

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI ELM VƏ TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

FİZİKİ TƏDQİQAT METODLARI
fənni üzrə mühazirə materialları

BAKALAVR PİLLƏSİ ÜÇÜN

Müəllim:

prof.Cəbrayıl Mirzai

B A K İ 2025

FİZİKİ TƏDQIQAT METODLARININ ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Klassik kimyəvi analiz metodlarının əsas çatışmazlıqları. Məlumdur ki, müasir dövrdə sırf kimyəvi vəsfi və miqdarı analiz metodları müasir elmin və sənayenin bir çox tələblərinə cavab verə bilmirlər. Məsələn, kimyəvi maddənin quruluşunu bilmədən yalnız elementar tərkibi təyin etməklə onun xassələrini, o cümlədən reaksiya qabiliyyətini, əvvəlcədən müəyyən etmək çox çətindir.

Klassik kimyəvi metodlar üçün başlıca olaraq aşağıdakı tipik çatışmazlıqlar xasıdır.

1. Bu metodlar bir növ, «dağıdıcı» metodlar hesab olunurlar. Çünki, kimyəvi analizin tətbiqi zamanı analiz olunan maddə mütləq müvafiq reaksiyaya girməlidir ki, bu da onun kimyəvi cəhətcə çevrilməsi, yəni kimyəvi cəhətcə “dağılması” deməkdir. Bu cəhət maddələrin mikromiqdarlarının analizində çox arzuolunmazdır. Çünki, həmin halda kimyaçı təcrübəni təkrarlamaq imkanına malik olmur və bununla əlaqədar alınmış nəticələrin etibarlılığı ciddi şəkildə azalmış olur.

2. Kimyəvi metodlarda həssaslıq nisbi götürüldükdə aşağıdır.

3. Kimyəvi metodlar çox vaxt və əmək sərfi tələb edir.

4. Kimyəvi metodların tətbiqi halında analiz prosesinin avtomatlaşması praktiki olaraq mümkün olmur və bu çatışmazlıq xüsusilə sənaye şəraitində arzuolunmazdır.

Müasir dövrdə elmi tərəqqinin əsas xüsusiyyətlərindən biri ondan ibarətdir ki, həll olunacaq məsələnin xarakterindən asılı olaraq bu prosesdə inkişafın iki istiqaməti təşəkkül tapır: ayrı-ayrı elm sahələrinin inteqrasiyası və bir elm sahəsinin differensiası (bir növ ayrı-ayrı yarımsahələrə parçalanması). Digər sözlə, elmi tərəqqi nəticəsində tədqiqatların istər qarışıq, istərsə də spesifik sahələri yaranır. Bu qeyd olunanlar çərçivəsində müasir dövrdə kimyanın əsasən yuxarıda qeyd olunan çatışmazlıqları ilə əlaqədar yaranmış elmi informasiya boşluğunu doldurmaq məqsədilə bir çox fundamental və praktiki problemləri həll etmək üçün fiziki tədqiqat metodları işlənilib hazırlanmışdır. Bu gün artıq birmənalı şəkildə qəbul edilmişdir ki, kimyanın inkişafı bilavasitə maddələrin və proseslərin tədqiqində həmin fiziki metodların tətbiqindən asılıdır.

Bu metodların tətbiqi zamanı öyrənilən maddələr elektromaqnit sahəsi, və ya elektromaqnit şüalanması və ya da sürətləndirilmiş hissəciklər seli ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu qarşılıqlı təsirdən sonra sahənin, şüalanmanın və hissəciklər selinin xarakteristikalarının dəyişməsinə müəyyənləşdirməklə, həmin maddə haqqında məlumatlar əldə edilir. Bu məlumatlar həm öyrənilən maddənin quruluşunun, həm də onun fundamental fiziki kimyəvi xassələrinin müəyyənləşdirilməsində mühüm rol oynayır.

Bu sahədə iki cür məsələni: düzünə və tərsinə məsələləri bir-birindən fərqləndirmək lazımdır. Maddə ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində elektromaqnit sahəsinin, şüalanmasının və hissəciklər selinin xarakteristikalarının dəyişilməsinin öyrənilməsi ilə düzünə məsələ məşğul olur. Tərsinə məsələ isə elektromaqnit sahəsinin, şüalanmasının və hissəciklər selinin maddə ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində həmin maddənin dəyişikliyə uğramış xarakteristikalarını öyrənmək əsasında onun özü haqqında məlumat əldə edir. Məhz tərsinə məsələ tətbiq olunan metodun imkanlarını, həssaslığını və s. xarakteristikalarını müəyyən etməyə imkan verir.

Göründüyü kimi, müxtəlif təbiətli fiziki metodlar tətbiq edilmədən kimyanın müasir inkişafı mümkün deyil. Lakin bu o demək deyil ki, kimya tamamilə fizika ilə əvəz olunmalıdır. Əksinə, fiziki metodların tətbiqi bir sıra mühüm kimyəvi anlayışları

(atomlararası məsafə, molekulda atomların rəqs etməsi, dipol momentləri, kimyəvi əlaqə və s.) daha da genişləndirir və dərinləşdirir. Bu sadalanan və digər xarakteristikaların müvafiq ölçmələr vasitəsilə fiziki metodlarla təyin olunması maddənin fiziki və kimyəvi xassələri ilə ayrı-ayrı molekulların kimyəvi quruluşu arasında əlaqə qanunauyğunluqlarını müəyyən etməyə, həmçinin texnoloji prosesləri optimallaşdırmağa, kimyəvi reaksiyaların kinetikasını və mexanizmini öyrənməyə imkan verir.

Qeyd olunanlar göstərir ki, gündəlik praktikada müxtəlif elmi məsələlərin həllində fiziki və fiziki-kimyəvi metodlardan istifadə olunması müasir kimyanın əsas cəhətlərindən biridir. Məsələn, göstərmək olar ki, kimya tədqiqatlarında maddələrin element tərkibi, sıxlığı, ərimə və qaynama temperaturları və s. klassik kimyəvi xarakteristikaları ilə bərabər onların quruluşu və elektromaqnit şüalanmasının dalğa uzunluğunun geniş diapazonunda spektral xarakteristikaları da müəyyən edilir.

Son dövrdə elmin və praktikanın tələbatlarının dərinləşməsi və spesifikasişməsi ilə əlaqədar olaraq bir çox fiziki metodun həssas cihazları yaradılmışdır. Bu cihazların bəzilərinin quruluşunun prinsipial üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onlar fiziki metodların kompleks şəkildə istifadəsinə imkan verirlər və bununla bir növ effektiv "hibrid" metod yaradılır. Fiziki metodların belə əlaqəli şəkildə tətbiq olunması bir çox mürəkkəb məsələlərin həllində, məsələn, maddələrin iz miqdarlarının təyini və tədqiqində praktiki olaraq əvəzsizdir.

Bütün başqa hallarda olduğu kimi fiziki metodlar da müxtəlif meyarlara görə təsnifat oluna bilərlər. Ümumiyyətlə götürdükdə fiziki və fiziki-kimyəvi tədqiqat metodları arasında ciddi sərhəd yoxdur.

1. Elektromaqnit sahəsinin, şüalanmasının və hissəciklərinin maddə ilə qarşılıqlı təsir xarakterinə görə təsnifat.

Bu təsnifata görə metodlar optiki və radiospektroskopiya metodlarına, difraksiya, elektrik, ionlaşma və s. metodlarına ayrılırlar.

2. Maddələrin öyrənilən xassələrinə və molekulun öyrənilən parametrlərinə görə təsnifat.

Bu təsnifata görə fiziki metodlar molekulların fəza quruluşunun öyrənilməsi, elektrik dipol momentlərinin, molekulların elektron, rəqsetmə, fırlanma səviyyələrinin tədqiqi və s. metodlarına ayrılırlar.

Şərh olunanlar göstərir ki, kimyada tətbiq olunan fiziki metodların geniş çeşidə malik olması və onların tətbiqinin çoxşaxəliliyi həmin metodlardan daha məqsədyönlü istifadə olunması məqsədilə onların nəzəri əsaslarının sistematik şəkildə öyrənilməsi zəruriyyətini yaradır və bu da "müasir fiziki tədqiqat metodları" kursunun predmetini təşkil edir.

I. MOLEKULAR SPEKTROSKOPİYAYA GİRİŞ

I.1. Elektromağnit şüalanmasının əsas xarakteristikaları

Spektroskopiya elektromağnit şüalanmasının maddələrlə qarşılıqlı təsir qanunauyğunluqlarını öyrənir. Bununla əlaqədar olaraq elektromağnit şüalanmasının təbiətinin və onun maddələrlə qarşılıqlı təsir tiplərinin xarakterizə olunması zəruriyyəti yaranır. Məlumdur ki, elektromağnit şüalanması harmonik dalğa olub, əksətmə və sınma olmadıqda mənbədən düz xətlər boyunca yayılır. Şüanın yayılması zamanı onun komponentləri olan elektrik və maqnit sahələri dövrü dəyişikliklərə məruz qalırlar. Məhz həmin sahələrin maddə ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində spektr yaranır. Fizika kursundan məlumdur ki, istənilən harmonik dalğa

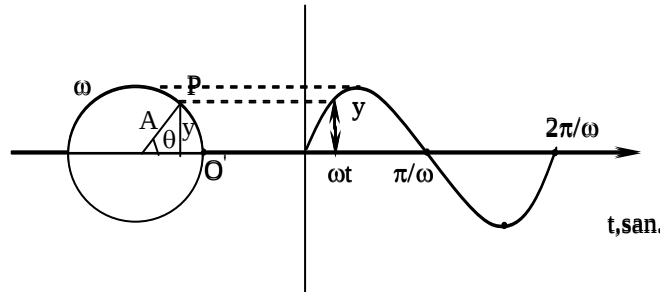
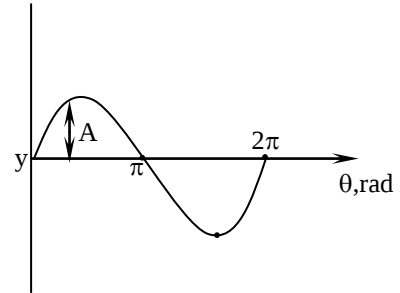
$$y = A \sin \theta \quad (1)$$

tənliyi ilə ifadə olunan sinusoidal dalğa şəklində verilə bilər (bax. şəkil).

y - şaquli yerdəyişmə,

A – max. amplitud, θ bucağı $0-360^\circ$ və ya $0-2\pi$ rad intervalında dəyişir.

Harmonik dalğanın sinusoidal dalğa şəklində təsviri aşağıdakı şəkildə daha aydın dərk edilir.



Tutaq ki, radiusu A olan çevrə boyunca hər hansı bir P nöqtəsi ω bucaq sürəti ilə hərəkət edir və tutaq ki, ilkin $t=0$ halında həmin nöqtə hər hansı bir O' vəziyyətindədir. Hər hansı bir t anından sonra həmin nöqtənin vəziyyəti y şaquli yerdəyişməsi ilə xarakterizə olunan nöqtəyə müvafiq olacaqdır. Bu halda

$$\theta = \omega t \quad (2)$$

ω bucaq sürəti olub, $\text{rad} \cdot \text{san}^{-1}$ vahidi ilə ifadə edilir. (2) tənliyini (1) tənliyində nəzərə alsaq

$$y = A \sin \omega t \quad (3)$$

Hər hansı $\frac{2\pi}{\omega}$ anından sonra P nöqtəsi ilkin O' nöqtəsində olacaq. Bu halda deyilir ki, dalğa tam bir dövrü başa vurur. Bir saniyə ərzində dövrü başa vurma $\frac{\omega}{2\pi}$ dəfə təkrar edilir. Bu kəmiyyətə tezlik deyilir.

$$\frac{\omega}{2\pi} = \nu \quad (4)$$

Tezlik beynəlxalq vahidlər sisteminə Herslə ifadə edilir (Hz). Spektroskopiya onun san^{-1} vahidi istifadə edilir.

(4) tənliyindən: $\omega = 2\pi\nu \quad (4a)$

Axırıncı tənliyi (3) tənliyində nəzərə alsaq:

$$y = A\sin(2\pi\nu t) \quad (5)$$

(5) tənliyi dalğa hərəkətinin əsas tənliyi hesab edilir. İndi isə dalğanın zamanca yox, məsafəyə yerdəyişməsini nəzərdən keçirək. Bunun üçün mexanikanın aşağıdakı fundamental tənliyindən istifadə edilir.

$$x = ct \quad (6)$$

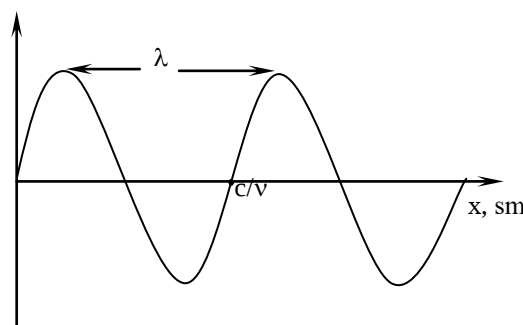
x - məsafə, c - sürət, t - zamandır

Buradan: $t = \frac{x}{c}$

Axırıncı tənliyi (5) tənliyində nəzərə alsaq

$$y = A\sin\left(\frac{2\pi\nu x}{c}\right) \quad (7)$$

(7) tənliyi ilə ifadə olunan dalğa aşağıdakı şəkildəki formada təsvir edilə bilər.



Bu şəkildən göründüyü kimi elektromaqnit dalğasının tam təsviri üçün daha bir kəmiyyətdən istifadə edilməlidir. Bu kəmiyyət dalğa uzunluğudur (λ). Dalğa uzunluğu tam bir dövr ərzində dalğanın qət etdiyi məsafədir. Dalğa uzunluğunun qiymətindən asılı olaraq qamma-şüalanma, rentgen, ultrabənövşəyi şüalanmaları, görünən işıq, infraqırmızı şüalanma, radiodalğalar və kiçik tezlikli elektromaqnit rəqətmələri mövcuddur. Sərbəst fəzada yuxarıda sadalanan elektromaqnit şüalanması növlərinin yayılma sürəti eynidir. Lakin bu növlər üçün vahid zamanda rəqətmələrin sayı (tezlik) çox böyük intervalda dəyişir: saniyədə bir neçə rəqətmədən tutmuş (kiçik tezlikli elektromaqnit rəqətmələri), saniyədə 10^{22} rəqətməyə (qamma-şüalanma və rentgen şüalanması) qədər. Təbiidir ki, şüalanmanın növündən asılı olaraq dalğa uzunluğunun qiyməti də çox geniş intervalda

dəyişməlidir: 10^{-14} m-dən tutmuş (rentgen və qamma şüalanmaları) bir neçə min kilometrə (həddən artıq kiçik tezlikli rəqsetmələr) qədər. Məhz bu səbəbdən elektromaqnit şüalarının maddə ilə qarşılıqlı təsiri spektrin müxtəlif sahələrində bu qədər müxtəlifdir. Əgər tezliyi bir saniyədə olan dövrlərin sayı kimi, C -ni isə m/san kimi ifadə etsək, aydın məsələdir ki, hər hansı bir C metr məsafədə ν qədər tam dalğa yerləşəcək. Digər sözlə:

$$\lambda \nu = c \quad (8)$$

Buradan:
$$\nu = \frac{c}{\lambda}.$$

Axırıncı tənliyi (7) tənliyində nəzərə alsaq

$$y = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (9)$$

Spektroskopiyanın ayrı-ayrı sahələrində müxtəlif dalğa uzunluğu vahidlərindən istifadə edilir. Məs.: mikrodalğa spektroskopiyasında adətən sm-dən, İQ-spektroskopiya mikrometrdən (mikron) istifadə edilir. ($1\text{mkm}=10^{-6}\text{m}$). Elektron elektroskopiyasında adətən $\text{\AA}$ və ya nm-dən istifadə edilir.

$$1\text{m}=10^9\text{nm}=10^{10}\text{\AA}.$$

Elektromaqnit şüalanmasını dalğa uzunluğu və tezlikdən başqa əlverişli olduğu üçün dalğa ədədi deyilən kəmiyyətlə də xarakterizə edirlər. Bu kəmiyyət riyazi olaraq dalğa uzunluğunun tərsinə bərabərdir.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} (\text{sm}^{-1}) \quad (10)$$

Axırıncı tənliyi (9) tənliyində nəzərə alsaq

$$y = A \sin 2\pi \bar{\nu} x \quad (11)$$

Dalğa ədədinin fiziki mənası: 1sm-də verilən dalğa uzunluğuna malik tam dalğaların sayıdır.

I.2. Udma, şüalanma, səpələnmə spektrləri

İlk dəfə Maks Plank belə bir ideya irəli sürmüşdür ki, harmonik osilyatorun enerjisinin dəyişməsi fasiləsis deyil və bu dəyişilmə dövrü təkrarlanan diskretlik xarakteri daşıyır. Yəni, enerji dəyişməsi sıçrayışla reallaşır. Sonradan Plankın osilyator üçün verdiyi bu ideya daha mürəkkəb fiziki obyektlərə (məsələn, atom və molekullara) tətbiq olunmağa başladı. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, əsas haldan həyəcanlanmış hallardan birinə keçmək üçün molekul xaricdən hər hansı bir ΔE enerjisi almalıdır, həm də ΔE qiymətcə əsas hal ilə keçidin baş verdiyi həyəcanlanmış halın enerjiləri fərqi bərabər olmalıdır. Əgər xaricdən bu enerji molekula ν tezlikli elektromaqnit şüalanması vasitəsilə verilirə onda keçid o zaman reallaşır ki, Borun $\Delta E = h\nu$ postulatı ödənilsin ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ coul-s - Plank sabitidir). Məhz bu şərt molekulyar spektroskopiyanın bir fiziki tədqiqat metodları kompleksi kimi əsasını təşkil edir. Bu metodların vasitəsilə kimyaçılar molekulun quruluşu haqqında və onunla bağlı digər qiymətli informasiyalar əldə edirlər.

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, molekulda aşağıdakı hərəkət növləri kvantlanır:

1. Molekulu təşkil edən atomların hər hansı bir tarazlıq vəziyyətinə nisbətən rəqsetmə hərəkəti

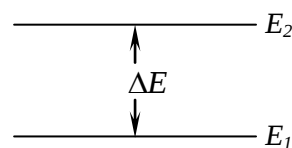
2. Molekulun bütöv bir tam kimi fırlanma hərəkəti
3. Elektronların nüvələr ətrafında fırlanması (atomar sistemlərdə elektronlar bir nüvə ətrafında fırlanır)

Kimyaçılara yaxşı məlumdur ki, elektron istənilən hallarda mövcud olmur. Yalnız o, bir sıra diskret stansionar energetik səviyyələrin birində mövcud ola bilər. Göstərilirdiyi kimi, enerjinin qiymətlərində dövrü diskretlik varsa bu halda deyilir ki, həmin hərəkəti xarakterizə edən (məsələn elektronların nüvələr ətrafında hərəkətini xarakterizə edən) enerji kvantlanmışdır. Molekullarda tək elektronun hərəkətinin enerjisi yox, rəqətmə və fırlanma hərəkətlərinin enerjiləri də kvantlanmışlar. Yəni bu hərəkət formalarının enerjiləri bir səviyyədən digər səviyyəyə sıçrayışla keçirlər və bu halda tamamilə eyni miqdar enerji udulur və ya şüalandırılır. Yuxarıda göstərilirdiyi kimi, kvant kimyasında ən aşağı enerjiyə malik olan səviyyə əsas səviyyə və ya normal səviyyə adlanır. Qalan bütün səviyyələr bu səviyyəyə nisbətən həyəcanlanmış səviyyə hesab edirlər. (Sxem).

Molekulda elektron hərəkətinin mövcud ola biləcək hər hansı iki E_1 və E_2 səviyyələrini nəzərdən keçirək. Bu halda enerjilərin indeksi şəklində göstərilmiş rəqəmlər əslində müvafiq kvant ədədləridir və bununla əlaqədar fiziki mənaya malikdirlər.

E_1 səviyyəsindən E_2 səviyyəsinə keçid qeyd etdiyimiz kimi o zaman mümkün olur ki, sistem $\Delta E = h\nu$ qədər enerji udsun. Bu şüanın tezliyi:

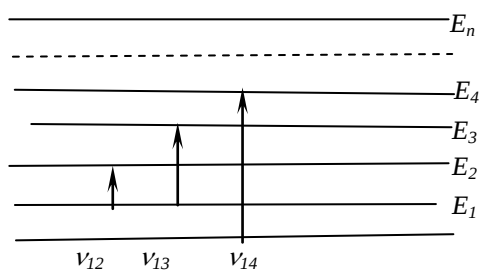
$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$



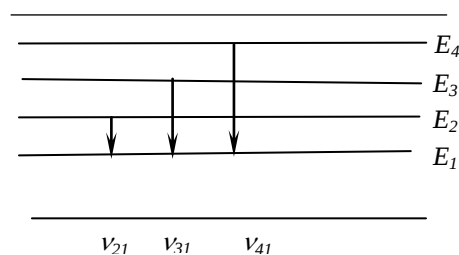
şüada yalnız bir tezlik olursa, bu cür şüalanma monoxromatik şüalanma adlanır). Bu halda təbiidir ki, şüalanma enerjisinin bir hissəsi molekullar tərəfindən udulur, həmin molekul 1 səviyyəsindən 2 səviyyəsinə keçir və təbiidir ki, detektor (qəbuledici) şüanın intensivliyinin azalmasını qeyd edir. İndi fərz edək ki, molekula monoxromatik yox, müxtəlif tezlikli şüalar saxlayan mürəkkəb polixromatik şüa ilə təsir edirik. Bu cür mürəkkəb polixromatik şüa adətən "ağ işıq" adlanır. Tutaq ki, öyrənilən molekula yönəltdiyimiz şüalanmada

$\nu_1; \nu_2; \nu; \nu_3; \nu_4$ tezlikli şüalar var. Təbiidir ki, bunlar içərisində yalnız $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ tezlikli şüa

öyrənilən molekul tərəfindən udulacaqdır. Digər tezliklərdə keçidlə nəticələnən udulma müşahidə edilməyəcək. Bu halda alınan spektr udma spektri adlanır



Udma keçidləri



Şüalanma keçidləri

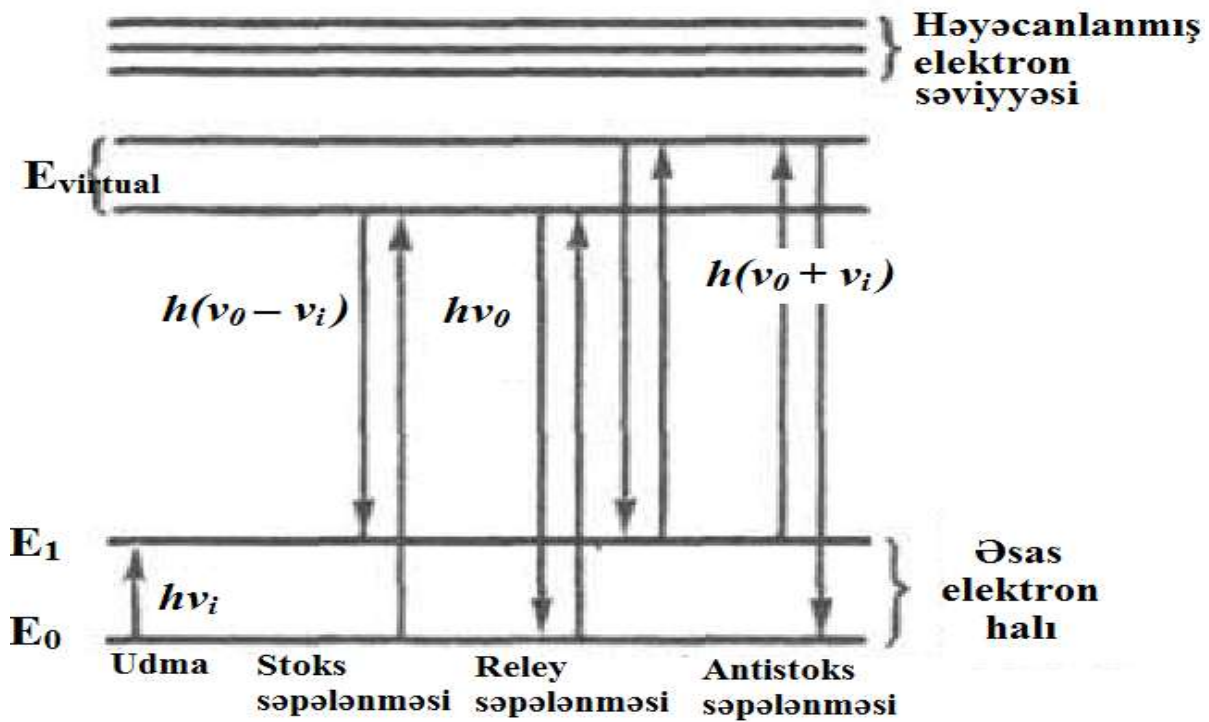
2 səviyyəsinə qalxmış molekul müəyyən şərsərtlər daxilində ya həmin səviyyədə qaqalır, ya da $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ tezlikli şüanı özündən buburaxıb (şüalandırır) 1 əviyyəsinə qaqayıdır.

Təbiidir ki, bu halda detektor anancaq ν tezlikli şüanı qeyd edir və nəticədə şüalanma spektri yaranır. Udma və ν şüalanma keçidləri sxemlərdəki kimi göstərilir

Udma və şüalanma spektrlərindən başqa səpələnmə spektrləri də mövcuddur. Məlumdur ki, istənilən maddə elektromaqnit şüalanmasını səpələmək imkanına malikdir.

Tutaq ki, maddə hər hansı ν_0 tezlikli şüanın təsirinə məruz qalır (şəkil aşağıda). Əgər

detektor səpələnen şüada ancaq ν_0 tezliyini qeyd edirsə, onda bu cür səpələnmə elastik səpələnmə və ya Reley səpələnməsi adlanır.



Kombinasion səpələnmə keçidləri

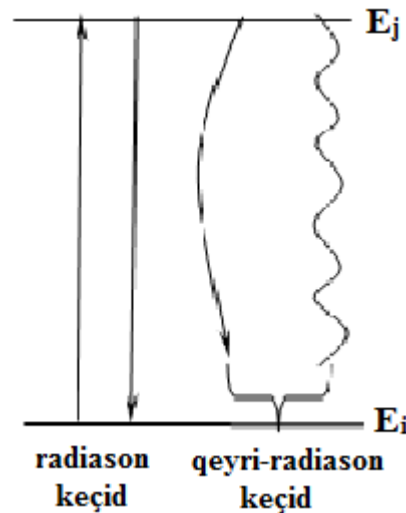
Bundan başqa, şüanın maddə ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində detektorda ν_0 tezliyindən əlavə cüzi intensivlikli $(\nu_0 - \nu_i)$ və $(\nu_0 + \nu_i)$ tezlikləri də qeyd edilir. $(\nu_0 - \nu_i)$ tezliyi Stoks tezliyi adlanır və o ν_c kimi işarə edilir. $(\nu_0 + \nu_i)$ antistoks tezliyidir və o ν_{ac} kimi işarə edilir. ν_i tezliyi spektral tədqiqatın şəraitindən asılı olaraq rəqətləmə və ya fırlanma keçidinə aid olur.

Bu cür səpələnmə kombinasiyon səpələnmə adlanır. Bu halda detektorda çox zəif şəkildə də olsa, qeyd olunan ν_c və ν_{ac} tezliklərini öyrənilən molekulun müvafiq energetik səviyyələri (rəqətləmə və ya fırlanma) arasında fərqi bərabər olduğundan kombinasiyon səpələnmə hadisəsi bir spektral metod kimi molekulaların parametrlərinin öyrənilməsində tətbiq edilir.

Molekullarda baş verən bütün keçidləri iki növə ayırırlar:

1. Radiasion keçidlər. Bu keçidlərə nəzərdən keçirdiyimiz udma, şüalanma və səpələnmə keçidləri misal ola bilər.

2. Qeyri-radiasion keçidlər. Bu halda yuxarı energetik səviyyəyə keçmiş molekul (ümumiyyətlə sistem) bilavasitə digər sistemlə enerji mübadiləsində olur və aşağı energetik səviyyəyə qaydır (toqquşma, kimyəvi reaksiya). Radiasion və qeyri-radiasion keçidlər sxematik şəkildə aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



Spektroskopiya radiasion keçidlərlə məşğul olur ki, onlara da o cümlədən Borun IIII ostulatı aiddir: atomar və ya molekulyar sistemlərin bir energetik vəziyyətdən digər energetik vəziyyətə keçidi ilə əlaqədar olan elektromaqnit şüalanması sırf monoxromatıkdir və onun tezliyi $i \rightarrow j$ keçidi üçün

$$\nu_{ij} = \frac{E_j - E_i}{h}$$

tezliyi ilə müəyyənləşdirilir. Beləliklə, spektroskopiya bir fiziki tədqiqat metodu kimi stasionar energetik səviyyələr arasındakı fərqi öyrənməklə, həmin səviyyələr haqqında məlumat almağa imkan verir.

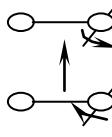
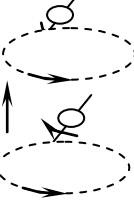
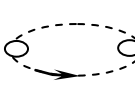
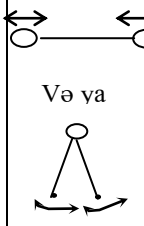
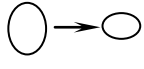
I.4. Spektral oblastlar və onların energetik xarakteristikaları

$\Delta E = E_2 - E_1$ fərqlinin qiymətindən asılı olaraq spektral xətt və ya zolaq elektromaqnit dalğaları şkalasının istənilən sahəsinə düşə bilər. Molekullarda elektron keçidləri, nüvələrin rəqətməsi, molekulun bütöv bir tam kimi fırlanması ilə əlaqədar olan keçidlər spektrin optiki oblast adlanan sahəsində yerləşir. Spinin istiqamətinin dəyişməsi ilə əlaqədar olan keçidlər radiotezlik oblastında müşahidə edirlər. Optiki oblastı adətən 3 oblasta: infraqırmızı (İQ), görünən, ultrabənövşəyi (UB) oblastlara bölürlər. İQ və UB oblastlar da öz növbələrində yaxın və uzaq oblastlara bölünür.

Yuxarıda deyilənlərlə əlaqədar olaraq spektroskopiyanın müvafiq bölmələri oblastların adları ilə aşağıdakı kimi adlanır: İQ-spektroskopiya; optiki spektroskopiya (adətən görünən oblast nəzərdə tutulur); UB-spektroskopiya, rentgen spektroskopiya, γ - spektroskopiya.

Digər bir təsnifatda isə konkret spektroskopik metodun adı onun öyrənməyə imkan verdiyi hərəkət formasının adı ilə adlanır: elektron spektroskopiya, rəqsetmə spektroskopiya, fırlanma spektroskopiya və s.

Aşağıdakı cədvəldə sxematik şəkildə elektromaqnit şüalanması spektri verilmişdir.

Şüalanmanın xarakteristikaları	Spinin istiqamətinin dəyişməsi		Orientasiyanın dəyişməsi	Molekulun konfigurasiyasının dəyişməsi İQ-oblast	Elektron paylanmasının dəyişməsi		Nüvənin halının dəyişməsi
	Radio tezliklər				Görünən və UB oblast	Rentgen şüaları oblastı	
			Mikrodalğa oblastı				
	Nüvə maqnit rezonans NMR	Elektron paramaqnit rezonansı EPR	Fırlanma spektroskopiyası	Rəqsetmə spektroskopiyası	Xarici elektronların keçidispektroskopiyası	Daxili elektronların keçidi;elektron spektroskopiyası	γ-spektroskopiya
							
Dalğa ədədi sm^{-1}	10^{-2} 		1 	100 	10^4 	10^6 	10^8
Dalğa uzunluğu	10m	100sm 	1sm 	100mkm 	1mkm 	10nm 	1nm
Tezlik, hs	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$ 	$3 \cdot 10^{10}$ 	$3 \cdot 10^{12}$ 	$3 \cdot 10^{14}$ 	$3 \cdot 10^{16}$ 	$3 \cdot 10^{18}$
Enerji $\frac{coyl}{mol}$	10^{-3}	10^{-1} 	10 	10^3 	10^5 	10^7 	10^9

I.5.Müxtəlif spektral oblastlarda reallaşan keçidlər

Spektrin müşahidə olunması üçün yuxarıdakı cədvəldə göstərilən keçidlər mütləq molekulun elektrik və ya maqnit xassəsinin dəyişməsi ilə müşahidə olunmalıdır. Yalnız bu halda kənar mənbədən öyrənilən maddəyə müvafiq tezlikli enerji ilə təsir etməklə spektr almaq mümkündür .

