

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNIVERSİTETİ**

FİZİKİ TƏDQİQAT METODLARI

fənni üzrə mühazirə materialları

BAKALAVR PİLLƏSİ ÜÇÜN

Müəllim:

prof.Cəbrayıł Mirzai

B A K I 2020

FİZİKİ METODLARIN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Məlumdur ki, sırf kimyəvi vəsfi və miqdari analiz metodları müasir elmin və sənayenin bir çox tələblərinə cavab verə bilmirlər. Məs.: kimyəvi maddənin yalnız elementar tərkibini bilməklə onun quruluşunu və s. fiziki-kimyəvi xassələrin bilmədən həmin maddənin ümumiyyətlə xassələrini, o cümlədən reaksiya qabiliyyətini əvvəldən müəyyən etmək çox çətindir.

Ümumiyyətlə, klassik kimyəvi metodlar aşağıdakı nöqsanlara malikdir.

1. Bu metodlar bir növ, «dağıdıcı» metodlar hesab olunurlar. Çünkü, kimyəvi analizin tətbiqi zamanı analiz olunan maddə mütləq müvafiq reaksiyaya girməlidir ki, bu da onun kimyəvi cəhətcə çevriləməsi, yəni kimyəvi cəhətcə dağılması deməkdir. Bu hal mikromiqdarlara malik olan maddələrin analizində çox arzu olunmazdır. Çünkü, bu halda kimyaçı təcrübəni təkrarlamaq imkanına malik olmur.
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 imkanı demək olar ki, mümkün olmur və bu sənaye şəraitində arzuolunmazdır.

Bütün bu hallara görə son dövrdə müasir kimyanın bir sıra problemlərini həll etmək üçün fiziki metodlar işlənib hazırlanmışdır. Bu metodlarla tədqiq olunan maddələr elektromaqnit sahəsi, elektromaqnit şüalanması və ya sürətləndirilmiş hissəciklər səli ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu qarşılıqlı təsirdən sonra sahənin, şüalanmasının və selin xarakteristikalarının dəyişməsini öyrənməklə, həmin maddə haqqında məlumat əldə edilir. Bu nəticələr həm öyrənilən maddənin fundamental fiziki kimyəvi xassələrinin müəyyənləşdirilməsində, mühüm rol oynayır.

Göründüyü kimi müxtəlif təbiətlərə malik olan fiziki metodlar tətbiq edilmədən kimyanın müasir inkişafi mümkün deyil. Lakin bu o demək deyil ki, kimya tamamilə fizika ilə əvəz olunmalıdır. Əksinə, fiziki metodların

tətbiqi bir sıra mühüm kimyəvi anlayışları daha da genişləndirir və dərinləşdirir. Fiziki metodların tətbiq edilməsi vasitəsilə atomlar arasındaki məsafə, atomların rəqs etməsi, dipol momentlərinin öyrənilməsi kimyəvi əlaqə haqqında anlayışı çox dərinləşdirir.

Dediklərimizdən belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, kimyada tətbiq olunan fiziki metodların çoxşaxəliliyi həmin metodlardan daha məqsədyönlü istifadə olunması məqsədilə onların nəzəri əsaslarının sistematik şəkildə öyrənilməsi zərurətini yaradır ki, bu da "kimyada fiziki tədqiqat metodları" kursunun predmetini təşkil edir. Bütün başqa hallarda olduğu kimi fiziki metodlar da müxtəlif meyarlara görə təsnifat oluna bilərlər:

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

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

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, firlanma səviyyələrinin tədqiqi və s. metodlarına ayrırlırlar.

Bu kursda 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 dəyişmiş xarakteristikalarını öyrənmək əsasında həmin maddənin özü haqqında məlumat əldə edir. Məhz tərsinə məsələ tətbiq olunan metodun imkanlarını, həssaslığını və s. xarakteristikalarını müəyyən etməyə imkan verir.

I.SPEKTROSKOPİYAYA GİRİŞ

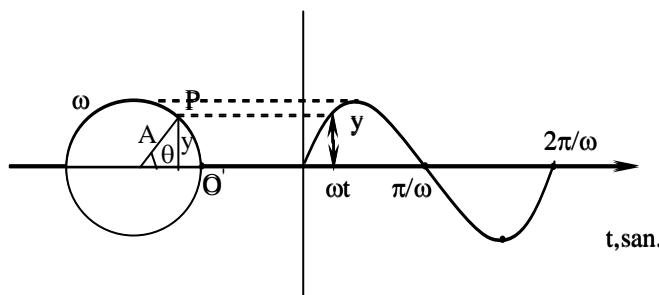
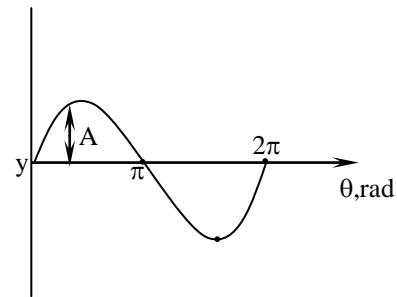
I.1.Elektromaqnit şüalanmasının təbiəti.

Spektroskopiya elektromaqnit şüalanmasının maddələrlə qarşılıqlı təsir qanuna uyğunluqlarını öyrənir. Bununla əlaqədar olaraq elektromaqnit şüalanmasının təbiətinin və onun maddələrlə qarşılıqlı təsir tiplərinin xarakterizə olunması zəruriyyəti yaranır. Məlumdur ki, elektromaqnit şüalanması harmonik dalğa olub, əksetmə və sıurma olmadıqda mənbədən düz xətlər boyunca yayılır. Şuanın 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 $y = A \sin \theta$ (1) tənliyi ilə ifadə olunan sinusoidal dalğa şəklində verilə bilər (bax. şəkil).

y -şaquli yerdəyişmə,

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

Harmonik dalğanın sinusoidal dalğa şəkildə 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, $rad\cdot san^{-1}$ 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.

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

Tezlik beynəlxalq vahidlər sistemində Herslə ifadə edilir (Hs). Spektroskopiyada onun san^{-1} vahidi istifadə edilir.

(4) tənliyindən: $\omega = 2\pi v$.

Axırıncı tənliyi (3) tənliyində nəzərə alsaq:

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

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

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

x - məsafə, c - sürət, t - zaman,

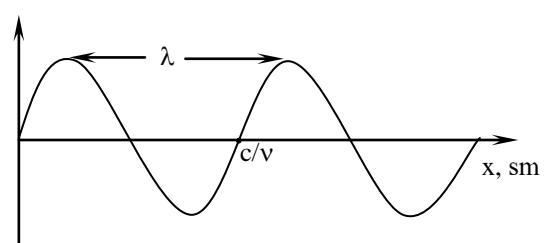
$$t = \frac{x}{c}$$

Axırıncı tənliyi (5) tənliyində nəzərə alsaq

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

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

Bu şəkildən göründüyü kimi elektromaqnit dalgasının tam təsviri üçün daha bir kəmiyyətdən istifadə edilməlidir. Bu kəmiyyət dalğa uzunluğu (λ). Dalğa uzunluğu



tam bir dövr ərzində dalğanın qət etdiyi məsafədir. 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 v qədər tam dalğa yerləşəcək. Digər sözlə:

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

Buradan:

$$v = \frac{c}{\lambda}.$$

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-spektroskopiyada mikrometrən (mikron) istifadə edilir. $1\text{mkm}=10^{-6}\text{m}$. Elektron elektroskopiyasında adətən A^0 və ya nm -dən istifadə edilir. $1\text{m}=10^9\text{nm}=10^{10}\text{A}^0$.

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. $\bar{v} = \frac{1}{\lambda}(\text{sm}^{-1})$.

Axırıncı tənliyi (9) tənliyində nəzərə alsaq

$$y = A \sin 2\pi \bar{v} x \quad (10)$$

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

I.2.Enerjinin kvantlanması

İlk dəfə Maks Plank belə bir inqilabi xarakterli ideya irəli sürmüştür ki, harmonik osillyatorun enerjisinin dəyişməsi fasılış deyil və bu dəyişilmə dövrü təkrarlanan diskretlik xarakter daşıyır. Yəni enerji dəyişməsi sıçrayışla reallaşır. Sonradan Plankın asillyator üçün verdiyi bu ideya daha mürəkkəb fiziki obyektlərə (məsələn, atom və molekullara) tətbiq olunmağa başladı. Məlumdur ki, molekulda əsasən aşağıdakı hərəkət növləri reallaşır:

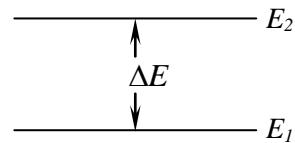
1. Molekulu təşkil edən atomların hər hansı bir tarazlıq vəziyyətinə nisbətən rəqsetmə hərəkəti
2. Molekulun bütöv bir tam kimi fırlanma hərəkəti
3. Elektronların nüvələr ətrafında fırlanması (atomar sistemlərdə elektronlar bir nüvə ətrafında fırlanır)

Kimyaçılara yaxşı məlumdur ki, elektron istənilən hallarda mövcud olmur. Yalnız o, bir sıra diskret stansionar energetik səviyyələrin birində mövcud ola bilər. Əgər enerjinin qiymətlərində dövri diskretlik varsa bu halda deyilir ki, həmin hərəkəti xarakterizə edən (məsələn elektronların nüvələr ətrafında fırlanmasını xarakterizə edən) enerji kvantlanmışdır. Məlum edilmişdir ki, molekullarda tək elektronun hərəkəti enerjisi yox, rəqsetmə və fırlanma hərəkətlərinin enerjiləri də kvantlaşmışlar. Yəni bu hərəkət formalarının enerjiləri bir səviyyədən digər səviyyəyə sıçrayışla keçirlər və bu halda tamamilə eyni miqdar enerji udulur və ya şüalandırılır. Kvant kimyasında ən aşağı enerjiyə malik olan səviyyə əsas səviyyə və ya normal səviyyə adlanır. Qalan bütün səviyyələr bu səviyyəyə nisbətən həyəcanlanmış səviyyə hesab edilirlər. (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 kecid

o zaman mümkün olur ki, sistem $\Delta E = h\nu$ qədər enerji udsun. Bu şüanın tezliyi:

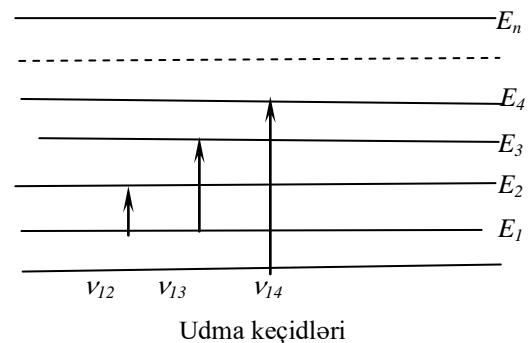
$$\nu = \frac{\Delta E}{h}$$



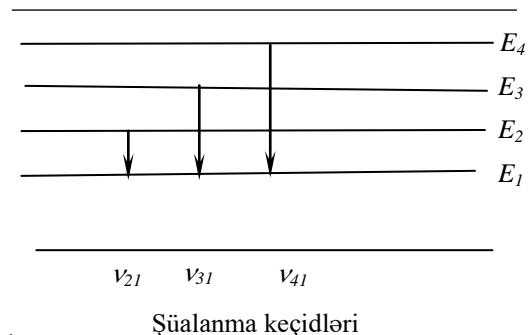
Məhz Plank göstərmışdır ki, göstərilən keçid üçün zəruri olan tezlikli şüa elektromaqnit şüalanmasının tezliyi ola bilər. Deyiləni aydınlaşdırmaq üçün, fərz edək ki, öyrənilən maddəni təşkil edən molekullara məhz ν tezlikli monoxromatik şüa yönəldilir

(Əgər 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 (qəbulədici) şüanın intensivliyinin azalmasını qeyd edir. İndi fərz edək ki, molekula monoxromatik yox, bir çox tezlikli şüalar saxlayan mürəkkəb polixromatik şüa ilə təsir edir. Bu cür mürəkkəb polixromatik şüa adətən "ağ işıq" adlanır. Tutaq ki, öyrənilən molekulaya 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.

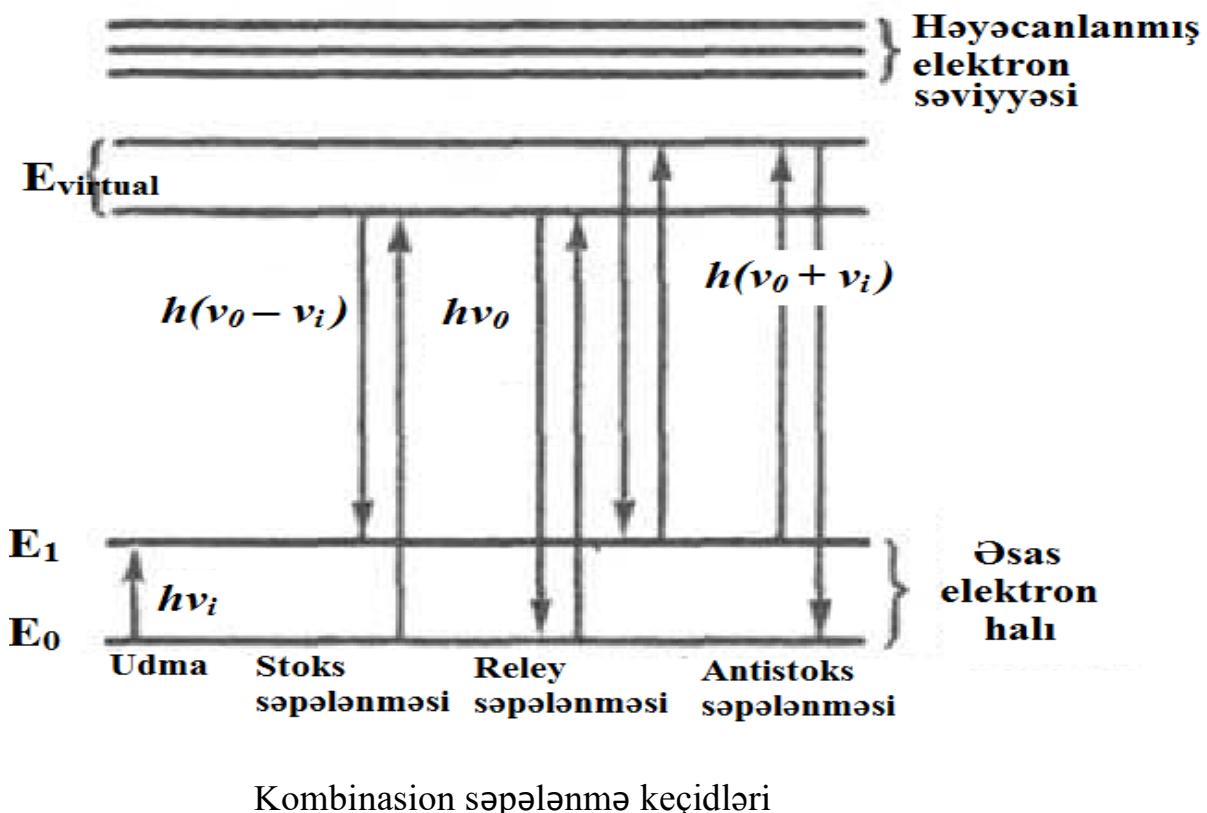
2 səviyyəsinə qalxmış molekul müəyyən şərtlər daxilində ya həmin səviyyədə qalır, ya da $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ tezlikli şüanı özündən buraxıb (şüalandırıb) 1 səviyyəsinə qayıdır. Təbiidir ki, bu



halda detektor ancaq ν tezlikli şüanı qeyd edir və nəticədə şüalanma spektri yaranır. Udma və şüalanma keçidləri sxemlərdəki kimi göstərilir.



Udma və şüalanma spektrlərindən başqa səpələnmə spektrləri də mövcuddur. Məlumdur ki, istənilən maddə elektromaqnit imkanına malikdir. Tutaq ki, maddə hər hansı ν_0 tezlikli şüanın təsirinə məruz qalır. Əgər detektor səpələnən şüada ancaq ν_0 tezliyini qeyd edirsə, onda bu cür səpələnmə elastik səpələnmə və ya Reley səpələnməsi adlanır (şəkil aşağıda).



Bundan başqa şüanın maddə ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində detektorda ν_0 tezliyindən başqa $(\nu_0 - \nu_i)$ və $(\nu_0 + \nu_i)$ tezliklərini də qeyd edilir. $(\nu_0 - \nu_i)$

tezliyi Stoks tezliyi adlanır və o ν_c kimi işarə edilir. $(\nu_0 + \nu_i)$ antistoks tezliyi adlanır və o ν_{ac} kimi işarə edilir. ν_i tezliyi spektral tədqiqatın şəraitindən asılı olaraq rəqsetmə və ya firlanma keçidinə aid olur. Bu cür səpələnmə kombinasion səpələnmə adlanır. Bu halda detektorda çox zəif şəkildə də olsa, qeyd olunan ν_{ac} və ν_{ac} tezliklərini öyrənilən molekulanın müvafiq energetik səviyyələri (rəqsetmə və firlanma) arasında fərqə bərabər olduğundan kombinasion səpələnmə hadisəsi bir spektral metod kimimolekulların parametrlərinin öyrənilməsində tətbiq edilir. Molekullarda baş verən bütün keçidləri iki növə ayıırlar:

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

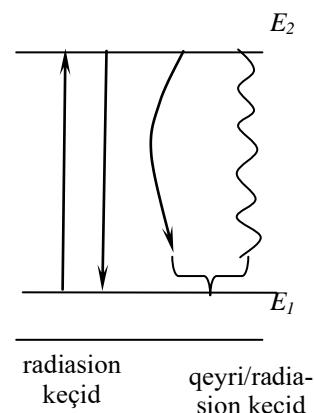
2. Qeyri-radiasion keçidlər. Bu halda yuxarı energetik səviyyəyə keçmiş molekul (ümumiyyətlə sistem) bilavasitə digər sistemlə enerji mübadiləsində olur və aşağı energetik səviyyəyə qaydır (toqquşma, kimyəvi reaksiya). Radiasion və qeyri-radiasion keçidlər sxematik şəkildə aşağıdakı kimi göstərilə bilər:

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

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

tənliyi ilə müəyyənləşdirilir.

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



I.3.Difraksiya metodları

Bu metodlar spektral metodlardan fərqli olaraq işığın korpuskulyar yox, dalğa xassələrinə əsaslanır. Başqa sözlə, difraksiya metodları şüalanmanın və ya zərrəciklər selinin enerjisni dəyişmədən, yəni elastik səpələnməsinə əsaslanır. Məlumdur ki, şüalanmanın enerjsi 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 şüalanmayı səpələyən atomlar arasındaki r məsafəsinə ya yaxın olmalı, ya da ondan müəyyən qədər kiçik olmalıdır:

$$\lambda \leq r$$

Bu metodlar içərsində ən çox yayılanlar aşağıdakılardır: rentgenoqrafiya, elektronoqrafiya, neytronoqrafiya.

