study of the vibrational relaxation of the $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ stretching mode of acrylonitrile in binary liquid mixtures with hydrogen donor solvents // J. Raman Spectrosc. 1998, 29, 7, pp. 561-566.
52. Berg E.R., Freeman S.A. Green D.D., Ulness D.J. Effects of hydrogen bonding on the ring stretching modes of pyridine // J. Phys. Chem. A, 2006, 110, pp. 13434-13446.
53. Szatyłowicz H. Structural aspects of the intermolecular hydrogen bond strength: H-bonded complexes of aniline, phenol and pyridine derivatives // J. Phys. Org. Chem., 2008, 21, pp. 897-914.
54. Tukhvatullin F.H., Jumabaev A., Muradov G., Hushvaktov H.A., Absanov A.A. // J. Raman spectroscopy. (2005). V.36, Issue (10). P. 932-937.
55. Сагитова Э.В., Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.К. Изучения межмолекулярных взаимодействий в растворах пиколинов по спектрам комбинационного рассеяния // Опт. и спектр. 1970. Т.28. В. 3. С. 465-470.
56. Погорелов В.Е., Лизенгевич А.И., Кондиленко П.П., Буян Г.П. // Успехи физических наук. (1979). Т.127, Вып.4. С.683-702.
57. Sabirov L.M., Semenov D.I., Khaidarov Kh.S. Temperature and concentration dependences of the frequency shift of the Rayleigh line fine-structure

- components in aqueous solutions of γ -picoline // Opt. and spectrosc., 2007, 103, 3, pp. 490-495.
58. Sabirov L.M., Semenov D.I., Khaidarov Kh.S. Mandelshtam-Brillouin scattering spectra of aqueous solutions of γ -picoline and manifestation of a phase transition of the structural type in these spectra at low concentrations of γ -picoline // Opt. and spectrosc., 2008, 105, pp. 369-376.
59. Budnesinsky M., Fiedler P., Arnold Z. Synthesis (1989), 858.
60. Boldeskul I.E., Tsymbal I.F., Ryltsev E.V., Latajka Z., Barnes A. J. Mol. Struct. (1997), 436, 167.
61. Тухватуллин Ф.Х., Атаходжаев А.Қ., Жумабаев А., Ташкенбаев У.Н., Муродов Г. Журн. Прикл. спектр. Т. 56, № 6, (1991), С. 10.
62. Hobza R. and Zdenek Havlas. Chem. Rev. (2000), 100, P. 4253-4264
63. Pereligin I.S., Krauze A.S. Optics and Spectroscopy. (1996), 81: 929.
64. Tuxhvatullin F.H., Jumabaev A., Tashkenbaev U.N., Tursunkulov A. and Shaymanov A. J. Raman spectroscopy. (1998), 29, P.1027-1029.
65. Deckret V., Asthana B.P., Mishra P.C., Kiefer W. J. Raman Spectrosc. (1996), Vol. 27, P. 907-913.
66. Атаходжаев А.Қ., Тухватуллин Ф.Х., Сагитова Э.В. Журн. Опт. и спектр. (1969), Т. 26, В. 1, С. 80-86.
67. Singh R.K., Srivastava S.K., Ojha A.K., Arvind U., Asthana B.P., J. Raman Spectrosc. (Kiefer special issue) (2006), 37, 76.
68. Animesh K. Ojha, Sunil K. Srivastava, S. Schlucker, W. Kiefer, B.P. Asthana, Ranjan K. Singh. J. Raman Spectrosc. (2007), 38, 1656-1664.
69. Tuxhvatullin F.H., Jumabaev A., Absanov A. and Shaymanov A. J. Raman Specktrosc. (2007), 38, 1633-1638.
70. Warycha S., Rytting J.H. Vapor pressure studies of pyridine, picolines and 2,6-lutidine in isooctane // J. Solution Chem., 1984, V. 13, Is. 8, pp. 589-598.
71. Wawer I., Warycha S. ^1H and ^{13}C NMR study of the interaction of pyridine, picolines and 2,6-dimethylpyridine with 2,2,4-trimethylpentane // Polish J. Chem. 1985, 59, pp. 565-572.

72. Xushvaqtoy X.A., Xudoyberdiyev B.G', Djumanov L., Ibragimov H. / α , β -pikolin molekulasi agregatsiyalarini kvanto-kimyoviy hisoblashlar orqali o'rganish. Yosh olimlar va talabalarining "XXI asr – intellektual avlod asri" shiori ostidagi Respublika ilmiy-amaliy anjumani materiallari. Toshkent, "Sharq" nashriyoti, 2015 yil, 19-20 noyabr, 120-124 b.
73. Hobza P., Havlas Z. Chem.Rev. 2000. 100, 4253-4264.
74. Тухватуллин Ф.Х., Жумабаев А., Хушвактов Х., Абсанов А., Шарифов Г. О протоноакцепторных и протонодонорных свойствах молекул бензола. Журнал ДАН 2011, №4, С. 24-29.
75. Ahn D.S. and Lee S.. // Bull.Korean Chem. Soc. 2003; 24(5): 545-546.
76. Rathnam M.V., Sayed R.T., Bhanushali K.R., Kumar M.S. // J. of Molec. Liquids. 2012. Issue 166. – P. 9-16.
77. Kim T., Assary R.S., Curtiss L.A. // J. Raman spectroscopy. 2011. Issue 42. – P. 2069-2076.
78. Hu Y., Jiang X., Yang W. // J. of Molec. Liquids. 2012. Issue 169. – P. 74-79.
79. Rawat K., Bohidar H.B. // J. of Molec. Liquids. 2012. Issue 169. – P. 136-143.
80. Тохадзе К.Г., Данилова М.В., Мурадов Г., Тхоржевская Н.А. // Оптика и спектроскопия. 1985, Т.59, №4, С.791-796.
81. Павлушков И.В., Щепкин Д.Н. // Оптика и спектроскопия. 1985, Т.52, №6, С.993-998.
82. Ташкенбаев У.Н., Абсанов А., Шодиев А., Шарифов Г., Ибрагимов Х., Яхшибоев К. Неэмпирические расчеты взаимодействия молекул ацетилена в растворах с хлороформом. Современные проблемы физик конденсированного состояния. Тезисы докладов республиканской научной конференции. Бухара, 12-14 апреля, 2016 г. Том. 1, С. 110-112
83. Тухватуллин Ф.Х., Хушвактов Х., Абсанов А., Шарифов Г., Худойбердиев Б., Ибрагимов Х. / Агрегация молекул дейтеродихлорметана с молекулами бензола квантово-химические расчеты и спектральная исследования. "Zamonaviy fizikaning dolzarb

muammolari” Respublika ilmiy-amaliy konferensiyasi materiallari. Buxoro, 2012 yil, 30-noyabr 1-dekabr, 14-16 b.

84. Свердлов Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.П. Колебательные спектры многоатомных молекул. Изд. М.: “Наука” 1970, С. 282.