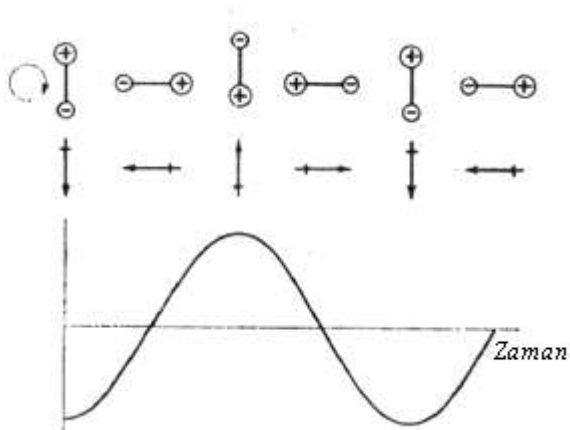
1.Radio tezlik oblasti. Məlumdur ki, istər nüvə, istərsə də elektron çox kiçik ölçülü yüklənmiş kürecik formasında təsvir edilə bilər. Həmin hissəciklərin spinə malik olması onu göstərir ki, onlar çox kiçik də olsa maqnit momentinə malikdirlər. Həyacanlanma nəticəsində spinin istiqaməti dəyişdiyiindən həmin dipolun dəyişməsi baş verir, yeni hissəciyin maqnit xassəsi dəyişir. Deməli bu sistemə müvafiq tezlikli elektromaqnit şüalanması ilə təsir etdikdə həmin şüalanmanın maqnit komponenti maddə ilə qarşılıqlı təsirdə olur və nəticədə spektr müşahidə olunur (nüvə maqnit rezonansı və ya elektromaqnit rezonansı).

2.Görünən, ultrabənövşəyi və rentgen oblastları. Bu oblastlarda müşahidə olunan spektrlər müvafiq elektron keçidləri ilə əlaqədardır. Məlumdur ki, istənilən halda elektronun yerdəyişməsi molekulun elektrik xassəsinin dəyişməsinə gətirib çıxarmalıdır. Deməli, istənilən tip (polyar və ya qeyri-polyar) molekul üçün müvafiq tezlikli şüa ilə təsir etməklə elektron spektri almaq mümkündür .

3.Mikrodalğa oblasti. Cədvəldən göründüyü kimi bu oblastda spektrlər molekulun fırlanması ilə bağlıdır Bu sahədə 2 tip molekulun fırlanması çox ciddi fərqləndirilməlidir:

a) H_2 , N_2 , O_2 və.s tipli molekullar. Bu molekullar homopolyar molekullardır və onlar dipol momentinə malik deyillər. Təbiidir ki, belə molekulların fırlanması molekulun elektrik xassəsinin dəyişməsi ilə müşahidə olunmur və onlar üçün fırlanma spektri (udma) alınmaz.

b) HCl , CO v.s. kimi heteropolyar molekullar. Bu molekullar dipola malik olduğundan onların fırlanması molekulda elektrik sahəsinin dəyişməsinə gətirib çıxarmalıdır. Məsələn üçün HCl molekulunun fırlanmasını nəzərdən keçirək (şəkil).

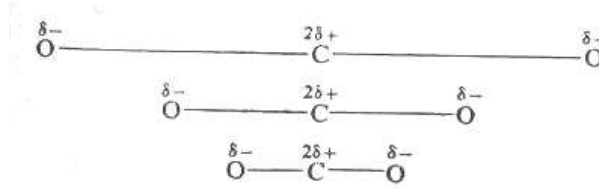


Şəkil. HCl molekulunun fırlanması

Məlumdur ki bu molekulda H müsbət Cl mənfi yüklənir. Şəkildən göründüyü kimi, molekulun fırlanması nəticəsində onun elektrik xassəsi sinusoidal qanunauyğunluqla dəyişir. Deməli, bu molekullara müvafiq enerjiyə malik elektromaqnit şüalanması ilə təsir etdikdə fırlanma spektri müşahidə olunmalıdır. Digər sözlə, bu molekullar mikrodalğa oblastında aktivdirlər .

4.İnfragırmızı oblast. Bu oblastda müşahidə olunan spektrlər artıq fırlanma ilə yox, rəqətmə prosesi ilə əlaqədardır .Misal üçün xətti quruluşa malik olan CO₂ molekulunu nəzərdən keçirək. Bu molekulda mütəlif tip rəqətmə mövcuddur .

Simmetrik valent qəqətməsi

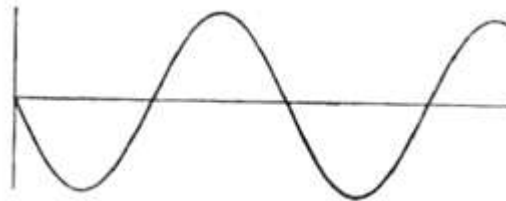
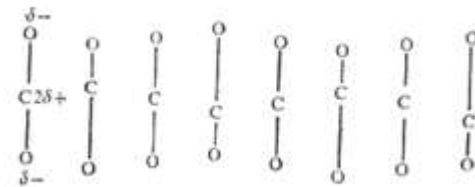


Şəkil. CO₂ molekulunun simmetrik valent rəqətməsi

Bu halda oksigen atomlarının hər ikisi eyni fazada karbon atomundan ya uzaqlaşır (dartılmış hal), ya da yaxınlaşır (sıxılmış hal). Göründüyü kimi istər dartılmış, istərsə sıxılmış halda CO₂ molekulunda məcmuu dipol ilkin halda olduğu kimi sıfıra bərabərdir. Deməli CO₂ molekulunun simmetrik valent rəqs etməsi infraqırmızı oblastda aktiv deyildir yəni ona müvafiq olan zolaq müşahidə olunmur

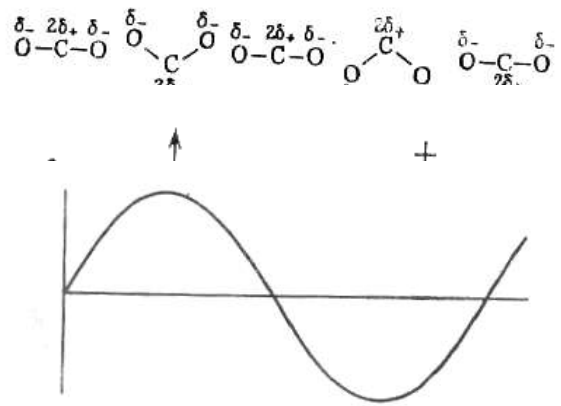
Antisimmetrik valent rəqətməsi

Bu halda oksigen atomları mütəlif fazada rəqs edirlər. Bir oksigen karbona yaxınlaşdıqda digəri uzaqlaşır. Şəkildən göründüyü kimi bu rəqətmənin baş verməsi zamanı molekulun elektrik xassəsi sinusodial qanun əsasında dəyişir. Bu rəqətmə zamanı şəkildən göründüyü kimi ilkin haldan fərqli olaraq molekulda dipol momenti əmələ gəlir. CO₂ molekulunun antisimmetrik valent rəqətməsi infraqırmızı oblastda aktivdir .



Şəkil. CO₂ molekulunun antisimmetrik valent rəqətməsi

Deformasion rəqsetmə



Şəkil. CO₂ molekulunun deformasion rəqsetməsi

Bu rəqsetmənin baş verməsi zamanı əlaqənin uzunluğu yox, valent bucağı dəyişir, yəni molekul deformasiyaya uğrayır. Göründüyü kimi, deformasion rəqsetmə nəticəsində molekulda dövrü olaraq dipol momenti yaranır. Deməli CO₂ molekulunun deformasiyon rəqsetməsi infraqırmızı oblastda aktivdir.

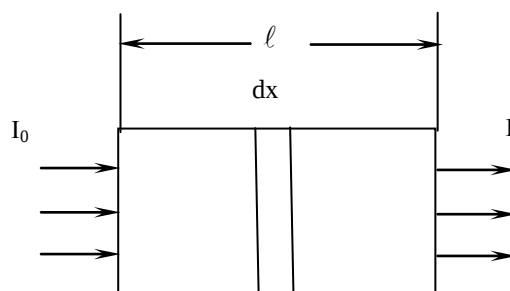
Əgər molekulda ilkin halda dipol momenti yoxdursa və fırlanma və ya rəqsetmə keçidi zamanı dipol yaranmırsa belə keçidlər kombinasiyon səpələnmə oblastında aktiv olur. Bunun üçün zəruri şərt keçid nəticəsində molekulun elektrik polyarlaşmasının yaranmasıdır (sonradan nəzərdən keçiriləcək).

I.6. Işıq udmanın miqdarı xarakteristikası. Buger-Lambert–Ber qanunu

Spektrlərin qrafiki təsvirində absis oxunda elektromaqnit şüalanmasının bizə artıq məlum olan aşağıdakı xarakteristikalarından biri qeyd edilir:

1) λ (sm, mkm, nm, Å⁰); 2) ν (san⁻¹); 3) $\bar{\nu}$ (sm⁻¹).

Ordinat oxunda isə öyrənilən obyekt tərəfindən udulan, şüalanan və ya kombinasiyon səpələnen elektromaqnit şüalanmasının intensivliyi qeyd edilir. İntensivliyin müəyyən edilməsi spektroskopiyanın fundamental miqdarı qanunu olan Buger-Lambert-Ber qanununa əsaslanır.



Fərz edək ki, qalınlığı l olan təbəqədən (maddə maye halda olduqda, həmin təbəqənin qiyməti maddənin yerləşdiyi küvetin qalınlığına bərabər olur) ilkin intensivliyi I_0 olan şüa keçir və maddədən keçdikdən sonra onun intensivliyi I -yə qədər azalır (şəkil yuxarıda). Hər hansı bir sonsuz kiçik dx qalınlığında intensivliyin azalması

$$dI_x = -kI_x dx$$

ifadəsi ilə müəyyən edilir. Bu ifadədə mənfi işarəsi qalınlığın artması ilə intensivliyin azalmasını göstərir. Ümumi l qalınlığı boyunca intensivliyin azalmasını müəyyən etmək üçün bu ifadə müvafiq sərhədlər daxilində inteqrallanmalıdır.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} = -k \int_0^l dx$$

Buradan:

$$I = I_0 e^{-kl} \quad (1)$$

(1) ifadəsi Buger-Lambert-Ber qanununun riyazi ifadələrindən biridir. Bu ifadədə k -udma əmsalı adlanır. (1) ifadəsinin praktikada istifadə olunan digər formalarından biri aşağıdakı kimidir:

$$I = I_0 e^{\varepsilon c_m l}$$

$$k = \varepsilon c_m$$

Burada ε udma əmsalı və ya ekstinsiya əmsalı adlanır. c_m -molyar qatılıqdır.

$$T = \frac{I}{I_0} 100\%$$

kəmiyyəti buraxma

$$D = kl = \varepsilon c_m l = \ln \frac{1}{T}$$

kəmiyyəti optiki sıxlıq adlanır.

Deməli, spektrlərin qrafiki təsvirində ordinat oxunda tətbiq olunan spektral metodun təbiətindən asılı olaraq T, D (əsasən İQ spektroskopiyaya) və

k, ε kəmiyyətlərindən biri göstərilir.

I.7. Difraksiya metodları

Bu metodlar spektral metodlardan fərqli olaraq işığın korpuskulyar yox, dalğa xassələrinə əsaslanır. Başqa sözlə, difraksiya metodları şüalanmanın və ya zərrəciklərin selinin enerjisini dəyişmədən, yəni elastik səpələnməsinə əsaslanır. Məlumdur ki, şüalanmanın enerjisi ilə dalğa uzunluğu arasında aşağıdakı əlaqə vardır:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E_\nu} h$$

Kvant meaxnikasına görə əgər m kütləli elementar hissəcik ν sürəti ilə hərəkət edirsə onda:

$$\lambda = h/(mv)$$

Difraksiya hadisəsinin müşahidə olunması üçün əsas şərt ondan ibarətdir ki, elektromaqnit şüalanmasının dalğa uzunluğu λ şüalanmanı səpələyən atomlar arasındakı r məsafəsinə ya yaxın olmalı, ya da ondan müəyyən qədər kiçik olmalıdır. Bu metodlar içərsində ən çox yayılanlar aşağıdakılardır: rentgeneoqrafiya, elektronqrafiya, neytronoqrafiya.

Rentgenoqrafiyada: $\lambda = 10^{-1} \text{ nm}$, elektronqrafiyada: $\lambda = 5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$, neytronoqrafiyada: $\lambda = 10^{-1} \text{ nm}$.

Quruluş tədqiqatlarında səpələnən şüanın intensivliyinin səpələnmə bucağından asılılığı öyrənilir. İntensivliyin səpələnmə bucağından asılı olaraq paylanması quruluş parametrlərindən asılıdır. Rentgen şüaları, elektronlar və neytronlar təbiətcə bir-birindən fərqləndiyindən onların öyrənilən maddə ilə qarşılıqlı təsiri spesifikliyinə görə bir-birindən fərqlənməlidir. Rentgen şüaları atom və molekulların elektronları tərəfindən, elektronlar nüvə və elektronların yaratdıqları elektrik sahəsi tərəfindən, neytronlar isə nüvə qüvvələri tərəfindən səpəllirlər. Atomlar tərəfindən səpələnmə intensivliyinə görə rentgeneoqrafiya, elektronqrafiya və neytronoqrafiya arasında aşağıdakı nisbət mövcuddur:

$$J_r : J_e : J_n \approx 1 : 10^6 : 10^{-2}$$

Elektronlar üçün xarakterik olan maksimal səpələnmə həmin metodun çox nazik təbəqələrin ($10^{-6} \dots 10^{-5} \text{ sm}$) və qaz fazada molekulların tədqiqində tətbiq olunmasına imkan verir. Rentgeneoqrafiya və neytronoqrafiya metodlarından əsasən maddələrin kondensləşmiş fazalarının, yəni makroskopik obyektlərin tədqiqində istifadə edilir (rentgenoqrafiyada millimetrin hissəsi, neytronoqrafiyada bir neçə millimeter qalınlığında). Rentgen şüalarının, elektronların və neytronların onları səpən atomun atom nömrəsi Z -dən asılılığı müxtəlifdir. Atomların səpələnmə qabiliyyətini miqdarı olaraq atom səpələnmə amplitudası $f(\theta)$ ilə təyin edirlər (θ -səpələnmə bucağıdır). Kiçik səpələnmə bucaqlarında rentgen şüaları üçün səpələnmə intensivliyi Z -lə, böyük səpələnmə bucaqlarında isə $Z^{1/2}$ -lə düz mütənasibdir. Elektronların səpələnmə intensivliyi $Z^{2/3}$ ilə mütənasibdir. Neytronların səpələyən nüvələrin ölçüsü həddən artıq kiçik olduğu üçün onların səpələnmə intensivliyi səpələnmə bucağından praktiki olaraq asılı deyildir..

Qeyd edilənlər göstərir ki rentgeneoqrafiyada ağır atomların iştirakı ilə çox yüngül atomların koordinatlarının təyin olunması prinsipial olaraq çətindir. Çünki hidrogen üçün Z -in qiyməti həddən artıq kiçikdir. Hidrogen atomu neytronoqrafiya metodu ilə çox dəqiq təyin olunur.

I.12.Molekullarda hərəkət növləri və molekulyar spektrlərin tipləri

Molekulyar spektrlərin xüsusiyyətləri molekullarda hərəkət növlərinin mürəkkəbliyi ilə əlaqədardır. Bildiyimiz kimi molekulda əsas hərəkət növləri aşağıdakılardır: elektronların nüvələr ətrafında fırlanma hərəkəti, nüvələrin tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs etməsi, molekulun bütöv bir tam kimi fırlanması. İlkin yaxınlaşmada molekulun ümumi enerjini bu üç hərəkət formasının enerjilərinin cəminə bərabər kimi götürülür.

$$E = E_{el} + E_{r,e} + E_f$$

Daha dəqiq hesabatlarda bu hərəkətlər arasında qarşılıqlı təsir də nəzərə alınır.

$$E = E_{el} + E_{r,e} + E_f + E'_{el-r,e} + E'_{el-f} + E'_{r,e-f}$$

E' -lərlə müvafiq qarşılıqlı təsir enerjiləri ifadə edilmişlər. Hesabatlar göstərir ki, elektron, rəqsetmə və fırlanma enerjilərinin qiymətləri bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir: ($E_{el} \sim 100$); ($E_{r,e} \sim 1 \div 10$); ($E_f \sim 0,01 \div 0,1$) kkal.

Bu səbəbdən müvafiq spektrlərdə udma zolaqları elektromaqnit şkalasının çox müxtəlif oblastlarında müşahidə olunur. Hesabatlar göstərir ki:

$$\frac{v_{r,e}}{v_{el}} = \sqrt{\frac{m_{el}}{m_N}} \quad \frac{v_f}{v_{el}} = \frac{m_{el}}{m_N}$$

m_{el} və m_N müvafiq olaraq elektronun və nüvənin kütlələridir. Yuxarıda yazılanlardan:

$$v_{r,e} = (0,01 \div 0,1)v_{el} \quad v_f = (0,0001 \div 0,001)v_{el}$$

Bu hesabatlar nəticəsində alınır ki, elektron spektrləri elektromaqnit şüalanması şkalasında 10000 sm^{-1} -dən yuxarıda, rəqsetmə spektrləri $100-10000 \text{ sm}^{-1}$ intervalında, fırlanma spetrləri isə 100 sm^{-1} dən kiçik oblastlarda müşahidə edilir.

1.8. Elektron, rəqsetmə və fırlanma spektrlərinin təbiəti

Bu hərəkət formalarına müvafiq olan enerjilərin bir-birindən yuxarıda göstərildiyi kimi kəskin fərqlənməsi onu göstərir ki, həmin enerji formaları ayrı-ayrılıqda kvantlana bilərlər. Əvvəlcə elektron enerjisi kvantlanır, sonra elektron enerjisinin verilmiş qiymətində rəqsetmə enerjisi kvantlanır və nəhayət elektron və rəqsetmə enerjilərinin verilmiş qiymətlərində fırlanma enerjisi kvantlanır. Dediklərimizi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar (sxem aşağıda):

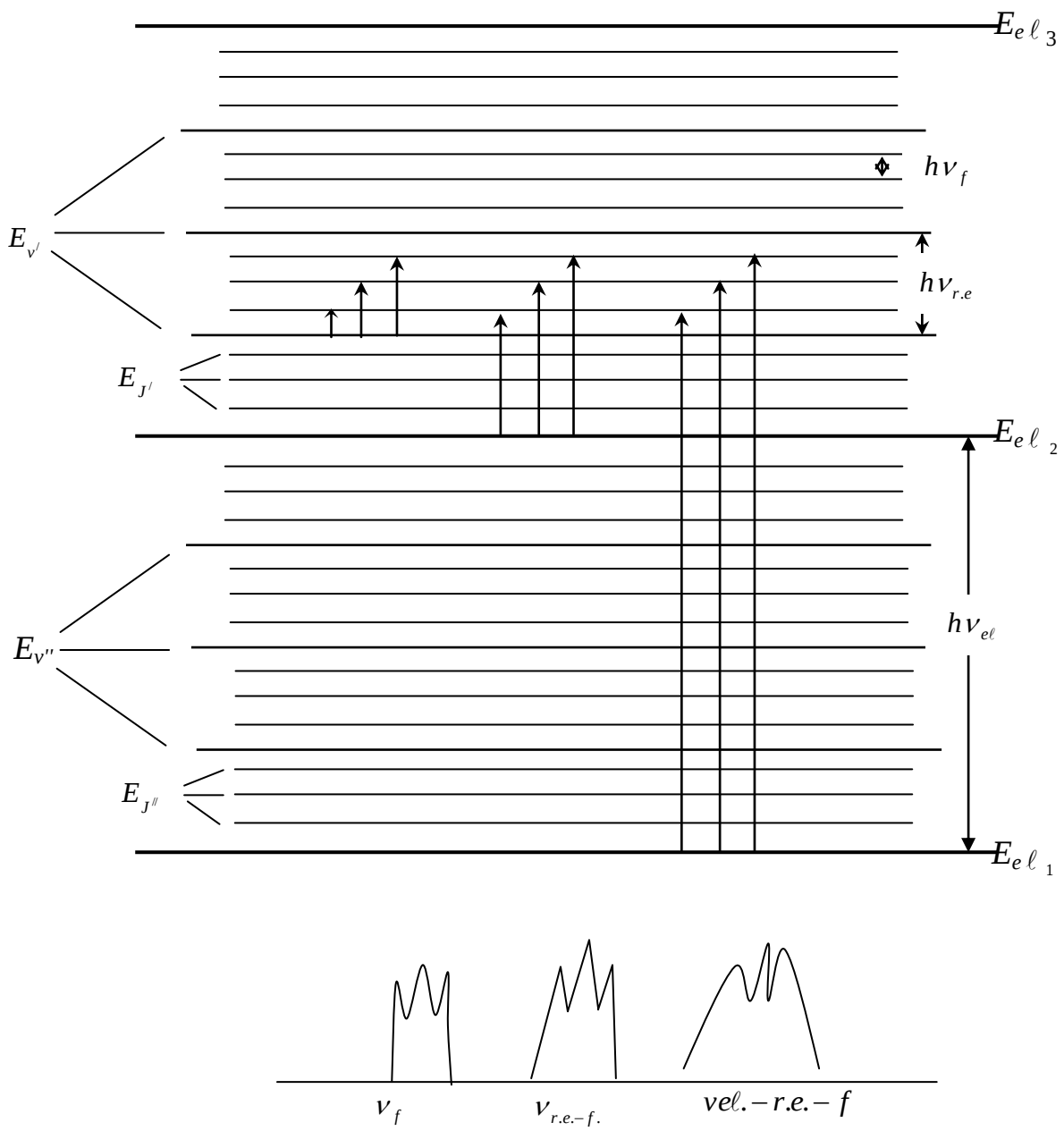
Göründüyü kimi hər bir elektron keçidi enerjisinə bir neçə rəqsetmə keçidi enerjisi, hər bir rəqsetmə keçidi enerjisinə isə bir neçə fırlanma keçidi enerjisi uyğun gəlir. Sistemdə hər hansı E_{el_1} və E_{el_2} səviyyələri arasında mümkün ola biləcək keçidləri nəzərdən keçirək.

Bu sxem əsasında göstərmək olar ki, təsvir edilən elektron keçidi üçün:

$$h\nu = E_2 - E_1 = (E_{el_2} - E_{el_1}) + (E_{r,e'} - E_{r,e''}) + (E_{f,J'} - E_{f,J''}) = h\nu_{el} + h\nu_{r,e} + h\nu_f$$

$\Delta E_{el} = \Delta E_{r,e} = 0$ halında sistemdə ancaq fırlanma keçidi reallaşa bilər. Sxemdə bu keçidlər $E_{el_2} + E_{r,e_1}$ səviyyəsindən başlayır. Sxemdə üç oxla göstərilən bu üç fırlanma keçidinə üç maksimuma malik olan mürəkkəb udma zolağı uyğun gəlir (bax.sxemin aşağı hissəsi, sol tərəf).

İndi fərz edək ki, $\Delta E_{el} = 0$ $\Delta E_{r,e} \neq 0$; $\Delta E_f \neq 0$. Bu halda təbiidir ki, rəqsetmə-fırlanma keçidləri baş verməlidir. Sxemdə bu keçidlər II elektron səviyyəsinin v_0 və v_1 rəqsetmə səviyyələri arasında baş verir. Bu keçidə müvafiq olan zolaqlar spektrin daha yüksək tezlikli oblastında müşahidə olunur və təbiidir ki, bu zolaqların eni fırlanma zolaqlarına müvafiq olan



zolağın eninə nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə böyük olmalıdır.(bax:sxemin aşağı hissəsi,mərkəz).

$\Delta E_{el} \neq 0$ $\Delta E_{r,e} \neq 0$; $\Delta E_f \neq 0$ halında elektron-rəqsetmə - fırlanma keçidi reallaşır. Təbiidir ki, bu keçidin reallaşması əhəmiyyətli dərəcədə enerji sərfi tələb edir. Bununla əlaqədar molekulun tipindən asılı olaraq, həmin zolaq görünmə və ya ultrabənövşəyi oblastda müşahidə edilir. Həssas cihazların tətbiqi ilə elektron keçidlərinə uyğun olan zolaqda fırlanma keçidlərini xarakterizə edən maksimumları qazlar üçün müşahidə etmək mümkündür (bax: sxemin aşağı hissəsi, sağ tərəf).

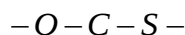
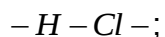
Nəzərdən keçirdiyimiz sxemdə sadəlik xatirinə bütün keçidlər üçün son fırlanma yarım səviyyələri eyni götürülmüşdür. Həqiqətdə isə son yarım səviyyələr çox müxtəlif ola bilərlər. Spektroskopiyanın əsas məqsədlərindən biri müşahidə olunan bu keçidləri molekulun quruluşu ilə əlaqələndirməkdir.

II. MİKRODALĞA SPEKTROSKOPİYASI

II.1. Molekulların fırlanması

Fizika kursundan məlumdur ki, bərk cismin fırlanmasını onun ağırlıq mərkəzindən keçən və bir-birinə perpendikulyar üç ox üzrə tərkib hissələrinə ayırmaq olar. Təbiidir ki, həmin cisim verilən istiqamətlərdə hərəkət miqdarı momentlərinə malik olmalıdır. Həmin oxları $a; b; c$ kimi işarələsək, müvafiq hərəkət miqdarı momentləri $I_a; I_b; I_c$ olacaq. Fırlanma spektroskopiyasında molekulların aşağıdakı təsnifatından istifadə edirlər:

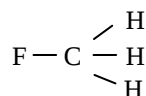
1. Xətti molekullar



Bu halda I_a - atomları birləşdirən xətt üzrə fırlanmanı xarakterizə edir və təbiidir ki, müvafiq ətalət momentinin qiyməti $I_a \approx 0$ olmalıdır. I_b - molekulun uclarının vərəq müstəvisi üzrə fırlanmasını xarakterizə edir. I_c molekulun uclarının vərəq müstəvisinə perpendikulyar müstəvi üzrə fırlanmasını xarakterizə edir və təbiidir ki, verilən halda həmin ətalət momentlərinin qiyməti bir-birinə bərabər olmalıdır. Deməli, xətti molekullar üçün fırlanma şərtləri:

$$\left. \begin{array}{l} I_a \approx 0 \\ I_b = I_c \neq 0 \end{array} \right\}$$

2. Simmetrik fırfırlar



Bildiyimiz kimi bu molekul tetraedrik quruluşa malikdir. Təbiidir ki, bu hal üçün də I_b və I_c - in qiymətləri bərabər olmalıdır. Xətti molekullardan fərqli olaraq bu halda $I_a \neq 0$. Çünki, H atomları müxtəlif müstəvilərdə yerləşmişlər. Deməli simmetrik fırfırlar üçün fırlanma şərtləri:

$$\left. \begin{array}{l} I_a = 0 \\ I_b = I_c \neq 0 \end{array} \right\}$$

Simmetrik fırfırların özlərini adətən iki yarım qrupa bölürlər:

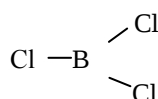
2a. Dartılmış simmetrik fırfırlar

Onlar üçün fırlanma şərti $I_b = I_c > I_a$.

2b. Sıxılmış simmetrik fırfırlar

Onlar üçün fırlanma şərti $I_b = I_c < I_a$.

3. Müstəvi fırfırlar da mövcuddur. Məs.:



Bu halda fırlanma şərti:

$$I_a = 2I_b = 2I_c.$$

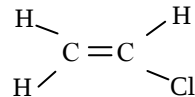
4. Sferik fırfırlar.

Bunlara tipik misal kimi düzgün tetraedrik quruluşa malik olan CH_4 molekulunu göstərmək olar. Bu halda fırlanma şərti $I_a = I_b = I_c$.

Bu tip molekullar istər ilkin dipol momentinə, istərsə də induksiya olunmuş halda dipol momentinə malik olmadıqlarından, artıq bizə məlum olduğu kimi onlar üçün adi fırlanma spektri müşahidə olunmur. Bu cür molekullar kombinasiyon fırlanma spektroskopiyası metodu ilə tədqiq olunurlar.

5. Assimetrik fırfırlar.

Bunlara misal olaraq



molekulunu göstərmək olar.

Bu halda fırlanma şərti: $I_a \neq I_b \neq I_c$.

II.2. Fırlanma spektrləri: ikiatomlu sərt molekullar

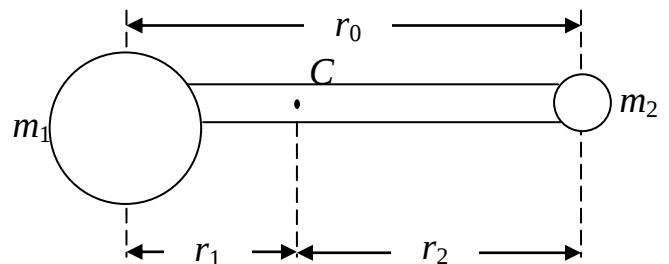
Bu halda molekulun ucları ağırlıq mərkəzi olan C nöqtəsi ətrafında fırlanırlar. Tarazlıq halında ağırlıq mərkəzi üçün

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (1)$$

şərti ödənməlidir. Bu fırlanmaya müvafiq ətalət momen-

tinin qiyməti aşağıdakı formul üzrə müəyyənləşdirilir.

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (2)$$



(2) tənliyində (1) tənliyinin qiymətini nəzərə alsaq

$$I = m_2 r_2 r_1 + m_1 r_1 r_2 = r_1 r_2 (m_1 + m_2) \quad (3)$$

(1) tənliyi əsasında yazmaq olar ki,

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 = m_2 (r_0 - r_1)$$

buradan

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0 \quad (4)$$

Analoji ifadəni r_2 üçün yazsaq:

$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0 \quad (5)$$

(4) və (5) ifadələrini (3) ifadəsində nəzərə alsaq:

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2 \quad (6)$$

bu ifadədə

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

gətirilmiş kütlə adlanır.

Göründüyü kimi:
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Verilən bu sistem üçün məsələnin Şredinger tənliyi ilə həlli göstərir ki, ikiatomlu sərt molekulun fırlanması üçün mövcud ola biləcək energetik səviyyələr aşağıdakı ifadə ilə müəyyənləşdirilir.

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \text{ (Coul)} \quad (8)$$

Bu ifadədə J fırlanma kvant ədədi adlanır və Şredinger tənliyinin həlli göstərir ki, J sıfırdan başlayaraq tam qiymətlər alır.

$$J = 0; 1; 2; 3... \quad (9)$$

(8) ifadəsində enerjinin qiyməti coulta verilmişdir. Lakin məlum olduğu kimi spektroskopiya adətən enerjinin sm^{-1} ilə ifadəsindən istifadə edilir. Coudan sm^{-1} -ə keçmək üçün enerjinin (8) tənliyi ilə müəyyən edilən qiymətini hc kəmiyyətinə bölmək lazımdır. Onda

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h^2}{8\pi^2 cI} J(J+1) \text{ sm}^{-1} \quad (10)$$

Tutaq ki, b oxu üzrə fırlanmanı nəzərdən keçiririk. Onda (10) ifadəsi aşağıdakı şəkildə olacaq

$$\varepsilon_J = \frac{E_J}{hc} = \frac{h^2}{8\pi^2 cI_b} J(J+1) \quad (10')$$

Məlum olduğu kimi, bu tip molekullar üçün $I_b = I_c$ olduğundan b və ya c oxu üzrə ətalet momentinin hansının götürülməyinin fərqi yoxdur. (10') tənliyində

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 cI_b} \quad (11)$$

əvəzləməsini aparaq. Onda:

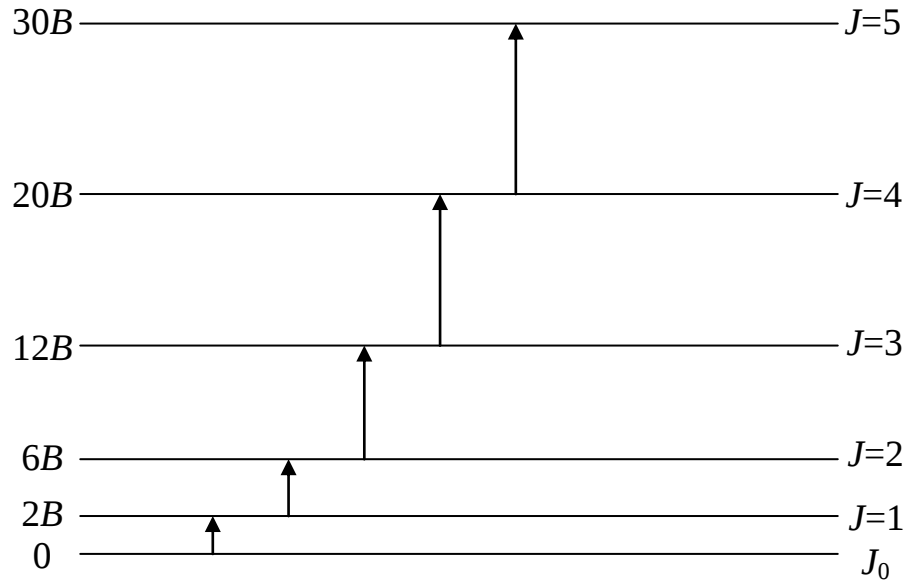
$$\varepsilon_J = BJ(J+1) \quad (12)$$

(11) tənliyi ilə müəyyən edilən B kəmiyyəti fırlanma sabiti adlanır və spektroskopiyanın bu sahəsində mühüm əhəmiyyət kəsb edir. (12) tənliyi əsasında fırlanma kvant ədədinin ayrı-ayrı qiymətlərində Σ_J -in qiymətini nəzərdən keçirək.