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

Quruluş tədqiqatlarında səpələnmə şuanın 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 yaratdığı elektrik sahəsi tərəfindən, neytronlar isə nüvə qüvvələri trəfindən səpillirlər. Atomlar tərəfindən səpələnmə intensivliyinə görə rentgenoqrafiya, elektronoqrafiya 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 ($10^{-6} \dots 10^{-5}$ sm) və qaz fazada molekulların tətqiqində tətbiq olunmasına imkan verir. Rentgeneqrafiya və neytronaqrafiya 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 müxtəlidir. Atomların səpələmə qabiliyyətini miqdari olaraq atom səpələnmə amplidudası $f(\theta)$ ilə təyin edirlər (θ -səpələmə bucağıdır). Kiçik səpələnmə bucaqlarında rentgen şüaları üçün səpələnmə intensivliyi Z^{-1} , böyük səpələnmə bucaqlarında isə $Z^{1/2}$ -lə düz mütənasibdir. Elektronların səpələnmə inetsivliyi $Z^{2/3}$ ilə mütənasibdir. Neytronları səpələyən nüvələrin ölçüsü həddən artıq kiçik olduğu üçün onların səpələnmə intensivliyi səpələnmə bucağından praktiki olaraq asılı deyildir..

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

I.4.Spektroskopianın bölmələri

$\Delta E = E_2 - E_1$ fərqinin qiymətindən asılı olaraq spektral xətt və ya zolaq elektromaqnit dalğaları şkalasının istənilən sahəsinə düşə bilər. Molekullarda elektron keçidləri, nüvələrin rəqsetməsi, 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 edilirlər. Optiki oblastı adətən 3 oblasta: infraqırmızı (İQ), görünən, ltrabənövşəyi (UB) oblastlara böлürlər. İQ və UB oblastlar da öz növbələrində yaxın və uzaq oblastlara bölünür.

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

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

Aşağıdakı cədvəldə sxematik şəkildə elektromaqnit şüalanması spektri verilmişdir.

Şüalanmanın xarakteristikaları	Spinin istiqamətinin dəyişməsi		Orientasiyanın dəyişməsi	Molekul. konfiqur. dəyişməs İQ-obləst	Elektron paylanmasıının dəyişməsi		Nüvənin halının dəyişməsi
	Radio tezliklər				Mikrod alğa oblastı	Görün. və UB oblast	
	Nüvə maqnit rezonansı NMR	Elektron paramaqnit rezonansı EPR	Fırlanma spektroskopiyası	Rəqsetmə spektroskopiyası	Xarici elektron keçidi Elektr. spektros	Daxili elektron. keçidi; Elektr. spektros	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

Spektrin müşahidə olunması üçün 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. Radiotezlik oblastı

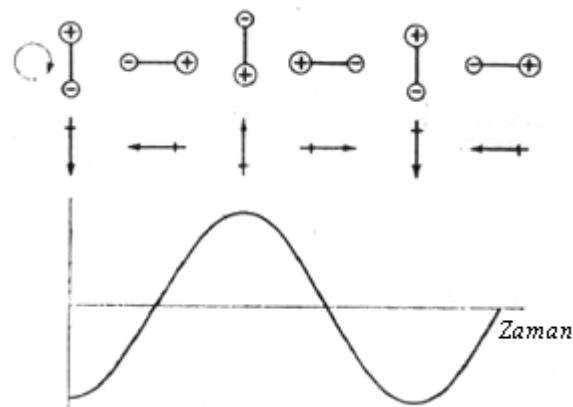
Məlumdur ki, istər nüvə, istərsə də elektron çox kiçik ölçülü yüksəlmiş kürəcik formasında təsvir edilə bilər. Həmin hissəciklərin spinə malik olması onu göstərir ki, onlar çox kiçik də olsa maqnit momentinə malikdirlər. Həyacanlanma nəticəsində spinin istiqaməti dəyişdiyyindən həmin dipolun dəyişməsi baş verir, yəni hissəciyin maqnit xassəsinin dəyişməsi baş verir. 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

Məlum olduğu kimi bu oblastlarda müşahidə olunan spektrlər müvafiq elektron keçidləri ilə əlaqadardır. Məlumdur ki, istənilən halda elektronun yerdəyişməsi molekulun elektrik xassəsinin dəyişməsinə gətirib çıxarmalıdır. Deməli istənilən tip (polyar və ya qeyri-polyar) molekul üçün müvafiq tezlikli şəa ilə təsir etməklə elektron spektri almaq mümkündür.

3.Mikrodalğa oblastı

Cədvəldən göründüyü kimi bu oblastda spektrlər molekulun fırlanması ilə bağlıdır. Bu sahədə 2 tip molekulun fırlanması çox ciddi fərqləndilirməlidir. 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) alına bilməz. HCl , CO v.s. kimi heteropolyar molekullar dipola malik olduğundan onların fırlanması molekulda elektrik sahəsinin dəyişməsinə gətirib çıxarmalıdır. Misal üçün HCl molekulunun fırlanması nəzərdən keçirək (şəkil).



Şəkil. HCl molekulunun fırlanması

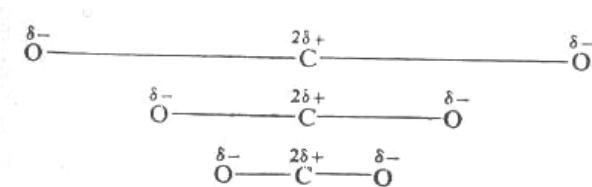
Məlumdur ki bu molekulda H müsbət Cl mənfi yüklenir. Şəkildən görünüşü kimi molekulun fırlanması nəticəsində onun elektrik xassəsi sinusoidal

qanuna uygunluqla dəyişir. Deməli, bu molekullar müvafiq enerjiyə malik elektromaqnit şüalanması ilə təsir etdikdə firlanma spektri müşahidə olunmalıdır. Digər sözlə, bu molekullar mikrodalğa oblastında aktivdirler.

4. İnfragırmız oblast

Bu oblastda müşahidə olunan spektrlər artıq firlanma ilə yox, rəqsetmə prosesi ilə əlaqadardır. Misal üçün xətti quruluşa malik olan CO_2 molekulunu nəzərdən keçirək. Bu molekulda mütəlif tip rəsqetmə mövcuddur.

1. Simmetrik valent rəqsetməsi.

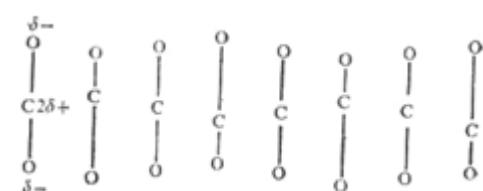


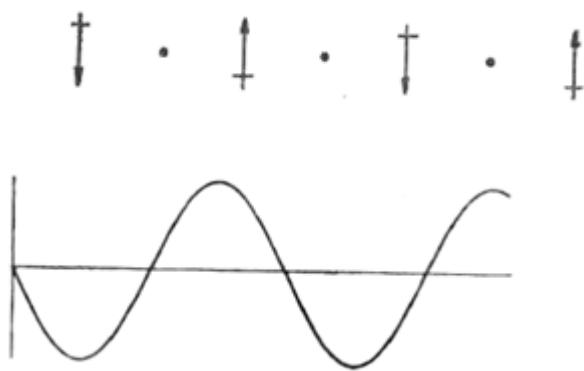
Şəkil. CO_2 molekulunun simmetrik valent rəqsetməsi

Bu halda oksigen atomlarının hər ikisi eyni fazada karbon atomundan uzaqlaşır (dartılmış hal) ya da yaxınlaşır (sıkılmış hal). Göründüyü kimi istər dartılmış, istərsə sıkılmış halda CO_2 molekulunda məcmu dipol ilkin halda olduğu kimi 0 bərabərdir. Deməli CO_2 molekulunun simmetrik valent rəqs etməsi infraqırmızı oblastda aktiv deyildir yəni ona müvafiq olan zolaq müşahidə olunmur.

2. Antisimetrik valent rəqsetməsi

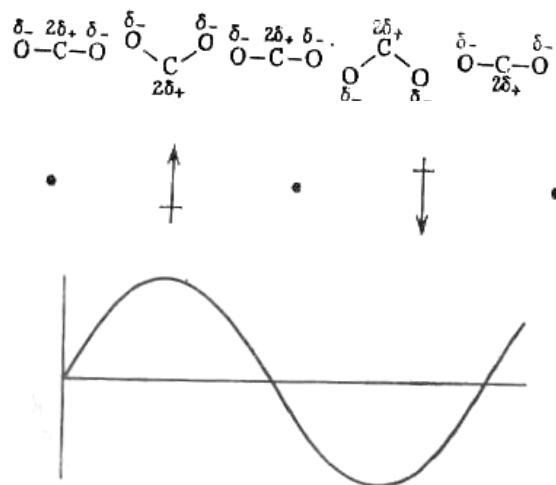
Bu halda oksigen atomları mütəlif fazada rəqs edirlər. Bir oksigen karbona yaxınlaşdıqda digəri uzaqlaşır. Şəkildən göründüyü kimi bu rəksetmənin baş verməsi zamanı molekulun elektrik xassəsi sinusodial qanun əsasında dəyişir. Bu rəqsetmə zamanı şəkildən göründüyü kimi ilkin haldan fərqli olaraq molekulda dipol momenti əmələ gəlit. CO_2 molekulunun antisimetrik valent rəqsetməsi infraqırmızı oblastda aktivdir.





Şəkil. CO_2 molekulunun antisimmetrik valent rəqsetməsi

3. Deformasiyon rəqsetməsi



Şəkil. CO_2 molekulunun deformasiyon rəqsetməsi

Bu rəqsetmənin baş verməsi zamanı əlaqənin uzunluğu yox, valent bucağı dəyişir, yəni molekul deformasiyaya uğrayır. Göründüyü kimi deformasiyon rəqsetmə nəticəsində molekulda dövri olaraq dipol momenti yaranır. Deməli CO_2 molekulunun deformasiyon rəqsetməsi infraqırmızı oblastda aktivdir.

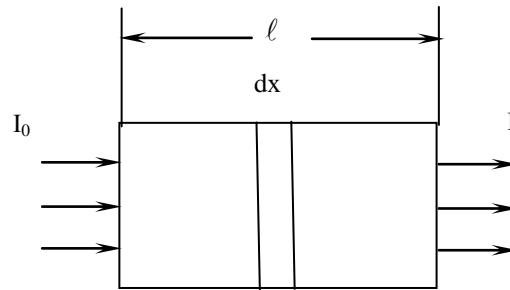
Əgər molekulda ilkin halda dipol momenti yoxdursa və firlanma və ya rəqsetmə keçidi zamanı dipol yaranırsa belə keçidlər kombinasyon səpələnmə

oblastında aktiv olur. Bunun üçün zəruri şərt keçid nəticəsində molekulun elektrik polyarlaşmasının yaranmasıdır (sonradan nəzərdən keçiriləcək).

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

$$1) \lambda \text{ (sm, mkm, nm, } A^0\text{)}; \quad 2) \nu \text{ (san}^{-1}\text{)}; \quad 3) \bar{\nu} \text{ (sm}^{-1}\text{)}.$$

Ordinat oxunda isə öyrənilən obyekt tərəfindən udulan, şüalanan və ya səpilənən elektromaqnit şüalanmasının intensivliyi qeyd edilir. İntensivliyin müəyyən edilməsi spektroskopiyanın fundamental miqdari 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). İlk intensivliyi I_0 olan şüa keçir və maddədən keçdiķdən sonra onun intensivliyi I -yə qədər azalır. 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 integrallanmalıdır.

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

buradan

$$I = I_0 \cdot e^{-k\ell} \quad (1)$$

(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:

$$I = I_0 \cdot e^{-k\ell}.$$

$$k = \varepsilon c_m$$

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

$$T = \frac{J}{J_0} \cdot 100\% \text{ kəmiyyəti buraxma}$$

$$D = kl = \varepsilon c_m l = \ell \frac{1}{T} \text{ kəmiyyəti optiki sıxlıq adlanır.}$$

Deməli, spektrlerin qrafiki təsvirində ordinat oxunda tətbiq olunan spektral metodun təbiətindən asılı olaraq $T_1 D$ (əsasən İQ spektroskopiya) və $k_1 \varepsilon$ kəmiyyətlərindən biri göstərilir.

I.5. Molekullarda hərəkət növləri və molekulyar spektrlerin tipləri

Molekulyar spektrlerin xüsusiyyətləri molekullarda hərəkət növlərinin mürəkkəbliyi ilə əlaqədardır. Bildiyimiz kimi molekulda əsas hərəkət növləri aşağıdakılardır: elektronların nüvələr ətrafında firlanma hərəkəti, nüvələrin tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqs etməsi, molekulun bütöv bir tam kimi firlanması. İlkən yaxınlaşmada molekulun ümumi enerjini bu üç hərəkət formalarının enerjilərinin cəminə bərabər kimi götürülür.

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

Daha dəqiq hesabatlarda bu hərəkətlər arasında qarşılıqlı təsir 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 qiyməti bir-birindən əhəmiyyətlidərəcədə 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:

$$\frac{\nu_{r,e}}{\nu_{el}} = \sqrt{\frac{m_{el}}{m_N}} \quad \frac{\nu_f}{\nu_{el}} = \frac{m_{el}}{m_N}$$

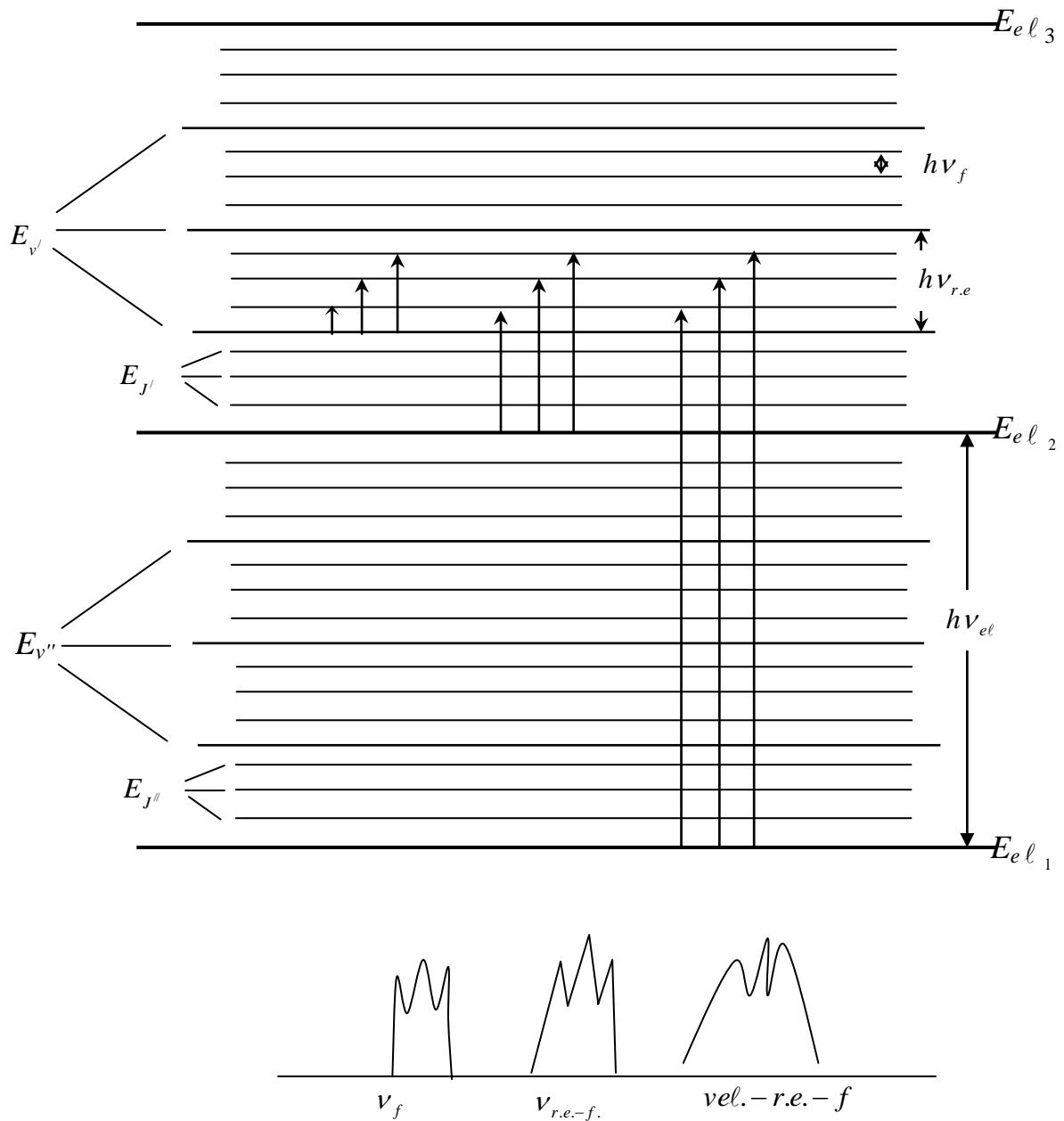
m_{el} və m_N müvafiq olaraq elektronun və nüvənin kütlələridir. Yuxarıda yazınlardan:

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

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

I.6.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 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:



Göründüyü kimi hər bir elektron keçidi enerjisində bir neçə rəqsetmə keçidi enerjisi, hər bir rəqsetmə keçidi enerjisində 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:

$$hv = E_2 - E_1 = (E_{el_2} - E_{el_1}) + (E_{r.e.v'} - E_{r.e.v''}) + (E_{f.J'} - E_{fJ''}) = hv_{el} + hv_{r.e} + hv_f$$

Bu sxem əsasında göstərmək olar ki, $\Delta E_{el} = \Delta E_{r.e} = 0$ halında sistemdə ancaq fırlanma keçidi reallaşa bilər. Sxemdə bu keçidlər $E_{el_2} + E_{r.e}$ 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, r.e.-f 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 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 yarımsəviyyələri eyni götürülmüşdür. Həqiqətdə isə son yarımsəviyyələr 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, göstərilən hərəkət miqdarı momentləri $I_a; I_b; I_c$ olacaq. Fırlanma spektroskopiyasında molekulların aşağıdakı təsnifatından istifadə edirlər:

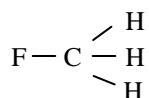
1. Xətti molekullar



Bu halda I_a - atomları birləşdirən xətt üzrə fırlanmayı xarakterizə edir və təbiidir ki, bu halda ətalət momentinin qiyməti $I_a \approx 0$ olmalıdır. I_b - molekulun uclarının vərəq müstəvisi üzrə fırlanmayı xarakterizə edir. I_c molekulun uclarının vərəq müstəvisinə perpendikulyar müstəvi üzrə fırlanmayı 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 firfiralar



Bildiyimiz kimi bu molekula tetraedrik quruluşa malikdir. Təbiidir ki, bu hal üçün də I_b və I_c -in qiymətləri bərabər olmalıdır. Xətti molekullardan fərqli

olaraq bu halda $I_a \neq 0$. Çünkü, H atomları müxtəlif müstəvilərdə yerləşmişlər. Deməli simmetrik fırfiralar üçün fırlanma şərtləri:

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

Simmetrik fırfiraların özlərini adətən iki yarım qrupa bölgülər:

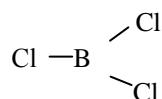
3.Dartılmış simmetrik fırfiralar

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

4.Sıxılmış simmetrik fırfiralar

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

5.Müstəvi fırfiralar



Bu halda fırlanma şərti:

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

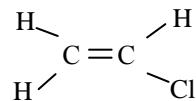
6.Sferik fırfiralar.