1. $J = 0$ $\varepsilon_J = 0$ Fırlanma mövcud deyil.
2. $J = 1$ $\varepsilon_J = 2B$
3. $J = 2$ $\varepsilon_J = 6B$
4. $J = 3$ $\varepsilon_J = 12B$

5. $J = 4$ $\varepsilon_J = 20B$
6. $J = 5$ $\varepsilon_J = 30B$
7. $J = 6$ $\varepsilon_J = 42B$

Bunları sxematik olaraq göstərsək.



Məlumdur ki, spektroskopiyada energetik səviyyələrin qiymətləri yox, onlar arasındakı fərq əhəmiyyət kəsb edir. Ayrı-ayrı keçidlər üçün dalğa ədədinin qiymətlərini hesablamaq olar.

$$\nu_{J=0 \rightarrow J=1} = 2B - 0 = 2B$$

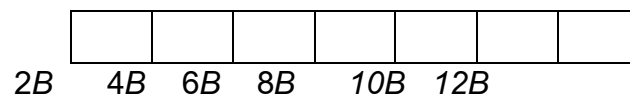
$$\nu_{J=1 \rightarrow J=2} = 6B - 2B = 4B$$

$$\nu_{J=2 \rightarrow J=3} = 12B - 6B = 6B$$

$$\nu_{J=3 \rightarrow J=4} = 20B - 12B = 8B$$

$$\nu_{J \rightarrow J+1} = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1) \quad (13)$$

Axırıncı ifadə göstərir ki, ikiatomlu sərt molekulun fırlanma spektri bir-birindən $2B$ məsafəsində yerləşmiş xəttlərdən ibarətdir.



Biz indiyə qədər yalnız qonşu səviyyələrə keçidləri nəzərdən keçirmişdik. Yəni, $J = 1 \rightarrow J = 3$; $J = 2 \rightarrow J = 4$ və s. bu tipli keçidləri araşdırmamışıq. Şredinger tənliyinin həlli göstərir ki, yalnız o keçidlər mümkündür ki, onlar üçün $\Delta J = \pm 1$ şərti ödənilsin. Axırıncı ifadə ikiatomlu sərt molekullar üçün fırlanma keçidlərinin seçmə qaydasıdır. Bütün bu dediklərimiz HCl ; CO kimi heteropalyar molekullara aiddir. Çünki bu molekullarda dipol momentləri mövcud olduğu üçün elektromaqnit şüalanmasının elektrik komponenti udularaq həmin molekullarda elektrik işi görür və nəticədə fırlanma keçidi reallaşır. Bu göstərilən səbəbdən H_2 , N_2 kimi molekullarda göstərilən fırlanma keçidlərinin reallaşması mümkün deyildir.

II.3. Molekulun radiusunun təyini

İndi isə CO molekulunun misalında təcrübədə alınmış fırlanma spektri əsasında molekulun radiusunu təyin edək. Təcrübədə alınmışdır ki, CO molekulunun fırlanma spektrində I xəttin vəziyyəti aşağıdakı qiymətə malikdir.

$$\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 3,84235 \text{ sm}^{-1}$$

Artıq bizə məlumdur ki, dalğa ədədinin bu qiyməti $2B$ -ə bərabərdir. $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 2B$ buradan B -

ni təyin etsək $B = 1,92118 \text{ sm}^{-1}$. Məlumdur ki, $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$,

$$\text{buradan } I_{CO} = \frac{h}{8\pi^2 c B} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot (3,14)^2 \cdot 2,99793 \cdot 10^{10} \cdot 1,92118} = 14,5695 \cdot 10^{-47} \text{ kq} \cdot \text{m}^2$$

Məlumdur ki, H, C və O üçün atom çəkiləri aşağıdakı kimidir.

$$H = 1,0080; C = 12,0000; O = 15,9994$$

Digər tərəfdən H atomunun mütləq çəkisi $1,67343 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$

Bu rəqəmlərə əsaslanaraq C və O üçün mütləq kütlələri tapsaq

$$m_C = 19,92168 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$$

$$m_O = 26,56136 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$$

Bu əsasda CO molekulasının mütləq çəkisi

$$m_{CO} = 46,48303 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$$

Aldığınız rəqəmlərlə CO molekulasının gətirilmiş kütləsi təyin edək.

$$\mu_{CO} = \frac{m_C \cdot m_O}{m_C + m_O} = \frac{19,92168 \cdot 10^{-27} \cdot 26,56136 \cdot 10^{-27}}{46,48303 \cdot 10^{-27}} = 11,38365 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$$

Məlumdur ki, $I_{CO} = \mu_{CO} \cdot r_{CO}^2$ buradan

$$r_{CO}^2 = \frac{I_{CO}}{\mu_{CO}} = \frac{14,5695 \cdot 10^{-47}}{11,38365 \cdot 10^{-27}} = 1,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

buradan $r_{CO} = 0,1131 \text{ nm} = 1,131 \text{ \AA}$.

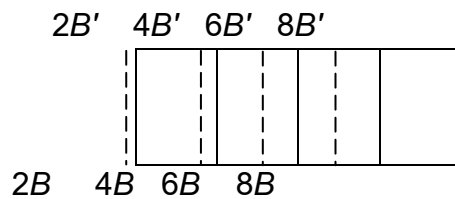
II.4. İzotop əvəzetmə üsulu

Məlumdur ki, hər hansı molekulun tərkibində, o cümlədən ikiatomlu molekulun tərkibində atomlardan birini və ya hər ikisini öz izotop ilə əvəz etsək alınan birləşmə kimyəvi cəhətcə ilkin birləşmə ilə identik olacaq. O cümlədən izotop əvəzləmə zamanı nüvələr arasındakı məsafə də dəyişilmir. Lakin izotop əvəzləmədə kütlə dəyişdiyi üçün həmin molekulun gətirilmiş kütləsi, onunla əlaqədar ətalət momenti, ətalət momenti ilə əlaqədar fırlanma sabiti B -nin qiyməti və buna görə də fırlanma spektri dəyişir. Tutaq ki, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ molekulundan izotop əvəzləmə vasitəsilə $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ molekulunu almışıq. İl halda, təbiidir ki, gətirilmiş kütlənin qiyməti I hala nisbətən çox olmalıdır.

$$I. \quad \mu_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}} = \frac{m_{^{12}\text{C}} \cdot m_{\text{O}}}{m_{^{12}\text{C}} + m_{\text{O}}}$$

$$II. \quad \mu_{^{13}\text{C}^{16}\text{O}} = \frac{m_{^{13}\text{C}} \cdot m_{\text{O}}}{m_{^{13}\text{C}} + m_{\text{O}}}$$

İzotop əvəzlənmiş molekulda gətirilmiş kütlə çox olduğundan $I_{^{13}\text{C}^{16}\text{O}} > I_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}$ olur. Buna görə də fırlanma sabitinin formuluna əsasən yazmaq olar ki, $(B')B_{^{13}\text{C}^{16}\text{O}} < B_{^{12}\text{C}^{16}\text{O}}$ ($B' < B$). Aldığımız axırıncı ifadə onu göstərir ki, molekulun tərkibində element öz ağır izotopu ilə əvəz olunarsa, onda həmin molekulun fırlanma spektrlərində xətlər ilkin molekulanın spektrinə nisbətən daha sıx yerləşəcəklər. Bunu böyüdülmüş masştabda göstərsək



Bu dediklərimizə əsaslanaraq fırlanma spektrləri əsasında izotop əvəz olunmuş molekulalar üçün atom kütlələrinin dəqiq qiymətini təyin etmək mümkündür. Məs.: belə bir misalı nəzərdən keçirək. Artıq qeyd etdik ki, təcrübi spektr göstərir ki, CO molekulası üçün I xətt: $\bar{\nu}_{0 \rightarrow 1} = 3,84235 \text{ sm}^{-1}$.

Təcrübi spektr göstərir ki, həmin molekulun izotop əvəzlənmiş formasının spektrində I xətt üçün $^{13}\text{C}^{16}\text{O} \quad \bar{\nu}_0 \rightarrow 1 = 3,67337 \text{ sm}^{-1}$

Bunlar əsasında B -nin qiymətini təyin etsək,

$$B = 1,92118 \text{ sm}^{-1} ; \quad B' = 1,83669 \text{ sm}^{-1}$$

Dediyimiz kimi B' daha ağır izotop saxlayan molekulaya aiddir. Fırlanma sabitlərinin nisbətini təyin etsək:

$$\frac{B}{B'} = \frac{h}{8\pi^2 CI} \cdot \frac{8\pi^2 CI'}{h} = \frac{I'}{I} = \frac{\mu'}{\mu} = 1,046$$

Müvafiq rəqəmləri yerinə yazsaq

$$\frac{\mu'}{\mu} = 1,046 = \frac{15,9994 \cdot m_{^{13}\text{C}}}{15,9994 \cdot m_{^{12}\text{C}}} \cdot \frac{12 + 15,9994}{12 \cdot 15,9994}$$

buradan: $m_{^{13}\text{C}} = 13,0007$. Alınmış bu rəqəm digər metodlarla alınmış rəqəmlərdən cəmi 0,02% fərqlənir. Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, göstərdiyimiz bu spektr elə təbii CO qazı üçün alınmışdır ki, onun tərkibində cəmi 1% izotop əvəzlənmiş $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ molekulı var. Digər tərəfdən alınmış spektrlərdə intensivlikləri müqayisə etməklə, izotop əvəzlənmiş molekulanın qatılığını təyin etmək mümkündür.

II.5. Fırlanma spektrləri: ikiatomlu qeyri sərt molekulalar

Biz yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz hesablamalarda fırlanma spektrində ancaq 1 xətti götürdük (yəni $2B$). Məsələ burasındadır ki, təcrübədə alınmış spektrlər göstərir ki, J - fırlanma kvant ədədinin qiyməti artdıqca, xəttlər arasındakı məsafə $2B$ -dən müəyyən qədər fərqli olur. Məsələ burasındadır ki, əlaqənin sərtliyi haqqında olan fərziyyə müəyyən qədər təqribi xarakter daşıyır. Təcrübədə alınmış spektrlər göstərir ki, əslində kimyəvi əlaqələr yalnız müəyyən həddə qədər elastikdir və J -nin qiyməti artdıqca fırlanma sürətinin artması ilə mərkəzdən qaçma qüvvəsinin artması nəticəsində əlaqənin uzunluğu artır. Əlaqənin elastikliyi ilə bağlı iki məsələni nəzərdən keçirək. Əvvəla, əlaqə elastikdirsə, onda həmin molekula müəyyən rəqsetmə enerjisinə malik olmalıdır. Bu rəqsetmə zamanı molekula dövrü olaraq sıxılma və dartılmaya məruz qalır. Bu rəqsetmə 2 faktordan: atomların kütləsindən və elastiklikdən asılıdır. Axırncı faktor əlaqənin qüvvə sabiti k ilə xarakterizə edilir.

$$k = 4\pi^2 c^2 \omega^2 \mu \quad (1)$$

Bu ifadədə $\omega \text{ sm}^{-1}$ vahidi ilə ifadə edilmiş rəqsetmə tezliyidir. təbiidir ki, B -nin J -dən asılılığı məhz qüvvə sabiti ilə əlaqədardır. Əlaqə nə qədər zəif olsa, fırlanma zamanı mərkəzdən qaçma qüvvəsinin təsiri altında molekula daha çox deformasiya olunacaq. Elastikliklə əlaqədar olaraq, II məsələ ondan ibarətdir ki, rəqsetmə zamanı fırlanma sabiti və molekulun radiusu dəyişir. Molekula tam bir dövr fırlanma hərəkəti həyata keçirdikdə yüzrlə rəqsetmə hərəkəti reallaşır və deməli mikrodalğa spektroskopiyası vasitəsilə alınan kəmiyyətlər müəyyən qədər yuvarlaqlaşmış xarakter daşıyır. Bu deyilənlər əsasında qeyd edək ki, HF molekulunun fırlanma spektri fırlanma kvant ədədinin müəyyən qiymətlərindən başlayaraq mikrodalğa oblastında yox, infraqırmızı oblastda müşahidə edilir. Bu onu göstərir ki, həqiqətən də spektral oblastlar arasında kəskin sərhəd yoxdur. HF molekulasının fırlanma spektrində xəttlərin mikrodalğa oblastında yox, infraqırmızı oblastda müşahidə edilməsini aşağıdakı iki səbəblə izah etmək mümkündür. Əvvəla bu molekulanı təşkil edən atomların kütləsi həddən artıq kiçik olduqlarından $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

düsturuna görə gətirilmiş kütlənin, $I = \mu r^2$ düsturuna görə ətalət momentinin qiyməti çox kiçik olur. Buna görə də $B = \frac{h}{8\pi^2 I c}$ düsturuna görə B -nin qiyməti çox artır. Digər tərəfdən bu molekulada əlaqənin uzunluğu çox kiçik olduğundan I - ni (I_e və ya I_c) qiyməti çox kiçik olur ki, bu da B -nin bir daha artmasına səbəb olur. Bu göstərilən iki səbəbdən HF molekulunun spektrində xəttlər arasında məsafələr kəskin artır və fırlanma kvant ədədinin müəyyən qiymətlərindən sonra həmin xəttlər artıq mikrodalğa oblastında yox, infraqırmızı oblastda müşahidə olunur. Şredinger tənliyinin həlli q/sərt molekulalar üçün yol verilmiş fırlanma keçidlərinin enerjilərinin qiymətini müəyyən etməyə imkan verir:

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h}{32\pi^4 I^2 r^2 k} J^2(J+1)^2 \text{ (Coul)} \quad (1)$$

Bu ifadədə enerjinin qiyməti Coul ilə verilmiş. Bu vahiddən sm^{-1} vahidinə keçmək üçün enerjinin qiymətini h kəmiyyətinə bölməliyik.

$$E_J = BJ(J+1) - \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k c} J^2 (J+1)^2 \quad (2)$$

Bu ifadədə $D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k c} \quad (3)$

əvəzləməsi aparsaq:

$$E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (4)$$

Axırıncı ifadədə D kəmiyyəti mərkəzdən qaçma dartılmasının sabiti adlanır və o kəmiyyət həmişə müsbət qiymətlər alır. B , D və k -nın bizə məlum olan ifadələrindən həmin kəmiyyətlər arasında əlaqəni təyin etmək mümkündür:

$$D = \frac{16B^2 \pi^2 c^2 \mu}{k} = \frac{4B^3}{\omega^2} \quad (5)$$

Qeyd etdiyimiz kimi ω rəqətmə tezliyidir. Məlumdur ki, (biz bununla gələcəkdə tanış olacağıq) molekulaların rəqətmə tezliyi 10^3sm^{-1} tərtibindədir. Fırlanma spektrləri ilə tanışlıq göstərdi ki, B -nin qiyməti 10sm^{-1} tərtibindədir. Onda (5) ifadəsindən alınır ki, D -nin qiyməti 10^{-3}sm^{-1} tərtibindədir. Digər sözlə B -nin qiyməti D -nin qiymətindən xeyli böyükdür. Buradan belə bir nəticə çıxır ki, J -nin kiçik qiymətlərində (4) tənliyində $DJ^2(J+1)^2$ kəmiyyətini $BJ(J+1)$ kəmiyyəti ilə müqayisədə nəzərə almamaq olar. Bu tənlikdə II kəmiyyəti adətən $J=10$ qiymətindən sonra nəzərə alırlar. Qeyd edək ki, qeyri-sərt molekullar üçün də Şredinger tənliyinin əsasında alınan seçmə qaydaları sərt molekullar üçün alınmış seçmə qaydaları ilə eynidir: $\Delta J = \pm 1$. (4) tənliyi əsasında qeyri-sərt molekullar üçün fırlanma keçidlərinə uyğun dalğa ədədlərini hesablamaq mümkündür. $J \rightarrow J+1$ keçidi üçün dalğa ədədinin qiymətini hesablasaq:

$$E_{J+1} - E_J = \bar{\nu}_J = [B(J+1)(J+2) - BJ(J+1)] - [D(J+1)^2(J+2)^2 - DJ^2(J+1)^2] = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \quad (\text{sm}^{-1}) \quad (6)$$

Bu hesablanmış dalğa ədədi $J \rightarrow J+1$ ($J+1 \rightarrow J$) keçidini xarakterizə edir. Axırıncı ifadə göstərir ki, q/sərt molekulun spektri sərt molekulun spektrinə oxşardır. Lakin q/sərt molekula halında xəttlər aşağı texliklərə tərəf sürüşmüş olurlar və həm də J -nin qiyməti artdıqca, həmin sürüşmənin qiyməti $(J+1)^3$ -ə mütənəsib olaraq artır. D -nin qiymətinin məlum olması iki səbəbə görə vacibdir: 1) bu halda məlum etmək olur ki, spektrdə müşahidə edilən xətt J -nin məhz hansı qiymətinə uyğundur. Məsələ burasındadır ki, spektrdə bir neçə xətt müşahidə edilərsə, həmişə dəqiq təyin etmək olmur ki, bu keçid J -nin hansı qiymətinə uyğun gəlir. D -nin qiymətinin bilinməsi bu halda aşağıdakı əhəmiyyət kəsb edir. Təcrübi çəkilmiş spektrə əsasən üç xətt üçün dalğa ədədlərinin qiymətləri götürülür. ($\bar{\nu}_e$) sonra (6) tənliyi əsasında üçməchullu üç tənlik sistemi qurulur və J -nin qiyməti təyin edilir. 2) D -nin qiymətini bilməklə (5) tənliyi əsasında ω -nın, yəni molekulun rəqətmə tezliyinin qiymətini təyin etmək mümkündür.

II.6.Fırlanma spektrləri: çoxatomlu molekullar

Xətti molekullar. Əvvəlcə $-O-C-S-$; $-H-C\equiv C-Cl-$ tipli molekulları nəzərdən keçirək. Çünki bu tip molekullarda nisbətən sadə fırlanma spektri alınır. Təbiidir ki, bu halda fırlanma şərtləri iki atomlu molekullarda olduğu kimi $I_a = 0$; $I_b = I_c$ olacaqdır. Şredinger tənliyinin həlli göstərir ki, bu halda da yol verilmiş energetik səviyyələr $E_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$ ifadəsi ilə hesablanı bilər. İkiatomlu molekullar üçün dediklərimiz faktiki olaraq çoxatomlu xətti molekullara aid edilə bilər. Lakin bu molekullar üçün aşağıdakı üç hal nəzərə alınmalıdır.

1. Çoxatomlu xətti molekullarda I_b və I_c -nin qiyməti ikiatomlu molekullarınkına nisbətən xeyli böyük olduğundan fırlanma sabitinin qiymətinə əsasən onların spektrində xəttlər bir-birinə çox yaxın yerləşir. Məs.: əgər ikiatomlu molekulun spektrində B -nin qiyməti 10 sm^{-1} tərtibindədirsə, üçatomlu molekullar üçün onun qiyməti 1 sm^{-1} , daha çox atomlarda daha kiçik qiymətlər alır.

2. Çoxatomlu xətti molekullarda adi fırlanma spektrinin müşahidə olunması üçün mütləq həmin molekulda dipol momentinə malik olmalıdır. Məsələ burasındadır ki, ikiatomlu molekulda da fırlanma spektrinin müşahidə olunması üçün mütləq dipol momenti olmalıdır. Lakin çoxatomlu molekulda elə hal reallaşa bilər ki, ayrı-ayrı əlaqələr dipol momentinə malik olsun, lakin məcmu dipol momenti sıfır bərabər olsun. Məs.: $O=C=O$. Bu molekulda məlum olduğu kimi hər iki CO əlaqəsi dipol momentinə malik olmalarına baxmayaraq, məcmu dipol momenti sıfır bərabərdir və bu səbəbdən həmin molekulda üçün adi fırlanma spektri müşahidə olunmur. Bu halda həmin molekulların izotop əvəzlənmiş formalarından istifadə edilməsi vəziyyəti dəyişmir. Çünki məlum olduğu kimi izotop əvəzləmə molekulda dipol momentinin vəziyyətini dəyişmir. Dediymiz səbəbdən $-O-C-S-$; $-H-C\equiv C-Cl-$ kimi molekullar üçün, dipol momentlərinə malik olduqlarına görə adi fırlanma spektrləri müşahidə edilir.

3. Məlumdur ki, N atomdan ibarət qeyri-tsiklik molekulda $N-1$ cəyda əlaqə vardır. Məs.: $-O-C-S-$ molekulasının fırlanma spektroskopiyası metodu ilə tədqiqi zamanı iki məsafə:

r_{CO} və r_{CS} məsafələri müəyyən edilməlidir. Lakin artıq bildiyimiz kimi bu cür molekullar üçün spektrdən bir ətalət momenti (I_b və ya I_c) müəyyən edilir. Bizə artıq məlum olan tənliklərə görə I -nin bir qiyməti əsasında iki məsafənin təyin edilməsi mümkün deyildir. Bu halda izotop əvəzlənmiş molekulların spektrləri əlavə olaraq tədqiq edilir. Məsələ burasındadır ki, həmin molekullar üçün gətirilmiş kütlənin qiyməti dəyişsə də, əlaqənin uzunluğu dəyişmir. Lakin kütlənin dəyişməsilə əlaqədar ətalət momentinin qiyməti dəyişdiyindən ayrı-ayrı izotoplar üçün I -nin qiyməti müxtəlif olur ki, bu da müvafiq məsafələri hesablamağa imkan verir.

Simmetrik və asimmetrik fırfırlar. Təbiidir ki, xətti molekullara nisbətən simmetrik fırfırlarda fırlanma energetik səviyyələri daha mürəkkəb olur. Buna baxmayaraq yüksək simmetriyanın mövcudluğuna görə bu molekullar üçün nisbətən sadə fırlanma spektri müşahidə edilir. Bildiyimiz kimi simmetrik fırfırlar üçün fırlanma şərti $I_b = I_c \neq 0$; $I_a \neq 0$ kimidir. Xətti molekullardan fərqli olaraq bu halda bir yox, iki ətalət momenti təyin edilir. I_a və I_b (və ya I_c). Bu iki ətalət momentinin əsasında iki atomlar arası məsafə təyin etmək

imkanı yaranır. Lakin, riyazi hesablamalar göstərir ki, məsafələrin təyində iki ətalət momenti əvəzinə onların cəmindən ibarət olan bir ətalət momentindən istifadə etmək daha əlverişlidir. Assimetrik fırlanmalarda təbii ki, çox müəkkəb fırlanma spektri müşahidə edilir və bu molekullar üçün xətti molekullar və simmetrik fırlanmalar halında alınmış analogi ifadələrin çıxarılması praktiki olaraq mümkün deyil və hər bir molekulun spektrinə fərdi yanaşmaq lazımdır.

II.7.Ştark effektinin fırlanma spektroskopiyasında tətbiqi

Məlumdur ki, Ştark effekti o vaxt yaranır ki, tədqiq olunan nümunə yayılan şüanın istiqamətinə paralel və ya perpendikulyar istiqamətdə olan elektrik sahəsinə daxil edilsin. Texniki cəhətcə asan olduğu üçün adətən perpendikulyar istiqamətdən istifadə edirlər. Məlumdur ki, mikrodalğa oblastında aktiv olan molekullar dipol momentinə malik olmalıdır və təbiidir ki, bu cür dipol nümunənin daxil edildiyi elektrik sahəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olmalıdır. Bu qarşılıqlı təsir nəticəsində həmin molekulun fırlanma energetik səviyyələri həyəcanlanmalıdır. Bu həyəcanlanma fırlanma spektrində xətlərin sürüşməsinə səbəb olur. Təbiidir ki, bu sürüşmənin qiyməti $\Delta\nu$ molekulun dipol momenti μ və nümunənin daxil edildiyi sahənin gərginliyi E ilə mütənasib olmalıdır. Təcrübi yolla müəyyən edilmişdir ki, xətti molekullar üçün bu asılılıq: $\Delta\nu = (\mu E)^2$. Qeyri xətti molekullar üçün: $\Delta\nu = \mu E$.

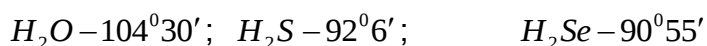
Deyilənlərdən aydın olur ki, elektrik sahəsinin gərginliyi E məlum olarsa, Ştark effekti nəticəsində xətlərin sürüşməsi $\Delta\nu$ -nü ölçməklə molekulun dipol momenti μ -nü təyin etmək olar. Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, bu metodla təyin olunan dipol momenti həqiqi dipol momenti hesab olunur. Çünki fırlanma spektri yalnız çox kiçik qatılığa malik olan qazlar üçün çəkildiyindən bu metodla alınmış dipol momentinin qiyməti molekullar arası qarşılıqlı təsir qüvvələri, həlledicinin təsiri və s. nəticəsində dəyişilmir.

II.8.Mikrodalğa spektroskopiyasının kimyada tətbiqi

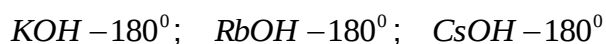
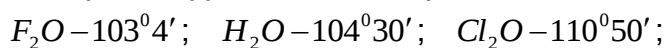
Hal-hazırda mikrodalğa spektroskopiyası müasir kimyanın bir çox sahələrində müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur. Metodun əsas nöqsanı ondan ibarətdir ki, o yalnız qaz halında olan maddələri tədqiq etməyə imkan verir. Digər tərəfdən bu metod çox böyük həssaslığa malik olduğundan, kiçik miqdar maddələri öyrənməyə imkan verir (10^{-2} tor). Bu metod həm də yüksək spesifikasiyə malikdir ki, bu da onu analitik məqsədlərlə istifadə üçün əlverişli edir. Məlumdur ki, adi otaq temperaturunda molekulun demək olar ki, bütün fırlanma energetik səviyyələri müəyyən dolma dərəcəsinə malik olur ki, bu da onların çox kiçik qiymətləri ilə əlaqədardır. Bununla əlaqədar olaraq molekulun fırlanma spektrində çoxlu sayda xətlər müşahidə olunurlar. O xətlər arasındakı məsafəni dəqiq ölçməklə maddənin fərdiliyini təyin etmək və onun tərkibində çox cüzi miqdarda da olsa qarışıqların olub-olmamasını müəyyənləşdirmək mümkündür. Spektrdə xəttin intensivliyi maddənin qatılığı ilə mütənasib olduğundan, bu metod həm də miqdari analiz məqsədlərlə tətbiq edilir. Bildiyimiz kimi fırlanma spektroskopiyası vasitəsilə molekulun ayrı-ayrı hissəcikləri yox, onun özü bütövlükdə tədqiq edilir və ətalət momenti müəyyənləşdirilir. Molekulun tərkibində olan $-CH_3$, $-NH_2$, $-OH$, $-SH$ kimi funksional qruplar digər spesifik metodlarla,

məs.: İQ spektroskopiyaya ilə, NMR və s. kimi metodlarla öyrənilir. Lakin, buna baxmayaraq, fırlanma spektroskopiyası metodu vasitəsilə molekulun tərkibində izotop formalar müəyyən edilir. Digər tərəfdən bu metod müxtəlif komformasiyon izomerləri spektrlərinə görə ayırmağa imkan verir. Çünki, həmin izomerlər müxtəlif ətalət momentinə malik olurlar. Son dövrlərdə mikrodalğa spektroskopiyası ilə ulduzlararası fəzanın öyrənilməsində böyük nəticələr əldə edilir. Bu fəzada bir sıra radikalların (məs.: OH), ionların və atomların olması əvvəldən elektron spektroskopiyası metodu ilə müəyyən edilir. Buna baxmayaraq həmin fəzada bir sıra kiçik stabil molekulların olması məhz fırlanma spektroskopiyasının köməyi ilə aşkar edilmişdir. İndiyədək bu metod vasitəsilə həmin fəzada 30-a qədər molekul aşkarlanmışdır (o cümlədən su, ammoniyak, formaldehid). Bu cür nəticələr bioloji molekulların, o cümlədən həyatın özünün yaranmasına yenidən baxmağa imkan verir. Ulduzlararası fəzadan gələn mikrodalğaları çox yüksək həssas cihazlarla qeyd etməklə (xüsusən NH_3 -in spektri üçün) və həmin spektrləri müvafiq etalon spektrlərlə müqayisə etməklə, ulduzlararası fəzanın temperaturu dəqiq təyin edilə bilər. Mikrodalğa spektroskopiyasının köməyi ilə 1000-dən çox molekulun fəza quruluşu öyrənilib. Bütün ikeatomlu molekulların və həmçinin H_2O, SO_2 , bu kimi molekullar üçün, NH_3 və s. tipli molekullar üçün tarazlıq parametrlərinin dəqiq qiymətləri alınıb. Hazırda məlum olan stexiometrik qanunauyğunluqların böyük əksəriyyəti məhz mikrodalğa spektroskopiyası metodu ilə müəyyənləşdirilir. Bir neçə misali nəzərdən keçirək.

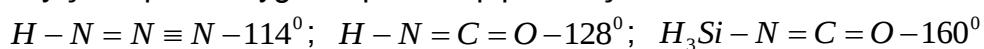
1. Müəyyən edilmişdir ki, VI qr. elementlərində yuxarıdan aşağı getdikcə valent bucağının qiyməti azalır:



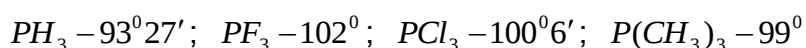
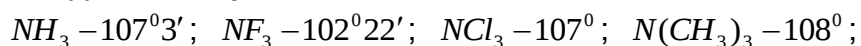
2. Qarşılıqlı təsirdə olduğu atomların təbiətindən asılı olaraq oksigenin də daxil olduğu bucaq əhəmiyyətli dərəcədə fərqli olur:



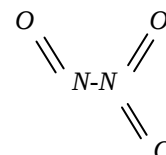
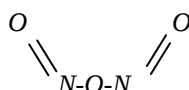
3. Mikrodalğa spektroskopiya metodunun köməyi ilə müvafiq birləşmələrdə $-N =$ bucağının dəyişmə qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir:



4. N və P -nin oxşar birləşmələrində valent bucağının dəyişmə qanunauyğunluqları müəyyən edilmişdir.



Göründüyü kimi eyni qrupda və bir-birinə yaxın yerləşmələrinə baxmayaraq eyni öir atom azotun və fosforun daxil olduqları bucaqların qiymətinə müxtəlif cür təsir edirlər. Azot halında NH_3 -la müqayisədə F valent bucağını azaldır. CH_3 isə artırır. Fosfor halında isə həm F , həm də CH_3 valent bucağının qiymətini artırır. Bundan əlavə mikrodalğa spektroskopiyasının köməyi ilə molekulda əlaqələrin yerləşmə ardıcılığı müəyyən edilir. Məhz bu metod vasitəsilə göstərilir ki, N_2O_3 molekulunun



I

II

fəza quruluşu I varianta yox, II varianta uyğun gəlir. Praktiki olaraq hər bir mikrodalğa spektroskopiyası tədqiqatında molekulun dipol momenti təyin edilir ki, bu da kimyəvi tədqiqatlar üçün çox vacibdir.