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, istərsə də induksiya olunmuş dipol momentlərinə malik olmadığından, artıq bizə məlum olduğu kimi onlar üçün adı fırlanma spektri müşahidə olunmur. Bu cür molekullar kombinasiyon fırlanma spektroskopiyası metodu ilə tədqiq olunurlar.

7. Assimetrik fırfiralar.

Bunlara misal olaraq



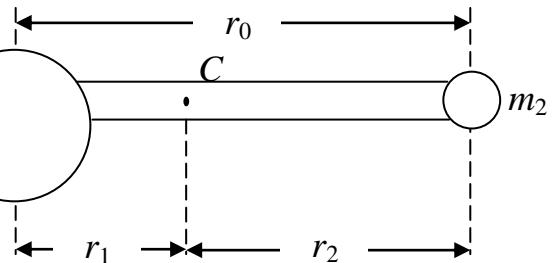
molekulunu göstərmək olar.

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

II.2.Fırlanma spektrləri

II.2.1. İkiatomlu sərt molekullar

Bu halda molekulun ucları ağırlıq mərkəzi olan C nöqtəsi ətrafir fırlanırlar. Tarazlıq halında ağır 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

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

götirilmiş 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.

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

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

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

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

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

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

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

əvəzləməsini aparaq. Onda:

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

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

1. $J = 0 \quad \varepsilon_J = 0$ Fırlanma mövcud deyil.

2. $J = 1 \quad \varepsilon_J = 2B$

3. $J = 2 \quad \varepsilon_J = 6B$

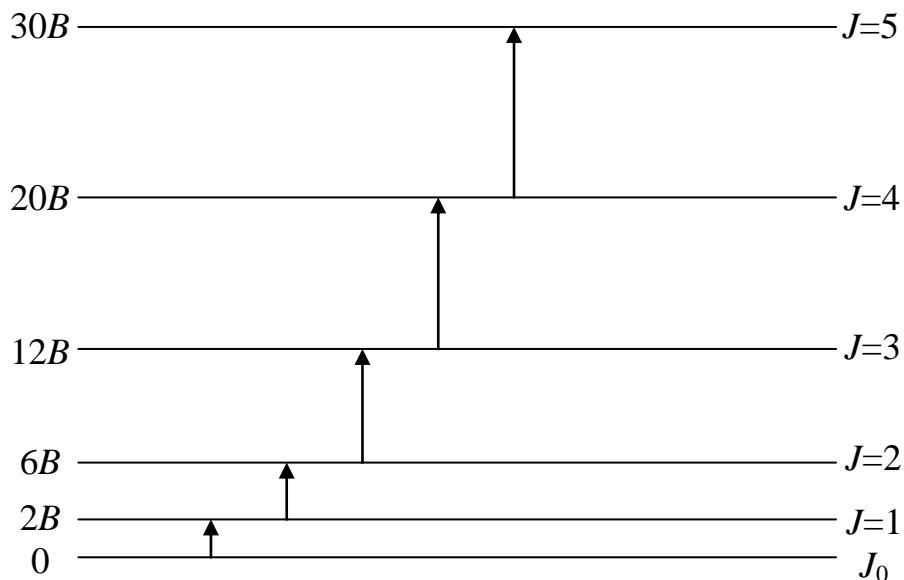
4. $J = 3 \quad \varepsilon_J = 12B$

5. $J = 4 \quad \varepsilon_J = 20B$

6. $J = 5 \quad \varepsilon_J = 30B$

7. $J = 6 \quad \varepsilon_J = 42B$

Bunları sxematik olaraq göstərsək.



Məlumdur ki, spektroskopiyada energetik səviyyələrin qiymətləri yox, onlar arasındaki 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 aşadırmamışıq.

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. Çünkü bu molekullarda dipol mometləri mövcud olduğu üçün elektromaqnit şualanmasının 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. 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.

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

Artıq bizə məlumdur ki, dalğa ədədinin bu qiyməti $2B$ -ə bərabərdir.

$$\bar{v}_{0 \rightarrow 1} = 2B \text{ buradan } B \text{-ni təyin etsək } B = 1,92118 \text{ sm}^{-1}. \text{ Məlumdur ki, } B = \frac{h}{8\pi^2 c I},$$

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

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 çekisi $1,67343 \cdot 10^{-27} \text{ kq}$

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 çekisi

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

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:

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

II.2.2. İzotop əvəzləmənin fırlanma spektrinə təsiri

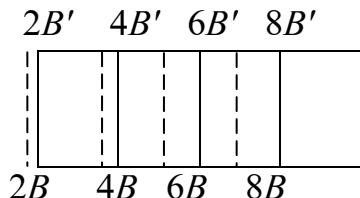
Məlumdur ki, hər hansı molekulun tərkibində, o cümlədən ikiatomlu molekulun tərkibində atomlardan birini və ya hər ikisini öz izotop ilə əvəz etək alınan birləşmə kimyəvi cəhətcə ilkin birləşmə ilə identik olacaq. O cümlədən izotop əvəzləmə zamanı nüvələr arasındaki məsafə də dəyişilmir. Lakin izotop 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, $^{12}C^{16}O$ molekulundan izotop əvəzləmə vasitəsilə $^{13}C^{16}O$ molekulunu almışıq. II halda, təbiidir ki, gətirilmiş kütlənin qiyməti I hala nisbətən çox olmalıdır.

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

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

İzotop əvəzlənmiş molekulda gətirilmiş kütlə çox olduğundan $I_{^{13}C^{16}O} > I_{^{12}C^{16}O}$ olur. Buna görə də fırlanma sabitinin formuluna əsasən yazmaq olar ki, $(B')B_{^{13}C^{16}O} < B_{^{12}C^{16}O}$ ($B' < B$). Aldığımız axırıncı ifadə onu göstərir ki, molekulun tərkibində element öz ağır izotopu ilə əvəz olunarsa, onda həmin molekulun

fırlanma spektrlerində xətlər ilkin molekulanın spektrinə nisbətən daha sıx yerləşəcəklər. Bunu böyüdülmüş masstabda göstərsək



Bu dediklərimizə əsaslanaraq fırlanma spektrleri əsasında izotop əvəz olunmuş molekullar 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: $\bar{v}_{O \rightarrow l} = 3,84235 \text{ sm}^{-1}$.

Təcrübi spektr göstərir ki, həmin molekulun izotop əvəzolunmuş formasında I xətt

$$^{13}C^{16}O \quad \bar{v}_0 \rightarrow 1 = 3,67337 \text{ sm}^{-1}$$

Bunlar əsasında B -nin qiymətini təyin etsək,

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

Dediymiz kimi B' daha ağır izotop saxlayan molekula aiddir. Fırlanma sabitlərinin nisbətini təyin etmək,

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

Müvafiq rəqəmləri yerinə yazsaq

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

buradan: $m_{^{13}C} = 13,0007$. Alınmış bu rəqəm digər metodlarla alınmış rəqəmlərdən cəmisi 0,02% fərqlənir. Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, göstərdiyimiz bu spektr elə təbii CO qazı üçün alınmışdır ki, onun tərkibində cəmi 1% izotop əvəzolunmuş $^{13}C^{16}O$ molekulu var. Digər tərəfdən alınmış

spektrlerdə intensivlikləri müqayisə etməklə, izotop əvəzolunmuş molekulanın qatılığını təyin etmək mümkündür.

II.2.3. İkiatomlu qeyri sərt molekullar

Biz yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz hesablamalarda firlanma spektlərində ancaq I xətti götürdüük (yəni $2B$). Məsələ burasındadır ki, təcrübədə alınmış spektrler göstərir ki, J - firlanma 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 spektrler göstərir ki, əslində kimyəvi əlaqələr yalnız müəyyən həddə qədər elastikdir və J -nin qiyməti artdıqca firlanma 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 enerjisini malik olmalıdır. Bu rəqsetmə zamanı molekula dövri olaraq sıxılma və dartılmaya məruz qalır. Bu rəqsetmə 2 faktordan: atomların kütləsindən və elastiklikdən asılıdır. Axırıncı faktor əlaqənin qüvvə sabiti k ilə xarakterizə edilir.

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

Bu ifadədə ω 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, firlanma zamanı mərkəzdən qaçma qüvvəsinin təsiri altında molekula daha çox deformasiya olunacaq. Elastikliklə əlaqədar olaraq, II məsələ ondan ibarətdir ki, rəqsetmə zamanı firlanma sabiti və molekulun radiusu dəyişir. Molekula tam bir dövr firlanma hərəkəti həyata keçirdikdə yüzlərlə rəqsetmə hərəkəti reallaşır və deməli mikrodalğa spektroskopiyası vasitəsilə alınan kəmiyyətlər müəyyən qədər yuvarlaqlaşmış xarakter daşıyır. Bu deyilənlər əsasında qeyd edək ki, HF molekulunun firlanma spektri firlanma 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 firlanma spektrində xəttlərin mikrodalğa oblastında yox, infraqırmızı oblastda müşahidə edilməsini aşağıdakı iki səbəblə izah etmək mümkündür. Əvvəla bu molekulunu təşkil edən atomların kütləsi həddən artıq kiçik olduqlarından

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \text{ düsturuna görə gətirilmiş kütlənin, } I = \mu r^2 \text{ düsturuna görə ətalət}$$

momentinin qiyməti çox kiçik olur. Buna görə də $B = \frac{\hbar}{8\pi^2 I c}$ 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 firlanma kvant ədədinin müəyyən qiymətlərindən sonra həmin xəttlər artıq mikrodalğa oblastında yox, infraqırmızı oblastda müşahidə olunur. Şredinger tənliyinin həlli q/sərt molekullar üçün yol verilmiş firlanma keçidlərinin enerjilərinin qiymətini müəyyən etməyə imkan verir:

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

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

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

Bu ifadədə $D = \frac{\hbar^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k c}$ (3) əvəzləməsi aparsaq:

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

Axırıncı ifadədə D kəmiyyəti mərkəzdən qaçma dərtilmasının 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:

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

Qeyd etdiyimiz kimi ω rəqsetmə tezliyidir. Məlumdur ki, (biz bununla gələcəkdə tanış olacaq) molekulların rəqsetmə tezliyi 10^3sm^{-1} tərtibindədir. Fırlanma spektrleri 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 hesablaşaq:

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

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 sürüşmiş olurlar və həm də J -nin qiyməti artdıqca, həmin sürüşmənin qiyməti $(J+1)^3$ -ə mütənasib 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{v}_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 rəqsetmə tezliyinin qiymətini təyin etmək mümkündür.

II.2.4. Çoxatomlu molekullar

1. Xətti molekullar. Əvvəlcə $-O-C-S-$; $-H-C\equiv C-Cl$ – tipli molekulları nəzərdən keçirək. Çünkü bu tip molekullarda nisbətən sadə fırınma spektri alınır. Təbiidir ki, bu halda fırınma 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 bilərlər. Lakin bu molekullar üçün aşağıdakı üç hal nəzərə alınmalıdır.

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

2. Çoxatomlu xətti molekullarda adı fırınma spektrinin müşahidə olunması üçün mütləq həmin molekula dipol momentinə malik olmalıdır. Məsələ burasındadır ki, ikiatomlu molekulda da fırınma 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 sıfıra bərabər olsun. Məs.: $O=C=O$. Bu molekulda məlum olduğu kimi hər iki CO əlaqəsi dipol momentinə malik

olmalarına baxmayaraq, məcmu dipol momenti sıfıra bərabərdir və bu səbəbdən həmin molekula üçün adı firlanma spektri müşahidə olunmur. Bu halda həmin molekulların izotop əvəzolunmuş formalarından istifadə edilməsi vəziyyəti dəyişmir. Çünkü məlum olduğu kimi izotop əvəzləmə molukulda dipol momentinin vəziyyətini dəyişmir. Dediymiz səbəbdən $-O-C-S-$; $-H-C\equiv C-Cl-$ kimi molekullar üçün, dipol momentlərinə malik olduqlarına görə adı firlanma spektrleri müşahidə edilir.

3. Məlumdur ki, N atomdan ibarət qeyri-tsiklik molekulda $N-1$ cayda əlaqə vardır. Məs.: $-O-C-S-$ molekulasının firlanma 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 əvəzolunmuş molekulların spektrleri 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.

2.Simmetrik və asimetrik firfiralar. Təbiidir ki, xətti molekullara nisbətən simmetrik firfiralarda firlanma energetik səviyyələri daha mürəkkəb olur. Buna baxmayaraq yüksək simmetriyanın mövcudluğuna görə bu molekullar üçün nisbətən sadə firlanma spektri müşahidə edilir. Bildiyimiz kimi simmetrik firfiralar üçün firlanma 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 təyinində iki ətalət momenti əvəzinə onların cəmindən ibarət olan bir ətalət momentindən istifadə etmək daha əlverişlidir. Assimetrik

fırfıralarda təbii ki, çox mürəkkəb fırınma spektri müşahidə edilir və bu molekullar üçün xətti molekullar və simmetrik fırfıralar halında alınmış analoji ifadələrin çıxarılması praktiki olaraq mümkün deyil və hər bir molekulanın spektrinə fərdi yanaşmaq lazımdır.

II.3.Ştark effektinin fırınma spektroskopiyasında tətbiqi

Məlumdur ki, Ştark effekti o vaxt yaranır ki, tədqiq olunan nümunə yayılan şuanın 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 fırınma energetik səviyyələri həyəcanlanmalıdır. Bu həyəcanlanma fırınma spektrində xəttlərin 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: $\Delta\nu = \mu E$.

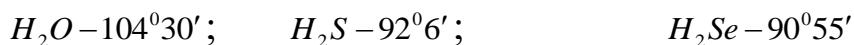
Deyilənlərdən aydın olur ki, elektrik sahəsinin gərginliyi E məlum olarsa, Ştark effekti nəticəsində xətlərin sürüşməsi $\Delta\nu$ -nü ölçməklə molekulun dipol momenti μ -nü təyin etmək olar. Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, bu metodla təyin olunan dipol momenti həqiqi dipol momenti hesab olunur. Cünki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

II.4.Mikrodalğa spektroskopiyasının kimyada bəzi tətbiqləri

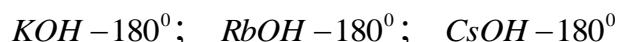
Hal-hazırda mikrodalğa spektroskopiyası müasir kimyanın bir çox sahələrində müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur. Metodun əsas nöqsanı ondan ibarətdir ki, o yalnız qaz halında olan maddələri tədqiq etməyə imkan verir. Digər tərəfdən bu metod çox böyük həssaslığa malik olduğundan, kiçik miqdardan maddələri öyrənməyə imkan verir (10^{-2} tor). Bu metod həm də yüksək spesifikasiyə malikdir ki, bu da onu analitik məqsədlərlə istifadə üçün əlverişli edir. Məlumdur ki, adı otaq temperaturunda molekulun demək olar ki, bütün firlanma energetik səviyyələri müəyyən dolma dərəcəsinə malik olur ki, bu da onların çox kiçik qiymətləri ilə əlaqədardır. Bununla əlaqədar olaraq molekulun firlanma spektrində çoxlu sayda xəttlər müşahidə olunurlar. O xəttlər arasındaki məsafəni dəqiqliyən ölçməklə maddənin fərdiliyini təyin etmək və onun tərkibində çox cüzi miqdarda da olsa qarışığıların olub-olmamasını müəyyənləşdirmək mümkündür. Spektrdə xəttin intensivliyi maddənin qatılığı ilə mütənasib olduğundan, bu metod həm də miqdari analiz məqsədlərilə tətbiq edilir. Bildiyimiz kimi firlanma 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 spektroskopiya ilə, NMR və s. kimi metodlarla öyrənilir. Lakin, buna baxmayaraq, firlanma spektroskopiyası metodu vasitəsilə molekulun tərkibində izotop formaları müəyyən edilir. Digər tərəfdən bu metod müxtəlif komformasiyon izomerləri spektrlerinə görə ayırmaya imkan verir. Çünkü, 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 firlanma spektroskopiyasının köməyilə aşkar edilmişdir. İndiyədək bu metod vasitəsilə həmin fəzada 30-a qədər molekul aşkarlanmışdır (o cümlədən su, ammonyak, formaldehid). Bu cür nəticələr bioloji molekulların, o cümlədən həyatın özünün yaranmasına yenidən baxmağa imkan verir. Ulduzlararası fəzadan gələn mikrodalğaları çox yüksək həssalı cihazlarla qeyd etməklə (xüsusən NH_3 -in spektri üçün) və həmin spektrleri müvafiq etalon spektrlərlə müqayisə etməklə, ulduzlararası fəzanın temperaturu dəqiq təyin edilə bilər. Mikrodalğa spektroskopiyasının köməyilə 1000-dən çox molekulun fəza quruluşu öyrənilib. Bütün ikiatomlu molekulların və həmçinin H_2O, SO_2 , bu kimi molekullar üçün, NH_3 və s. tipli molekullar üçün tarazlıq parametrinin dəqiq qiymətləri alınıb. Hazırda məlum olan stexiometrik qanuna uyğunluqların böyük əksəriyyəti məhz mikrodalğa spektroskopiyası metodu ilə müəyyənləşdirilir. Bir neçə misalı nəzərdən keçirək.

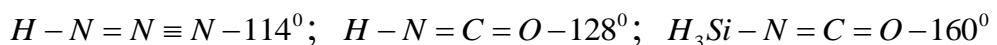
1. Müəyyən edilmişdir ki, VI qr. elementlərində yuxarıdan aşağı getdikcə valent bucağının qiyməti azalır:



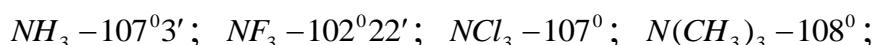
2. Qarşılıqlı təsirdə olduğu atomların təbiətindən asılı olaraq oksigenin də daxil olduğu bucaq əhəmiyyətli dərəcə fərqli olur:



3. Mikrodalğa spektroskopiya metodunun köməyilə müvafiq birləşmələrdə $-N =$ bucağının dəyişmə qanuna uyğunluqları tədqiq edilmişdir:



4. N və P -nin oxşar birləşmələrində valent bucağının dəyişmə qanuna uyğunluqları 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 artırırlar. Bundan əlavə mikrodalğa spektroskopiyasının köməyilə molekulda əlaqələrin yeri ləşmə ardıcılılığı müəyyən edilir. Məhz bu metod vasitəsilə göstərilir ki, N_2O_3 molekulunun quruluşu



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

III.RƏQSETMƏ SPEKTROSKOPİYASI *İNFAQIRMIZI SPEKTROSKOPİYA*

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

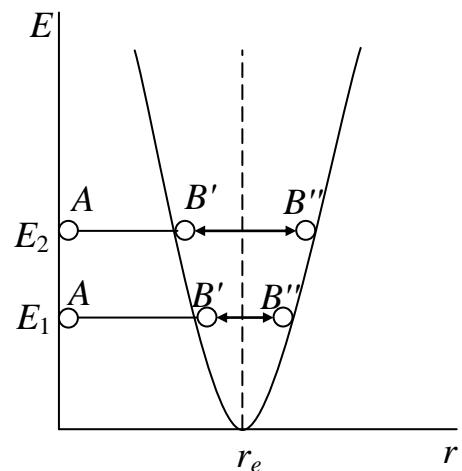
Məlumdur ki, molekullarda, o cümlədən ikiatomlu molekullarda atomlar arasında cəzbətmə və itələmə qüvvələri mövcud olur. Bu qüvvələrin tarazlaşması zamanı molekula minimal enerjiyə malik olur.

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 - atomlarası məsafə; r_e -molekulanın minimum enerjisində uyğun olan atomlarası məsafə.

Bu halda enerji əyrisi parabola əyrisi şəklində verilir:



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

Nəzərdən keçirilən bu model harmonik osilyator modeli adlanır (bax şək). 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 rəqsədəcəkdir və hər bir amplütuda müəyyən enerjiyə uyğun gəlir. Enerjinin qiymətini artırıqlıda, təbiidir ki, amplütudun qiyməti

artmalıdır. Məs: şəkildə E_1 və E_2 enerjiləri üçün. Hesabatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, rəqsetmə tezliyi aşağıdakı ifadə ilə müəyyən edilir.

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

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 müəyyən edilir:

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

və ya :

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

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

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

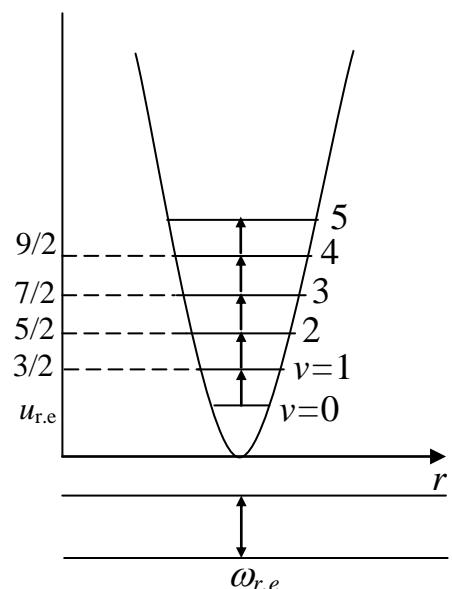
(6) tənliyi əsasında rəqsetmə kvant ədədinin ayrı-ayrı qiymətləri üçün enerjinin ayrı-ayrı qiymətlərini təyin edək (şəkil):

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

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

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

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



. (8) tənliyindən görünüyü kimi kvant ədədinin hətta sıfır qiymətində belə rəqsetmə enerjisinin qiyməti sıfır olmur. Bu, o, deməkdir ki, malekulda heç bir halda rəqsetmə hərəkəti dayanmır.

Kvant mexanikası tərəfindən irəli sürülmüş bu müddəə təcrübədə təsdiq olunur. Şredinger tənliyinin həlli əsasında ikiatomlu sərt molekula üçün seçmə qaydaları müəyyənləşdirilmişdir. Bu qaydalar aşağıdakı kimidir.

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

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

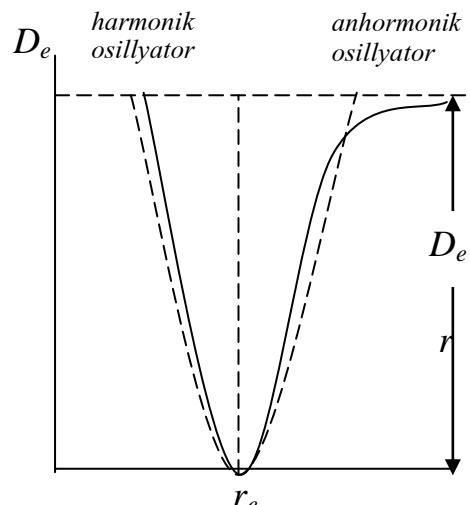
(6) tənliyi əsasında ayrı-ayrı rəqsetmə səviyyələri arasında kecidlərə uyğun olan enerjini tapmaq mümkündür. Məs: $\vartheta \rightarrow \vartheta + 1$ kecidi üçün :

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

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

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

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



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

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

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

Bu tənlikdə x_e – anhormoniklik 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,

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

Əgər hipotetik hal kimi $\vartheta = -\frac{1}{2}$ halını nəzərdən keçirsək, onda (13) tənliyindən alınar ki, $\varpi_{r.e.} = \omega_e$. Buradan belə çıxır ki, ω_e -anhormonik sistemin tarazlıq halına yaxın, çox kiçik amplütudlu rəqsetmələrin 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/sərt molekula üçün seçmə qaydaları aşağıdakı kimidir:

$$\Delta\vartheta = \pm 1, 2, 3$$

Göründüyü kimi elastik sərt molekuldan fərqli olaraq, bu halda yalnız qonşu səviyyəyə deyil, daha uzaq səviyyələrə də keçid mümkündür. Bu cür keçidlər yəni $\Delta\vartheta = \pm 2, 3$ 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.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v=1} - \varepsilon_{v=0} &= \omega_e(1 - 2x_e) \\ \varepsilon_{v=2} - \varepsilon_{v=0} &= 2\omega_e(1 - 3x_e) \\ \varepsilon_{v=3} - \varepsilon_{v=0} &= 3\omega_e(1 - 4x_e) \end{aligned}$$

Konkret olaraq HCl-un təcrübədən alınmış spektrini nəzərdən keçirək. Bu spektrdə aşağıdakı xəttlər 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:

$$\left. \begin{aligned} \omega_e(1-2x_e) &= 2886 \\ 2\omega_e(1-3x_e) &= 5668 \\ 3\omega_e(1-4x_e) &= 8347 \end{aligned} \right\}$$

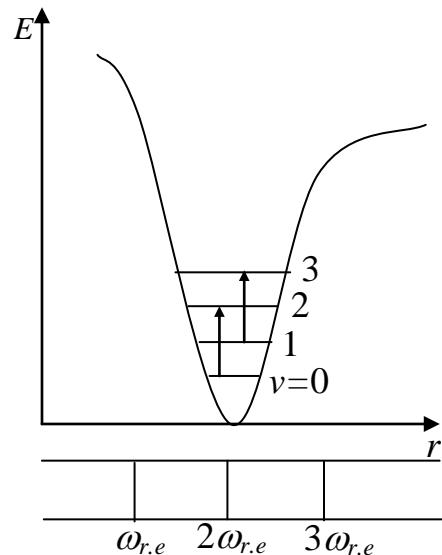
$$\omega = 2990 \text{ sm}^{-1}; x_e = 0,0174.$$

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, çünkü, temperatur artdıqca $\vartheta = 1$ 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 mə”lumdur 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 $\vartheta = 0 \rightarrow \vartheta = 1$ 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:

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

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

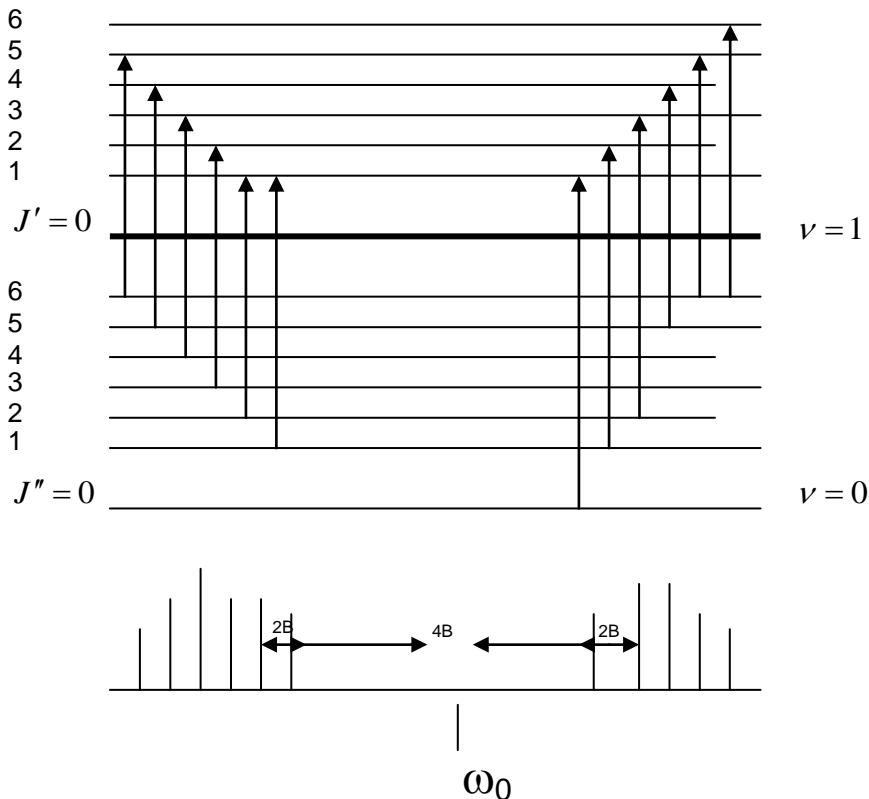
$$\varepsilon_{f.-r.e.} = \varepsilon_{J,\vartheta} = BJ(J+1) + \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)\omega_e - \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e \quad (18)$$

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

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

Əgər $\Delta J=0$ olarsa, onda bu halda sırf firlanma spektrleri 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 firlanma keçidləri də müşahidə edilir (şəkil 1). (18) və (19) tənliklərindən istifadə edərək $J=0 \rightarrow J=1$ keçidlərinə uyğun gələn spektral xəttin vəziyyətini tə'yin etmək olar.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{J,\vartheta} &= \varepsilon_{J',\vartheta=1} - \varepsilon_{J'',\vartheta=0} = BJ'(J'+1) + \frac{1}{2}\varpi_e - 2\frac{1}{4}x_e\varpi_e - \\ &- \{BJ''(J''+1) = \frac{1}{2}\varpi_e - \frac{1}{4}x_e\varpi_e\} = \varpi_0 + B(J' - J'')(J'+J''+1)(sm^1) \end{aligned} \quad (20)$$



Burada $\varpi_0 = \varpi_e(1 - 2x_e)$ əvəzləməsi aparılmışdır.

Bu tənliyə $\Delta\vartheta = +1$ $\Delta\vartheta = -1$ halları üçün keçidə uyğun gələn zolağın ifadəsini tapsaq, əsasən

$$\Delta\vartheta = +1 \text{ halı üçün: } \varepsilon_{J,g} = \varpi_0 + 2B(J'' + 1) \quad (20a),$$

$$\Delta\vartheta = -1 \text{ halı üçün: } \varepsilon_{J,g} = \varpi_0 - 2B(J' + 1) \quad (20b)$$

Bu iki tənliyi qruplaşdırıb ümumi tənlik kimi yazsaq, onda: $\varepsilon_{J,g} = \varpi_0 + 2mB$

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

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

ϖ_0 - əsas zolaq və ya zolaq mərkəzi adlanır.

Axırıncı tənlik rəqsetmə-fırlanma spektrinin vəziyyətini məğəyyən edir (bax: axırıncı şəkil, aşağı hissə).

Bu spektrdə mərkəzdən sağ və sol tərəfdə bir-birindən $2B$ məsafəsində yerləşmiş xətlər müşahidə olunur. Mərkəzdə zolaq müşahidə edilə bilməz. Çünkü $m=0$ ola bilməz. Əks halda axırıncı 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 işaretləmək qəbul edilmişdir.

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

O- P- Q- R- S-

Fırlanma spektroskopiyasında ikiatomlu qeyri-sərt molekullar əzən zıxarılmış ifadədəki mərkəzdənqazma qəvvəsinin 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 $\Delta \vartheta = \pm 2, \pm 3$ keçidlərinə (oberton keçidlər) qoyulmuş qadağaları aradan götürür. Anharmonik rəqsetmələr zamanı rəqsetmə enerjisinin artması ilə atomlar arasındaki məsafə artır (bax: Morze əyrisi). Məlumdur ki: $B \sim \frac{1}{r^2}$. Bu asılılıq göstərir ki, rəqsetmə enerjisi artdıqca anharmonik rəqsetmə prosesində B-nin qiyməti azalır.

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

B_e – B-nin tarazlıq qiyməti, α – kiçik məsbət 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 yazılı bilməz.

III.4. Çoxatomlu molekulların rəqsetməsi.

Fərz edək ki, çoxatomlu molekul N atomdan ibarətdir. Onda dekart koordinat sistemində bu molekulanın sərbəstlik dərəcəsi $3N-6$ bərabər olacaq. Bu o deməkdir ki, x y z koordinatlarının köməyi ilə əlaqələrin uzunluğunu və əlaqələr arasındaki 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 onda həmin molekulun öz oxu ətrafında fırlanması nəzərə alınmır və sərbəstlik dərəcəsi $3N-5$ olur.

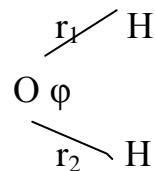
Irəliləmə və fırlanma hərəkətləri nəzərə alınandan sonra molekulda həyata keçirilən yeganə hərəkət forması atom nüvələrinin bir-birinə nəzərən

tarazlıq vəziyyəti ətrafında rəqsetməsidir. Burdan belə çıxır ki, molekulun rəqsetmə məsələsi əslində elə proseslər haqqında məsələdir ki, bu proseslər zamanı molekula 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 arasındaki bucaqların dəyişməsini 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.

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

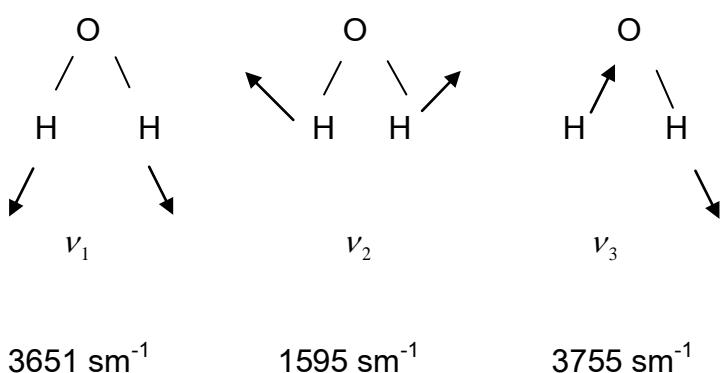
Fərz etsək ki, molekulda ayrı-ayrı əlaqələr bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olmurlar, onda molekulun ümumi enerjisi $3N-6$ sayda osillyatorların enerçilərinin cəmi kimi təsəvvür edilə bilər. Əslində bu əlaqələr bir-birilə qarşılıqlı təsirdədir və bu hal təbii koordinatlardan normal koordinatlara keçmək 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 əmsalıdır.

Axırıncı ifadədən belə çıxır ki, təbii koordinatlardan normal koordinatlara keçmək molekulun mürəkkəb rəqsetmə hərəkətini məhdud sayda (ρ) harmonik osillyatorların hərəkətinə ayırmaq deməkdir. Normal koordinatların çox vacib xüsusiyyətlərindən biri odur ki onlar vasitəsilə ifadə edilən normal rəqsetmə prosesləri zamanı bütün atomlar eyni tezliklə (məs: v_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.

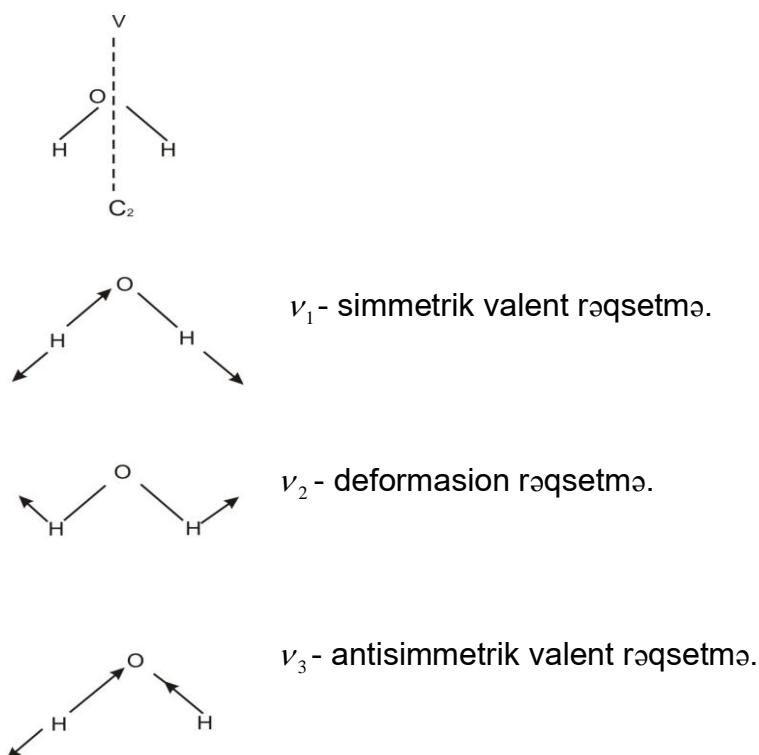
N sayda atomdan ibarət qeyri-tsiklik molekulda $N-1$ sayda əlaqə olur. Deməli həmin $3N-6$ koordinatdan ($N-1$ -i) həmin əlaqələrin rəqsetmə prosesi zamanı uzunluğunun dəyişməsini ifadə edir. Bu cür rəqsetmələrə valent rəqsetmələri deyilir. Yerdə qalan $3N-6-(N-1)=2N-5$ sayda koordinat (xətti molekullar üçün: $2N-4$) bucaqların dəyişməsini xarakterizə edir. Bucaqların dəyişməsi zamanı molekula deformasiyaya uğradığından həmin rəqsetmələrə deformasiya rəqsetmələri deyilir. Dediklərimizi qeyri - xətti H_2O molekulunun misalında nəzərədən keçirək. Bu molekulun rəqsetmələrinin sayı $3N-6=3\cdot3-6=3$ olur.