III.İNFRAQIRMIZI SPEKTROSKOPIYA

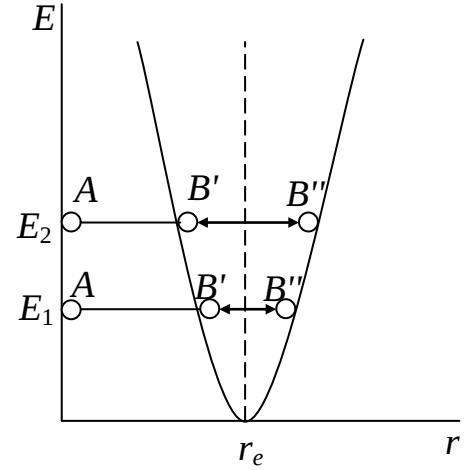
III.1.İkiatomlu molekulun rəqsetməsi. Harmonik ossilyator (sərt molekul)

Məlumdur ki, molekularda, o cümlədən ikiatomlu molekularda atomlar arasında cəzətmə və itələmə qüvvələri mövcud olur. Bu qüvvələrin tarazlaşması zamanı molekul minimal enerjiyə malik olur.

Əgər ikiatomlu molekulda atomları bir-birilə elastik birləşmiş iki kürəcik şəklində təsəvvür etsək, onda elastik yay kimi bu sistem Huk qanununa tabe olmalıdır:

$$f = -k(r - r_e) \quad (1)$$

f -elastiklik qüvvəsi ; k -qüvvə sabiti; r -atomlar arası məsafə; r_l -molekulanın minimum enerjisində uyğun olan atomlar arası məsafə.



Şəkil Harmonik ossilyatorun rəqsetməsi

Bu halda enerji əyrisi parabola əyrisi şəklində verilir:

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \quad (2)$$

Nəzərdən keçirilən bu model harmonik ossilyator modeli adlanır (bax şəkl). Şəkildən göründüyü kimi və (2) tənliyindən $r = r_e$; $E = 0$ aydın olur ki, bu sistemdə enerjinin istənilən qiyməti molekulda atomların dövrü olaraq sıxılıb-dartılması (rəqsetməsi) nəticəsində yaranır. Tutaq ki, A atomu koordinat sisteminin hər hansı bir vəziyyətdə (şəkildə $r = 0$ vəziyyətdə) bərkidilmişdir. Bu halda B atomu enerji əyrisi daxilində B' və B'' vəziyyətləri arasında rəqsedəcəkdir və hər bir amplitudada müəyyən enerjiyə uyğun gəlir. Enerjinin qiymətini artırıqda, təbiidir ki, amplitudun qiyməti artmalıdır. Məs: şəkildə E_1 və E_2 enerjiləri üçün. Hesabatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, rəqsetmə tezliyi aşağıdakı ifadə ilə müəyyən edilir.

$$\omega_{r.e.} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (Hz)} \quad (3)$$

və ya

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ (sm}^{-1}\text{)} \quad (4)$$

k - qüvvə sabiti; μ -gətirilmiş kütlə.

Məlum olduğu kimi molekulda digər hərəkətlərin enerjisi kimi rəqsetmə enerjisi də kvantlanmışdır və şredinger tənliyinin həlli nəticəsində yol verilmiş enerji səviyyələri

$$E_{\vartheta} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) h\omega_{r.e.} \quad (\text{coul}) \quad (5)$$

və ya:

$$\varepsilon_{\vartheta} = \frac{E_{\vartheta}}{hc} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \omega_{r.e.} \quad (\text{sm}^{-1}) \quad (6)$$

(5) və (6) tənliyində ϑ kəmiyyəti rəqsetmə kvant ədədi adlanır və aşağıdakı qiymətləri alır.

$$\vartheta = 0, 1, 2, 3 \dots \quad (7)$$

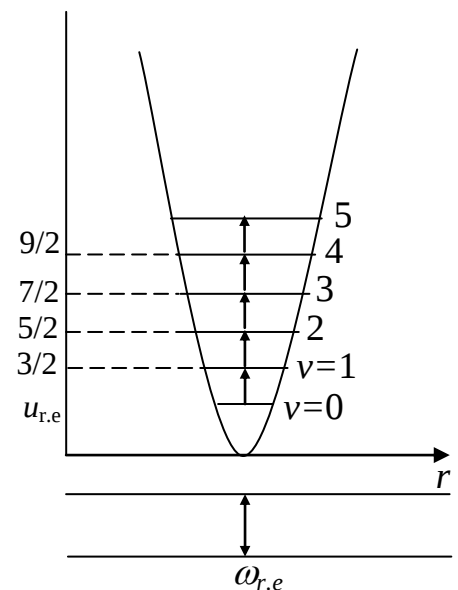
(6) tənliyi əsasında rəqsetmə kvant ədədinin ayrı-ayrı qiymətləri üçün enerjinin ayrı-ayrı qiymətlərini təyin edək (şəkil):

$$1. \vartheta = 0 \quad \varepsilon_{\vartheta} = \frac{1}{2} \omega_{r.e.} \quad (8)$$

$$2. \vartheta = 1 \quad \varepsilon_{\vartheta} = \frac{3}{2} \omega_{r.e.}$$

$$3. \vartheta = 2 \quad \varepsilon_{\vartheta} = \frac{5}{2} \omega_{r.e.}$$

$$4. \vartheta = 3 \quad \varepsilon_{\vartheta} = \frac{7}{2} \omega_{r.e.}$$



Şəkil Harmonik ossilyatorda rəqsetmə keçidləri

(8) tənliyindən görüldüyü kimi kvant ədədinin hətta sıfır qiymətində belə rəqsetmə enerjisinin qiyməti sıfır olmur. Bu, o, deməkdir ki, molekulda heç bir halda rəqsetmə hərəkəti dayanmır. Kvant mexanikası tərəfindən irəli sürülmüş bu müddəə təcrübədə təsdiq olunur. Şredinger tənliyinin həlli əsasında ikeatomlu sərt molekul üçün seçmə qaydaları müəyyənləşdirilmişdir. Bu qaydalar aşağıdakı kimidir.

1. $\Delta\vartheta = \pm 1$. Bu o deməkdir ki, sərt molekul üçün yalnız bir səviyyədən qonşu səviyyəyə (aşağı və ya yuxarı) keçid mümkündür.

2. $\mu \neq 0$. Bu o deməkdir ki, ikeatomlu molekulardan yalnız elələri İQ rəqsetmə spektroskopiyasında tədqiq oluna bilərlər ki, onların dipol momenti sıfırdan fərqli olsun. İlkin halda dipol momentinə malik olmayan molekulda həyəcanlanma nəticəsində dipol momenti yaranarsa, müvafiq rəqsetmə İQ oblastda aktiv olur.

(6) tənliyi əsasında ayrı-ayrı rəqsetmə səviyyələr arasında keçidlərə uyğun olan enerjini tapmaq mümkündür. Məs: $\vartheta \rightarrow \vartheta + 1$ keçidi üçün (9):

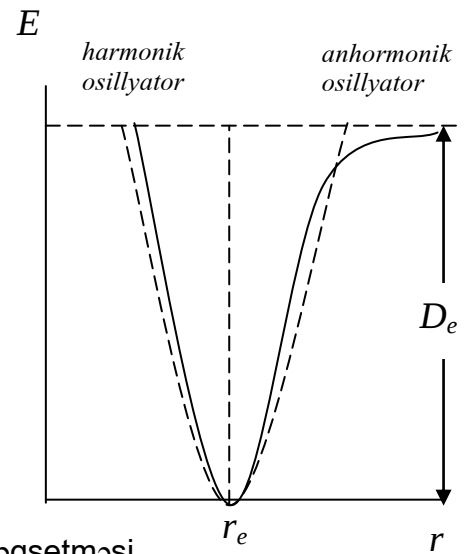
$$\varepsilon_{\vartheta \rightarrow \vartheta+1} = \left(\vartheta + \frac{1}{2} + 1\right) \omega_{r.e.} - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \omega_{r.e.} = \omega_{r.e.} \quad (9)$$

III.2. İkiatomlu molekulun rəqsetməsi. Anharmonik ossilyator (qeyri-sərt molekul)

Tədqiqatlar göstərir ki, real molekullarda Huk qanununa tam tabeçilik yoxdur və rəqsetmənin böyük amplitudalarında (amplitudun qiyməti əlaqənin uzunluğunun 10%-dən çox olduqda) rəqsetmə hərəkəti qanunları daha mürəkkəbdir və enerji əyrisi parabola əyrisi şəklində olmur. (bax. şəkil) Deməli, anharmonik ossilyator üçün enerji əyrisi artıq parabola tənliyi ilə yox, daha mürəkkəb funksional asılıqla-Morze funksiyası ilə verilir.

$$E = D_e [1 - \exp a(r_e - r)]^2 \quad (10)$$

Şəkil Anharmonik ossilyatorun rəqsetməsi



a hər bir molekul üçün xarakterik olan sabitdir; D_e -dissosiasiya enerjisidir.

Şredinger tənliyinin həllində anharmonik asilyator üçün (2) tənliyi yox, (10) tənliyi istifadə edilməklə, q/sərt molekulunun yol verilmiş rəqsetmə enerji səviyyələri üçün aşağıdakı ifadə alınmışdır.

$$\varepsilon_{\vartheta} = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2 \bar{\omega}_e x_e \quad (11)$$

Bu tənlikdə x_e – anharmoniklik sabiti adlanır. Bu kəmiyyət həmişə müsbətdir və 0,01 tərtibində olur. ω_e -nin fiziki mənasını tapmaq üçün axırıncı tənliyi aşağıdakı kimi yazaq.

$$\varepsilon_{r,e.} = \left[1 - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) x_e\right] \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \quad (12)$$

(12) tənliyini (6) tənliyi ilə müqayisə etsək, alarıq ki,

$$\bar{\omega}_{r,e.} = \omega_e \left[1 - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) x_e\right] \quad (13)$$

Əgər hipotetik hal kimi $\vartheta = -\frac{1}{2}$ halını nəzərdən keçirsek, onda (13) tənliyindən alınır ki, $\omega_{r.e.} = \omega_e$. Buradan belə çıxır ki, ω_e -anhormonik sistemin tarazlıq halına yaxın, çox kiçik amplitüdürlü rəqətmələrin tezliyidir. Əsas hala, yəni $v = 0$ halına müvafiq tezliyin qiyməti:

$$\omega_0 = \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \quad (14)$$

Bu tezliyə uyğun gələn enerji:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \omega_e \left(1 - \frac{1}{2} x_e \right) \quad (15)$$

Q/sərtmolekul üçün seçmə qaydaları aşağıdakı kimidir: $\Delta v = \pm 1, 2, 3$

Göründüyü kimi elastik sərt molekuldan fərqli olaraq, bu halda yalnız qonşu səviyyəyə deyil, daha uzaq səviyyələrə də keçid mümkündür. Bu cür keçidlər yeni $\Delta v = \pm 2, 3$ keçidləri oberton keçidlər adlanır və onlara müvafiq olan udma zolaqlarının intensivliyi əsas zolağın intensivliyi ilə müqayisədə çox kiçik olur. $0 \rightarrow 2$ keçidi I oberton; $0 \rightarrow 3$ keçidi II oberton və s. adlanır. Bunlar üçün təyin olunma ifadələri aşağıdakı kimidir.

$$\varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} = \omega_e (1 - 2x_e)$$

$$\varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=0} = 2\omega_e (1 - 3x_e)$$

$$\varepsilon_{v=3} - \varepsilon_{v=0} = 3\omega_e (1 - 4x_e)$$

Konkret olaraq HCl-un təcrübədən alınmış spektrini nəzərdən keçirək. Bu spektrdə aşağıdakı xətlər müşahidə olunur: 2886 sm^{-1} (əsas udma zolağı); 5668 sm^{-1} (I oberton); 8347 sm^{-1} (II oberton). Bu rəqəmləri yuxardakı sistem tənliklərində yerinə yazaq:

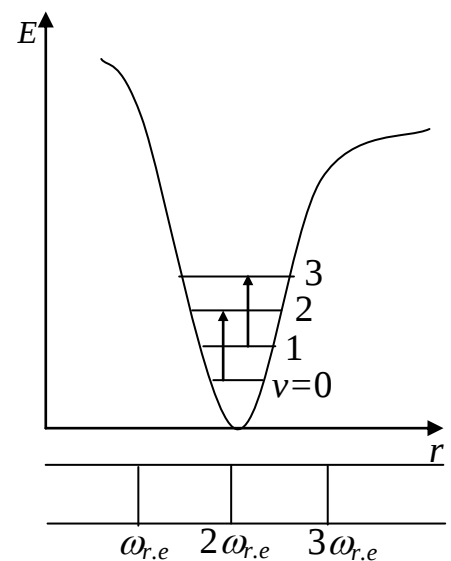
$$\left. \begin{aligned} \omega_e (1 - 2x_e) &= 2886 \\ 2\omega_e (1 - 3x_e) &= 5668 \\ 3\omega_e (1 - 4x_e) &= 8347 \end{aligned} \right\} \omega = 2990 \text{ sm}^{-1}; x_e = 0,0174.$$

Bu tənliklərin həllindən tarazlıq vəziyyətinə uyğun tezliyin və anhormoniklik sabiti x_e -nin qiyməti təyin edilə bilər. Oberton keçidlər sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilə bilər.

Biz indiyə qədər yalnız $v = 0$ vəziyyətindən reallaşan keçidləri nəzərdən keçirmişdik. Lakin təcrübə və nəzəriyyə göstərir ki, $v = 1$ səviyyəsindən də keçidlər üçün dalğa ədədinin qiyməti:

$$\Delta \varepsilon = \omega_e (1 - 4x_e) \quad (16)$$

Bu ifadədən görsənir ki, $v = 1$ səviyyəsindən reallaşan keçidlərə uyğun gələn udma zolaqlarının dalğa ədədi əsas zolağın dalğa ədədindən bir qədər azdır. Bu zolaqların intensivliyi çox kiçik olur (onların intensivliyi əsas zolağın intensivliyinin təxminən 10%-ni təşkil edir) və onlar əsas zolağın yaxınlığında müşahidə olunurlar. Bu cür zolaqların



intensivliyi tədqiq olunan nümunənin temperaturu artdıqca artır. (Bu təbiidir, çünki, temperatur artdıqca $\nu = 1$ səviyyəsinin dolma dərəcəsi artdığından, o səviyyədən keçidin ehtimalı da artır.) buna görə də həmin zolaqlara bəzən "qaynar zolaqlar" deyilir.

III.3. İkiatomlu molekullarda rəqsetmə – fırlanma keçidləri

Artıq məlumdur ki, fırlanma səviyyələri arasında fərq $1-10 \text{ sm}^{-1}$ tərtibindədir. Rəqsetmə səviyyələrinin fərqi onlardan əhəmiyyətli dərəcədə böyükdür. Məs, yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz HCl molekulu üçün $J = 0 \rightarrow J = 1$ keçidi təxminən 3000 sm^{-1} -ə bərabərdir. Burdan belə nəticə çıxarmaq olar ki, ikiatomlu molekullarda rəqsetmə və fırlanma hərəkətləri bir-birindən asılı olmadan müstəqil şəkildə baş verirlər. Buna Born-Openqeymer yaxınlaşması deyilir. Bu yaxınlaşmaya əsasən molekulun rəqsetmə-fırlanma enerjisi ayrı-ayrı hərəkətlərə uyğun gələn enerjilərin cəmi kimi təsəvvür edilə bilər. Yə'ni

$$\left. \begin{aligned} E_{r.e.-f.} &= E_{r.e.} + E_f \text{ (coul)} \\ \varepsilon_{r.e.-f.} &= \varepsilon_{r.e.} + \varepsilon_f \text{ (sm}^{-1}\text{)} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Əgər ilkin yaxınlaşmada mərkəzdənqaçma qüvvəsi nəticəsində dartılmanı xarakterizə edən D sabitini nəzərə almasaq, onda:

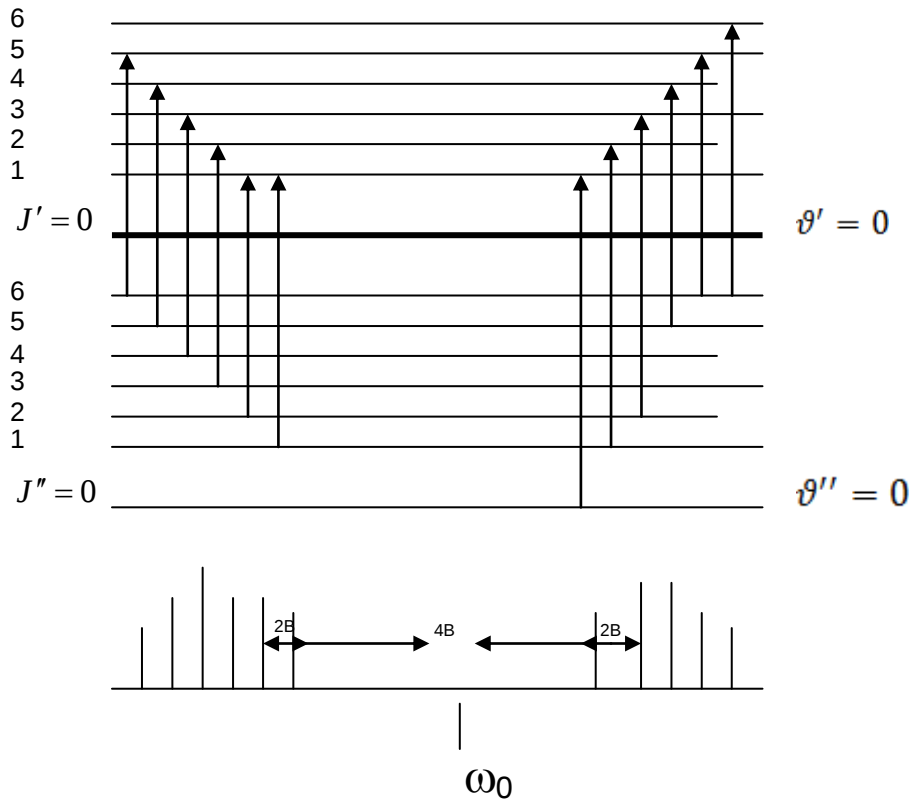
$$\varepsilon_{\text{вп.-кол.}} = \varepsilon_{J,\vartheta} = BJ(J+1) + \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad (18)$$

Uyğun tənliklərin həlli göstərir ki, rəqsetmə-fırlanma keçidlərini xarakterizə edən seçmə qaydaları həmin hərəkətləri ayrı-ayrılıqda xarakterizə edən seçmə qaydalarından fərqlənmir. Yə'ni:

$$\left. \begin{aligned} \Delta J &= \pm 1, \pm 2, \pm 3 \\ \Delta J &= \pm 1 \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Əgər $\Delta J = 0$ olarsa, onda bu halda sırf fırlanma spektrləri müşahidə edilir. Qeyd edək ki, ikiatomlu molekullarda $\Delta J = 0$ keçidləri çox nadir hallarda müşahidə edilir. Yə'ni rəqsetmə keçidləri zamanı demək olar ki, həmişə fırlanma keçidləri də müşahidə edilir (şəkil 1). (18) və (19) tənliklərindən istifadə edərək $J = 0 \rightarrow J = 1$ keçidlərinə uyğun gələn spektral xəttin vəziyyətini təyin etmək olar.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J,\vartheta} &= \varepsilon_{J',\vartheta=1} - \varepsilon_{J'',\vartheta=0} = BJ'(J'+1) + \frac{1}{2}\omega_e - 2\frac{1}{4}x_e\omega_e - \\ &- \{BJ''(J''+1) = \frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}x_e\omega_e\} = \omega_0 + B(J' - J'')(J' + J'' + 1) \text{ (sm}^{-1}\text{)} \quad (20) \end{aligned}$$



Burada $\omega_0 = \omega_e(1 - 2\chi_e)$ əvəzləməsi aparılmışdır.

Bu tənliyə

əsasən

$\Delta\theta = +1$ $\Delta\theta = -1$ halları üçün keçidə uyğun gələn zolağın ifadəsini tapsaq,

$$\Delta\theta = +1 \quad \text{halı üçün:} \quad \varepsilon_{J,\theta} = \omega_0 + 2B(J'' + 1) \quad (20a),$$

$$\Delta\theta = -1 \quad \text{halı üçün:} \quad \varepsilon_{J,\theta} = \omega_0 - 2B(J' + 1) \quad (20b)$$

Bu iki tənliyi qruplaşdırıb ümumi tənlik kimi yazsaq, onda: $\varepsilon_{J,\theta} = \omega_0 + 2mB$

m – aşağıdakı qiymətləri alır: $\pm 1, \pm 2 \dots$,

$\Delta\theta = +1$ halı üçün m müsbət, $\Delta\theta = -1$ halı üçün isə mənfi qiymətlər alır. $m=0$ qiymət alması mümkün deyil. Çünki bu halda fırlanma kvant ədədlərindən biri mənfi qiymət almalıdır. Bu isə mümkün deyil.

ω_0 - əsas zolaq və ya zolaq mərkəzi adlanır.

Axırncı tənlik rəqətləmə-fırlanma spektrinin vəziyyətini müəyyən edir (bax: axırncı şəkil, aşağı hissə).

Bu spektrdə mərkəzdən sağ və sol tərəfdə bir-birindən $2B$ məsafəsində yerləşmiş xətlər müşahidə olunur. Mərkəzdə zolaq müşahidə edilə bilməz. Çünki $m=0$ ola bilməz. Əks halda axırncı tənlikdə $m=0$ olmalı idi. Mərkəzdən solda yerləşən xətlər üçün $m = -1$, sağdakılar üçün $m = +1$ olur. Solda yerləşən P budaqlar, sağda yerləşənlər R budaqlar

kimi işarə edilir. Spektroskopiyada rəqsetmə zolaqlarının fırlanma budaqlarını aşağıdakı kimi işarələmək qəbul edilmişdir.

$$\Delta J = -2, -1, 0, +1, +2$$

$$O - P - Q - R - S -$$

Fırlanma spektroskopiyasında ikeatomlu qeyri-sərt molekullar üçün çıxarılmış ifadədəki mərkəzdənqaçma qüvvəsinin sabiti D -dən fərqli olaraq anharmoniklik sabiti x_e -ni nəzərə almamaq mümkün deyil. Əvvəla bu sabit (20)-dən göründüyü kimi əsas zolağı təyin edir və ikinci tərəfdən $\Delta J = \pm 2, \pm 3$ keçidlərinə (oberton keçidlər) qoyulmuş qadağaları aradan götürür. Anharmonik rəqsetmələr zamanı rəqsetmə enerjisinin artması ilə atomlar arasındakı məsafə artır (bax: Morse əyrisi). Məlumdur ki: $B \sim \frac{1}{r^2}$. Bu asılılıq göstərir ki, rəqsetmə enerjisi artdıqca anharmonik rəqsetmə prosesində B -nin qiyməti azalır.

$$B_J = B_e - \alpha \left(J + \frac{1}{2} \right)$$

B_e – B -nin tarazlıq qiyməti, α – kiçik müsbət ədəddir.

Yəni bu hallarda rəqsetmə və fırlanma prosesləri bir-birilə tam əlaqədə olur. Başqa sözlə desək, bu hallar üçün Born-Openqeyner yaxınlaşması pozulur. Yəni bu hallar üçün (11) tənliyi yazıla bilməz.

III.4.Çoxatomlu molekulların rəqsetməsi.

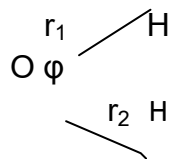
3N-6 qaydası. Fərz edək ki, çoxatomlu molekul N atomdan ibarətdir. Onda dekart koordinat sistemində bu molekulanın sərbəstlik dərəcəsi $3N$ -ə bərabər olacaq. Bu o deməkdir ki, x, y, z koordinatlarının köməyi ilə əlaqələrin uzunluğunu və əlaqələr arasındakı bucaqları ifadə etmək mümkündür. Əgər molekul bütövlükdə irəliləmə hərəkəti edirsə, onda həmin hərəkəti ifadə etmək üçün 3 koordinat lazımdır. Yəni o halda molekulun sərbəstlik dərəcəsi $3N-3$ olur. Bundan əlavə molekulun bütövlükdə fırlanma hərəkəti daha 3 koordinatın olmasını tələb edir, nəticədə sistemin sərbəstlik dərəcəsi $3N-6$ olur. Əgər molekul xətti quruluşa malik olarsa, onda həmin molekulun öz oxu ətrafında fırlanması nəzərə alınmır və sərbəstlik dərəcəsi $3N-5$ olur.

İrəliləmə və fırlanma hərəkətləri nəzərə alınandan sonra molekulda həyata keçirilən yeganə hərəkət forması atom nüvələrinin bir-birinə nəzərən tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqsetməsidir. Burdan belə çıxır ki, molekulun rəqsetmə məsələsi əslində elə proseslər haqqında məsələdir ki, bu proseslər zamanı molekul bütövlükdə yerini dəyişmir və fırlanmır. Molekulanın mürəkkəb rəqsetmə hərəkətinə bütövlükdə bir-birilə əlaqədar olan osilliyatorların rəqsetmələrinin superpozisiyası kimi baxıla bilər. Onda məsələnin həlli üçün əvvəlcə koordinatları seçmək lazımdır. Hesabatlar göstərir ki, ən əlverişli koordinatlar “təbii rəqsetmə koordinatları” adlanan koordinatlardır. Həmin koordinatlar rəqsetmə zamanı valent əlaqələrinin uzunluğunun və əlaqələr arasındakı bucaqların dəyişməsinə xarakterizə edir. Məs: H_2O üçün koordinat belədir:

$$q_1 = r_1 - r_{1e}$$

$$q_2 = r_2 - r_{2e}$$

$$q_3 = \varphi - \varphi_e$$



Proses zamanı həmin koordinatların dəyişməsi q_1, q_2 və q_3 rəqsetmə koordinatlarını verir.

$r_{1e}, r_{2e}, \varphi_e$ -tarazlıq halına uyğun qiymətlərdir.

Rəqsetmə spektroskopiyasında əsas məsələlərdən biri molekulun tam enerjisinin təbii koordinatlar vasitəsilə ifadə edilməsidir.

$$E_{\text{tam}} = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$$

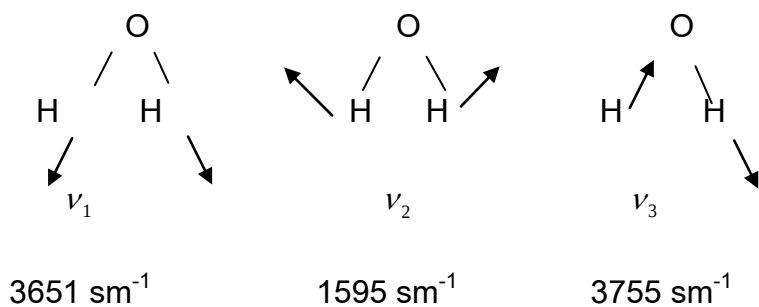
Fərz etsək ki, molekulda ayrı-ayrı əlaqələr bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olurlar, onda molekulun ümumi enerjisi $3N-6$ sayda osilyatorların enerjilərinin cəmi kimi təsəvvür edilə bilər. Əslində bu əlaqələr bir-birilə qarşılıqlı təsirdədir və bu hal təbii koordinatlardan normal koordinatlara keçmək yolu ilə nəzərə alınır.

$$Q_i = \sum_{\lambda=1}^{\rho} C_{i\lambda} \cdot q_{\lambda}$$

q_{λ} - təbii koordinatlar, Q_i - normal koordinatlar, C_i - çevrilmə əmsalidir.

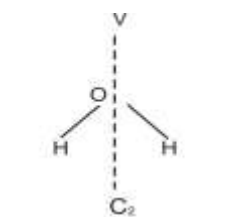
Axırıncı ifadədən belə çıxır ki, təbii koordinatlardan normal koordinatlara keçmək molekulun mörəkkəb rəqsetmə hərəkətini məhdud sayda (ρ) harmonik osilyatorların hərəkətinə ayırmaq deməkdir. Normal koordinatların çox vacib xüsusiyyətlərindən biri odur ki onlar vasitəsilə ifadə edilən normal rəqsetmə prosesləri zamanı bütün atomlar eyni tezliklə (məs: ν_i) rəqs edirlər. Onların rəqsetmə fazaları da eyni olur. Bu halda ayrı-ayrı atomların rəqsetmə amplitudaları və istiqaməti bir-birindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənirlər. Bəzi ədəbiyyatlarda normal koordinatlar normal rəqsetmə metodları adlanır.

Rəqsetmələrin təsnifatları. N sayda atomdan ibarət qeyri-tsiklik molekulda $N-1$ sayda əlaqə olur. Deməli həmin $3N-6$ koordinatdan $(N-1)$ -i həmin əlaqələrin rəqsetmə prosesi zamanı uzunluğunun dəyişməsinə ifadə edir. Bu cür rəqsetmələrə valent rəqsetmələri deyilir. Yerdə qalan $3N-6-(N-1) = 2N-5$ sayda koordinat (xətti molekullar üçün: $2N-4$) bucaqların dəyişməsinə xarakterizə edir. Bucaqların dəyişməsi zamanı molekula deformasiyaya uğradığından həmin rəqsetmələrə deformasiya rəqsetmələri deyilir. Dediklərimizi qeyri - xətti H_2O molekulunun misalında nəzərdən keçirək. Bu molekulun rəqsetmələrinin sayı $3N-6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ olur.

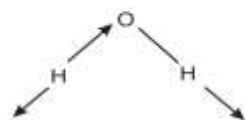


Oxlar vasitəsilə yarımdövr ərzində atomun hərəkət istiqaməti göstərilir. Bəzən rəqətmələri simmetrik və antisimmetrik olaraq təsnifatını aparırlar.. Bu aşağıdakı kimi aparılır. Məs, məlum olduğu kimi H_2O molekulu C_2 simmetriya oxuna malikdir. Bu o deməkdir ki, molekulu bu ox ətrafında 180° fırladanda identik vəziyyət alınır. Bu baxımdan H_2O -un rəqətmələrini nəzərdən keçirək.

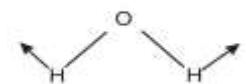
- 1) C_2 əməliyyatından sonra ν_1 -in vəziyyəti dəyişmir. Deməli, bu rəqətmə valent simmetrik rəqətmədir.
- 2) C_2 əməliyyatından sonra ν_2 -nin vəziyyəti dəyişmir. Deməli, bu rəqətmə simmetrik deformasyon rəqətmədir.
- 3) C_2 əməliyyatından sonra ν_3 -ün vəziyyəti dəyişir və ona görə də ν_3 antisimmetrik valent rəqətməsi adlanır.



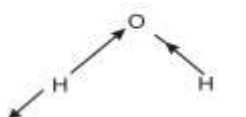
ν_1 - simmetrik valent rəqətmə.



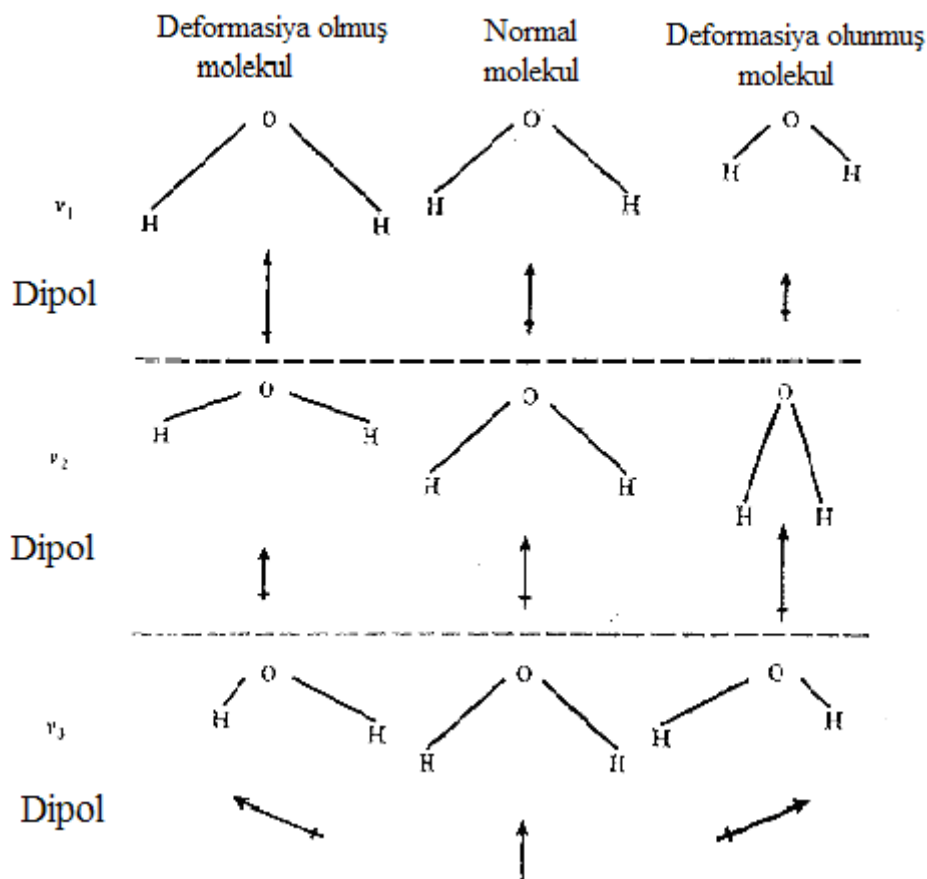
ν_2 - deformasion rəqətmə.