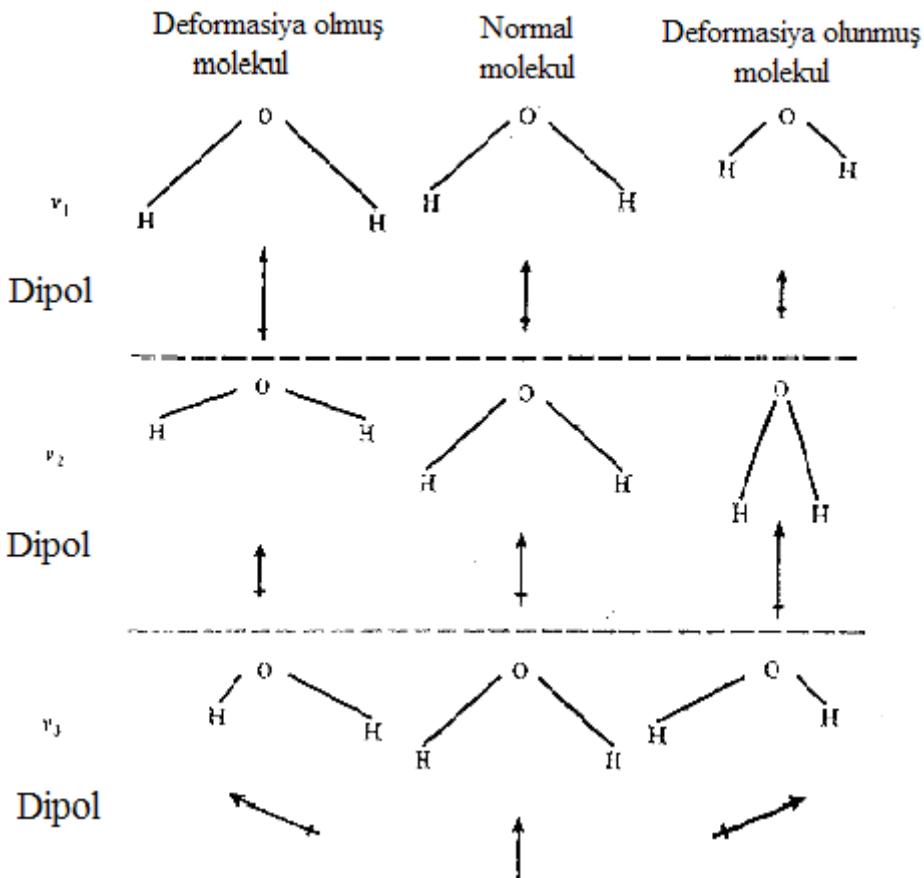
Oxlardan vasitəsilə yarımdövr ərzində atomun hərəkət istiqaməti rəqsetmələri simmetrik və antisimmetrik kimi təsnif edirlər. Bu aşağıdakı kimi aparılır:

Məs, məlum olduğu kimi H_2O molekulu C_2 simmetriya oxuna malikdir. Bu o deməkdir ki, molekulu bu ox ətrafında 180° fırladanda identik vəziyyət alınar. Bu baxımdan H_2O -un rəqsetmələrini nəzərdən keçirək.

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



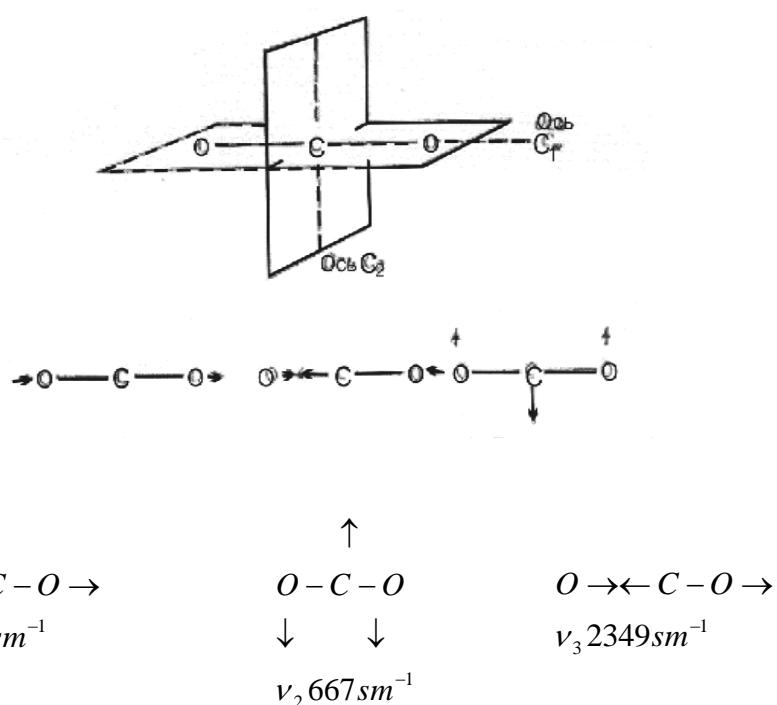
Məlumdur ki, İQS-da (infraqırmızı spektroskopiya) rəqsetmənin aktiv olması üçün həmin proses zamanı dipol momentinin dəyişməsi sıfırdan fərqli olmalıdır. Ayrı-ayrı rəqsetmələr zamanı ya dipolun təkcə edədi qiyməti, digər halda isə həm qiyməti həm də istiqaməti dəyişir. Bu baxımdan rəqsetmələrin parallel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



Göründüyü kimi ν_1 və ν_2 rəqsetmələri halında dipol istiqamətini yox, yalnız ədədi qiymətini dəyişir. Deməli, bu rəqsetmələr paralel rəqsetmədir. ν_3 halında dipolun tək ədədiqiyməti yox, həm də istiqaməti dəyişir. Deməli bu rəqsetmə perependikulyar rəqsetmədir.

Eyni tipli rəqsetmələr üçün məs, paralel və ya perpendikulyar rəqsetmələr üçün dalğa ədədini tezliyin azalması istiqamətində indeksləyirlər. Məs, suyun simmetrik rəqsetmələri üçün ν_1 (3651 sm^{-1}) və ν_2 (1595 sm^{-1}), antisimmetrik rəqsetmələr 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 rəqsetmələrə malikdir.



İlkin halda xətti quruluşa malik olduğundan bu molekulun məcmun dipol momenti sıfıra bərabərdir. Göründüyü kimi ν_1 rəqsetməsi zamanı molekulda dipol momenti yaranır (xətti quruluş saxianıldığına görə iki C--O dipolu bir-birini tam kompensasiya edir) və deməli, həmin rəqsetmə İQ – spektrdə aktiv ola bilməz. 3N-5 qaydasına görə xətti quruluşlu CO_2 molekulunda 4 normal rəqsetmə olmalıdır. Məsələ burasındadır ki, ν_2 tezliyi üzrə iki sayda normal rəqsetmə 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 rəqsetmə forması əzən eyni udma zolağı məşahidə olunmalıdır. Məhz bu cırlaşmanın mövcud olmasına görə xətti molekulda normal rəqsetmələrin sayı qeyri xətti AB_2 molekulu ilə məqayisədə bir ədəd çox olur. Qeyri-xətti su molekulu üçün vərəq müstəvisinə perpendikulyar istiqamətdəki

rəqsetmə əslində elə firlanma hərəkətidir. Bu firlanma o vaxt rəqsetməyə keçir ki, həmin molekul xətti forma alsın. Başqa sözlə, molekul bir firlanma sərbəstlik dərəcəsini itirdikdə bir rəqsetmə sərbəstlik dərəcəsi qazanır.

III.5. Obertonlar və kombinə olunmuş tezliklər.

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

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

Əgər bu şərtlər pozularsa, onda $\Delta\nu = +1$ seçmə qaydası ilə qoyulmuş qadağalar aradan götürülür. Yə'ni $\Delta\nu = \pm 1$ 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 kecidə 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 kombinə olunmuş zolaqların müşahidəsi də mümkün: $\nu_1 + \nu_2$, $2\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ 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 kecidə uyğun gələn zolaqlarla oberton və ya kombinə olunmuş zolaqlar arasında baş verir. Məs, yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz CO_2 molekulu üçün təsadüfi cırlaşma ν_1 (1330 sm^{-1}) ilə $2\nu_2$ ($\sim 1330 \text{ sm}^{-1}$) zolaqları arasında baş verir. Düzdür, ν_1 zolağı İQ spektrdə yox, kombinasion 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, CO_2 molekulu üçün bu yuxarıda göstərdiyimiz oblastda iki zolaq müşahidə edilir: $1285 \text{ və } 1385 \text{ sm}^{-1}$ (onların orta ədədi $\sim 1330 \text{ sm}^{-1}$ -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; kombinə 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 köməyilə qüvvə sabiti tə’yin 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 “grup rəqsetmələri” metodundan istifadə edirlər. Bu üsul ona əsaslanır ki, hər hansı bir funksional grup hansı əhatədə yerləşməsindən asılı olmayıaraq, onun rəqsetməsi spektrin çox ensiz bir oblastında müşahidə edilir. Məs, $C=O$ grupu əzəmətli hansı sinif birləşmənin (turşu, aldehid, keton və s.) tərkibində olmasından asılı oılmayıaraq udma zolağı $\sim 1700 \text{ sm}^{-1}$ oblastında müşahidə edilir. Bu cür grupların 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 çətindir. Çünkü, 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.

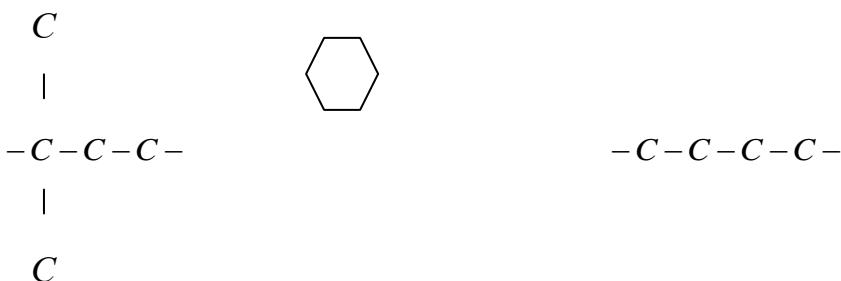
Əgər funksional qruplara daxil olan atomlardan biri protondursa, (OH, NH, CH və s.) onda onların rəqsetməsi zamanı nisbətən daha ağır atomlar yerlərini az dəyişər və nəticədə bu cür rəqsetmələr zamanı molekulların ağırlıq mərkəzi saxlanılır. Əgər rəqs edən qruplar çox yaxın qüvvə sabitinə malikdirlər, 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 ayırmak olar:

1. Sklet 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 ($1200\text{-}700 \text{ sm}^{-1}$) oblastında müşahidə olunan zolaqların köməyilə C-C zəncirinin forması haqqında fikir yürütmək olar.



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

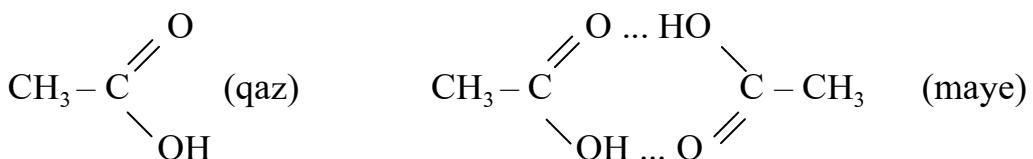
Üzvi kimyadan İQ-spektrllerin bu cür analizinə əsasən hər hansı verilmiş maddənin alınib alınmaması haqqında fikir söyləmək olar. Skelet rəqsetmələrindən fərqli olaraq xarakteristik qrup rəqsetmə zolaqlarının vəziyyəti əvəzləyicinin təbiətindən az asılıdır. Götürülmüş kütlənin və qüvvə sabitinin qiymətindən 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 $C=O$ -ni xarakterizə edən 1730 sm^{-1} zolağı və $-SH$ əlaqəsini xarakterizə edən 2600 sm^{-1} udma zolağı müşahidə edilir və nəhayət, spektrdə $C=S$ 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 spirlərdə hidrogen əlaqəsi tədqiq edilə bilər. Hidrogen əlaqəsi nəticəsində CH_3COOH -ın qaz fazada və maye fazada olan halına uyğun gələn spektrlerdə xarakterik – OH qrupunun udma zolaqları müxtəlif olur.



Deməli, $\Delta\nu_{OH}(qaz) - \Delta\nu_{OH}(maye)$ əsasında CH₃COOH-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.

$$v_{qaz} > v_{maye} \approx v_{məhlul} > v_{bərk}$$

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. Çünkü bu halda molekullar arası 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 $C=O$, $C=N$, $C=C$ 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.RƏQSETMƏ SPEKTROSKOPİYASI

KOMBİNASİON SƏPƏLƏNMƏ SPEKTROSKOPİYASI

IV.1.Metodun nəzəri əsasları

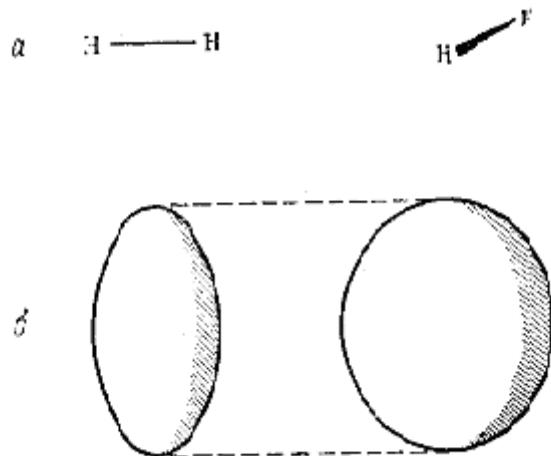
Kvant nəzərəriyyəsinə görə işıq seli ν tezliyi ilə rəqs edən və $h\nu$ enerjisini malik olan hissəciklər selindən ibarətdir. Bu fotonlar molekul ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda onlar səpələnir. Əgər bu təsir elastikdirsə, onda toqquşma nəticəsində foton öz enerjisini dəyişmədən hərəkət istiqamətindən kənara çıxır. Bu halda fotonun hərəkət istiqamətinə düz bucaq altında qəbuləldici qoyulsa, onda həmin qəbuləldici $h\nu_0$ enerjisini malik siqnalları qəbul edəcək. Belə səpələnmə Reley səpələnməsi və ya elastik səpələnmə adlanır. Digər halda fotonun molekul ilə toqquşması nəticəsində enerji mübadiləsi baş verir və bu səpələnmə qeyri- elastik səpələnmədir. Bu halda molekul ya enerji əldə edir, ya da itirir. Bu toqquşmada zəruri şərt odur ki, molekulun əldə etdiyi və ya itirdiyi enerjinin qiyməti ΔE -yə bərabər olmalıdır (ΔE molekulun rəqsetmə və ya fırlanma səviyyələri arasındaki fərqdir). Əgər toqquşma nəticəsində molekulun E -si artarsa, onda toqquşmadan sonra fotonun E -si ($h\nu - \Delta E$) -yə bərabər olar (Stoks xətləri). Əgər toqquşma nəticəsində molekul enerji itirirsə, onda fotonun E -si ($h\nu + \Delta E$) -yə bərabər olar (antistoks xətləri). Stoks xətlərinin intensivliyi antistoks xətlərindən böyük olmalıdır. Lakin hər iki halda bu intensivliklər cüzi qiymət alır və buna görə də kombinasion 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 molekulu üçün sxematik göstərək.



Bu halda polyarlaşma anizatrop xarakter daşıyır. Belə ki, kimyəvi əlaqəni əmələ gətirən elektronlar əlaqə istiqamətində yönəlmış elektrik sahəsində, yəni əlaqə istiqamətində öz yerlərini daha asan dəyişir. Əlaqə istiqamətinə perpendikulyar yönəlmış istiqamətdə isə bu yerdəyişmə xeyli çətindir. Bu cür anizatrop polyarlaşmanın polyarlaşma ellipsoidləri ilə göstərirlər. 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

$$\mu = \alpha \quad E = \alpha \quad E_0 \sin 2\pi\nu t \quad (3) \quad (\text{Reley səpələnməsi})$$

Əgər bu halda molekulda göstərilən osillyasiyadan başqa hər hansı daxili hərəkətlər (rəqsetmə, firlanma) mövcuddursa, onda həmin hərəkətlər molekulun osillyasiyasına dövri olaraq təsir edəcək. Yəni induksiya dipolu əlavə olaraq rəqsetmə və ya firlanma 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:

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

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

Onda bu halda:

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

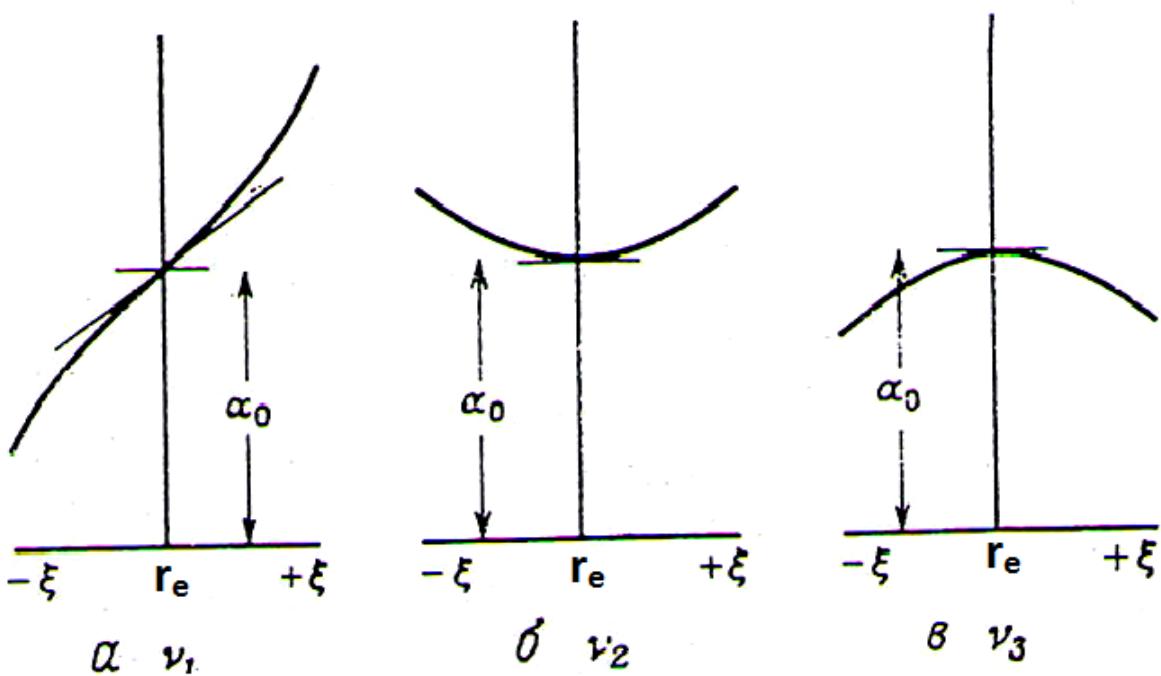
Burdan belə çıxır ki, qəbulədici molekulu həyəcanlandıran ν tezliyindən əlavə $\nu + \nu_{r.e.}$ və $\nu - \nu_{r.e.}$ tezliklərini də qəbul edir. Eyni təsəvvürlər firlanma prosesinə də aiddir. Əgər rəqsetmə polyarlaşmaya təsir etmirə, onda $\beta = 0$

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

IV.2.Rəqsetmələrin kombinasion səpələnmədə aktivliyi.

Əgər molekul çox aşağı simmetriyaya malikdirsə və ya ümumiyyətlə simmetriyaya malik deyilsə, onda onun bütün rəqsetmələri kombinasion 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 dəyişməsini nəzərdən keçirsek, onda belə nəticə alınır ki, bu rəqsetmələrin hər üçü kombinasion səpələnmədə aktivdir. Maraqlı burasıdır ki, CO_2 üçün aparılmış həmin analizlər göstərir ki, bu halda da kombinasion səpələnmədə ν_1 , ν_2 ($\nu \neq \nu_4$) 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 arasındaki tarazlıq məsafəsidir. Əgər hər hansı normal koordinatların verilmiş tarazlıq rəqsetmə intervalında α -nın dəyişməsi sıfırdan fərqlidirse, yəni $(\frac{\partial \alpha}{\partial r})_{r_e} \neq 0$ şərti ödənilirsə onda bu rəqsetmə kombinasion səpələnmədə aktiv olur. Əgər $(\frac{\partial \alpha}{\partial r})_{r_e} = 0$ olarsa, onda bu rəqsetmə kombinasion 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 kombinasion səpələnmə spektrində aktivdir. ν_2 və ν_3 -də isə (şəkil b və b) kombinasion 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 kombinasion 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. Çünkü elə rəqsetmələr var ki, kombinasion səpələnmədə cihazın həssaslığı az olduqda onlar müşahidə edilməyə bilərlər. Lakin bu o demək deyil ki, həmin rəqsetmələr aktiv deyillər.

Kombinasion səpələnmənin polyarlaşmış xətləri. Əgər koordinat oxlarından birini məs, y oxunu həyacanlandırıcı şuanın istiqaməti kimi götürsək, onda səpələnən şüa ona perpendikulyar istiqamətdə məs, x oxu istiqamətində yayılacaq. Analizatorun köməyilə səpələnən şüanı iki polyarlaşmış komponentə ayırmaq olar. Məs, verilən halda y və z istiqamətində. Bu halda stoks xətti üçün

$$\rho = \frac{J_y(II)}{J_z(\perp)} \text{ kəmiyyəti depolyarlaşma dərəcəsi adlanır.}$$

$\rho = \frac{6}{7}$ 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.Kombinasion səpələnmə və infraqırmızı spektroskopiyalarının nəticələrinə əsasən molekulun quruluşunun təyini

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

1. Molekul xəttidir, yoxsa yox ?
2. Molekul simmetrikdir (B-A-B), yoxsa asimetrikdir (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 bilərlər. Bu prinsipə əsasən, CO_2 -simmetriya mərkəzinə malikdir, N_2O ($\text{N}-\text{N}-\text{O}$) 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 aktivdir. Deməli bu molekulda simmetriya mərkəzi yoxdur.
2. İQS -də hər üç zolaq fırlanma quruluşuna malikdir, amma PR-kontura malik deyillər (CO_2 kimi). Buradan: molekul xətti deyil.
Ümumi nəticə: SO_2 molekulu əyilmiş konfiqurasiyaya malikdir.

AB_3 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 molekulu simmetrik müstəvi və ya tetraedrikdirsə, onda valent və deformasion rəqsetmələrdən hərəsindən biri ikiqat cırlaşmış olacaq və beləliklə, spektrdə yalnız dörd normal rəqsetmə zolağı, müşahidə olunacaq(cədvəl 1)

Cədvəl 1. Tetradermik və müstəvi molekulların rəqsetmələrinin aktivliyi

Simmetrik müstəvi	KS və İQ spektrlərində aktivlik	Rəqsetmənin tipi	Tetraedrik	KS və İQ spektrlərində aktivlik
	KS: aktiv (polyarlaşmış güclü) İQ: qeyri aktiv	ν_1 Simmetrik valent		KS: aktiv (polyarlaşmış güclü) İQ: aktiv II
	KS: qeyri - aktiv İQ: aktiv II (⊕ = yuxarı ⊖ = aşağı)	ν_2 Simmetrik qeyri - müstəvi defarmasiyon		KS: aktiv (polyarlaşmış güclü) İQ: aktiv II
	KS: aktiv (depolyarlaşmış) zəif İQ: aktiv ⊥	ν_3 Antisimetrik valent		KS: aktiv (depolyarlaşmış), zəif İQ: aktiv ⊥
	KS: aktiv (depolyarlaşmış) zəif İQ: aktiv ⊥	ν_4 Antisimetrik defarmasiyon		KS: aktiv (depolyarlaşmış), zəif İQ: aktiv ⊥

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

Simmetrik rəqslər KS-də paralel və polyarlaşmışdır. Antisimetriklər 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 aktivdirler.

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 AB₃ 1) Bütün dörd rəqsetmə həm İQ-də, həm də KS-də aktivdir.

Qeyri-simmetrik AB₃ : I. Spektrdə dörddən çox udma zolaqları müşahidə edilə bilər.

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

Nətcə: Nitrat ion müstəvi, xlorat ion tetraedrikdir.

Nitrat ionu üçün udma zolaqlarının şərhi:

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 deformasiyon 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(depol)	434 \perp	ν_4
--	830	ν_2	610(pol)	624	ν_2
1049	--	ν_1	940(depol)	950 \perp	ν_3
1355	1350 \perp	ν_3	982(pol)	994	ν_1

V.MOLEKULLARDA ELEKTRON KEÇİDLƏRİ SPEKTROSKOPIYASI.

V.1.İkiatomlu molekulların elektron spektrleri.

Born-Openqeymer yaxınlaşmasına görə:

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

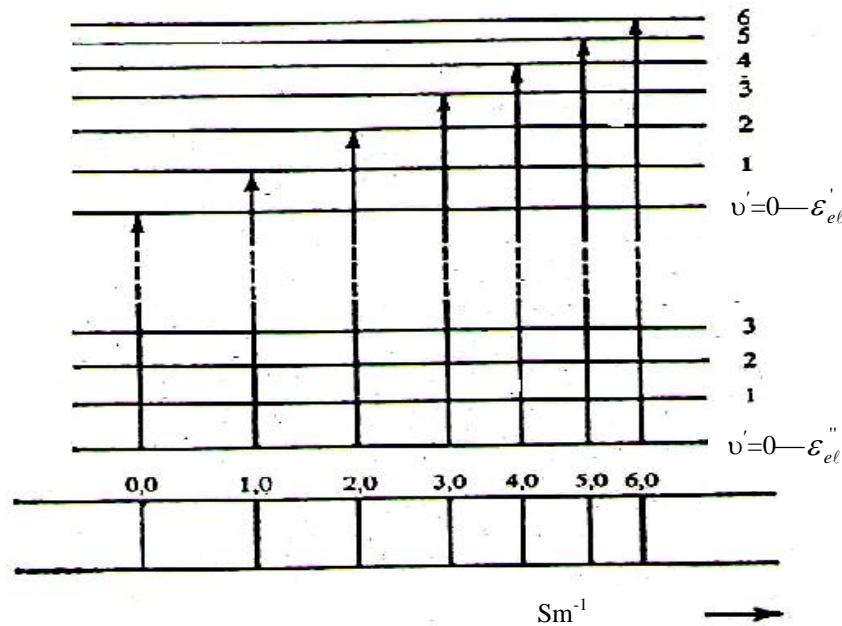
Məlumdur ki, firlanma spektrinin müşahidəsi üçün şərt $\mu \neq 0$, İQ spektrin müşahidəsi üçün isə $d\mu \neq 0$ olmalıdır. Elektron spektrleri üçün belə şərtlər qoyulmur. Çünkü istənilən molekulda elektron paylanmasında olan yerdəyişmələr dipol momentinin yaranmasına, ya da ilkin dipol momenti olarsa, onun dəyişməsinə səbəb olur. Bu o deməkdir ki, firlanma və rəqsetmə spektrlerindən fərqli olaraq elektron spektrleri istənilən molekul üçün müşahidə edilir. Məsələn, mikrodalğa və İQ – spektroskopiyalarında qeyri – aktiv H_2 və N_2 kimi molekullar əzəmətli məşhurluq elektron spektrleri müşahidə edilir.

V.2.Elektron spektrlerinin rəqsetmə quruluşları.

Əgər firlanma enerjisi nəzərə alınmazsa, onda $\varepsilon_{\text{tam}} = \varepsilon_{\text{el}} + \varepsilon_{\text{re}}$ Məlum ifadəyə görə:

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

Bu baxımdan iki elektron səviyyəsi arasında keçidlərə baxaq. Belə keçidlərə 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 -silsilə deyilir. Çünkü xəttdən-xəttə keçdikdə rəqsetmə kvant ədədi bir ədəd dəyişir. Anhormoniklik mövcud olduqda tezliyin artması ilə xətlər bir-birinə yaxınlaşır.



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

V.3. Elektron-rəqsetmə spektrlərində intensivlik. Frank-Kondon effekti.

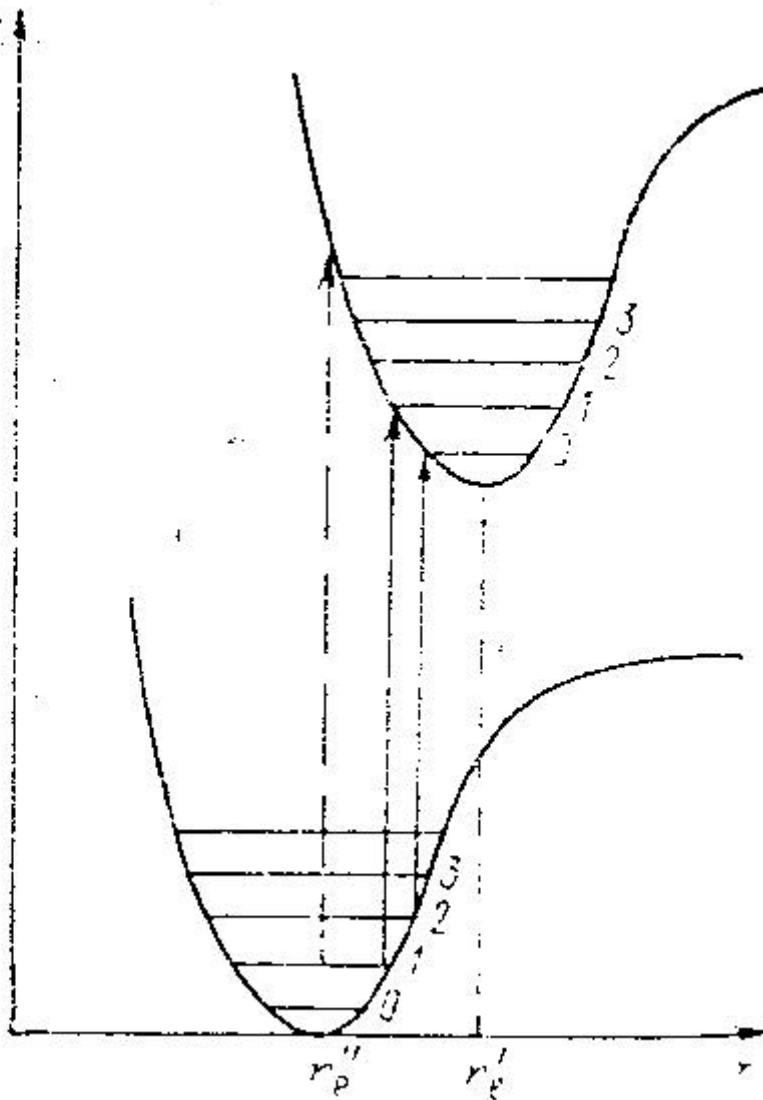
Təcrübə göstərir ki, elektron-rəqsetmə spektrində bütün xəttlər heç də eyni

intensivliyə malik deyillər. Məs, bəzi molekulların spektrində 0,0 xətti bəzilərində 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 tapırlar. Başqa sözlə, Frank-Kondon prinsipi belə suala cavab verir ki, əgər molekul üçün ilkin elektron vəziyyəti verilirsə, 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 yarımsistem daha tez həyəcanlanmış hala keçir (rəqsetmə tezliyi: $10^{14} - 10^{15}$ san $^{-1}$, rəqsetmə dövrü: $10^{-14} - 10^{-15}$ san). Ləng yarımsistemin həyajanlanmış vəziyyətə keçməsi üçün daha çox vaxt lazımdır (rəqsetmə tezliyi $10^{12} - 10^{13}$ san $^{-1}$, rəqsetmə dövrü $10^{-12} - 10^{-13}$ san). Dediklərimizdən belə çıxır ki, elektron –rəqsetmə keçidləri zamanı nüvələr arasındaki məsafənin dəyişmədiyi anda molekul daha yüksək elektron səviyyəsinə keçir. Digər tərəfdən burdan belə nətijə çıxır ki, elektron səviyyələri arasındaki keçidləri göstərmək üçün məhz şaquli oxlardan istifadə etmək lazımdır. Çünkü onların şaquli vəziyyəti elektron keçidi zamanı nüvələr arasındaki məsafəni dəyişmədiyini xarakterizə edir. Rəqsetmə hərəkəti zamanı rəqs edən nüvələr vaxtin çox hissəsini potensial əyriyə yaxın sahələrdə olurlar. Bu sahələrdə nüvələr öz hərəkəti 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 istisnalıq 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-reqsetmə keçidləri.

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

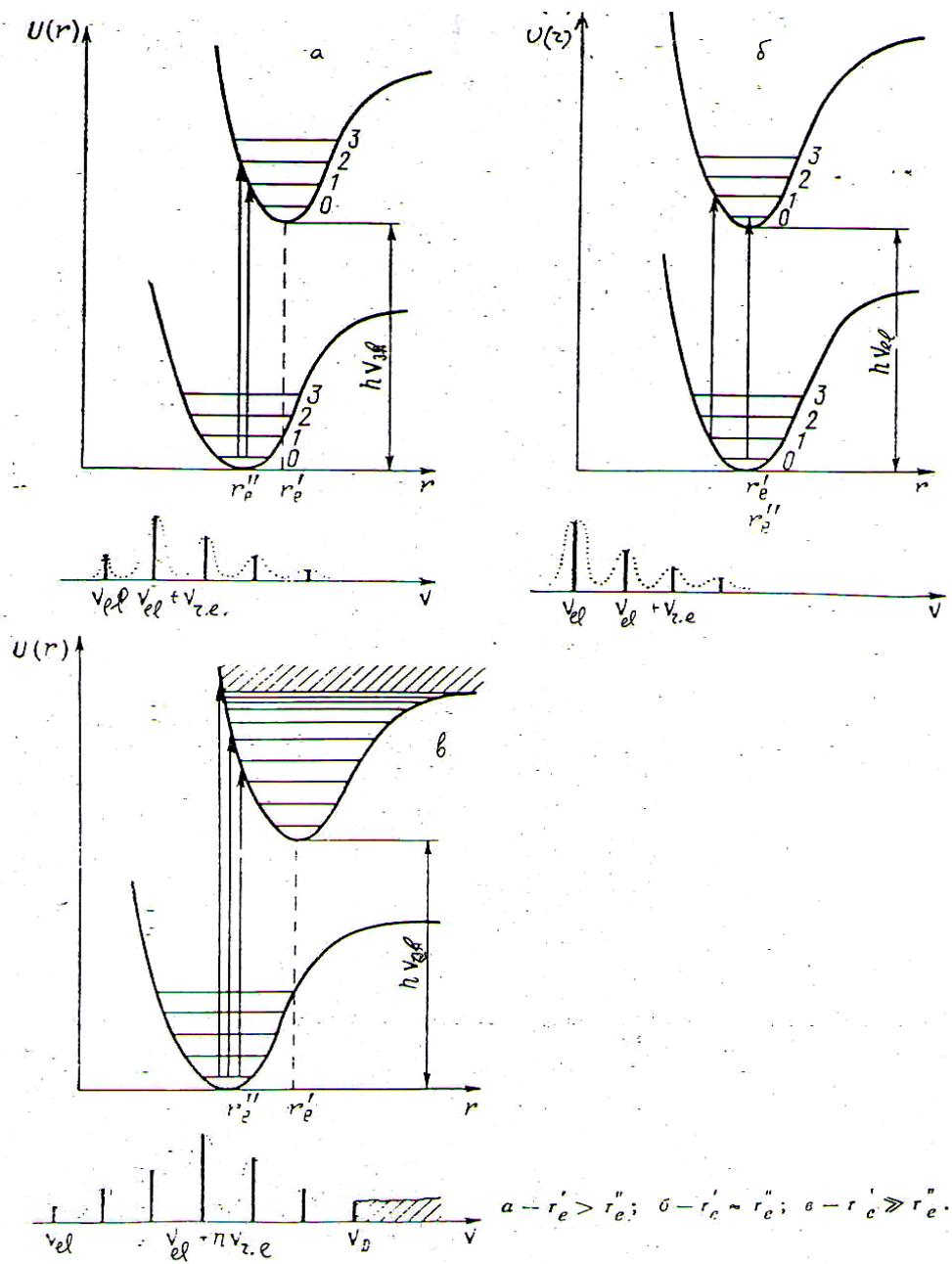
1. Əksər hallar üçün $r'_e > r''_e$ reallaşır. Bu halda spektrdə müşahidə olunan daha intensiv zolaqlar rəqsetmə energisinin artmasına uyğun gələn zolaqlardır. Yəni :
 $\vartheta = 0 \rightarrow \vartheta = 1,2 \dots$

2. Çox nadir hallarda $r''_e = r'_e$. Təbiidir ki, 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:

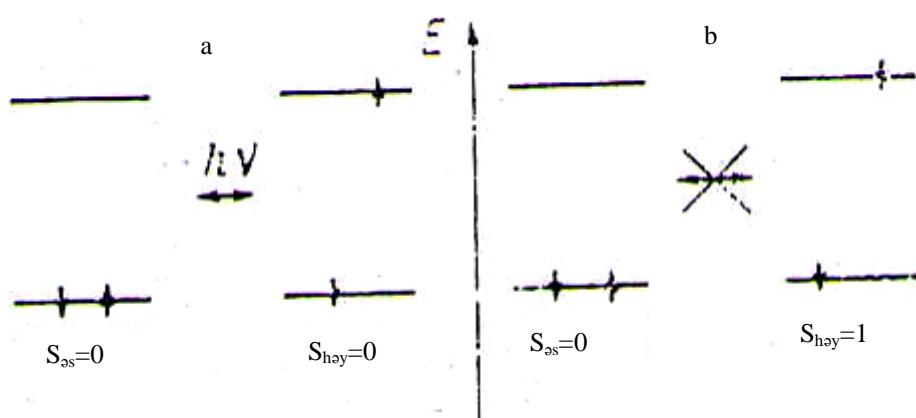
$$\vartheta = 0 \rightarrow \vartheta = n$$

Son hal üçün elektron rəqsetmə zolaqlarının yüksək tezlikli tərəfi zolaqdan yox, bütöv udmadan ibarət ola bilər: Bu o deməkdir ki, bu oblastda molekul elə həyəjanlanmış elektron vəziyyətinə düşür ki, həmin bu oblast molekulun dissosasiya sərhəddindən yüksək olur.

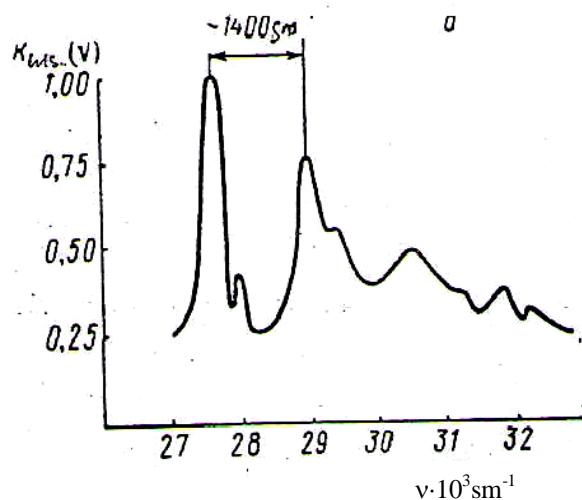


V.4. Çoxatomlu molekulların elektron spektrleri.

Bu halda ikiatomlu molekullardan fərqli olaraq rəqsetmə sərbəstlik dərəcəsinin sayı artdığından həmin molekullar üçün elektron-rəqsetmə spektrinin nəzərə 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 qanuna uyğunluqlar 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 tabe olurlar. Məs: müxtəlif multipletliyə malik səviyyələr arasındaki keçidlər qadağandır: müxtəlif sinqlet və triplet səviyyələr arasında keçidlər və s. Daha doğrusu keçid üçün $\Delta S = 0$ qaydası ödənilməlidir.