ν_3 - antisimmetrik valent rəqətmə.



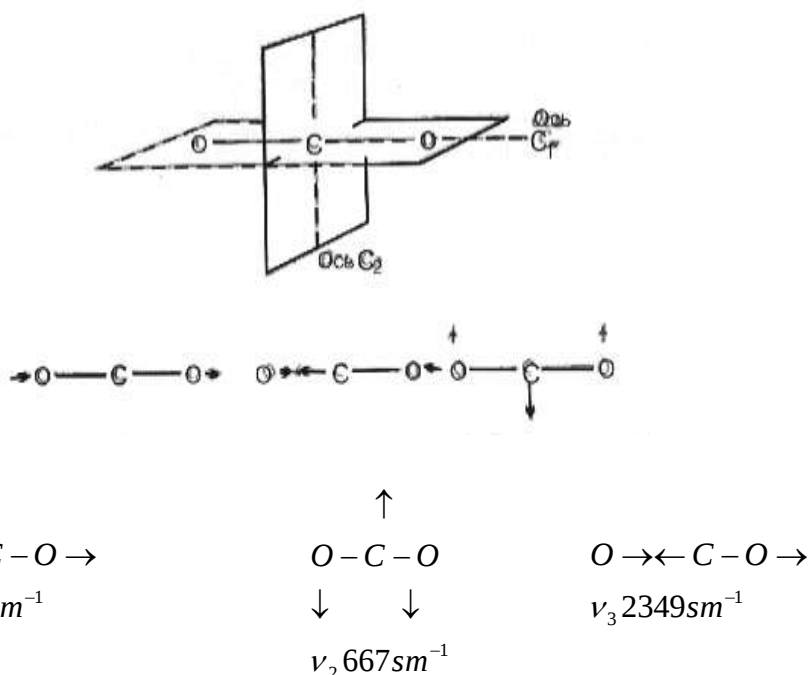
Məlumdur ki, İQS-da (infraqırmızı spektroskopiya) rəqətmənin aktiv olması üçün həmin proses zamanı dipol momentinin dəyişməsi sıfırdan fərqli olmalıdır. Ayrı-ayrı rəqətmələr zamanı ya dipolun təkcə edədi qiyməti, digər halda isə həm qiyməti həm də istiqaməti dəyişir. Bu baxımdan rəqətmələrin paralel və perpendikulyar rəqətmə kimi təsnifatını verirlər (şəkil).



Göründüyü kimi ν_1 və ν_2 rəqətmələri halında dipol istiqamətini yox, yalnız ədədi qiymətini dəyişir. Belə rəqətmələr paralel rəqətmələr adlanırlar. ν_3 halında isə dipolun tək ədədi qiyməti yox, həm də istiqaməti dəyişir. Belə rəqətmələr perpendikulyar rəqətmələr adlanırlar.

Eyni tipli rəqətmələr üçün məs, paralel və ya perpendikulyar rəqətmələr üçün dalğa ədədini tezliyin azalması istiqamətində indeksleyirlər. Məs, suyun simmetrik rəqətmələri üçün ν_1 (3651 sm^{-1}) və ν_2 (1595 sm^{-1}), antisimmetrik rəqətmələr üçün ν_3 (3755 sm^{-1}).

İndi AB_2 xətti molekulunu nəzərdən keçirək. Bu cür istənilən molekul 2 tip simmetriya oxuna malikdir. Sonsuz sayda C_2 oxu və C_∞ . Bu molekul aşağıdakı tip rəqətmələrə malikdir.



İlkin halda xətti quruluşa malik olduğundan bu molekulun məcmun dipol momenti sıfıra bərabərdir. Göründüyü kimi ν_1 rəqətməsi zamanı molekulda dipol momenti yaranır (xətti quruluş saxılandığına görə iki C–O dipolu bir-birini tam kompensasiya edir) və deməli, həmin rəqətmə İQ – spektrdə aktiv ola bilməz. 3N-5 qaydasına görə xətti quruluşlu CO₂ molekulunda 4 normal rəqətmə olmalıdır. Məsələ burasındadır ki, ν_2 tezliyi üzrə iki sayda normal rəqətmə baş verir.

1. Bütün atomlar vərəq müstəvisi üzrə yer dəyişirlər.
 2. Oksigen atomları vərəq müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdə yer dəyişirlər.
- Deməli, bu halda ikiqat cırlaşma mövcuddur. Bu o deməkdir ki, bu iki rəqətmə forması üçün eyni udma zolağı müşahidə olunmalıdır. Məhz bu cırlaşmanın mövcud olmasına görə xətti molekulda normal rəqətmələrin sayı qeyri xətti AB₂ molekulu ilə müqayisədə bir ədəd çox olur. Qeyri-xətti su molekulu üçün vərəq müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdəki rəqətmə əslində elə fırlanma hərəkətidir. Bu fırlanma o vaxt rəqətməyə keçir ki, həmin molekul xətti forma alsın. Başqa sözlə, molekul bir fırlanma sərbəstlik dərəcəsini itirdikdə bir rəqətmə sərbəstlik dərəcəsi qazanır.

III.5.Obertonlar və kombine olunmuş tezliklər.

3N-6 (3n-5) qaydası o vaxt düz olur ki, iki şərt ödənsin.

- 1.Molekulda baş verən istənilən normal rəqətmə sırf harmonik olsun.
- 2.Həmin rəqətmələr bir-birinə qarşılıqlı tə'sir göstərmirlər.

Əgər bu şərtlər pozularsa, onda $\Delta \nu = +1$ seçmə qaydası ilə qoyulmuş qadağalar aradan götürülür. Yəni $\Delta \nu = \pm 1$ keçidindən başqa $\Delta \nu = \pm 1; \pm 2; \pm 3$

keçidləri də mümkün olur. Başqa sözlə, spektrdə $\Delta \nu = \pm 1$ keçidinə uyğun olan ν tezlikli zolaqdan başqa 2ν , 3ν tezlikli zolaqlar da müşahidə edilə bilər. Bu zolaqlar oberton

zolaqlar adlanır və təbiidir ki, onların intensivliyi keçidin ehtimalının az olması səbəbindən əsas keçidə uyğun olan zolağın intensivliyindən əhəmiyyətli dərəcədə az olur. Yuxarıdakı şərtlər pozulduqda tərkib və fərq zolaqlarının müşahidə olunması da mümkündür. Tərkib zolaqları iki və daha çox əsas və oberton zolaqların toplanması nəticəsində əmələ gəlir. Bundan əlavə bu cür hallarda kombine olunmuş zolaqların müşahidəsi də mümkündür: $\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ və s. Bu halda fərq zolaqları da müşahidə edilir: $\nu_1 - \nu_2$, $2\nu_1 - \nu_2$ və s.

Qeyd etdiyimiz kimi bu tip zolaqların intensivliyi çox aşağı olur. Məsələ burasındadır ki, bu zolaqların intensivliyi rezonans hadisələrin səbəbinə arta bilər. Bu hadisələr o vaxt baş verir ki, molekulda tezliyinə görə bir-birinə çox yaxın olan rəqsetmələr mövcud olsun. Bu hala təsadüfi cırlaşma halı deyilir. Adətən eyni bir molekulda ayrı-ayrı normal rəqsetmələr bir-birindən tezliyinə görə fərqlənir və buna görə də təsadüfi cırlaşma halları əsas keçidə uyğun gələn zolaqlarla oberton və ya kombine olunmuş zolaqlar arasında baş verir. Məs, yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz CO₂ molekulu üçün təsadüfi cırlaşma ν_1 (1330 sm⁻¹) ilə $2\nu_2$ (~1330 sm⁻¹) zolaqları arasında baş verir. Düzdür, ν_1 zolağı İQ spektrdə yox, kombinasiya səpələnmə spektrində aktiv olsa da, rezonans hadisəsi hər iki sahəyə aiddir. Kvant mexanikası əsasında izah oluna bilər ki, bu cür zolaqlar bir-birini interferensiya etdirir. Bu halda daha yüksək tezliyə malik olan zolağın dalğa ədədi yüksək tezliyə tərəf, aşağı tezliyə malik olan zolağın dalğa ədədi isə aşağı tezliyə tərəf sürüşür. Məs, CO₂ molekulu üçün bu yuxarıda göstərdiyimiz oblastda iki zolaq müşahidə edilir: 1285 və 1385 sm⁻¹ (onların orta ədədi ~1330 sm⁻¹-dir). Bu rezonans hadisəsinə Fermi rezonansı deyilir. Qeyd etmək lazımdır ki, istənilən təsadüfi cırlaşma hadisəsi Fermi rezonansı yarada bilməz. Bu halda zəruri şəkildə molekulyar simmetriya və rəqsetmənin tipii nəzərə alınır. Yuxarıda izah edilən hadisələr (cırlaşma; oberton; kombine edilmiş və s. zolaqların müşahidə edilməsi, Fermi rezonansı) spektrdə zolaqların şərhini xeyli çətinləşdirir. Sadə molekullar üçün bu məqsədlə “normal rəqsetmələrin analizi” metodundan istifadə edilir. Bu metodda uyğun hesablamaların köməyiylə qüvvə sabiti təyin edilir və nəticədə hər bir normal rəqsetmənin normal koordinatda ifadə formulu tapılır.

III.6. Qrup rəqsetmələri

Mürəkkəb molekullar üçün normal rəqsetmələrin analizi metodunun tətbiqi mümkün deyil. Bu halda “qrup rəqsetmələri” “ ” metodundan istifadə edirlər. Bu üsul ona əsaslanır ki, hər hansı bir funksional qrup hansı əhatədə yerləşməsindən asılı olmayaraq, onun rəqsetməsi spektrin çox ensiz bir oblastında müşahidə edilir. Məs, C=O qrupu üçün hansı sinif birləşmənin (turşu, aldehid, keton və s.) tərkibində olmasından asılı olmayaraq udma zolağı ~1700 sm⁻¹ oblastında müşahidə edilir. Bu cür qrupların udma zolağı kütlə dəyişməsi, induksion və qoşulma effekti nəticəsində dəyişə bilər. Bu halda ayrı-ayrı zolaqların rəqsetmələrə aid edilməsi həmin zolaqların qarşılıqlı pərdələnməsi nəticəsində xeyli çətinləşir. Buna görə həmin halda analizin dəqiqliyi üçün spesifik metodlardan istifadə edilir (məs, izotop mübadilə metodu).

Qrup rəqsetmə yaxınlaşması çox çətinidir. Çünki, bu yaxınlaşmaya görə belə hesab edirlər ki, molekulda götürülmüş hər hansı funksional qrupun rəqsetməsi başqa qrupların rəqsetməsindən asılı deyil. Əslində isə mə'lumdur ki, normal rəqsetmədə molekulu təşkil edən bütün atomlar sinxron və eyni fazada rəqs edirlər. Qrup rəqsetmələrinin uyğun zolaqlardan xarakterik zolaq kimi ayrılmasını iki əlamətə görə aparırlar:

1. Funksional qruplara yüngül atomların daxil edilməsi.

2. Əlaqənin təbiəti.

Əgər funksional qruplara daxil olan atomlardan biri protondursa, (OH, NH, CH və s.) onda onların rəqsetməsi zamanı nisbətən daha ağır atomlar yerlərini az dəyişər və nəticədə bu cür rəqsetmələr zamanı molekulların ağırlıq mərkəzi saxlanılır. Əgər rəqs edən qruplar çox yaxın qüvvə sabitinə malikdirsə, onda bu cür rəqsetmələrdə bütün molekul iştirak edir və bu halda ayrı-ayrı qrup rəqsetmələri bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olur.

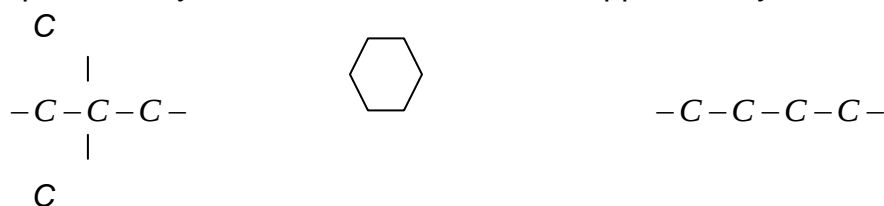
III.7. İQ – spektroskopiyanın tətbiqi.

Yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz normal rəqsetmələri şərti olaraq iki qrupa ayırmaq olar:

1. Skelet rəqsetmələri. Bu rəqsetmələrdə molekulu təşkil edən atomların hamısı eyni dərəcədə həyəcanlanır.

2. Xarakteristik qrupların rəqsetməsi. Bu rəqsetmələr zamanı molekulu təşkil edən atomların ancaq bir qrupu əhəmiyyətli yerdəyişməyə məruz qalır.

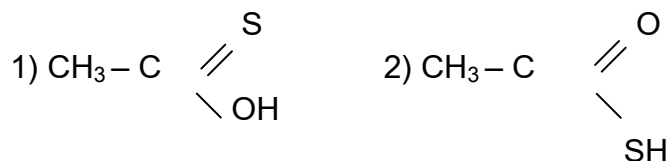
Üzvi maddələr üçün skelet rəqsetmələri ($1200-700\text{ sm}^{-1}$) oblastında müşahidə olunan zolaqların köməyiylə C-C zəncirinin forması haqqında fikir yürütmək olar.



Bu zəncirlərin hansı tipdən olub olmaması haqqında bir zolağın yox, bir neçə zolağın yığını nəticəsində fikir yürüdülmür. Bu oblastdakı zolaqlar əvəzləyicinin tipinə qarşı çox həssasdır və həmin oblasta “barmaq izləri” oblastı” “ deyilir. Məs, orto – meta və para - ksilolların spektrləri $2000-2600\text{ sm}^{-1}$ oblastında bir-birindən çox fərqlənir.

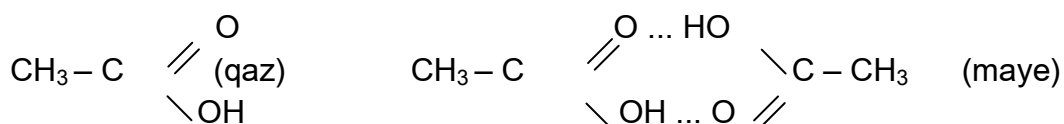
Üzvi kimyadan İQ–spektrlərin bu cür analizinə əsasən hər hansı verilmiş maddənin alınıb alınmaması haqqında fikir söyləmək olar. Skelet rəqsetmələrindən fərqli olaraq xarakteristik qrup rəqsetmə zolaqlarının vəziyyəti əvəzləyicinin təbiətindən az asılıdır. Götürülmüş kütlənin və qüvvə sabitinin qiymətindən asılı olaraq onlar skelet rəqsetmə zolaqlarının ya yuxarısında, ya da aşağısında yerləşir. Məs, yüngül atom olan proton saxlayan OH, NH, CH kimi qrupların udma zolaqları skelet rəqsetmə zolaqlarından yuxarı, C-Br, Me - Me kimi qrupların udma zolaqları isə skelet rəqsetmə zolağından aşağı oblastda müşahidə edilir.

Tiosirkə turşusunun İQ–spektrinin analizini nəzərdən keçirək. Bu halda aşağıdakı iki quruluşun mövcud olub olmaması araşdırılır.



Bu halda İQ–spektrdə $\text{C}=\text{O}$ -ni xarakterizə edən 1730 sm^{-1} zolağı və $-\text{SH}$ əlaqəsini xarakterizə edən 2600 sm^{-1} udma zolağı müşahidə edilir və nəhayət, spektrdə $\text{C}=\text{S}$ əlaqəsini xarakterizə edən udma zolağı (1100 sm^{-1}) müşahidə edilmir: deməli bu halda ikinci quruluş reallaşır.

Bir sıra hallarda qruplar arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində onların udma zolaqları sürüşməyə məruz qalır və bu sürüşmənin tədqiq edilməsi ilə həmin qarşılıqlı təsir haqqında ətraflı məlumat almaq olar. Məs, bu yolla turşu və spirtlərdə hidrogen əlaqəsi tədqiq edilə bilər. Hidrogen əlaqəsi nəticəsində CH_3COOH -ın qaz fazada və maye fazada olan halına uyğun gələn spektrlərdə xarakterik $-\text{OH}$ qrupunun udma zolaqları müxtəlif olur.



Deməli, $\Delta \nu_{\text{OH}}(\text{qaz}) - \Delta \nu_{\text{OH}}(\text{maye})$ əsasında CH_3COOH -ın dimerləşmə enerjisini qiymətləndirmək olar. Burdan belə çıxır ki, öyrənilən molekulun tərkibindəki qruplar bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olarsa, həmin molekulun aqreqat halından asılı olaraq bu molekulun xarakteristik qruplarının zolaqları əhəmiyyətli dərəcədə dəyişir.

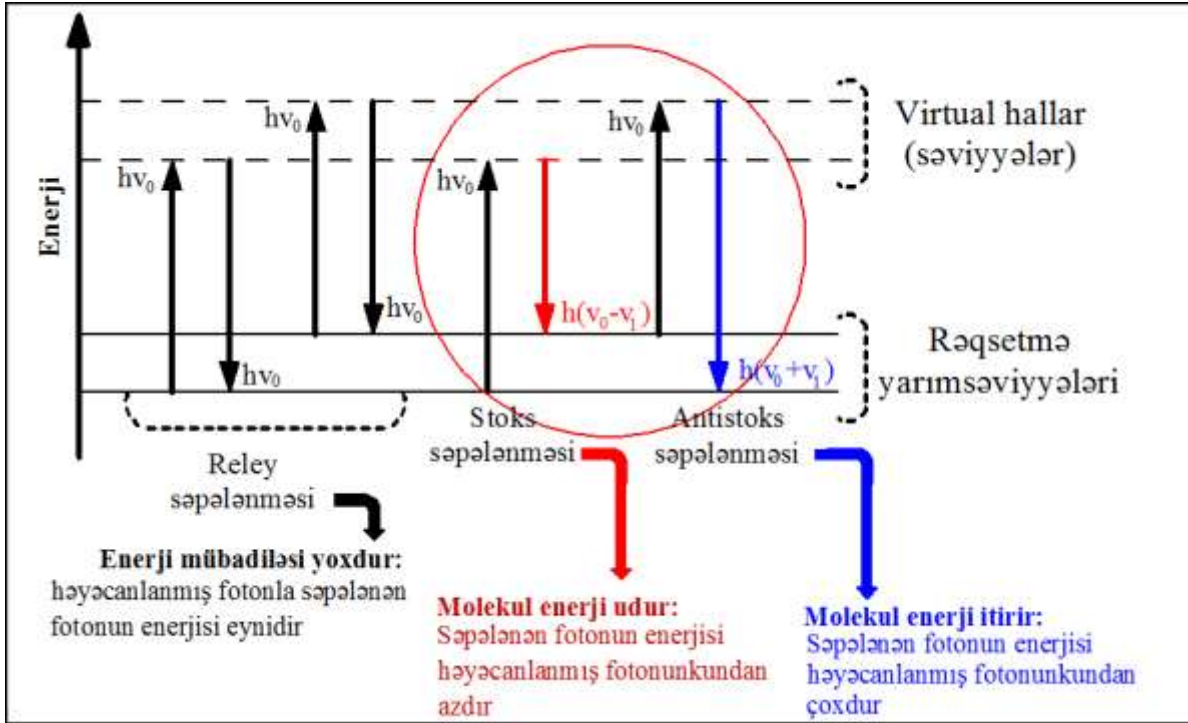
$$\nu_{\text{qaz}} > \nu_{\text{maye}} \approx \nu_{\text{məhlul}} > \nu_{\text{bərk}}$$

Qarşılıqlı təsir artdıqca ν azalır. Misal olaraq HCl – un spektrini göstərmək olar. Yuxarıda göstərilən səbəblərdən CO_2 – nin spektrində udma zolaqlarının vəziyyəti aqreqat halından asılı olaraq az dəyişir. Çünki bu halda molekullar arasındakı qarşılıqlı təsir zəifdir. Bir çox funksional qrupların zolaqlarının xarakterikliyi onların intensivliyində də öz əksini tapır. Belə ki, daha polyar əlaqələr daha intensiv udma zolaqları verir. Məs, bu səbəbə görə $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$ sırasında intensivlik azalır. Elə bu səbəbdən ion kristallarında daha intensiv udma zolaqları müşahidə olunur. Naməlum maddələrin İQ spektrləri öyrənilərkən onların spektrləri etalon maddənin spektri ilə müqayisə edilir.

IV.KOMBİNASİON SƏPƏLƏNMƏ SPEKTROSKOPİYASI

IV.1.Metodun nəzəri əsasları

Kvant nəzəriyyəsinə görə işıq seli ν_0 tezliyi ilə rəqs edən və $h\nu_0$ enerjisində malik olan hissəciklər selindən ibarətdir (şəkil aşağıda). Bu fotonlar molekul ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda onlar səpələnir. Əgər bu təsir elastikdirsə, onda toqquşma nəticəsində foton öz enerjisini dəyişmədən hərəkət istiqamətindən kənara çıxır.



Şəkil. Işığın Reley (elastik) və Raman (kombinasion) səpəlmələri

Bu halda fotonun hərəkət istiqamətinə düz bucaq altında qəbuledici qoyulsa, onda həmin qəbuledici $h\nu_0$ enerjisində malik siqnalları qəbul edəcək. Belə səpəlmə Reley səpəlməsi və ya elastik səpəlmə adlanır.

Digər halda fotonun molekul ilə toqquşması nəticəsində enerji mübadiləsi baş verir və bu səpəlmə qeyri- elastik səpəlmə və ya Raman səpəlməsi adlanır. Bu halda molekul ya enerji əldə edir, ya da itirir. Bu toqquşmada zəruri şərt odur ki, molekulun əldə etdiyi və ya itirdiyi enerjinin qiyməti molekulun rəqsetmə və ya fırlanma səviyyələri arasındakı fərqə bərabər olur (qeyd olunanlar şəkildə rəqsetmə keçidi üçün göstərilmişdir). Əgər toqquşma nəticəsində molekulun enerjisi artarsa, onda toqquşmadan sonra səpəlmədə müşahidə olunan fotonun tezliyi $(\nu_0 - \nu_1)$ -ə, molekul tərəfindən bu toqquşma nəticəsində udulan enerji $h(\nu_0 - \nu_1)$ -yə bərabər olacaqdır.

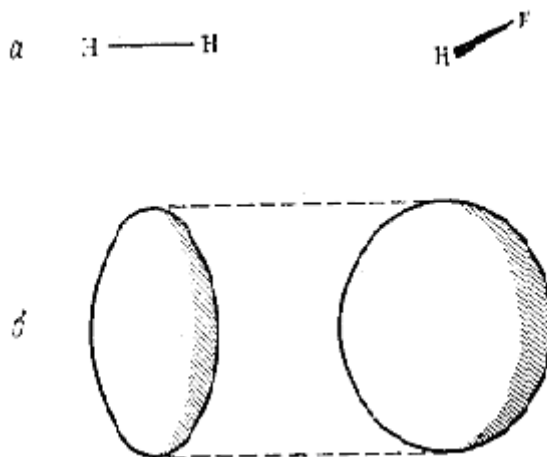
(Stoks xətləri). Əgər toqquşma nətiəsində molekul enerji itirirsə, onda toqquşmadan sonra səpələnmədə müşahidə olunan fotonun tezliyi $(\nu_0 + \nu_1)$ -ə, molekul tərəfindən bu toqquşma nəticəsində itirilən enerji $h(\nu_0 + \nu_1)$ -yə bərabər olacaqdır (antistoks xətləri). Şəkildə göstərildiyi kimi ν_1 rəqsetmə keçidinin tezliyidir. Stoks xətlərinin intensivliyi antistoks xətlərindən böyük olmalıdır. Bu onunla əlaqədardır ki, stoks keçidinin baş verdiyi əsas halın dolma dərəcəsi həyəcanlanmış qonşu səviyyə ilə müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə çox olduğundan həmin səviyyədən keçid ehtimalı (və buna görə də intensivlik) da daha çox olur. Lakin hər iki halda bu intensivliklər ν_0 -ın tezliyi ilə müqayisədə cüzi qiymət alır və buna görə də kombinasiyon səpələnmə spektroskopiyası həddən artıq həssas cihazların tətbiq olunmasını tələb edir.

Kombinasion səpələnmənin klassik nəzəriyyəsi molekulun polyarlaşmasına əsaslanır. Hər hansı bir molekulu sabit elektrik sahəsinə daxil etsək, onda bu halda elektronlar müsbət qütbə, nüvələr isə mənfi qütbə yer dəyişər. Nəticədə bu molekulda induksiya dipolu yaranır.

$$\mu = \alpha E \quad (1)$$

μ -induksiya dipolu, E -sabit elektrik sahəsinin gərginliyi, α -molekulun polyarlaşmasıdır.

Bunu H_2 molekulu üçün sxematik göstərək.



Bu halda polyarlaşma anizotrop xarakter daşıyır. Belə ki, kimyəvi əlaqəni əmələ gətirən elektronlar əlaqə istiqamətində yönəlmiş elektrik sahəsində, yəni əlaqə istiqamətində öz yerlərini daha asan dəyişir. Əlaqə istiqamətinə perpendikulyar yönəlmiş istiqamətdə isə bu yerdəyişmə xeyli çətinləşir. Bu cür

anizotrop polyarlaşmanı polyarlaşma ellipsoidləri ilə göstərir. Bu ellipsoidlər təbiidir ki, üçölçülü səthə malik olur. Polyarlaşma dərəcəsi nə qədər çox olarsa, ellipsoidin oxu bir o qədər böyük olar. İkiatomlu molekulların eninə istiqamətində polyarlaşması eynidir. Ona görə də bu istiqamətdə ellipsoidin kəsiyi dairə verir və bir növ formaca mandarini xatırladır. Bu səbəbdən CO, HCl, CO_2, C_2H_2 kimi molekulların polyarlaşma ellipsoidləri eyni formaya malik olur. Lakin onlar bir-birindən kiçik və böyük oxların qiymətinə görə fərqlənirlər. Fərz edək ki, molekul aşağıdakı gərginliyə malik olan elektrik sahəsinə daxil edilir.

$$E = E_0 \cdot \sin 2\pi \nu t \quad (2)$$

Bu halda həmin sahənin yaratdığı dipol sahənin ν -tezliyinə uyğun olan tezliklə osillyasiya edəcək, yəni

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu t \quad (3)$$

Əgər bu halda molekulda göstərilən osillyasiyadan başqa hər hansı daxili hərəkətlər (rəqsetmə, fırlanma) mövcuddursa, onda həmin hərəkətlər molekulun osillyasiyasına dövrü olaraq təsir edəcək. Yəni induksiya dipolu əlavə olaraq rəqsetmə və ya fırlanma osillyasiyasını həyata keçirəcək.

Fərz edək ki, öyrənilən molekul hər hansı ν tezliyinə uyğun tezliklə rəqs edir. Onda bu tezliyin polyarlaşmaya təsiri aşağıdakı kimi ifadə olunur.

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{r.e.} t \quad (4)$$

α_0 -tarazlıq polyarlaşmasıdır, β -rəqsetmə prosesi nəticəsində polyarlaşmanın dəyişmə sürətini xarakterizə edir. Deyilənləri induksiya dipolunun qiymətində nəzərə alsaq:

$$\mu = \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_{r.e.} t) E_0 \sin 2\pi \nu t$$

Trigonometriyadan məlumdur ki:

$$\sin A \sin B = \frac{1}{2} [\cos(A - B) - \cos(A + B)]$$

Onda bu halda:

$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos 2\pi(\nu - \nu_{r.e.})t - \cos 2\pi(\nu + \nu_{r.e.})t] \quad (5)$$

Buradan belə çıxır ki, qəbuledici molekulu həyəcanlandıran ν tezlikdən əlavə $\nu + \nu_{r.e.}$ və $\nu - \nu_{r.e.}$ tezliklərini də qəbul edir. Eyni təsəvvürlər fırlanma prosesinə də aiddir. Əgər rəqsetmə polyarlaşmaya təsir etmirsə, onda:

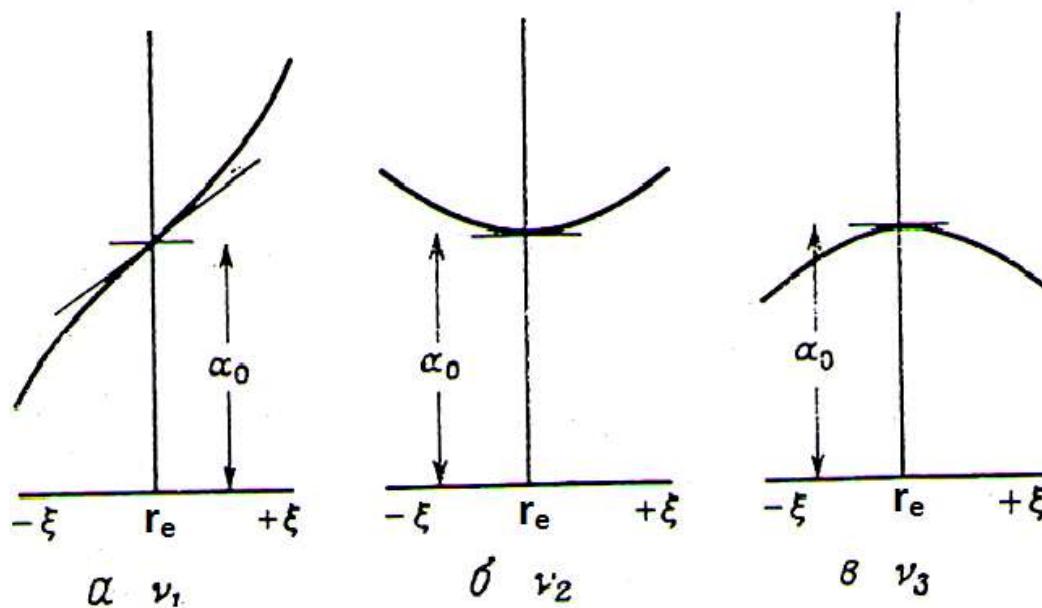
$$\beta = 0$$

və bu halda molekul ancaq ν tezliyi ilə osillyasiya edəcək. Burdan ümumi nəticə çıxır: hər hansı bir prosesin kombinasiya səpələnmədə müşahidə edilməsi üçün daxili rəqsetmə və ya molekulyar fırlanma polyarlaşmanın hər hansı bir komponentinə təsir etməlidir. Yəni bu proseslər nəticəsində polyarlaşma ellipsoidinin ya oxunun qiyməti, ya da istiqaməti dəyişməlidir

IV.2. Rəqsetmələrin kombinasiya səpələnmədə aktivliyi.

Əgər molekul çox aşağı simmetriyaya malikdirsə və ya ümumiyyətlə simmetriyaya malik deyilsə, onda onun bütün rəqsetmələri kombinasiya səpələnmədə aktiv olacaq. Əgər molekul hər hansı simmetriyaya malikdirsə, onda bu suala cavab vermək çətindir. Məs: H_2O molekulu üçün ν_1 , ν_2 və ν_3 rəqsetmələri zamanı polyarlaşma ellipsoidinin oxunun qiymətinin və ya istiqamətinin dəyişməsinə nəzərdən keçirsək, onda belə nəticə alınır ki, bu rəqsetmələrin hər üçü kombinasiya səpələnmədə aktivdir. Maraqlı burasıdır ki, CO_2 üçün aparılmış həmin analizlər göstərir ki, bu halda da kombinasiya səpələnmədə ν_1 , ν_2 (və ν_4) və ν_3 rəqsetmələri aktiv olacaq. Lakin təcrübədə alınmış spektrlər göstərir ki, ν_1 və ν_3 rəqsetmələri KS spektrdə müşahidə edilmir.

Bu suala cavab vermək üçün aşağıdakı riyazi analizdən istifadə edilir. Bu halda ayrı-ayrı rəqsetmələr üçün $\alpha = f(r)$ asılılığı qurulur.



r_e - nüvələr arasındakı tarazlıq məsafəsidir. Əgər hər hansı normal koordinatın verilmiş tarazlıq rəqsetmə intervalında α -nın dəyişməsi sıfırdan fərqlidirsə, yəni

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)_{r_e} \neq 0$$

şerti ödənilirsə onda bu rəqsetmə kombinasiyon səpələnmədə aktiv olur. Əgər

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)_{r_e} = 0$$

olarsa, onda bu rəqsetmə kombinasiyon səpələnmədə aktiv olmur. Deyilənləri CO_2 -yə tətbiq edək. Göründüyü kimi, ν_1 zamanı polyarlaşma kəskin sürətdə azalır, ya da çoxalır (şəkil a) və bu rəqsetmə kombinasiyon səpələnmə spektrində aktivdir. ν_2 və ν_3 -də isə (şəkil b və v) kombinasiyon səpələnmədə rəqsetmə aktiv deyil, baxmayaraq ki, həmin rəqsetmələr zamanı polyarlaşma ellipsoidləri dəyişir. Ümumi halda əgər molekulun simmetriya mərkəzi varsa, ondan onun elə normal rəqsetməsi yoxdur ki, həm İQ, həm də kombinasiyon səpələnmə spektrində aktiv olsun. Buna istisna prinsipi deyilir. Bu prinsipin əhəmiyyəti ondadır ki, ondan molekulun quruluşunu

öyrənməkdə istifadə edirlər. Lakin qeyd edək ki, bu cür hallarda çox diqqətli olmaq lazımdır. Çünki elə rəqsetmələr var ki, kombinasiya səpələnmədə cihazın həssaslığı az olduqda onlar müşahidə edilməyə bilirlər. Lakin bu o demək deyil ki, həmin rəqsetmələr aktiv deyillər.

Kombinasiya səpələnmənin polyarlaşmış xətləri. Əgər koordinat oxlarından birini, məsələn, Y oxunu həyacanlandırıcı şüanın istiqaməti kimi götürsək, onda səpələnen şüa ona perpendikulyar istiqamətdə məsələn, X oxu istiqamətində yayılacaq. Analizatorun köməyiylə səpələnen şüanı iki polyarlaşmış komponentə ayırmaq olar. Məsələn, verilən halda Y və Z istiqamətində. Bu halda stoks xətti üçün

$$\rho = \frac{J_y(II)}{J_z(\perp)}$$

kəmiyyəti depolyarlaşma dərəcəsi adlanır.

$\rho = \frac{6}{7}$ qiymətinə malik olan xətlər depolyarlaşmış xətlərdir və elə molekulun rəqsetməsinə uyğun gəlir ki, onlar tam simmetrik olmasın.

$0 < \rho < \frac{6}{7}$ xətləri polyarlaşmış xətlərdir və onlar tam simmetrik rəqsetməyə uyğun gəlirlər.

IV.3.Rəqsetmə spektroskopiyası metodlarının quruluş tədqiqatlarında tətbiqi

Misal üçün CO_2 , N_2O , SO_2 , NO_3 , ClO_3 molekullarını və qruplarını götürək. AB_2 tip molekulardan başlayaq. Bunun üçün əvvəlcə aşağıdakıları həll etmək lazımdır.

1. Molekul xəttidir, yoxsa yox ?
2. Molekul simmetrikdir (B-A-B), yoxsa asimmetrik (B-B-A) ?

CO_2 və N_2O üçün PR–konturlu spektrlər müşahidə olunur. Buradan belə nəticə alınır ki, hər iki molekul xəttidir. İstisna prinsipindən bizə məlum olduğu kimi, əgər molekulda simmetriya mərkəzi varsa, onda rəqsetmə KS–də aktiv, İQ–də qeyri-aktiv olacaq və ya əksinə. Əgər simmetriya mərkəzi yoxsa, onda bəzi rəqsetmələr hər iki tip spektrdə eyni zamanda aktiv ola bilirlər. Bu prinsipə əsasən, CO_2 –simmetriya mərkəzinə malikdir, N_2O (N-N-O) isə malik deyil. N_2O halında bəzi zolaqlar KS–də və həmçinin İQ–da müşahidə olunur.

Digər misal: SO_2 üçün İQ və KS spektrləri:

Dalğa ədədi (sm^{-1})	İQ	KS
519	II tip zolaq	polyarlaşmış
1151	II tip zolaq	polyarlaşmış
1361	$\perp$ tip zolaq	depolyarlaşmamış

Spektrə əsasən nəticələr:

1. Hər üç zolaq həm İQ, həm də KS-də aktivdirlər. Deməli bu molekulda simmetriya mərkəzi yoxdur.
2. İQS –də hər üç zolaq fırlanma quruluşuna malikdirlər, amma PR–kontura malik deyillər (CO_2 kimi). Buradan: molekul xətti deyil.

Ümumi nəticə: SO_2 molekulı əyilmiş konfigurasiyaya malikdir.

AB₃ tip molekullar. $3N - 6$ qaydasına əsasən bu halda $3 \cdot 4 - 6 = 6$ rəqsetmə zolağı müşahidə edilməlidir. Əgər molekul simmetrikdirsə, onda cırlaşmaya görə zolaqların sayı az olacaq. AB_3 molekulı simmetrik müstəvi və ya tetraedrikdirsə, onda valent və deformasiya rəqsetmələrdən hərəsindən biri ikiqat cırlaşmış olacaq və beləliklə, spektrdə yalnız dörd normal rəqsetmə zolağı, müşahidə olunacaq(cədvəl 1)

Cədvəl 1. Tetradermik və müstəvi molekulların rəqətmələrinin aktivliyi

Simmetrik müstəvi	KS və İQ spektrlərində aktivlik	Rəqətmənin tipi	Tetraedrik	KS və İQ spektrlərində aktivlik
	KS: aktiv (polyarlaşmış güclü) İQ: qeyri. aktiv	ν_1 netrik valent		KS: aktiv (polyarlaşmış) güclü İQ- aktiv II
	KS: qeyri - aktiv İQ - aktiv II ($\oplus$ = yuxarı $\ominus$ = aşağı)	ν_2 Simmetrik qeyri - müstəvi defarmasion		KS: aktiv (polyarlaşmış) güclü İQ- aktiv II
	KS: aktiv (depolyarlaşmış) zəif İQ: aktiv $\perp$	ν_3 Antisimmetrik valent		KS: aktiv (depolyarlaşmış), zəif İQ: aktiv $\perp$
	KS: aktiv (depolyarlaşmış) zəif İQ: aktiv $\perp$	ν_4 Antisimmetrik defarmasion		KS: aktiv (depolyarlaşmış), zəif İQ: aktiv $\perp$

Hər iki quruluş C_3 baş simmetriya oxlu simmetrik fırfıradır. Bu ox A–dan keçir və o, B_3 müstəvisinə perpendikulyardır.

Simmetrik rəqslər KS–də paralel və polyarlaşmışdır. Antisimmetriklər-perpendikulyar və depolyarlaşmışdır. AB_3 tetraedrik molekulunda bütün rəqslər həm dipol momentinin, həm də polyarlaşmanın dəyişməsinə səbəb olur. Belə ki, onlar həm İQ–də, həm də KS–də aktivdirlər.

AB_3 müstəvi molekul halında ν_1 simmetrik valent rəqsi dipol momentinin dəyişməsinə səbəb olmur və ona görə də o, İQ–də aktiv deyil. Bu molekulun ν_2 simmetrik deformasiya rəqsləri polyarlaşmanın dəyişməsinə səbəb olmur və ona görə də o, KS–də aktiv deyil.

Beləliklə:

Müstəvi AB_3 :

- 1) ν_1 yalnız KS–də aktivdir.
- 2) ν_2 yalnız İQ–də aktivdir.
- 3) ν_3 və ν_4 həm İQ–də, həm də KS–də aktivdir.

Tetraedrik AB_3 1) Bütün dörd rəqətmə həm İQ–də, həm də KS–də aktivdir.

Qeyri-simmetrik AB_3 : I. Spektrdə dörddən çox udma zola]ı müşahidə edilə bilər.

NO_3^- və ClO_3^- spektrlərinə bu aspektdən baxaq (cədvəl 2).

Nətcə: Nitrat ion müstəvi, xlorat ion tetraedrikdir.

Nitrat ionu üçün udma zolaqlarının şərhı:

1049 sm^{-1} yalnız KS–də aktivdir; deməli o, ν_1 -ə aiddir.

830 sm^{-1} -dəki zolaq yalnız İQ –də müşahidə olunur, deməli o, ν_2 -yə aiddir.

Məlumdur ki, valent rəqslərinin tezliyi deformasion rəqslərinin tezliyindən böyükdür. Buradan:

1850 sm^{-1} ν_3 -ə aiddir.

680 sm^{-1} ν_4 -ə aiddir.

Analoji olaraq ClO_3^- ionunun spektrinə baxmaq olar

Cədvəl 2. NO_3^- və ClO_3^- ionlarının İQ və KS spektrləri

Nitrat ion NO_3^-			ClO_3^-		
Dalğa ədədi, sm^{-1}		Zolaqların identifikasiyası	Dalğa ədədi, sm^{-1}		Zolaqların identifikasiyası
KS	İQ		KS	İQ	
690	$680 \perp$	ν_4	450(depolar)	$434 \perp$	ν_4
--	$830 \parallel$	ν_2	610(pol)	$624 \parallel$	ν_2
1049	--	ν_1	940(depolar)	$950 \perp$	ν_3
1355	$1350 \perp$	ν_3	982(pol)	$994 \parallel$	ν_1

V.MOLEKULLARDA ELEKTRON KEÇİDLƏRİ SPEKTROSKOPİYASI.

V.1.Molekulların elektron spektrləri: ikiatomlu molekullar

Born-Openqeymer yaxınlaşmasına görə:

$$E_{\text{tam}} = E_{\text{el}} + E_{\text{re}} + E_{\text{fı}}$$

Məlumdur ki, fırlanma spektrinin müşahidəsi üçün şərt $\mu \neq 0$, IQ spektrin müşahidəsi üçün isə $d\mu \neq 0$ olmalıdır. Elektron spektrləri üçün belə şərtlər qoyulmur. Çünki istənilən molekulda elektron paylanması olan yerdəyişmələr dipol momentinin yaranmasına, ya da ilkin dipol momenti olarsa, onun dəyişməsinə səbəb olur. Bu o deməkdir ki, fırlanma və rəqsetmə spektrlərindən fərqli olaraq elektron spektrləri istənilən molekul üçün müşahidə edilir. Məsələn, mikrodalğa və IQ – spektroskopiyalarında qeyri – aktiv olan H_2 və N_2 kimi molekullar üçün müvafiq elektron spektrləri müşahidə edilir.

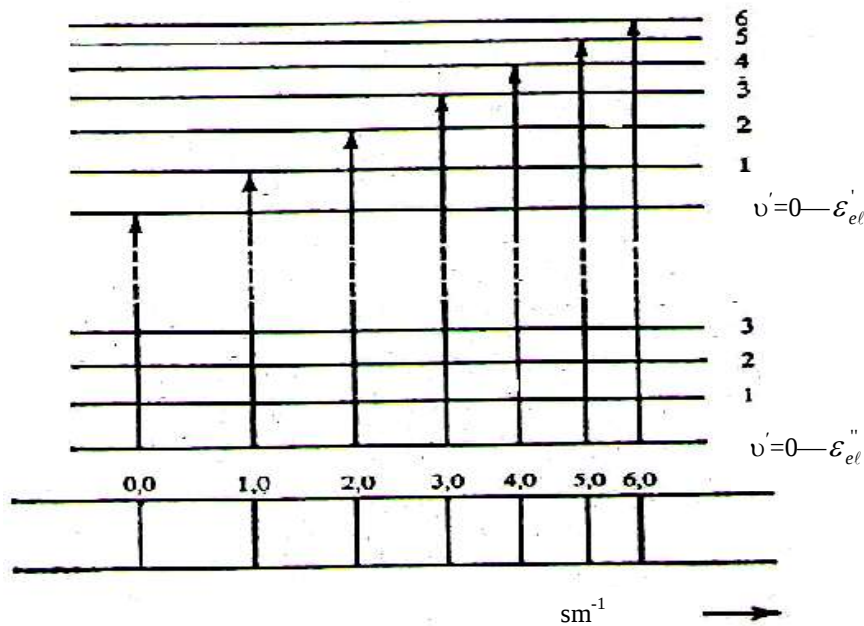
Əgər fırlanma enerjisi nəzərə alınmazsa, onda:

$$\mathcal{E}_{\text{tam}} = \mathcal{E}_{\text{el}} + \mathcal{E}_{\text{re}}$$

Məlum ifadələrə görə:

$$\mathcal{E}_{\text{tam}} = \mathcal{E}_{\text{el}} + \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2 x_e \omega_e \quad (\vartheta = 0, 1, 2 \dots)$$

Bu baxımdan iki elektron səviyyəsi arasında keçidlərə baxaq. Belə keçidlərdə heç bir $\vartheta'' \rightarrow \vartheta'$ rəqsetmə keçidlərinə qadağa qoyulmur. Əgər biz yalnız əsas səviyyədən yəni $\vartheta'' = 0$ səviyyəsindən baş verən keçidləri nəzərə alsaq, onda mənzərə xeyli sadələşər (şəkil). Bu cür keçidlərə bəzən ϑ -silə də deyilir. Çünki xətdən-xəttə keçdikdə rəqsetmə kvant ədədi bir ədəd dəyişir. Anharmoniklik mövcud olduqda tezliyin artması ilə xətlər bir-birinə yaxınlaşır.



Əsas $v'' = 0$ və həyəcanlanmış hallar arasında elektron keçidlərində udma zolağının “kobud” rəqsetmə quruluşu.

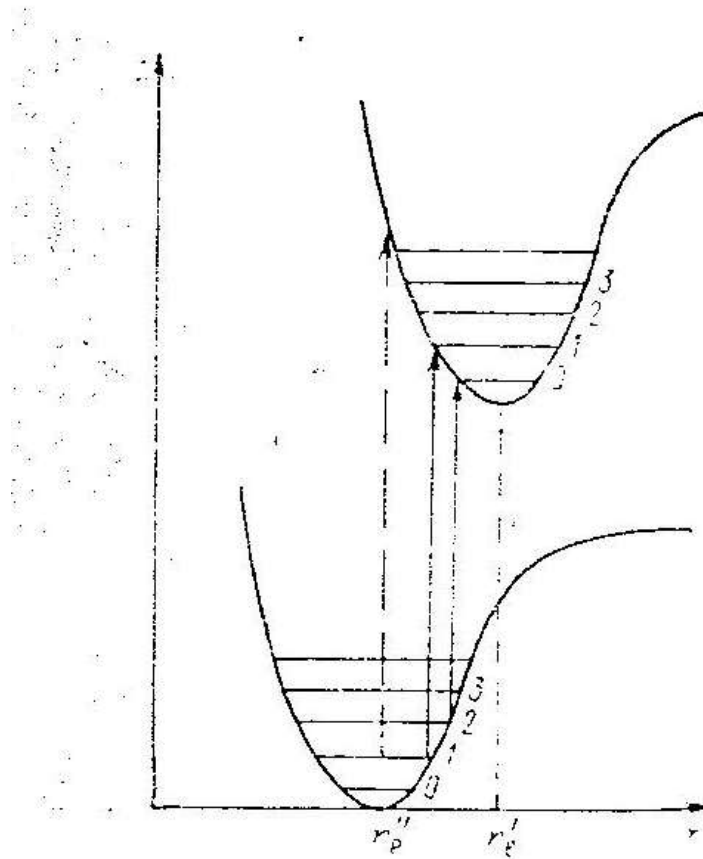
V.2. Elektron-rəqsetmə spektrlərində intensivlik. Frank-Kondon effekti.

Təcrübə göstərir ki, elektron-rəqsetmə spektrində bütün xəttlər heç də eyni intensivliyə malik olmurlar. Məsələn, bəzi molekulların spektrində 0,0 xətti bəzilərinə 1,0 xətti və s. intensiv olur. Bütün bu hallar Frank-Kondon prinsipi əsasında izah edilir. Bu prinsipə görə elektron keçidi o qədər sürətlə baş verir ki, bu müddət ərzində rəqs edən nüvələr öz aralarındakı məsafəni dəyişməyə imkan tapmırlar. Başqa sözlə, Frank-Kondon prinsipi belə suala cavab verir ki, əgər molekul üçün ilkin elektron vəziyyəti verilsə, onda keçid zamanı molekulun həyəcanlanmış vəziyyətinin potensial əyrilərinin hansı oblastına düşmə ehtimalı böyükdür? Atomdan fərqli olaraq molekul iki yarım sistemdən ibarətdir ki, bunlar hərəkət sürətinə görə bir-birindən fərqlənirlər.

1. Mütəhərrik yarım sistem (elektronların məcmuusu)
2. Ləng yarım sistem (nüvələrin məcmuusu)

Elektromaqnit şüalanması ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində mütəhərrik yarım sistem daha tez həyəcanlanmış hala keçir (rəqsetmə tezliyi: $10^{14} - 10^{15} \text{ san}^{-1}$, rəqsetmə dövrü: $10^{-14} - 10^{-15} \text{ san}$). Ləng yarım sistemin həyəcanlanmış

vəziyyətə keçməsi üçün daha çox vaxt lazımdır (rəqsetmə tezliyi $10^{12} - 10^{13} \text{ san}^{-1}$, rəqsetmə dövrü $10^{-12} - 10^{-13} \text{ san}$). Dediklərimizdən belə çıxır ki, elektron –rəqsetmə keçidləri zamanı nüvələr arasındakı məsafənin dəyişmədiyi anda molekul daha yüksək elektron səviyyəsinə keçir. Digər tərəfdən burdan belə nəticə çıxır ki, elektron səviyyələri arasındakı keçidləri göstərmək üçün məhz şaquli oxlardan istifadə etmək lazımdır. Çünki onların şaquli vəziyyəti elektron keçidi zamanı nüvələr arasındakı məsafəni dəyişmədiyini xarakterizə edir. Rəqsetmə hərəkəti zamanı rəqs edən nüvələr vaxtın çox hissəsini potensial əyriyə yaxın sahələrdə olurlar. Bu sahələrdə nüvələr öz hərəkətinin istiqamətini dəyişdiyindən, onların sürəti həddən artıq kiçik olur. Bu səbəbdən məhz həmin sahələrdə baş verən keçidlər daha çox ehtimallıdır. Ona görə də aşağıdakı şəkildə bütöv oxla göstərilmiş keçidin ehtimalı qırıq oxla göstərilmiş keçidin ehtimalından əhəmiyyətli dərəcədə böyükdür. Bu keçidlərdə yalnız $\vartheta = 0$ vəziyyətindən baş verən keçidlər istisnaq təşkil edir. Belə ki, həmin vəziyyətdə nüvə potensial əyriyə yaxın sahədə yox, r_e'' nöqtəsinə uyğun olan sahədə yerləşir.



Molekuldaxili proseslərdə Frank – Kondon effektinin nəzərə alınması ilə elektron- rəqsetmə keçidləri.

Frank-Kondon prinsipinə görə aşağıdakı tipik elektron keçidlərini nəzərdən keçirək(şəkil):

1. Əksər hallar üçün $r'_e > r''_e$ reallaşır. Bu halda spektrdə müşahidə olunan daha intensiv zolaqlar rəqsetmə enerjisinin artmasına uyğun gələn zolaqlardır. Yəni:

$$\vartheta = 0 \rightarrow \vartheta = 1, 2 \dots$$

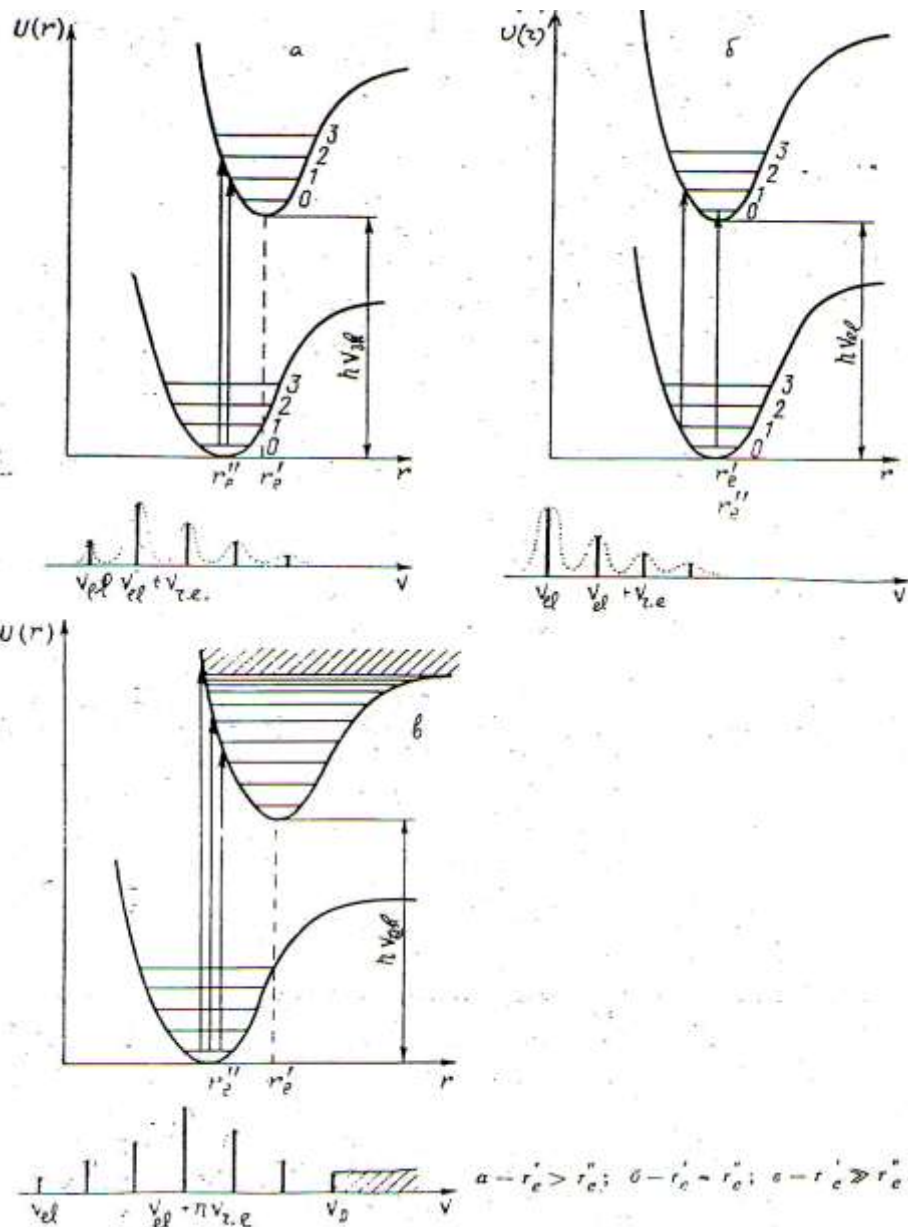
2. Çox nadir hallarda: $r'_e = r''_e$.

Bu halda $\vartheta'' = 0 \rightarrow \vartheta' = 0$ keçidləri daha çox intensivliyə malik olur.

3. $r'_e \gg r''_e$ Bu halda aşağıdakı keçidlər böyük intensivliyə malik olmalıdır:

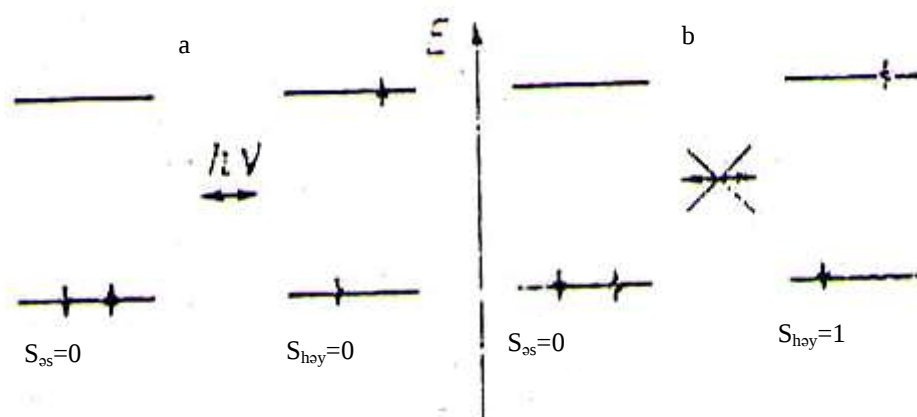
$$\vartheta = 0 \rightarrow \vartheta = n$$

Son hal üçün elektron rəqsetmə zolaqlarının yüksək tezlikli hissəsi zolaqdan yox, bütöv işıqdan ibarət ola bilər. Bu o deməkdir ki, bu oblastda molekul elə həyəcanlanmış elektron vəziyyətinə düşür ki, həmin oblast molekulun dissosiasiya sərhəddindən yüksək olur. Yəni molekul bu oblastda molekul bütöv bir tam olaraq təsəvvür edilə bilməz.



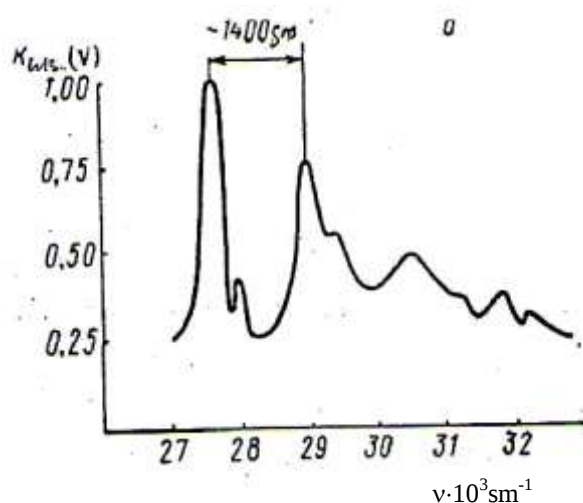
V.3.Molekulların elektron spektrləri: çoxatomlu molekullar

Bu halda ikiatomlu molekullardan fərqli olaraq rəqsetmə sərbəstlik dərəcəsinin sayı artdığından həmin molekullar üçün elektron-rəqsetmə spektrinin nəzəri cəhətdən tətbiqi çox çətinləşir. Bu halda $U = f(r)$ asılılığı müstəvi əyri yox, çox ölçülü fəzada (3N-6) mürəkkəb potensial səthdən ibarət olur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, ikiatomlu molekullar üçün olan bir sıra ümumi qanunauyğunluqlar bu halda da öz qüvvəsini saxlayır. Bu, elektron dalğa funksiyalarının simmetriya xassəsinə aiddir. Məs: CO_2, C_2H_2 kimi xətti çoxatomlu molekulların elektron dalğa funksiyasının simmetriya xassələri iki eyni atomdan təşkil olunmuş ikiatomlu molekulların elektron dalğa funksiyasının simmetriya xassələri ilə oxşardır. Digər tərəfdən, bir sıra qeyri simmetrik xətti molekulların simmetriya xassələri (HCN, N_2O) simmetriya mərkəzinə malik olmayan (HCl, CO) ikiatomlu molekullarla oxşardırlar. Bu hallarda elektron keçidləri ümumi qüvvədə olan qaydalarla təbə olurlar. Məsələn: müxtəlif multipletliyə malik səviyyələr arasındakı keçidlər qadağandır: müxtəlif sinqlet və triplet səviyyələr arasında keçidlər və s. Daha dəqiq deyilsə keçid üçün $\Delta S = 0$ qaydası ödənilməlidir.



Viner qaydasına görə kvant keçidləri zamanı elektron spininin oriyentasiyasının dəyişmə ehtimalı çox aşağıdır. Lakin bir sıra hallarda, xüsusən molekulun tərkibində ağır atomlar olduqda, spin orbital qarşılıqlı-təsir nəticəsində bu qayda pozula bilər. Çoxatomlu molekullar halında Frank-Kondon prinsipi artıq başqa məna kəsb edir. Məsələn: bu prinsip əsasında göstərmək olar ki, əgər əsas və həyəcanlanmış elektron vəziyyətləri halında molekulun tarazlıq konfigurasiyası eyni qalırsa, onda bu keçid zamanı ancaq tam simmetrik rəqsetmələr həyəcanlanır və bu hal spektri çox sadələşdirir. Buna misal olaraq antrasenin spektrini nəzərdən keçirmək olar (şəkil). Bu

halda spektrın forması tezliyi 1400sm^{-1} -ə uyğun olan tam simmetrik rəqsetmə hərəkəti ilə müəyyən olunur. Baxmayaraq ki, antrasenin normal rəqsetmələrinin sayı onlardır.



Şəkil. Antrasenin elektron spektri

Elektron spektrlərinin formasına həm də ayrı-ayrı normal rəqsetmələr arasındakı qarşılıqlı təsirlər də təsir edir. Məsələ burasındadır ki, əgər keçid zamanı bir rəqsetmə sərbəstlik dərəcəsi həyəcanlanarsa, onda həmin enerji müəyyən az və ya çox zaman ərzində başqa normal rəqsetmələr arasında paylanır və nəticədə müvafiq səviyyələrin mövcudluğu azalır. Bu proses öz növbəsində elektron rəqsetmə səviyyələrinin və spektrlərin genişlənməsinə gətirib çıxarır. Bu hal çox aşağı simmetriyaya malik olan çoxatomlu molekullar üçün xarakterikdir.

Normal rəqsetmə ilə elektron və rəqsetmə hərəkətləri arasındakı əlaqənin dərəcəsindən asılı olaraq bütün çoxatomlu molekulları 3 yerə bölürlər.

1.sadə

2.yarımmürəkkəb

3.mürəkkəb

I tip molekullar kvazi xətti spektrlə xarakterizə olunur.

II tip molekullar antrasen quruluşu malik olan spektrlər verirlər.

III tip molekullar quruluşu malik olmayan spektrlərlə xarakterizə olunurlar.

V.4.Qeyri - üzvi və koordinasiya birləşmələrin elektron spektrləri

D.İ.Mendeleyevin dövri sistemində ilkin dövrlərin elementlərinin birləşmələrinin məhlulları spektrın görünən oblastında işıq udmurlar (bəzi anionlardan başqa), onların bütün "akva kompleksləri" rəngsizdirlər (ağ

rəngdədir). Bəzi ionların məhlulları xarakterik rəngə malikdirlər (məs, CrO_4^{2-} , MnO_4^-).

Keçid metalların ionlarının rəngi d - orbitallarının dolmasına görədir. əgər orbital tam dolubsa, onda ion rəngsizdir. Həmçinin boş d - orbitallar üçün də belədir (Ti^{4+}). Dolmamış d – orbitala malik elementlərin ionları xarakterik rəngə malikdirlər (Co^{2+} , Ni^{2+}). Bu hal lıqand sahə nəzəriyyəsi və ya kristall sahə nəzəriyyəsi ilə izah olunur: lıqandın sahəsinin təsirindən d - elektron səviyyələri cırlaşmanın itməsi nəticəsində parçalanırlar. Məs, Cu^{2+} ionunda ilkin halda 3d orbital beşqat cırlaşmışdır (bir-birindən enerji cəhətdən fərqlənməyən 5 elektron var). Lıqandın təsiri ilə d - orbital müxtəlif cür parçalana bilər. Bu zaman əmələ gələn koordinasiya birləşmələr spektrdə alınan zolaqların sayına görə fərqlənəcəklər. Buradan belə çıxır ki, spektrdəki zolaqların sayına görə koordinasiya birləşmənin quruluşu haqqında yekun nəticəyə gəlmək olar.

Başqa misal: J_2 elektronların akseptorudur və yük daşınması ilə komplekslər əmələ gətirə bilər. Buna əsaslanaraq spektrofotometrik metodla donor-yod sisteminin assosiasiya entalpiyasını təyin etmək olar. Nəticədə müxtəlif tip molekulların donorluq xassəsi haqqında qiymətli məlumatlar almaq olar.

f – elementlərinin spektrləri yüksək fərdiliyi ilə xarakterizə olunurlar, bu isə ayrı-ayrı elementlərin elektron konfigurasiyası ilə əlaqədardır.