Vener 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. Coxatomlu molekullar halında Frank-Kondon prinsipi artıq başqa məna kəsb edir. Məs: bu prinsip əsasında göstərmək olar ki, əgər əsas və həyəcanlanmış elektron vəziyyətləri halında molekulun tarazlıq konfiqurasiyası 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 spektrin forması tezliyi 1400sm^{-1} -ə uyğun olan tam simmetrik rəqsetmə hərəkəti ilə müəyyən olunur. Baxmayaraq ki, antrasenin normal rəqsetmələrinin sayı onlarcadır.



Şəkil. Antrasenin elektron spektri

Elektron spektrlerinin formasına həm də ayrı-ayrı normal rəqsetmələr arasındaki 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 spektrlerin genişlənməsinə gətirib çıxarır. Bu hal çox aşağı simmetriyaya malik olan çoxatomlu molekullar üçün xarakterikdir.

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

1. sadə
2. yarımmürəkkəb
3. mürəkkəb

I tip molekullar kvazi xətti spektrlə xarakterizə olunur.

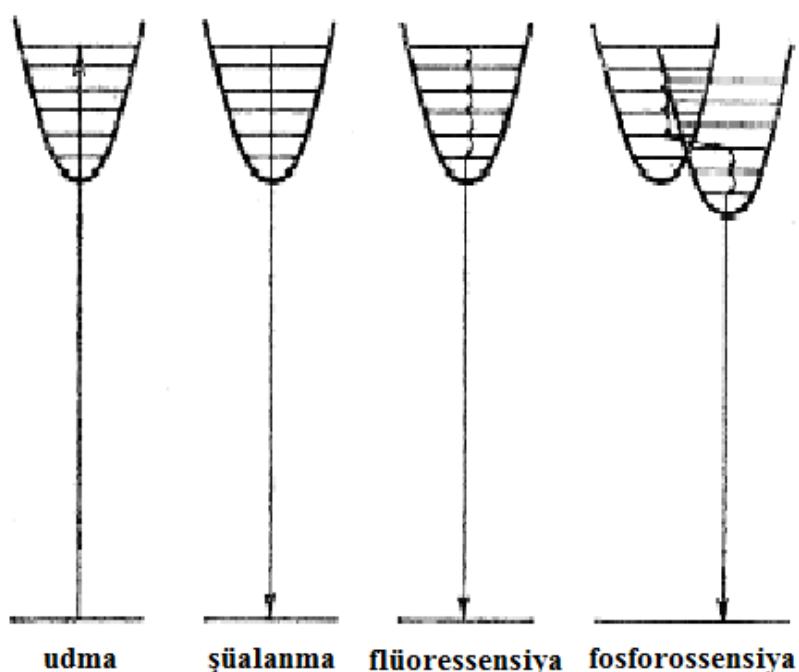
II tip molekullar antrasen quruluşa malik olan spektrlər verirlər.

III tip molekullar quruluşa malik olmayan spektrlərlə xarakterizə olunurlar.

V.5.Lüminisensiya, 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 həyacanlanmış molekul iki və daha çox fragmentə parçalanır. Dediymiz 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. Həyecanlanmış hala gəlmış molekul öz rəqsetmə enerjisini başqa molekulla toqquşma nəticəsində də itirə bilər. Bu halda rəqsetmə enerjisi kinetik enerjiyə çevrilir və nəticədə nümunə qızır. Bu cür keçid «şüalanmasız keçid» adlanır. Öz enerjisini toqquşma nəticəsində itirmiş molekul həyecanlanmış elektron səviyyəsində əsas rəqsetmə səviyyəsinə çatdıqda ($\vartheta = 0$) o yenidən şüalanma yolu ilə əsas elektron vəziyyətin qayida bilər. Bu cür şüalanma flüorosensiya adlanır və bu şüalanma adətən tezliyinə görə udulan şüalardan kiçik olur.

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

4. Fosforosensiya. Bu hadisə o vaxt baş verir ki, bir-birindən spininin qiymətinə görə fərqlənən həyecanlanmış iki hal (məs: sinqlet və triplet hallar) energetik jəhətdən bir-birinə çox yaxın olsun. Tutaq ki, əsas halda sinqlet vəziyyətdə olan molekul həyecanlanmış halda sinqlet vəziyyətə keçir. Yəni $\Delta S = 0$. İndi fərz edək ki, həyecanlanmış sinqlet 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 sinqlet haldan triplet hala həyecanlanmış halda toqquşmalar nəticəsində, yəni şüalanmasız yol ilə keçsin. Təbiidir ki, bu jür keçid müvafiq potensial əyrilərin kəsişmə oblastında baş verə bilər. Əgər həyecanlanmış triplet halında molekula öz enerjisinin bir hissəsini yaysa o, yenidən həyecanlanmış sinqlet hala qayida bilməz. Bu halda molekul tədricən həyecanlanmış triplet halın əsas rəqsetmə səviyyəsinə çatır ($v' = 0$). Spektroskopik olaraq molekul bu haldan sinqlet xarakterə malik olan əsas hala qayida 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 fosforosensiyani kombinasion 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 kecid enerjisi ilə üst-üstə düşməlidir. Kombinasion səpələnmədə isə həyacanlandırıcı kvantlar istənilən enerjiyə malik ola bilərlər. Yalnız o energi ola bilməz ki, o elektron səviyyələri arasındaki enerji fərqi tam bərabər olsun. Çünkü bu halda səpələnmə yox, udma nəticəsində kecid baş verir. Kombinasion səpələnmənin flüorosensiyadan və fosforosensiyadan əsas fərqi odur ki, bu halda yeni tezliyinitməsi 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 həyacanlanma, elektrik sahəsinin təsirilə həyəcanlanma. Spektroskopiyada fotoluminesensiya hadisəsi öyrənilir və onu yuxarıda nəzərdən keçirdiyimiz iki hissəyə ayıırlar: flüorosensiya və fosforosensiya.

V.6.Elektron kecidləri spetroskopiyası

kimyəvi analiz metodu kimi

Maye və bərk maddələrin elektorn spektrlərində firlanma və bəzən də rəqsetmə incə quruluşları müşahidə olunmur. Buna baxmayaraq elektron kecidlərinin enli zolaqlarının vəziyyəti və intensivliyi verilmiş molekulyar qruplar üçün xarakteristik olurlar.

Elektron kecidlərinin 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 spektirləri ancaq vakuum şəraitində almaq olar.

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

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

ε - molyar ekstinsiya əmsali: $5 \cdot 10^5 \div \frac{1}{2} (l \cdot mol^{-1} \cdot sm^{-1})$,

c – qatılıq: $mol \cdot l^{-1}$,

ℓ -kvetin uzunlulu: sm,

$J_0 - \lambda_{\max}$ 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).

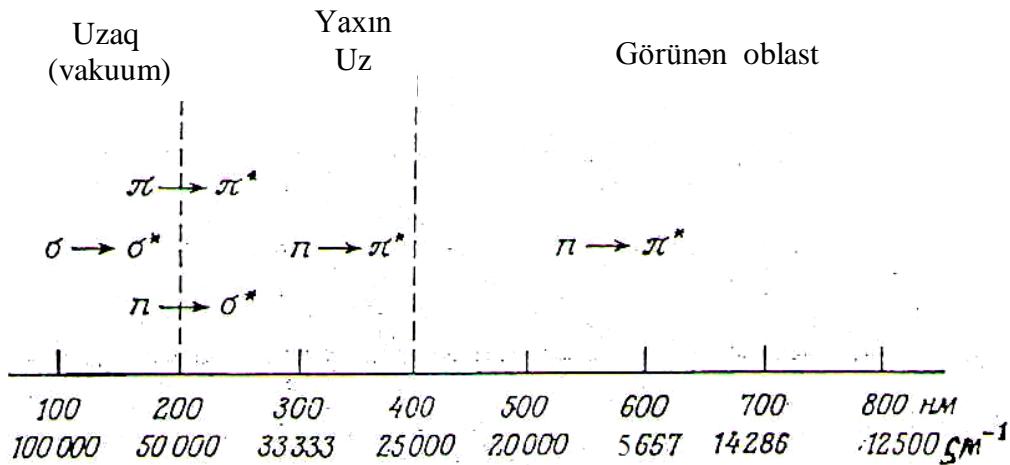
Birqat rabitələr ancaq σ -elektronlar vasitəsi ilə yarana bilərlər.

Məs, C-C, C-H, O-H və s.

Coxqat rabitələrin yaranmasında əlavə olaraq π - elektronlar da iştirak edirlər: C=C, C≡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 bilir (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-elektornlara rabitənin yaranmasında iştirak etmir və onların təbiəti aid ololduqları atomların təbiəti ilə müəyyən olunurlar.

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

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

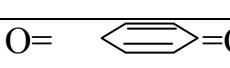
$$\lambda_{\max.(CH_3COOCH_3)} = 272 \text{ nm}$$

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

Buradan alınır ki, elektron spektrlerinin əsasında əvəzedici haqqında qiymətli məlumat almaq olar. Əgər molekulda çoxqat rabitələr qoşulmuşdur larsa, (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 $\pi \rightarrow \pi^*, \lambda_{\max} \text{ nm}$	Zəif zolaq $n \rightarrow \pi^*, \text{ nm}$
$C=C --$	170	16000
$C \equiv C - C=C -$	220	21000
$- C = C - C=C -$ C=C-	260	35000

Oksigen saxlayan molekullar üçün:

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

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

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

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

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” fragmənt istənilən modifikasiyası və ya əvəzedicisi əlavə müsbət və ya mənfi qiymətə malik olur, bunu isə $\lambda_{\max}(217 \text{ nm})$ -in üzərinə əlavə etmək lazımdır. Məs, $Cl \rightarrow 5 \text{ nm}, -OCH_3 \rightarrow 6 \text{ nm}$. Əgər hər iki əvəzedici ana fragməntə daxil edilibsə, onda alınmış molekul üçün: $\lambda_{\max} = 217 + 5 + 6 = 228 \text{ nm}$ olar.

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

Misal: nitrobenzol molekulu: $O_2N - C_6H_5$
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.7.Qeyri - üzvi və koordinasion birləşmələrin elektron spektrləri

D.İ.Mendeleyevin dövri sistemində ilkin dövrlərin elementlərinin birləşmələrinin məhlulları spektrin görünən oblastında işıq udmurlar (bəzi anionlardan başqa), onların bütün “akva kompleksləri” rəngsizdir. 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 liqand sahə nəzəriyyəsi və ya kristall sahə nəzəriyisi ilə izah olunur: liqandın sahəsinin təsirindən d - elektron səviyyələri cırlaşmanınitməsi nəticəsində parçalanırlar. Məs, Cu^{2+} ionunda ilkin halda 3d orbital beşqat cırlaşmışdır (bir-birindən enerji cəhətdən fərqlənməyən 5 elektron var). Liqandın təsiri ilə d - orbital müxtəlif cür parçalana bilər. Bu zaman əmələ gələn koordinasion birləşmələr spektrdə alınan zolaqların sayına görə fərqlənəcəklər. Buradan belə çıxır ki, spektrdəki zolaqların sayına görə koordinasion birləşmənin quruluşu haqqında yekun nəticəyə gəlmək olar.

Başqa misal: J_2 elektronlarIn akseptorudur və yük daşınması ilə komplekslər əmələ gətirə bilər. Buna əsaslanaraq spektrofotometrik metodla donor-yod sisteminin assosasiya 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 konfiqurasiyası ilə əlaqədardır.

VI.SPİN-REZONANS SPEKTROSKOPİYASI

VI.1.Xarici sahədə spin

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 birinini qiyməti $\frac{1}{2}$ -ə bərabər olan p və n spinlərinin vektorial cəminə bərabər olacaq.

${}^1\text{H}$ bir protona malikdir və onun spinı $\frac{1}{2}$ -ə bərabərdir. ${}^2\text{D}$ üçün spin 0 və 1 ola bilər (Təcrübə: 1)

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

1. Cüt sayıda p və n -ə malik nüvələr sıfır spinə malik olurlar (${}^4\text{He}$, ${}^{12}\text{C}$, ${}^{16}\text{O}$ və s.).
2. Tək sayıda p və n -ə malik nüvələr (tək yük, cüt kütlə) tam, kəsirsiz spinə malikdirlər (${}^2\text{D}$, ${}^{14}\text{N}$ -spin 1, ${}^{10}\text{B}$ -spin 3 və s.)
3. Kütləsi tək ədəd olan nüvələr kəsri spinə malik olurlar (${}^1\text{H}$, ${}^{15}\text{N}$ - $\frac{1}{2}$ spin, ${}^{17}\text{O}$ - $\frac{5}{2}$ və s.)

Nüvənin spinı \mathbf{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 həmisi $\frac{1}{2}$ -ə bərabər olur. \mathbf{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 kəsr (əgər \mathbf{I} kəsrdirsə) qiymət alsın. Başqa sözlə, əgər seçilmiş istiqamət Z istiqamətidirsə:

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

$$\mathbf{I}_z = \mathbf{I}, \mathbf{I} - \mathbf{I}, \dots \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, \dots -\mathbf{I} \quad (\mathbf{I} \text{ kəsr olduqda})$$

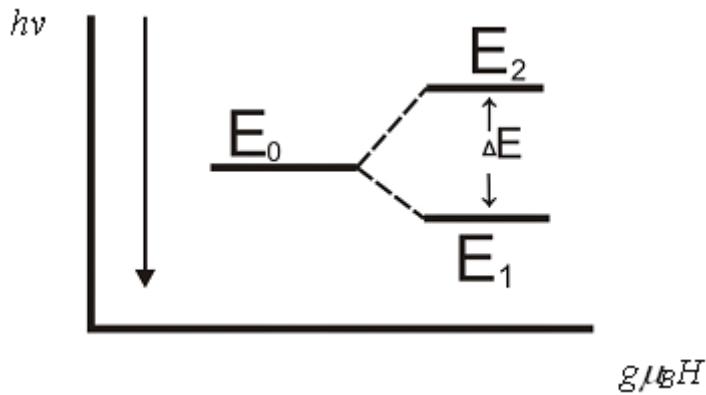
Belə ki, həmişə $(2\mathbf{I} + \mathbf{I})$ müxtəlif komponentlər olur. Bu komponentlərin hamısı eyni enerjiyə malik olurlar, yəni onlar cırlaşmışdır. Xarici maqnit sahə olduqda cırlaşma $2\mathbf{I} + 1$ səviyyələrinin əmələ gəlməsi ilə yox ola bilər.

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 edilirsə, 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 $(+\frac{1}{2} \text{ və } -\frac{1}{2})$, 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 sahəsinini 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.

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

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:

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

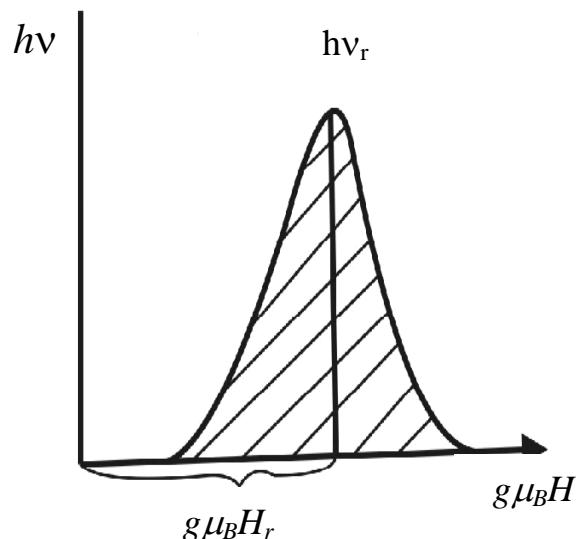
n_1 və n_2 – E_1 və E_2 -dəki elektronların sayıdır.

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

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

Şərti ödəndikdə E_1 səviyyəsinin elektronları tərəfindən $h\nu$ enerjisinin rezonans udulması baş veriri və onlar E_2 səviyyəsinə keçirlər. Sonradan bu

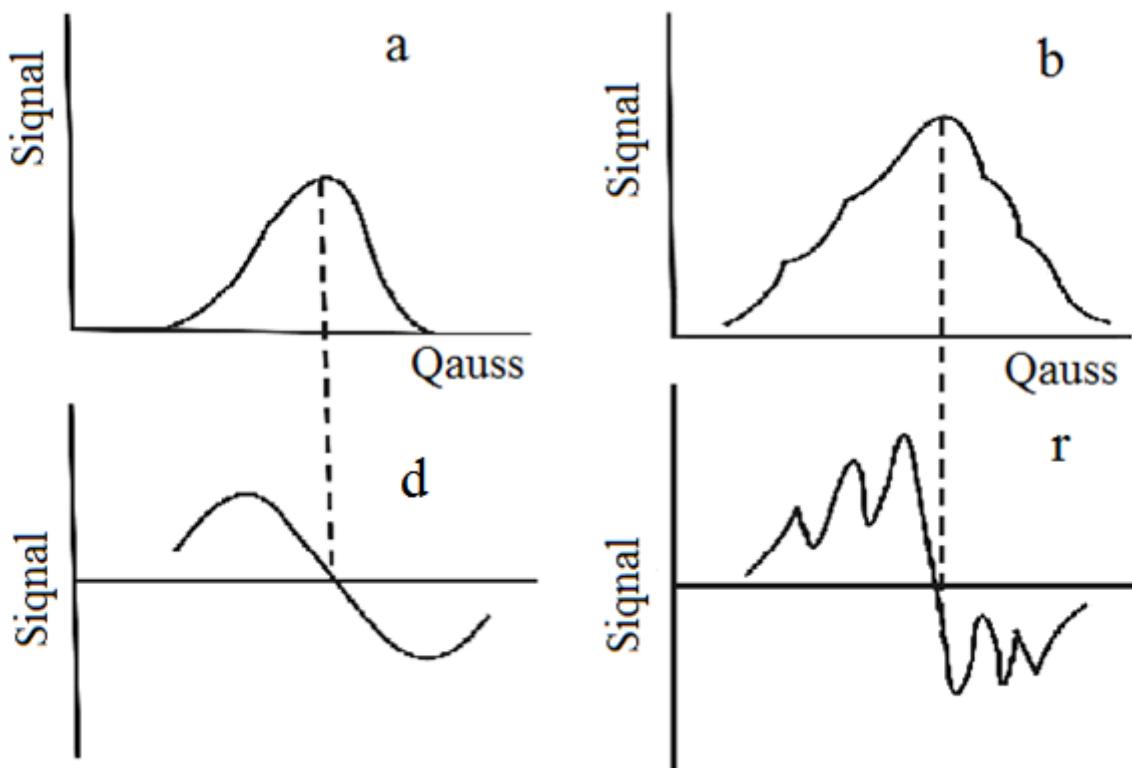
elektronlar ya şüalanma yolu ilə E_1 səviyyəsinə qayıdır, ya da özlərinin artıq enerjisini ətrafdakı hissəciklərə verərək, onların istilik rəqsetmələrini gücləndirirlər (spin-qəfəs relaksasiyası). Həyacanlanmanın aradan qalxmasının digər bir üsulu isə artıq enerjinin elektronların öz aralarında paylanmasıdır (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 spektlərini 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 asılılığınana görə (d, r) tənliyindəki g-faktor elektronun maqnit momentinin onun bucaq momentinə olan nisbətinə 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 (anizatrop g-faktor). Kristalın fırlanma oxunun xarici maqnit sahəsinin istiqamətinə paralel və perpendikulyar olmasından asılı olaraq g_{\parallel} (II) və g_{\perp} (\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 koordinasion birləşmələrində metalların f elektronları liqandların kristall sahəsi ilə ekranlaşırlar və nəticidə onlar üçün $g_{\text{el}} =$

2,0023-ə görə hesablanmış maqnit momentləri təcrübi tapılmış qiymətlərlə çox yaxşı uyğunlaşırlar.