V.5. Elektron keçidləri spektroskopiyasının kimyada tətbiqi

Maye və bərk maddələrin elektron spektrlərində fırlanma və bəzən də rəqətmə incə quruluşları müşahidə olunur. Buna baxmayaraq elektron keçidlərinin enli zolaqlarının vəziyyəti və intensivliyi verilmiş molekulyar qruplar üçün xarakteristik olurlar.

Elektron keçidlərinin müvafiq spektral diapazonları üç oblasta ayrılır:

1. Gürünən: 400-750 nm (4000-7500 A° və ya 25000-13300 sm^{-1})
2. Yaxın UB: 200-400 nm (2000-4000 A° və ya 50000-25000 sm^{-1})
3. Uzaq (vakuum) UB: 200nm-dən kiçik (2000 A° -dən kiçik və ya 50000 sm^{-1} -dən böyük). Bu oblastda atmosfer oksigeni güclü udmaya malikdir və ona görə də spektrləri ancaq vakuum şəraitində almaq olar.

Udma zolaqlarının intensivliyi (Buger – Lambert -Ber) qanunu ilə təyin olunur:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot l} \lg \frac{J_0}{J}$$

$\mathcal{E}$ - molyar ekstinsiya əmsalı: $5 \cdot 10^5 \div \frac{1}{2} (l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1})$,

c – qatılıq: $\text{mol} \cdot l^{-1}$,

l -kuvetin uzunluğu: sm,

$J_0 - \lambda_{\text{max}}$ uzunluqlu şüalanmanın intensivliyi,

J – nümunədən keçən şüalanmanın intensivliyi.

Əksər hallarda elektronlar aşağıdakı üç tipdən birinə aid ola bilər: σ - elektronlar, π - elektronlar və n- elektronlar (rabitədə iştirak etməyən elektronlar).

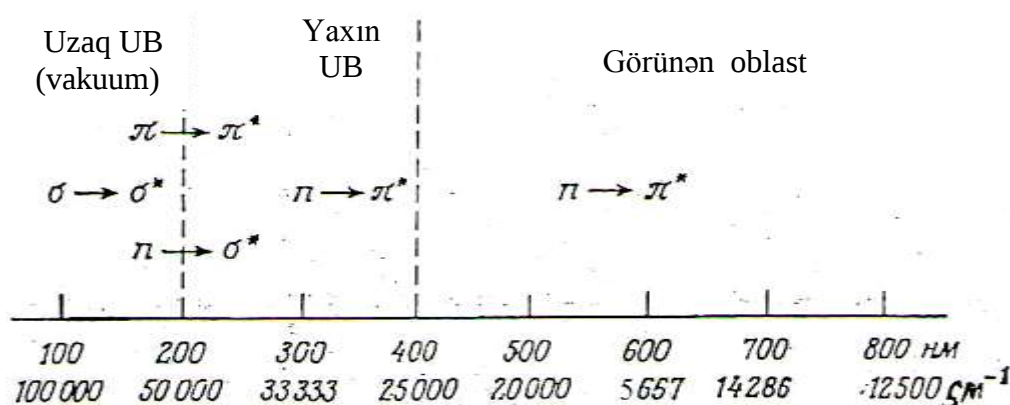
Birqat rabitələr ancaq σ -elektronlar vasitəsi ilə yarana bilərlər.

Məs, C-C, C-H, O-H və s.

Çoxqat rabitələrin yaranmasında əlavə olaraq π - elektronlar da iştirak edirlər: C=C, C $\equiv$ C, C=N və s. Dövri cədvəldə karbondan sağda yerləşən atomlar (məs, N, O, halogenlər) əlavə n-elektronlara da malikdir.

σ - elektronlar nüvə ilə daha möhkəm birləşə bilir, ona görə də onların iştirakı ilə baş verən keçidlər üçün böyük enerji lazımdır, π və n-elektronlar üçün isə nisbətən kiçik enerji tələb olunur. Digər tərəfdən

Beliliklə: $\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidləri UB oblastda, $n \rightarrow \sigma^*$ və $n \rightarrow \pi^*$ keçidləri – yaxın UB və uzaq UB oblastlar arasında, $n \rightarrow \pi^*$ keçidləri yaxın UB və görünən oblastlarda yerləşə bilər (sxem)



Doymuş karbohidrogenlərin spektirləri elektromaqnit şüalanması şkalasının çətinliklə çəkilə bilən oblastında yerləşirlər.

CH_4 -122, C_2H_6 -135nm.

əgər molekulda n-elektronları olan qruplar varsa, onda $n \rightarrow \nu$ keçidi baş verir

və $\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidinin dalğa uzunluğu (λ) artır. Məs,

CH_3NH_2 : $\lambda(\sigma \rightarrow \sigma^*) = 170 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{CH}_4} = 122 \text{ nm}$ ilə müqayisə et.)

$$\lambda(n \rightarrow \sigma^*) = 213 \text{ nm}$$

Buradan belə nəticə çıxır ki, doymamış molekullar daha çox müxtəlif spektirlərə malik olacaqlar.

Əvvəlcə molekulda izolə olunmuş çoxqat rabitəyə baxaq. Təcrübələr göstərir ki, $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri çoxqat rabitə ilə birləşmiş atomların təbiətinə az həssasdırlar, $n \rightarrow \pi^*$ keçidləri isə əksinə (sxem). Bu onunla əlaqədardır ki, n-elektronlara rabitənin yaranmasında iştirak etmir və onların təbiəti aid təbiəti ilə müəyyən olunurlar.

	Güclü zolaq $\pi \rightarrow \pi^*, \text{nm}$	Zəif zolaq $n \rightarrow \pi, \text{nm}$
$> \text{C} = \text{C} <$	170	—
$— \text{C} \equiv \text{C} —$	160	—
$> \text{C} = \text{O}$	166	280
$> \text{C} = \text{N} —$	190	300

$n \rightarrow \pi^*$ keçidinin zolaqlarının vəziyyəti əvəzedicinin təbiətindən asılıdır:

$$\lambda_{\text{max.}}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) = 272 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{max.}}(\text{tsikloheksanol}) = 290 \text{ nm}$$

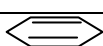
Buradan alınır ki, elektron spektrlərinin əsasında əvəzedici haqqında qiymətli məlumat almaq olar. Əgər molekulda çoxqat rabitələr qoşulmuşdurlarsa, (bir təkqat-bir çoxqat), onda bu spektrin hiss olunacaq

dərəcədə dəyişməsinə səbəb olacaq (Məs, $-C=C-C=C-$; $-C=C-C=O$ və s.). Bu zaman $\lambda_{\max}$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ və $n \rightarrow \pi^*$ keçidlərinin intensivlikləri artacaq.

—

	Güclü zolaq $\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\max}$ nm	Zəif zolaq $n \rightarrow \pi^*$, nm
$S=S$ — —	170	16000
$S=S-S=S$ —	220	21000
$-S=S-S=S$ $S=S-$	260	35000

Oksigen saxlayan molekullar üçün:

	Güclü zolaq $\pi \rightarrow \pi^*$, nm	Zəif zolaq $n \rightarrow \pi^*$, nm
$-S=O$	166	280
$-S=S-S=O$	240	320
$-S=S=S-S=O$	270	350
$O=$  $=O$	295	435

$O=$  $=O$ molekulu halında qüvvətli sürüşmə nəticəsində $n \rightarrow \pi^*$ keçidi görünmə spektrinin mavi oblastına düşür (435 nm).

Üzvü molekulların çoxunun rəngi əsasən onlarda qoşulmanın olması ilə əlaqədardır. Qoşulmuş sistemlərdə də əvəzedicilər UB keçidlərin tezliyini sürüşdürürlər. Təcrübi nəticələrə əsasən Vudvord empirik qayda vermişdir.

Məs, $CH_2=CH-CH=CH_2$ $\lambda_{\max} = 217$ nm

Bu molekul tərkibində trans-qoşulmuş qrup olan həm xətti karbohidrogen zənciri, həm də tsiklik sistemlər saxlayan molekullar üçün “ana” kimi baxmaq olar. Vudvord qaydasına əsasən bu “ana” fragment istənilən modifikasiyası və ya əvəzedicisi əlavə müsbət və ya mənfi qiymətə malik olur, bunu isə $\lambda_{\max}(217nm)$ -in üzərinə əlavə etmək lazımdır. Məs, $Cl \rightarrow 5nm, -OCH_3 \rightarrow 6nm$. əgər hər iki əvəzedici ana fragmentə daxil edilibsə, onda alınmış molekul üçün: $\lambda_{\max} = 217 + 5 + 6 = 228nm$ olar.

Molekul daxili yük daşınması ilə (MYD) olan keçidləri xüsusi qrup keçidlər kimi ayırmaq olar. Bu zaman bir lokal sistemin (donor) orbitalından digər sistemin orbitalına (akseptor) elektronların keçməsi baş verir.

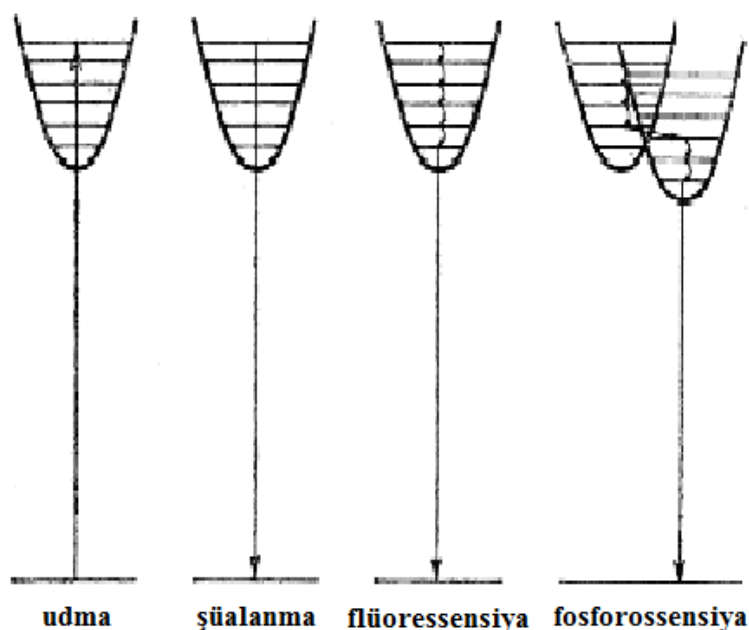
Misal: nitrobenzol molekulı: $O_2N - C_6H_5$
akseptor donor

Bu molekulun spektrində yeni MYD zolağın müşahidə olunur. Digər başqa bir elektron keçidləri tərkiblərində donor-aspektor qrupları olan iki müxtəlif molekullar arasında yük daşınması ilə baş verə bilər.

V.6.Lümminisensiya, flüorosensiya, fosforosensiya.

Stimullaşdırılmış şüalanma

Əgər molekul müəyyən təsir nəticəsində həyəcanlanmış vəziyyətə keçərsə, onda həmin həyəcanlanmış molekulun enerjisini itirmək üçün bir neçə variant mövcud olur. Bu variantlar aşağıdakılardır.



1. Müvafiq tezlikli yüksək enerjili şüanın udulması nəticəsində molekulun dissosiasiyası. Bu halda həyəcanlanmış molekul iki və daha çox fragmentə parçalanır. Dediğimiz kimi bu hissə spektrdə bütöv udma ilə xarakterizə olunur.

2. Şüalanma. Şüalanma prosesi udma prosesinin əksidir. Bu halda şüalanan işıq öz spektral tərkibinə görə udulan işıqla eynidir.

3. Flüorosensiya. Həyəcanlanmış hala gəlmiş molekul öz rəqətmə enerjisini başqa molekulda toqquşma nəticəsində də itirə bilər. Bu halda rəqətmə enerjisi kinetik enerjiyə çevrilir və nəticədə nümunə qızır. Bu cür keçid «şüalanmasız keçid» adlanır. Öz enerjisini toqquşma nəticəsində itirmiş molekul həyəcanlanmış elektron səviyyəsində əsas rəqətmə səviyyəsinə çatdıqda ($v' = 0$) o yenidən şüalanma yolu ilə əsas elektron vəziyyətinə qayıda bilər. Bu cür şüalanma flüorosensiya adlanır və bu şüalanma adətən tezliyinə görə udulan şualardan kiçik olur.

Flüorosensiya zamanı molekulun işıq udması ilə əsas vəziyyətə qayıtması arasındakı vaxt adətən 10^{-8} saniyədən çox olur.

4. Fosforosensiya. Bu hadisə o vaxt baş verir ki, bir-birindən spininin qiymətinə görə fərqlənən həyəcanlanmış iki hal (məs: singlet və triplet hallar) energetik cəhətdən bir-birinə çox yaxın olsun. Tutaq ki, əsas halda singlet vəziyyətdə olan molekul həyəcanlanmış halda singlet vəziyyətə keçir. Yəni $\Delta S = 0$. İndi fərz edək ki, həyəcanlanmış singlet hala energetik cəhətdən yaxın olan triplet hal mövcuddur. Seçmə qaydasına görə bu iki hal arasında keçid qadağan olunmuşdur. Lakin bu keçid o zaman baş verə bilər ki, molekul singlet haldan triplet hala həyəcanlanmış halda toqquşmalar nəticəsində, yəni şüalanmasız yol ilə keçsin. Təbiidir ki, bu cür keçid müvafiq potensial əyrilərin kəsişmə oblastında baş verə bilər. Əgər həyəcanlanmış triplet halında molekulda öz enerjisinin bir hissəsini yaysa o, yenidən həyəcanlanmış singlet hala qayıda bilməz. Bu halda molekul tədricən həyəcanlanmış triplet halın əsas rəqətmə səviyyəsinə çatır ($v' = 0$). Spektroskopik olaraq molekul bu haldan singlet xarakterə malik olan əsas hala qayıda bilməz. Lakin bu proses nəticəsində həmin qaydanın pozulması baş verə bilər və həmin şüalanmanın sürəti yol verilmiş elektron keçidlərinin sürətlərindən xeyli aşağıdır. Bu səbəbdən fosforesen materiallar saatlarla şüalana bilər. Bu şüalanmada tezlik udulan şüalanmadan kiçikdir.

Flüorosensiya və fosforosensiyayı kombinasiyon səpələnmə ilə qarışdırmaq olmaz.

1. Kombinasion səpələnmədən fərqli olaraq flüorosensiya və fosforosensiyada molekul həyəcanlanmış elektron vəziyyətinə keçir.

2.Fosforensiya və flüorosensiyada həyəcanlandırıcı kvantların enerjisi tamamilə elektron səviyyələri arasında keçid enerjisi ilə üst-üstə düşməlidir. Kombinasion səpələnmədə isə həyəcanlandırıcı kvantlar istənilən enerjiyə malik ola bilərlər. Yalnız o enerji ola bilməz ki, o elektron səviyyələri arasındakı enerji fərqinə tam bərabər olsun. Çünki bu halda səpələnmə yox, udma nəticəsində keçid baş verir. Kombinasion səpələnmənin flüorosensiyadan və fosforosensiyadan əsas fərqi odur ki, bu halda yeni tezliyin itməsi və əmələ gəlməsi eyni anda baş verir.

Ümumiyyətlə götürdükdə müxtəlif molekulların UB və görünən oblastda şüalanması lüminisensiya adlanır. Bu hadisə müxtəlif həyəcanlandırıcı proseslər nəticəsində baş verir: optiki həyəcanlanma, kimyəvi reaksiya nəticəsində həyəcanlanma, sürtünmə nəticəsində həyəcanlanma, elektrik sahəsinin təsirilə həyəcanlanma. Spektroskopiyada fotolüminesensiya hadisəsi öyrənilir və onu yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz iki hissəyə ayırırlar: flüorosensiya və fosforosensiya.

VI.SPİN-REZONANS SPEKTROSKOPİYASI

VI.1. Spin xarici sahədə

Bütün elektronlar $\frac{1}{2}$ -ə bərabər spinə malikdirlər. əgər nüvə p protondan və n neytrondan ibarətdirsə, onda onun tam kütləsi $(p+n)$ -ə, tam yükü p^+ -ə bərabər olacaq. Tam spin hər birinin qiyməti $\frac{1}{2}$ -ə bərabər olan p və n spinlərinin vektorial cəminə bərabər olacaq.

^1H bir protona malikdir və onun spini $\frac{1}{2}$ -ə bərabərdir. ^2D üçün spin 0 və 1 ola

bilər (Təcrübə: 1)

^4He üçün $(2n+2p)$ spin 0-a bərabərdir. Məlum olan nəticələrə əsasən aşağıdakı qaydalar verilmişdir:

1.Cüt sayda p və n -ə malik nüvələr sıfır spinə malik olurlar

(^4He , ^{12}C , ^{16}O və s.).

2.Tək sayda p və n -ə malik nüvələr (tək yük, cüt kütlə) tam, kəsirsiz spinə malikdirlər

(^2D , ^{14}N -spin 1, ^{10}B -spin 3 və s.)

3.Kütləsi tək ədəd olan nüvələr kəsri spinə malik olurlar

(^1H , ^{15}N - $\frac{1}{2}$ spin, ^{17}O - $\frac{5}{2}$ və s.)

Nüvənin spini I spin kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. Hər bir nüvə üçün bu kvant ədədi $I=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$ qiymətlərindən birinə malik olur. Elektron üçün

spin kvant ədədi həmişə $\frac{1}{2}$ -ə bərabər olur. I hərəkət miqdarı momenti

vektoru fəzada ixtiyari yönələ bilməz, o, elə yönəlməlidir ki, onun seçilmiş istiqamət üzrə proyeksiyası ya tam (əgər I tamdırsa), ya da kəsir (əgər I kəsirdirsə) qiymət alsın. Başqa sözlə, əgər seçilmiş istiqamət Z istiqamətidirsə:

$$I_z = I, I-1, I-2, \dots 0 \dots - (I-1), -I \quad (I \text{ tam olduqda})$$

$$I_z = I, I-1, \dots \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \dots -I \quad (I \text{ kəsir olduqda})$$

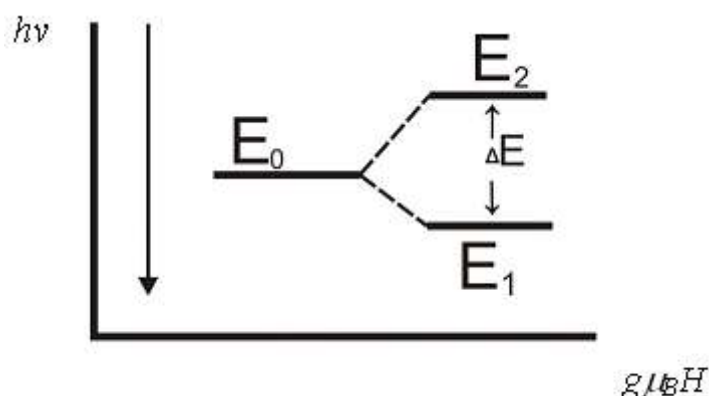
Belə ki, həmişə $(2I+1)$ müxtəlif komponentlər olur. Bu komponentlərin hamısı eyni enerjiyə malik olurlar, yəni onlar cırlaşmışdırlar. Xarici maqnit sahə olduqda cırlaşma $2I+1$ səviyyələrinin əmələ gəlməsi ilə yox ola bilər.

VI.2. Elektron paramaqnit rezonansı

Əgər kompensasiya olunmamış elektronlu kimyəvi maddə sabit maqnit sahəsində yerləşirsə, onda o mikrodalğa tezlikli elektromaqnit şüalarını udur. Xarici maqnit sahəsi olmadıqda tək elektronların maqnit momentlərinin istiqamətlənməsi ixtiyari və xaotik olur. Bu zaman bu elektronların enerjiləri E_0 eyni olacaq, və ümumi maqnit momenti sıfır bərabərdir.

Əgər bu maddə sabit maqnit sahəsinə daxil edilsə, onda cütləşməmiş elektronların maqnit momentləri müəyyən formada istiqamətlənirlər.

Bu zaman onların xarici sahələrinin istiqamətində proyeksiyaları müəyyən qiymət alırlar. Əgər qəbul etsək ki, elektronlar iki müxtəlif spinə malikdirlər ($+\frac{1}{2}$ və $-\frac{1}{2}$), onda bu zaman iki orientasiya mümkündür – sahə istiqamətində və əksinə. Bu halda maqnit sahəsinin elektronların maqnit momenti ilə qarşılıqlı təsir enerjisi müxtəlif olacaqdır. Bu halda ilkin E_0 səviyyəsi iki yeni $-E_1$ və E_2 -yə parçalanacaqlar. Yaranan səviyyələr arasındakı məsafə:



H – xarici maqnit sahəsinin gərginliyi; g – parçalanmanın spektroskopik faktorudur, paramaqnit hissəciklərin quruluşundan asılıdır və təcrübi yolla təyin olunur;

μ_B – elektronun məxsusi spin momentinin qiymətidir. O, atom və molekulların maqnit momentlərinin ifadəsi üçün istifadə olunur və Bor maqnetonu adlanır.

$$\mu_B = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{Coul} \cdot \text{TI}^{-1} (10^{-21} \text{erq} \cdot \text{hs}^{-1}) \quad (1)$$

Məsələn, oksigen molekulunun maqnit momenti $2,86 \mu_B$, Cu^{2+} ionunku isə $1,99 \mu_B$ -ya bərabərdir.

Bolsmana görə elektronların E_1 və E_2 səviyyələri üzrə paylanmaları belədir:

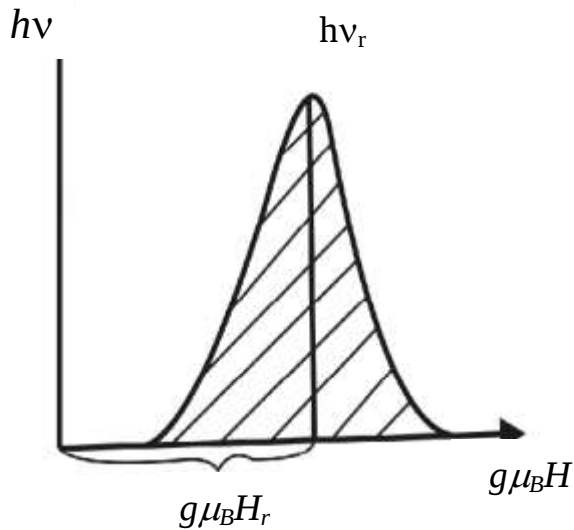
$$\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{E_2 - E_1}{kT}} = e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (2)$$

n_1 və n_2 – E_1 və E_2 -dəki elektronların sayıdır.

Bu sistemin dəyişən maqnit sahəsi ilə (tezliyi ν olub sabit maqnit sahəsinə perpendikulyardır) qarşılıqlı təsirində

$$h\nu = g\mu_B H \quad (3)$$

şerti ödəndikdə E_1 səviyyəsinin elektronları tərəfindən $h\nu$ enerjisinin rezonans udulması baş verir və onlar E_2 səviyyəsinə keçirlər. Sonradan bu elektronlar ya şüalanma yolu ilə E_1 səviyyəsinə qayıdırlar, ya da özlərinin artıq enerjisini ətrafdakı hissəciklərə verərək, onların istilik rəqətmələrini gücləndirirlər (spin-qəfəs relaksasiyası). Həyəcanlanmanın aradan qalxmasının digər bir üsulu isə artıq enerjinin elektronların öz aralarında paylanmasıdır (spin-spin relaksasiyası). Həyəcanlanmış sistemin ilkin hala qayıtması üçün lazım olan vaxt relaksasiya vaxtı adlanır. Spin-qəfəs relaksasiya vaxtı τ_1 , spin-spin relaksasiya vaxtı isə τ_2 ilə işarə olunur. EPR spektrlərini almaq üçün dəyişən sahənin tezliyini sabit saxlayırlar və sabit maqnit sahəsinin gərginliyini dəyişdirirlər. (3) asılılığının qrafikini göstərək:

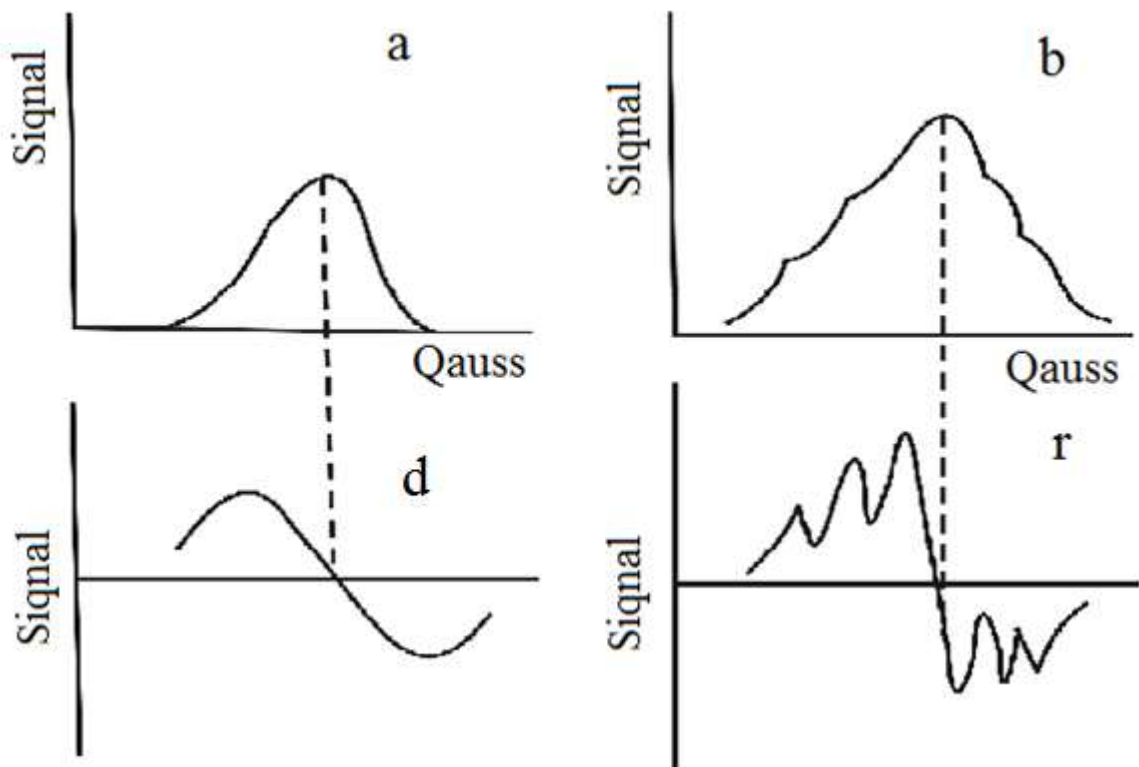


Praktikada adətən ordinat oxunda rezonans zamanı udulan enerjinin intensivliyi, absis oxunda isə xarici maqnit sahəsinin gərginliyi verilir.

Pikin intensivliyi ilə paramaqnit hissəciklərin miqdarı təyin olunur. Tədqiq olunan nümunələrdə paramaqnit hissəciklərin miqdarını onun EPR spektrini standartın (tərkibində paramaqnit hissəciklərin miqdarı məlum olan) spektri ilə müqayisə etməklə təyin edirlər. Spektrin intensivliyi əyrinin sahəsi ilə təyin

olunur (ştrixlənmiş sahə). EPR spektirlərini qrafiki olaraq müxtəlif cür çəkmək olar.

- 1.Udulma intensivliyin sahənin gərginliyindən asılılığına görə (a,b)
- 2.İntensivliyin birinci tərtib törəməsinin sahənin gərginliyindən asılılığına görə (d, r) tənliyindəki g-faktor elektronun maqnit momentinin onun bucaq momentinə olan nisbətində bərabərdir. Bu kəmiyyətin ədədi qiyməti hissəciklərin maqnit xassələrinin xarakteri ilə müəyyən olunur. Bu xassələr spin və orbital maqnetizmdən ibarətdirlər. Əgər hissəciklərin maqnetizm yalnız elektronun spin maqnit momenti ilə təyin olunursa, onda bu zaman g-faktor 2,0023-ə bərabərdir. Orbital maqnetizm də olduqda bu qiymət ya artır, ya da azalır.



Şəkil.EPR spektrinin iki müxtəlif üsulla təsviri: a,b – udma əyriləri şəkilində; d,r – udma əyrilərinin birinci tərtib törəməsi şəkilində

Ümumi halda:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (4) \quad \text{Lande formulu}$$

J – hərəkət miqdarının tam bucaq momentinin kvant ədədi; S-spin kvant ədədi; L – orbital momentinin kvant ədədi.

Əgər maqnetizm yalnız spinlə təyin olunursa, $J = \frac{1}{2}$; $L = 0$ və $S = \frac{1}{2}$. Onda sərbəst elektron üçün (4)-dən: $g=2$. Relyativistik düzəlişi də nəzərə alsaq: $g=2.0023$

Göstərilənlər əsasən bərk və maye maddələrə aiddir, belə ki, onlarda güclü molekullarası qarşılıqlı təsir hesabına orbital maqnetizm olmur. Qaz halında olan maddələr üçün (məsələn, halogenlər üçün): $J = 0$, $L = 0$, $S = \frac{1}{2}$, $J = \frac{3}{2}$,

$$g = \frac{4}{3}$$

Ümumi halda g -faktor paramaqnit hissəciklərin sahə istiqamətinə nəzərən orientasiyasından asılıdır. Hissəciklərin sərbəst hərəkət etdikləri qazlarda g -faktor orta qiymət alır. Kristallarda g -faktorunun orientasiyasından asılılığı kristalın simmetriya tipindən asılıdır: ideal kubik əhatədə (oktaedr, tetraedr) g -faktor orientasiyadan asılı olmamalıdır (izotrop g -faktor), daha aşağı simmetriyalı kristallarda g -faktor orientasiyadan asılıdır (anizotrop g -faktor). Kristalın fırlanma oxunun xarici maqnit sahəsinin istiqamətinə paralel və perpendikulyar olmasından asılı olaraq g (||) və g ($\perp$) (uyğun olaraq) fərqləndirirlər.

Sərbəst radikallar olduqca kiçik orbital və maqnit momentlərlə xarakterizə olunurlar (aşağı simmetriya), ona görə də onlar üçün olduqca yaxın g_{el} ($2,0023 \pm 0,05$) müşahidə olunur. Bu hal onların quruluşlarının analizini çətinləşdirir.

Keçid metalların koordinasiya birləşmələrində metalların f elektronları liqandların kristall sahəsi ilə ekranlaşırırlar və nəticədə onlar üçün $g_{el} = 2,0023$ -ə görə hesablanmış maqnit momentləri təcrübi tapılmış qiymətlərlə çox yaxşı uyğunlaşırırlar.

Cr^3 misalında EPR hadisəsinə baxaq (bu ion üçün $S = \frac{1}{2}$). Bu halda bu hissəciyin xarici maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirindən ilkin E_0 dörd yarımsəviyyəyə parçalanır: E_1 , E_2 , E_3 və E_4 . Belə ki:

$$\Delta E_{1,2} = h\nu_{1,2}; \Delta E_{2,3} = h\nu_{2,3}; \Delta E_{3,4} = h\nu_{3,4}.$$

Əgər ion sərbəstdirsə:

$$\Delta E_{1,2} = \Delta E_{2,3} = \Delta E_{3,4} \quad (5)$$

Bunun nəticəsində Cr^3 ionu $h\nu = g\mu_B H$ enerjisini udanda bir rezonans pik müşahidə olunmalıdır.

Əgər Cr^3 liqand sahəsində yerləşirsə (özünün müxtəlif birləşmələrində), onda (5) şərti pozulur və təbii ki, bir pikin əvəzinə bir neçə pik müşahidə

olunmalıdır. Həqiqətən də xrom zəylərinin (Cr^{3+} ionlu) EPR spektrlərində 3 pik müşahidə olunur. Bu hadisə, yəni kristaldaxili sahənin təsirindən bir EPR xəttinin parçalanması EPR spektrinin incə quruluşu (İQ) adlanır.

Qoşalaşmamış elektronun maqnit momentinin atom nüvəsinin maqnit momenti ilə qarşılıqlı təsirindən EPR spektrinin ifrat incə quruluşu yaranır (İİQ). İİQ-a hidrogen atomu misalında baxaq.