Cr^3 misalında EPR hadisəsinə baxaq (bu ion üçün $S = \frac{1}{3}$). 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.

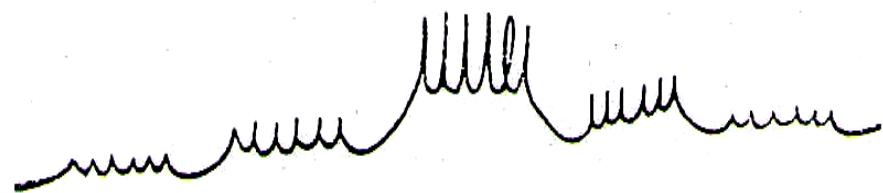
Qoşalaşmamış elektronun maqnit momentinin atom nüvəsinin maqnit momenti ilə qarşılıqlı təsirindən EPR spektrinin ifrat incə quruluşu yaranır (İİQ). İİQ-a hidrogen atomu misalında baxaq.

Məlumdur ki, protonun spinı $I = \frac{1}{2}$ 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:

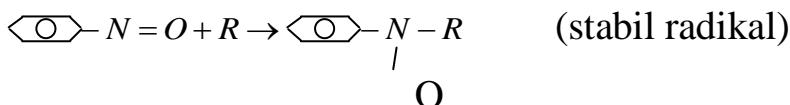
1. Nüvənin və qoşalaşmamış elektronların maqnit momentlərinin dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ilə bağlı olan anizatrop.
2. Qoşalaşmamış elektronun elektron buludunun φ^2 olma ehtimalı sıxlığının nüvənin olduğu nöqtədə sıfır bərabər olmamasına görə yaranan izotrop (və ya kontakt).

EPR spektroskopiyaya kinetik tədqiqatlarda da müvəffəqiyyətlə tətbiq 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 kinetikası haqqında məlumat verir.

EPR spektroskopiyasında “spin nişanı” və “spin tələsi” metodları geniş tətbiq olunur. Birinci halda diamaqnit molekula stabil radikal (“nişan”), məsələn, $R_1^{\cdot}N-O$ tipli radikal birləşdirirlər.

Bu zaman radikalın sərbəst valentliyi ilkin haldakı ilə olmalıdır. Əgər radikal molekulla sərt birləşibsə, onda aniztropiya müşahidə olunur, qeyri-sərt birləşibsə, onda firlanma 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 spektrilərinə əsasən tədqiq olunan sistemdə proseslərin kinetikası 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 məluamt 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 fiziklər 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 İsador 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 spirinin NMR spektrini ala bilmişdir. 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. 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 sıfır bərabərdir ($_6^{12}\text{C}, _8^{16}\text{O}$). 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 aparılmır.

Atom nömrəsinin və atom kütləsinin qiymətləri tək, eləcə də atom nömrəsinin cüt, atom kütləsinin qiyməti tək olan nüvələrin spini kəsr ədədlərdir. Məsələn $_1^1\text{H}, _6^{13}\text{C}, _{15}^{31}\text{P}, _9^{19}\text{F}$ nüvələri üçün $I=1/2; _5^{11}\text{B}, _{17}^{35}\text{Cl}, _{35}^{81}\text{Br}$ nüvələri üçün $I=3/2; _8^{17}\text{O}, _{53}^{127}\text{J}$ nüvələri üçün isə $I=5/2$ və.s-dir.

Atom nömrəsinin tək, atom kütləsinin qiyməti cüt olan nüvələrin spini vahidə bərabərdir ($_7^{14}\text{N}, _1^2\text{H}$).

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 təyinatına nüvə kvadrupol rezonansı (NKR) deyilir.

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 $-1/2$) yönəlmış 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 induksiyasıdır. BS-də maqnit induksiya vahidi tesla (T) qəbul olunmuşdur.

Bor tənliyinə görə $\Delta E = h\nu_0$, buradan $h\nu_0 = 2\mu B_0 = \gamma h B_0 / 2\pi$ (γ -hiromaqnit nisbətidir).

$\nu_0 = \omega_0 / 2\pi$ olduğundan, $h\omega_0 / 2\pi = \gamma h B_0 / 2\pi$, buradan

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

Sonunsu ifadə (1) nüvə maqnit rezonansının əsas tənliyidir.

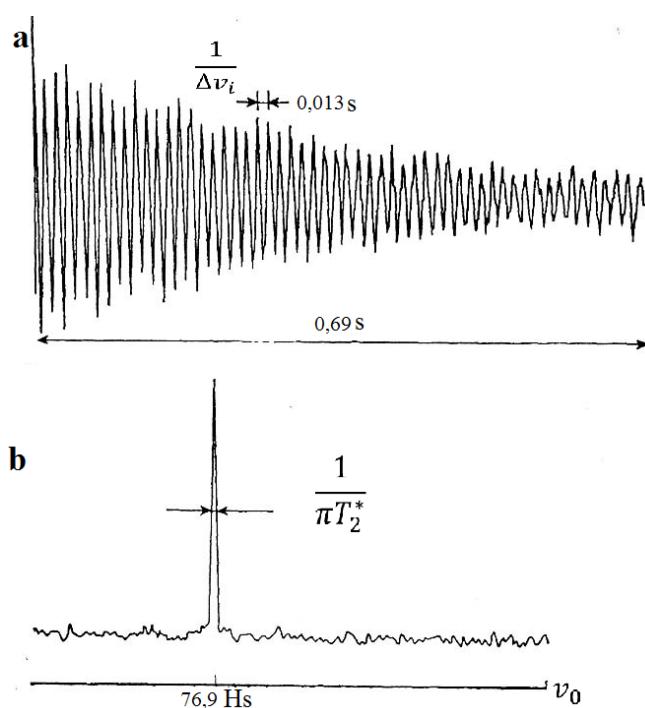
Tənlikdən göründüyü kimi, NMR hadisəsini müşahidə etmək üçün nümunə güclü, bircins maqnit sahəsində yerləşdirilir və ona (1) ifadəsini ödəyən tezliyə malik radiodalğalarla təsir edilir. Bu şərt daxilində nüvənin bir energetik səviyyədən digərinə keçidi baş verir. Yuxarı və aşağı səviyyələrə keçidlərin ehtimalı eyni, nüvələrin bu səviyyələrdə paylanması isə müxtəlidir. Belə ki, minimum enerji prinsipinə görə aşağı energetik

səviyyədə nüvələrin paylanması üstünlük təşkil edir. Adı halda bu fərq, bütün maqnit nüvələrinin 10^{-5} -i qədərdir. Belə kiçik fərq radiotezlikli şuanın udulması zamanı NMR hadisəsini müşahidə etməyə imkan verir.

Zəif həssaslığa malik nüvələrin (məs. ^{13}C , ^{15}N) təyin olunması üçün spektrometrlərin həssaslığının artırılmasına xüsusi ehtiyac vardır. Furye-çevrilməli NMR spektroskopiyasının inkişafı bu çatışmamazlıqları aradan qaldırmağa imkan verdi.

Ernst və Anderson göstərdilər ki, radiotezlikli impulslar yüksək ayırdetmə qabiliyyətli spektrlərin alınmasında istifadə oluna bilər.

Bir xətdən ibarət spektr üçün induksiyanın sərbəst düşməsi Şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Bir NMR xəttinə uyğun qəbuledicinin siqnali. a) induksiyanın sərbəst düşməsinin vaxtla təsviri; b) lorens əyrisi formasında tezliklə təsviri

Göründüyü kimi impulslu NMR spektrometrində bir xətdən ibarət siqnalın yazılıması üçün 1 saniyədən də az vaxt tələb olunur.

Şəkil 2-də göstərilən hər iki hal eyni nəticəni xarakterizə edir. Bu təsvirlərdən biri vaxtla, digəri isə tezliklədir. Birinci halda spektr vaxtin funksiyasıdır $f(t)$, ikinci halda isə tezliyin funksiyasıdır $F(v)$. Bir haldan digərinə keçid yaxşı məlum olan riyazi proseduranın (Furye çevrilməsi) köməyilə həyata keçirilir.

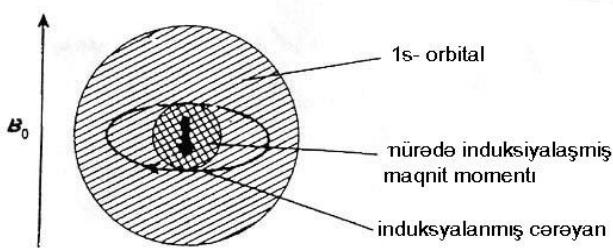
Beləliklə, impulslu NMR-Furye spektrometrlərində bütün nəticələrin yazılıması üçün bir neçə saniyə, bəzən ondan da az vaxt; bir neçə yüz impulsun verilməsi üçün isə dəqiqələr tələb olunur. Elə bu səbəbdən az həssas nüvələrin (^{13}C , ^{15}N və s) təyin edilməsi üçün Furye spektrometrləri vacib metod hesab edilə bilər. Bundan əlavə, Furye spektrometrlərinin daha geniş imkanları da işlənib hazırlanmışdır.

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 əhatədə olan elektronlarla diamaqnit ekranlaşmasıdır. Belə ki, B_0 maqnit sahəsinin təsirilə onlar məxsusi maqnit sahələri yaradaraq B_0 sahəsinin qiymətini azaldırlar (şəkil 3). Ona görə də (1) tənliyini aşağıdakı kimi yazmaq lazımdır:

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

σ - ekranlaşma sabitidir.



Şəkil 3. Nüvənin ekranlaşmasının sxematik təsviri

Müxtəlif protonların rezonans siqnalları arasındaki məsafə **kimyəvi sürüşmə** adlanır. Mütləq kimyəvi sürüşməni təcrübi olaraq müəyyən etmək çətin olduğundan, etalon maddənin siqnalından istifadə olunur. Hazırda beynəlxalq miqyasda ${}^1\text{H}$, ${}^{13}\text{C}$, ${}^{29}\text{Si}$ 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, azərbaysan dilində-m.h).

$$\text{Kimyəvi sürüşmə} = (B_{0\text{nüm.}} - B_{0\text{et}}) \cdot 10^6 / B_0 \text{ yaxud}$$

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

Nüvə maqnit rezonansında iki şkaladan istifadə olunur, δ və τ . 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, dixlormetanın (CH_2Cl_2) herslərlə kimyəvi sürüşməsi 40 MHs-lik spektrometrldə 120 Hs, 60 MHs-də 180 Hs, 100 MHs-də isə 300 Hs-dir. δ -nın qiymətisə sahədən asılı deyildir. Belə ki, bütün spektrometrldə dixlormetan üçün onun qiyməti 3.00 m.h-dir.

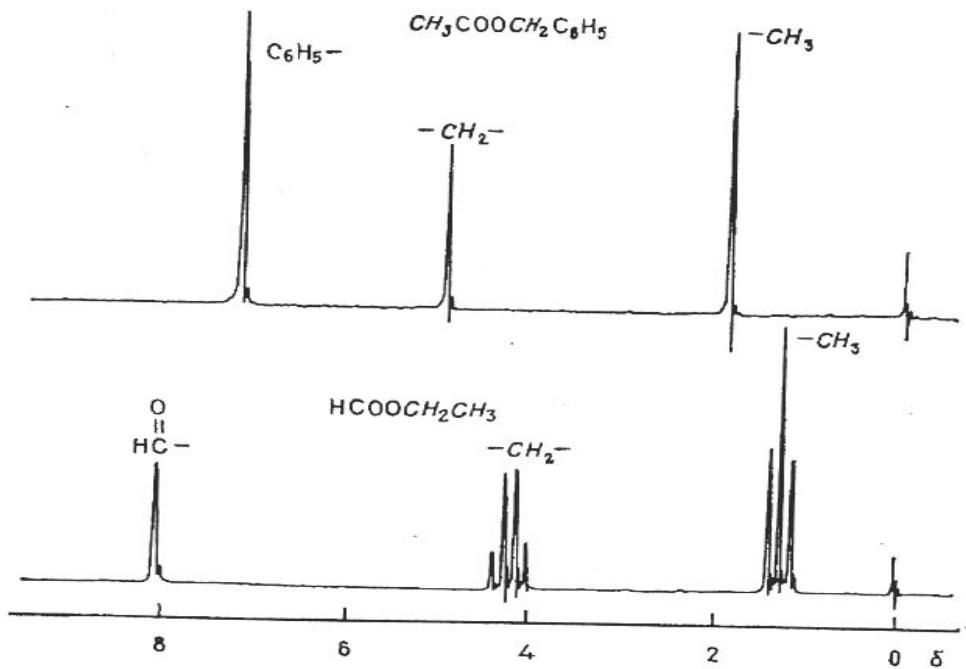
Əgər hər hansı bir molekulun protonları eyni kimyəvi sürüşməyə malikdirlərsə, onlar kimyəvi ekvivalent hesab olunurlar. Məsələn, etil spirti molekulunda metil qrupunun üç, metilen qrupunun isə iki protonu bir-birilə kimyəvi ekvivalentdir. Sıgnalların spektrdə intensivliyi protonların sayı ilə mütənasib 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 təsirilə də dəyişə bilər. Məsələn, həllədicinin 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

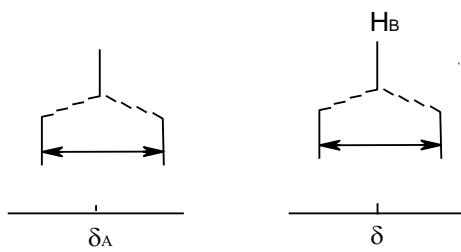
Əgər biz benzilasetat və etilformiatın spektrlərini müqaisə etsək görərik ki, burada rezonans sıgnallar yalnız yerlərinə görə deyil, həm də multipletliyinə görə də bir-birindən fərqlənirlər (şəkil 4).

Spektrdə benzilasetatın həm metil, həm də metilen qrupunun protonları singlet, etilformiatın sıgnalları 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 fəzadan deyil, dolayısı ilə, protonları bir-birinə bağlayan kimyəvi rabitə elektronları vasitəsilə ötürülür.



Şəkil 4. Benzilasetat və etilformiatın ^1H NMR spektrlləri

Əgər sistemdə iki qeyri-ekvivalent H_A və H_B protonları vardırsa, H_A protonu haqqında informasiya valent elektronları vasitəsilə H_B -ə, yaxud da əksinə ötürürlür. 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 arasındaki 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 5).



Şəkil 5. Qeyri-ekvivalent iki protonun spin-spin qarşılıqlı təsiri

VI.3.3.Karbon maqnit rezonansı

Karbon-13 (^{13}C) nüvəsinin NMR müşahidəsi ilk dəfə olaraq 1957-ci ildə aparılsa da, ^{13}C izotopunun təbiətdə çox az (1.1%) yayılması bu sahənin inkişafının xeyli qarşısını almışdır.

1965-ci ildə ^{13}C NMR hadisəsini müşahidə etmək üçün ilk dəfə olaraq yeni eksperimental texnikanın-protonlarla olan qarşılıqlı təsirin tam öldürülməsinin işlənib hazırlanması bu sahənin inkişafına əhəmiyyətli dərəcədə təkan verdi.

Qeyd etmək lazımdır ki, yalnız son zamanlar-yeni instrumental və texniki nailiyyətlər nəticəsində ^{13}C NMR spektroskopiyası yüksək inkişaf səviyyəsinə çatmışdır.

Həssaslıq. ^{13}C və ^1H maqnit rezonansları bir çox oxşar xüsusiyyətlərə malik olsalar da, onları fərqləndirən cəhətlər də mövcuddur. Təbiətdə daha çox yayılmış karbon-12 izotopunun spinı sıfır (I=0) bərabər olduğundan, onun NMR tədqiqatı aparılmır. Karbon-13 izotopunun isə təbii miqdarı az olduğundan NMR həssaslığı çox aşağıdır. ^{13}C nüvəsinin hiromaqnit nisbəti (γ) protonun hiromaqnit nisbətinin $1/4$ -i qədərdir. NMR eksperimentlərinin həssaslığı γ^3 olduğundan, karbonun rezonans siqnalının intensivliyi protonun siqnalının intensivliyindən 4^3 , yaxud 64 dəfə aşağı olur. Təbiətdə yayılma

payının və hiromaqnit nisbətinin (γ) az olması eksperimentin həssaslığını 6000 dəfə aşağı salır.

Yeni NMR-Furye spektrometrləri göstərilən çatışmamazlıqları asanlıqla aradan qaldıraraq ^{13}C nüvəsinin təyinatını qısa vaxt müddətində (bir neçə dəqiqəyə) həyata keçirir.

VI.3.4.NMR-də müasir metodlar

Kimyəvi maddələrin NMR metodu ilə tədqiqi üçün 200-dən artıq metodikalar işlənib hazırlanmışdır. Bu metodikalara NMR eksperimentləri də deyilir. Hər bir NMR eksperimenti maddələrin quruluşu haqqında çox qiymətli informasiya almağa imkan verir. Bu eksperimentlərə COSY, ROESY, NOESY, TOCSY, EXSY, HMQC, HMBC, İNADEQUATE və s misal göstərmək olar.

Ümumiyyətlə, müasir impulsu NMR-Furye spektrometrlərinin kommersiya qiymətləri çox böyük olsa da, onların tədqiqat imkanları ağlasığılmaz dərəcədə genişdir. Son illər yüksək sahəyə malik spektrometrlərin istehsal edilməsi, onların tətbiq imkanlarını daha da artırılmışdır. Belə ki, mürəkkəb quruluşa malik zülali maddələrin stereokimyasının, dinamik effektlərinin öyrənilməsində NMR metodundan geniş istifadə olunur.

VI.3.5.NMR-in bəzi tətbiq sahələri

Əvvəllər belə hesab edilirdi ki, NMR metodу yalnız maddələrin quruluşlarını müəyyən etmək üçün nəzərdə tutulmuşdur. Bu gün isə metodun tətbiq sahələrinin sayı çoxdur.

NMR prinsipləri əsasında işləyən cihazlardan biri maqnit-rezonans tomoqrafıdır (MRT). 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, mamaçlılıqda, onkologiyada və s. tibb sahələrində geniş istifadə olunur.

Farmakologiyada, kosmetologiyada, ərzaq məhsullarının nəmişliyinin, yağılılığının təyinində, neft kimyasında, ekologiya və digər sahələrdə NMR-in rolu çox böyükdür. Bu sahələrdə əsasən proton maqnit relaksometrlərindən istifadə olunur. Bir çox miqdari analizlərin aparılmasında da NMR mühüm əhəmiyyətə malikdir.