Məlumdur ki, protonun spini $I = \frac{1}{2}$ və onun maqnit momenti üçün iki müxtəlif

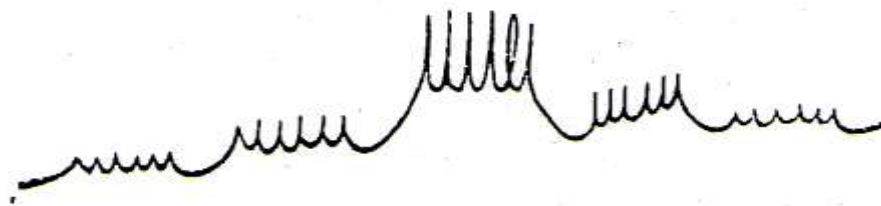
əks orientasiyalar $+\frac{1}{2}$ və $-\frac{1}{2}$ mümkündür. Proton məxsusi kiçik sahəyə σH -

a malikdir. Elektronun spinindən asılı olaraq σH $H = \frac{h\nu}{g\mu_B}$ ilə ya toplanır, ya

da ondan çıxılır,

$$H' = \frac{h\nu}{g\mu_B} - \sigma H \quad H'' = \frac{h\nu}{g} + \sigma H \quad (6)$$

Bu səbəbdən hidrogenin EPR spektrində bur pikin əvəzinə H' və H'' -ə uyğun olan iki İİQ pikləri müşahidə olunur. I spinli mürəkkəb nüvələrin EPR spektrində $2I+1$ İİQ xətti müşahidə olunur. əgər qoşalaşmamış elektron eyni bir nüvələrlə qarşılıqlı təsirdə olursa, EPR spektrində $2nI+1$ İİQ xətti müşahidə olunur. Məsələn, apatitdə Mn^{2+} üçün 5 İQ müşahidə olunur və onların hər biri 6 İİQ xəttinə parçalanmışlar (şəkil):



Şəkil. Apatitin EPR spektri

Aşağıdakı İİQ tipləri mövcuddur:

1. Nüvənin və qoşalaşmamış elektronların maqnit momentlərinin dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ilə bağlı olan anizotrop.
2. Qoşalaşmamış elektronun elektron buludunun φ^2 olma ehtimalı sıxlığının nüvənin olduğu nöqtədə sıfıra bərabər olmamasına görə yaranan izotrop (və ya kontakt).

EPR metodu fizikada, kimyada, təbabətdə geniş tətbiq tapmışdır və bu onunla əlaqədardır ki, bu metod üzvi və qeyri-üzvi sərbəst mənşəli radikalların quruluşunu və müxtəlif sistemlərdə onların qatılığını təyin etməyə imkan verir. Sərbəst radikallar kimyəvi metodla, fotokimyəvi yolla və ya yüksək enerjili şüalanmanın təsiri yolu ilə alınır.

EPR metodu aşağıdakı sistemlərin tədqiqində istifadə olunur:

- bölünməmiş elektronlara malik atomlar və ya radikallar;
- həyəcanlı haldakı molekullar və ya əsas triplet halda olan molekullar (məslən O_2 и NO kimi molekulların əsas halları tripletdir);
- keçid və nadirtorpaq metallarının ionları (qismən dolmuş f və d orbitallarına malik olan ionlar);

EPR metodu paramaqnit hissəciklərin həm quruluşunu, həm də onların öz əhatələrində olan mühitlə qarşılıqlı-təsirini öyrənməyə imkan verir. Paramaqnit maddələrin maye, bərk və ya toz (poroşok) halında olan nümunələri üçün EPR spektrlərini çəkmək mümkündür.

Radikalların iştirakı ilə gedən proseslərin mexanizmlərinin və kinetik qanunauyğunluqlarının öyrənilməsində EPR metodu çox böyük məhsuldarlığa malik olur. Bu həmin metodun çox yüksək həssaslığa malik olması ilə əlaqədardır. Belə ki, EPR metodu radikalların $10^{-9} \dots 10^{-11}$ mol//tərtibində qatılıqlarını müəyyən edə bilir. EPR spektrlərinin parametrlərinin, ilk növbədə də İİQ-un məlum olması paramaqnit mərkəzlərin identifikasiyasını prinsipial şəkildə mümkün edir. Radikalların qatılığının zamana görə müşahidə olunmasının nəticələri çox qiymətli kinetik informasiya hesab olunur. Əgər reaksiya sistemində paramaqnit mərkəzlərin olması müəyyən olunursa, onda prosesin sərbəst radikal mexanizmlə getməsi haqda fikir söyləmək olar. Digər tərəfdən ayrı-ayrı paramaqnit mərkəzlərin qatılıqlarının zamanından asılı olaraq dəyişməsinin izlənməsi prosesin kinetikasi haqqında məlumat verir.

EPR metodunun bir sıra tətbiqləri

1. Makromolekullar kimyasında EPR metodu aşağıda sadalanan proseslər nəticəsində yaranan sərbəst radikalların tədqiqində geniş istifadə edilir:

- polimerləşmə (fotokimyəvi, radiasiya təsiri nəticəsində radikalların yaranması)
- polimerlərin destruksiyası
- polimerlərin oksidləşməsi
- mexaniki təsir nəticəsində makromolekulların parçalanması

Kimyəvi proseslərin tədqiqi zamanı əksər hallarda radikalların təkə identifikasiyası yox, həm də onların qatılığının təyin edilməsi zəruriyyəti yaranır. Sərbəstradikal polimerləşməsi zamanı sərbəst radikalların EPR metodu ilə bilavasitə təyin edilməsində qarşıya çıxan çətinlik onunla əlaqədardır ki, belə hallarda radikalların qatılığı həddən artıq kiçik olur. Tədqiqatlar nəticəsində EPR metodu ilə maye və bərk fazalarda böyüən

makroradikalların identifikasiyası aparılmış, onların qatılıqları təyin edilmiş, zəncirlərin inkişafı və qırılması proseslərinin sürət sabitləri müəyyənləşdirilmişdir.

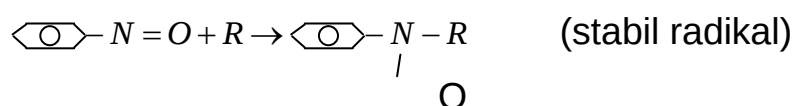
2.EPR metodu kompleks birləşmələrin tədqiqində geniş tətbiq olunur. Bu metodun vasitəsilə spektrdəki xətlərin sayına, onların vəziyyətinə və intensivliyinə əsaslanaraq daxili koordinasiya sferasının tərkibi, quruluşu və metal-liqand əlaqəsinin xarakteristikaları haqda mühüm nəticələr çıxarılır. Məhlulda tarazlıq proseslərinin EPR metodunun tətbiqi ilə eyni vaxtda həm məhlulda əmələ gələn komplekslərin, həm də kompleksəmələgəlmə prosesinin özünün xarakteristikaları təyin edilir.

Əgər sistemdə olan hissəciklər arasında mübadilə prosesləri baş vermirsə və ya mübadilə ləng formada (EPR-in xarakteristik vaxtı ilə müqayisədə) gedirsə onda həmin çoxkomponentli sistemin spektri onu təşkil edən hissəciklərin spektrlərinin cəmi kimi təsvir edilə bilər (hissəciklərin prosesdə payı nəzərə alınmaqla).

3.EPR metodu paramaqnit mərkəzlər haqda çox mühüm informasiyalar verir. Məsələn, bu metod vasitəsilə qəfəsə izomorf formada daxil olan ionları qəfəsə daxil olmayan mikrohissəciklərdən birmənalı şəkildə fərqləndirmək olur. Bu halda kristaldakı tədqiq olunan ion haqda tam informasiya əldə edilir: valentlik, koordinasiya, lokal simmetriya, elektronların hibridləşməsi, kristal sahəsinin tam xarakteristikası və müvafiq kimyəvi əlaqə haqda tam məlumat. EPR spektroskopiyasında “spin nişanı” və “spin tələsi” metodları geniş tətbiq olunur. Birinci halda diamaqnit molekula stabil radikal (“nişan”), məsələn, $\text{R}_1\text{R}_2\text{N}-\text{O}$ tipli radikal birləşdirirlər.

Bu zaman radikalın sərbəst valentliyi ilkin haldakı ilə olmalıdır. Əgər radikal molekulla sərt birləşibsə, onda anizotropiya müşahidə olunur, qeyri-sərt birləşibsə, onda fırlanma sərbəstlik dərəcəsi müşahidə olunur. Bu qarşılıqlı təsir formaları EPR spektrində görünür ki, bu da ilkin molekul haqqında məlumat mənbəyidir.

“Spin tələsi” metodunda tədqiq olunan və az ömürlü radikallı sistemə paramaqnit olmayan molekul – “tələ daxil edilir ki, o da bu radikalla stabil radikal əmələ gətirir. Bu radikalların EPR spektrlərinə əsasən tədqiq olunan sistemdə proseslərin kinetikasi və mexanizmi haqqında qiymətli məlumat alınır. Məsələn, üzvi birləşmələrin nikel peroksidlə oksidləşmə reaksiyasında tələ kimi adətən nitrobenzoldan istifadə edirlər:”



R – reaksiya vaxtı əmələ gələn qeyri-stabil radikal

Stabil radikalın EPR spektrində əsasən qeyri-stabil R radiksl haqqında (dolayı olaraq reaksiya mexanizmi haqqında) qiymətli məlumat alırlar.

VI.3. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası (NMR)

Maddələrin quruluşlarının öyrənilməsində tətbiq olunan analiz üsulları içərisində nüvə maqnit rezonansı (NMR) metodu mühüm əhəmiyyətə malikdir.

1945-ci ildə bir-birindən xəbərsiz iki qrup fizik Harvard universitetində Persell, Torri, Paund; Stənford universitetində isə Blox, Hansen və Pakkard ilk dəfə olaraq nüvə maqnit rezonansı hadisəsini müşahidə etmiş, 1952-ci ildə bu kəşflərinə görə F.Blox və E.Persel beynəlxalq Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. NMR sahəsində 9 alimə Nobel mükafatı verilmişdir: 1944-cü il İşador Rabi, 1991-ci il Riçard Ernst, 2002-ci il Kurt Vütriç, Aleksey Abrikosov və Vitali Ginzburq, 2003-cü il Paul Lauterbur və Sir Peter Mansfield.

NMR siqnalları ilk dəfə suyun və parafinin protonlarında müşahidə edilmiş, 1951-ci ildə isə Arnold, Darmatti və Pakkard etil spirtinin NMR spektrini almışdır. 1953-cü ildə ilk NMR spektrometrləri istehsal olunaraq satışa buraxılmışdır. Karbon-13 (^{13}C) nüvəsinin NMR müşahidəsi 1957-ci ildə aparılmışdır.

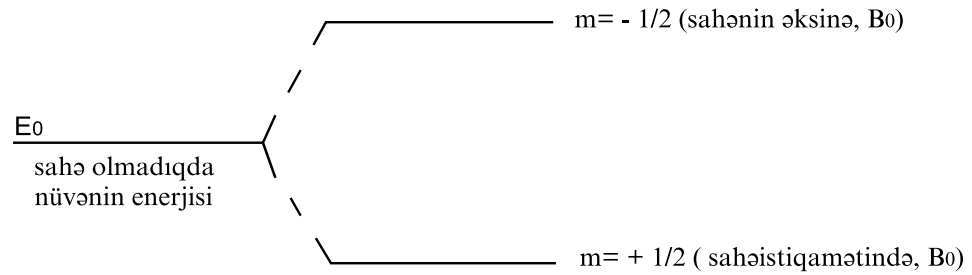
Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasının fiziki əsasını atom nüvələrinin maqnit xassələri təşkil edir. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, nüvələr qiyməti 0, 1/2, 1, 3/2, 5/2 və.s. olan spin kvant ədədi (I) ilə xarakterizə olunur. Atom nömrəsinin və atom kütləsinin qiyməti cüt olan nüvələrin spin kvant ədədi sıfıra bərabərdir ($^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$). Yəni, bu tip nüvələrin maqnit momentləri yoxdur. Spini sıfır olan nüvələr maqnit sahəsində bir energetik səviyyəyə ($2I+1=2\times 0+1=1$) malik olurlar. Belə nüvələrin NMR tədqiqatı aparıla bilməz.

Atom nömrəsinin və atom kütləsinin qiymətləri tək, eləcə də atom nömrəsinin cüt, atom kütləsinin qiyməti tək olan nüvələrin spini kəsr ədədlərdir. Məsələn ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{19}_9\text{F}$ nüvələri üçün $I=1/2$; $^{11}_5\text{B}$, $^{35}_{17}\text{Cl}$, $^{81}_{35}\text{Br}$ nüvələri üçün $I=3/2$; $^{17}_8\text{O}$, $^{127}_{53}\text{J}$ nüvələri üçün isə $I=5/2$ və. s.-dir.

Atom nömrəsinin tək, atom kütləsinin qiyməti cüt olan nüvələrin spini vahidə bərabərdir ($^{14}_7\text{N}$, ^2_1H).

Spin kvant ədədinin qiyməti vahid və ondan böyük olan nüvələr maqnit momentindən başqa, elektrik kvadrupol momentinə də malik olurlar. Ona görə də bu tip nüvələrin tədqiqi ilə nüvə kvadrupol rezonansı (NKR) məşğul olur.

Spini 1/2 olan nüvələr xarici maqnit sahəsində iki energetik halda olur ($2\times 1/2+1=2$). Yəni nüvələr maqnit sahəsində sahə istiqamətində (maqnit kvant ədədi $+1/2$) və onun əksinə (maqnit kvant ədədi $-1/2$) yönəlmiş olurlar (şəkil 1.).



Şəkil 1. Spini 1/2 olan nüvələrin maqnit sahəsində energetik səviyyələrinin parçalanması

Energetik səviyyələr arasında məsafə, nüvə maqnit momentinin qiymətindən və maqnit sahəsinin gərginliyindən asılıdır. Səviyyələr arasındakı enerji fərqi

$$\Delta E = \mu B_0 - (-\mu B_0) = 2\mu B_0$$

μ -nüvənin maqnit momenti, B_0 -sahənin maqnit induksiyaasıdır. BS-də maqnit induksiya vahidi tesla (T) qəbul olunmuşdur.

Bor tənliyinə görə:

$$\Delta E = h\nu_0$$

Onda:

$$h\nu_0 = 2\mu B_0 = \gamma h B_0 / 2\pi$$

γ - hiromaqnit nisbəti adlanır

$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$ olduğundan:

$$h\omega_0 / 2\pi = \gamma h B_0 / 2\pi$$

buradan:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (1)$$

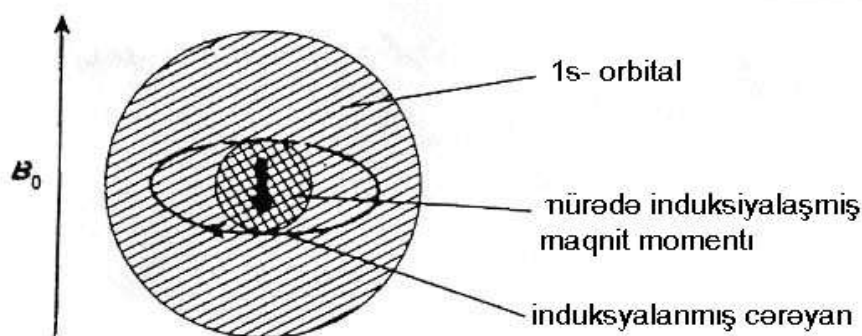
(1) tənliyi nüvə maqnit rezonansının əsas tənliyidir.

Tənlikdən görüldüyü kimi, NMR hadisəsini müşahidə etmək üçün nümunə güclü, bircins maqnit sahəsində yerləşdirilir və ona (1) ifadəsini ödəyən tezliyə malik radiodalğalarla təsir edilir. Bu şərt daxilində nüvənin bir energetik səviyyədən digərinə keçidi baş verir. Yuxarı və aşağı səviyyələrə keçidlərin ehtimalı eyni, nüvələrin bu səviyyələrdə paylanması isə müxtəlifdir. Belə ki, minimum enerji prinsipinə görə aşağı energetik səviyyədə nüvələrin paylanması üstünlük təşkil edir. Adi halda bu fərq, bütün maqnit nüvələrinin 10^{-5} -i qədərdir. Belə kiçik fərq radiotezlikli şüanın udulması zamanı NMR hadisəsini müşahidə etməyə imkan verir.

$^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$ kimi nüvələrin təyin olunması üçün spektrometrlərin həssaslığının artırılmasına zəruriyyəti yaranır. Furye-çevrilməli NMR spektroskopiyasının inkişafı bu çatışmamazlıqları aradan qaldırmağa imkan vermişdir.

VI.3.1. Kimyəvi sürüşmə

NMR-in əsas tənliyinə görə verilmiş sahədə protonun yalnız bir xarakterik tezliyi olmalıdır. Ancaq həqiqətdə, protonun kimyəvi əhatəsindən asılı olaraq onun siqnalı müxtəlif tezliklərdə müşahidə olunur. Rezonans siqnalların sürüşməsinin səbəbi ilk növbədə, nüvənin öz əhatəsində olan elektronlarla diamagnet ekranlaşmasıdır. Belə ki, B_0 maqnit sahəsinin təsirilə onlar məxsusi maqnit sahələri yaradaraq B_0 sahəsinin qiymətini azaldırlar (şəkil 2.).



Şəkil 2. Nüvənin ekranlaşmasının sxematik təsviri

Ona görə də (1) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq lazımdır:

$$\omega_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma) \quad (2)$$

σ - ekranlaşma sabitidir.

Müxtəlif protonların (qeyri-ekvivalent protonların) rezonans siqnalları arasındakı məsafə **kimyəvi sürüşmə** adlanır. Mütləq kimyəvi sürüşməni təcrübi olaraq müəyyən etmək çətin olduğundan bu məqsədlə etalon maddənin siqnalından istifadə olunur. Hazırda beynəlxalq miqyasda ^1H , ^{13}C , ^{29}Si nüvələri üçün etalon maddə kimi tetrametilsilandan $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ istifadə edilir. Əksər protonlarla müqaisədə onun siqnalı daha güclü sahədə müşahidə olunur və bu tezlik sıfır qəbul olunur.

Etalonla nümunənin siqnalları arasında məsafə sahənin gərginliyindən (yaxud tezlikdən) asılıdır. Ona görə də kimyəvi sürüşmə sahənin, yaxud rezonans tezliyin milyonda bir hissəsi ilə xarakterizə edilir (rus dilində-m.d, ingilis dilində-ppm, azərbaycan dilində-m.h).

$$\text{Kimyəvi sürüşmə} = (B_{\text{nüm.}} - B_{\text{et}}) 10^6 / B_0$$

$$\text{Yaxud kimyəvi sürüşmə} = (\omega_{\text{nüm.}} - \omega_{\text{et}}) 10^6 / \omega_0$$

Nüvə maqnit rezonansında əvvəldən iki şkaladan istifadə olunmuşdur: δ və τ Şkalaları.

δ -şkalasında TMS-in siqnalı sıfır, τ -şkalasında on qəbul edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, kimyəvi sürüşmənin herslərlə qiyməti sahənin və tezliyin qiymətindən asılı olaraq dəyişir. Məsələn, dixlormetanin (CH_2Cl_2)

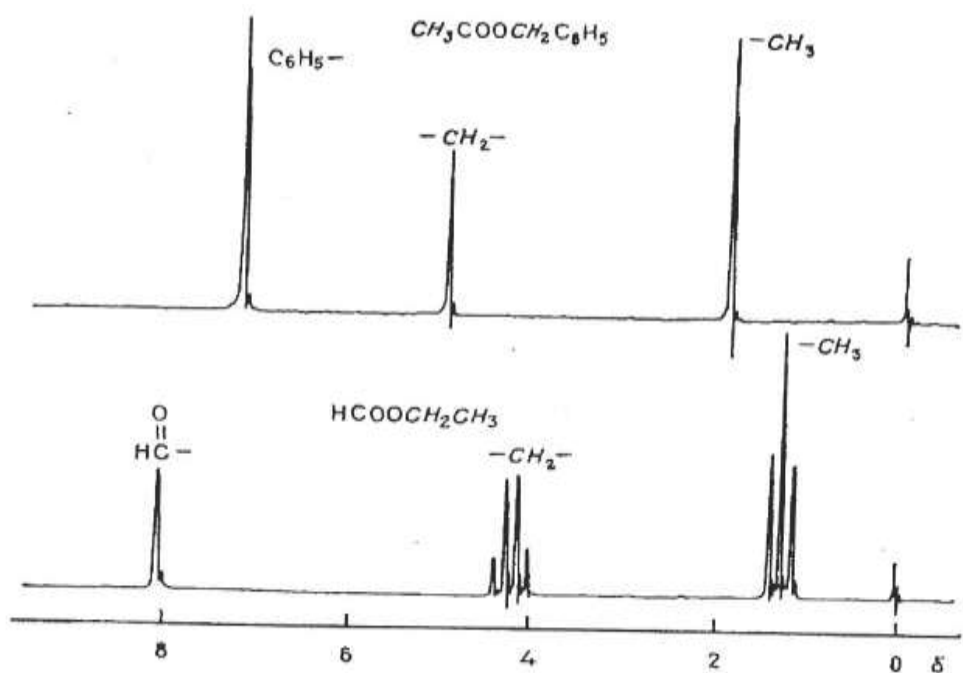
hərsrlərlə kimyəvi sürüşməsi 40 MHS-lik spektrometrlərdə 120 Hs, 60 MHS-də 180 Hs, 100 MHS-də isə 300 Hs-dir. δ -nın qiymətiyə sahədən asılı deyildir. Belə ki, bütün spektrometrlərdə dioxlormetan üçün onun qiyməti 3.00 m.h-dir.

Əgər hər hansı bir molekulun protonları eyni kimyəvi sürüşməyə malikdirlərsə, onlar kimyəvi ekvivalent hesab olunurlar. Məsələn, etil spirti molekulunda metil qrupunun üç, metilen qrupunun isə ikiprotonu bir-birilə kimyəvi ekvivalentdirlər. Bu molekulun spektrində siqnalların intensivliyi protonların sayı ilə mütənasib olub 3:2:1 kimi olur.

Kimyəvi sürüşmə NMR-in əsas xarakteristikası olub, molekulun quruluşundan asılıdır. Kimyəvi sürüşmənin qiymətinə bir tərəfdən nüvənin elektron sıxlığı, digər tərəfdən isə qonşu atomlarda və rabitələrdə olan elektronların sirkulyasiyası nəticəsində əmələ gələn ikinci maqnit sahəsi təsir göstərir. Hər iki faktor molekulun quruluşu ilə sıx əlaqədardır. Kimyəvi sürüşmə xarici faktorların təsiriylə də dəyişə bilər. Məsələn, həlledicinin növü, məhlulun qatılığı, temperatur, aqreqat hal və s. Maddə quruluşunun təyini zamanı xarici faktorlar imkan daxilində aradan qaldırılır və tədqiqatlar standart şəraitdə yerinə yetirilir.

VI.3.2.Spin-spin qarşılıqlı təsiri

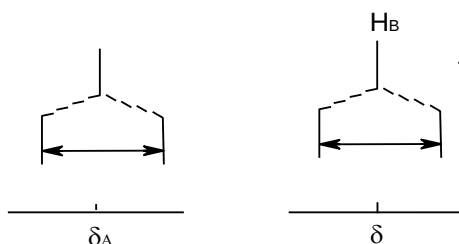
Əgər biz benzilasetat və etilformiatın spektrlərini müqaisə etsək görərik ki, burada rezonans siqnallar yalnız yerlərinə görə deyil, həm də multipletliyinə görə də bir-birindən fərqlənirlər (şəkil 3.).



Şəkil 3. Benzilasetat və etilformiatın ^1H NMR spektrləri

Spektrdə benzilasetatın həm metil, həm də metilen qrupunun protonları sinqlet, etilformiatın siqnalları isə uyğun olaraq triplet və kvadruplet şəklində müşahidə olunur. Belə incə quruluşun müşahidə olunmasına səbəb, spin-spin qarşılıqlı təsiridir. Başqa sözlə, multipletlik ayrı-ayrı protonların maqnit qarşılıqlı təsiri hesabına baş verir. Bu qarşılıqlı təsir protonları bir-birinə bağlayan kimyəvi rabitə elektronları vasitəsilə ötürülür.

Əgər sistemdə iki qeyri-ekvivalent H_A və H_B protonları varsa, H_A protonu haqqında informasiya valent elektronları vasitəsilə H_B -ə, yaxud da əksinə ötürülür. Qeyd olunduğu kimi, spini $1/2$ olan nüvə maqnit sahəsində iki vəziyyətdə olur: sahə istiqamətində və onun əksinə. Bunlardan biri B_0 sahəsinin qiymətini artırır, digəri isə onu azaldır. Ona görə də H_B protonunun kimyəvi sürüşməsinə uyğun bir siqnal əvəzinə iki siqnal (dublet) müşahidə olunur. Bu dublet siqnalın xətləri arasındakı məsafənin herslərlə ifadəsi spin-spin qarşılıqlı təsirini xarakterizə edir və J_{AB} kimi ifadə olunur. Analoji hal H_A protonu üçün də doğrudur. Bu parçalanmanın hər iki proton üçün qiyməti bir-birinə bərabərdir (şəkil 4).



Şəkil 4. Qeyri-ekvivalent iki protonun spin-spin qarşılıqlı təsiri

3.Karbon NMR spektroskopiyası

Məlumdur ki, mürəkkəb üzvi birləşmələrin bir sıra fraqmentlərində (sahələrində) C–H əlaqəsi olmur. Belə hallarda NMR 1H spektroskopiyası informasiya baxımından tamlığa malik olmur. Bu çatışmazlıq o vaxt aradan qaldırıla bilər ki, karbon atomları da hidrogen atomları kimi NMR metodu ilə tədqiq olunsun.

Bu məsələ ilə bağlı prinsipial çətinlik onunla əlaqədardır ki, karbonun əsas izomeri olan ^{12}C NMR-də aktiv deyil. Bununla belə elementar karbonun 1,1%-i $I = 1/2$ spinə malik olan ^{13}C izomerindən ibarətdir və bu müvafiq NMR tədqiqatları aparmağa imkan verir. ^{13}C nüvəsinin həssaslığı (relaksasiya vaxtının böyük qiyməti) protonun həssaslığının cəmi 1,6%-ni təşkil edir.

NMR ^{13}C metodunun ümumi həssaslığı NMR ^1H metodunun ümumi həssaslığının $\sim 1/5700$ hissəsini təşkil edir.

NMR ^{13}C metodunun əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

1. Əgər molekulun tərkibində ^2H , ^{31}P , ^{19}F kimi maqnitcə aktiv atomlar yoxdursa ^{13}C siqnallarının hamısı singlet olur.
2. ^1H nüvələri ilə müqayisədə ^{13}C nüvələrinin siqnalları kimyəvi sürüşmələrin daha geniş diapazonunda paylanırlar.
3. ^{13}C siqnallarının intensivliyi ilə karbon nüvələrinin sayı arasında korrelyasiya yoxdur.
4. NMR ^{13}C metodunun həssaslığı PMR metodunkundan az olduğundan ^{13}C metodunda tədqiqat üçün daha çox miqdarda maddə lazımdır (~ 20 m g).
5. ^{13}C spektrlərində kimyəvi sürüşmələr əsasən karbon atomunun hibridləşmə tipindən, əzəxedicilərin elektromənfililiyindən və nisbətən zəif şəkildə də olsa diamagnet anizotropiyasından asılıdır.
6. Eyni bir sinifə daxil olan birləşmələrin NMR ^{13}C və ^1H spektrlərində kimyəvi sürüşmələrin vəziyyətlərində oxşarlıq vardır.
7. Dördlü karbon atomunun siqnallarının intensivliyi aşağıdır.
8. ^{13}C spektrlərinin formasına həlledici təsir edir.

VI.3.3. NMR-in bəzi tətbiq sahələri.

Əvvəllər belə hesab edilirdi ki, NMR metodu yalnız maddələrin quruluşlarını müəyyən etmək üçün nəzərdə tutulmuşdur. Bu gün isə metodun tətbiq sahələrinin sayı çoxdur. 1945-ci ildə kəşf olunduğu gündən hazırki dövrə qədər NMR metodu eksperimental kimyada, fiziki kimyada, biologiyada, materialşünaslıqda, ümumiyyətlə elm və texnikanın dirər bir çox sahələrində həddən artıq vacib bir yer tutmuşdur. Bu gün NMR metodu fizikanın və elektronikanın ən son nailiyyətləri bazasında yaradılmış texnikaya malikdir və bu texnikanın köməyi ilə kimyada bir çox mürəkkəb quruluş və kinetika məsələləri həll edilir. Bundan əlavə bu metod bir çox mürəkkəb sistemlərin, o cümlədən mürəkkəb heterogen sistemlərin tərkibinin miqdarı analizində çox geniş imkanlara malikdir.

İnfraqırmızı spektroskopiyaya (İQS) metodu kimi NMR metodu da kimyəvi maddələrin molekulyar quruluşu ilə bağlı bir çox mühüm məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Lakin İQS-dən fərqli olaraq NMR metodu tədqiqatçıyı daha dərin informasiya ilə təmin edir. Bu metod vasitəsilə nümunədə baş verən dinamik prosesləri tədqiq etmək mümkün olur: kimyəvi reaksiyaların sürət sabitləri, molekul daxili fırlanmanın energetik sədlərinin qiymətləri təyin edilir. Bundan əlavə NMR metodu vasitəsilə kimyəvi reaksiyaların gedişində əmələ gələn aralıq hissəciklərin spektrlərini çəkmək mümkün olur.

Vəsfi və miqdarı analizdə NMR spektrinin (yüksək ayırd etmə qabiliyyətli) istifadə olunan əsas parametrləri aşağıdakılardır:

1. Siqnalların miqdarı – bu kəmiyyət verilən tip qeyri-ekvivalent nüvələrin miqdarı ilə bağlıdır.
2. Spektrdə siqnalların yeri (kimyəvi sürüşmə) – bu kəmiyyət molekulda elektron sıxlığının paylanması ilə bağlıdır.
3. Siqnalların forması (spin parçalanması) – bu kəmiyyət qonşu nüvələrin növü və miqdarı ilə, konformasion effektlərlə bağlıdır.
4. Siqnalların sahəsi (intensivlik) – bu kəmiyyət siqnal verə bilən, maqnitcə ekvivalent olan nüvələrin miqdarı ilə bağlıdır.

Hal-hazırda NMR metodu demək olar ki, kimyanın praktiki olaraq bütün sahələrində tətbiq olunur:

- çox müxtəlif mühitlərdə, o cümlədən real mühitlərdə əsasən üzvi təbiətli maddələrin kimyəvi tərkibinin müəyyən edilməsi
- üzvi maddələrin quruluşunun müəyyən edilməsi
- müxtəlif həlledicilərdə üzvi maddələrin fəza quruluşlarının, konformasion xassələrinin və molekul daxili mütəhərrikliklərinin öyrənilməsi
- bərk fazada üzvi maddələrin fəza quruluşlarının öyrənilməsi
- kimyəvi reaksiyaların mexanizmlərinin və kinetikasının tədqiqi
- bir sıra bioloji aktiv molekulların quruluşunun, dinamikasının və təsir mexanizminin tədqiqi
- bioloji aktiv molekullar əsasında dərman maddələrinin axtarışı və optimallaşdırılması
- üzvi və qeyri-üzvi mənşəli kompozit materialların quruluşunun təyini
- katalitik proseslərin tədqiqi

NMR metodu məhlullarda dinamiki proseslərin, o cümlədən kimyəvi və biokimyəvi reaksiyaların, biomolekulların konformasion çevrilmələrinin, biomakromolekulların digər molekullarla qarşılıqlı-təsirinin tədqiqində çox geniş tətbiq edilir.

NMR metodu əsasında yaradılmış maqnit rezonans tomoqrafiyası metodu (MRT) canlı orqanizmləri tədqiq etməyə imkan verir və bununla da müxtəlif xəstəliklərin diaqnostika metodları arasında öz informativliyinə görə xüsusi yer tutur. Bu gün MRT tibb elmində ən effektiv diaqnostika metodlarından biri hesab olunur. Metodun təhlükəsizliyi, alınan təsvirlərin aydınlığı, həm də yüksək ayırdetmə qabiliyyətinin olması diaqnostika proseslərində onun rolunu daha da artırır. Bu metoddan ginekologiyada, mamaçılıqda, onkologiyada və s. tibb sahələrində geniş istifadə olunur.

Farmakologiyada, kosmetologiyada, ərzaq məhsullarının nəmişliyinin, yağlılığının təyində, neft kimyasında, ekologiya və digər sahələrdə NMR-in rolu çox böyükdür. Bu sahələrdə əsasən proton maqnit rezonansı metodundan istifadə olunur.