

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI ELM VƏ TƏHSİL NAZİRLİYİ
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

TƏDQİQAT METODLARI

(magistr pilləsi üçün mühazirə materialları)

Müəllim:

prof.Cəbrayıl Mirzai

B A K İ 2025

GİRİŞ

Məlumdur ki, kimya ilk növbədə maddələr haqda elmdir. Bə elmin mahiyyətini kimyəvi maddələrin təbiətə çoxçeşidliliyinin öyrənilməsi, onların elmi əsaslarla təsviri və sistemləşdirilməsi təşkil edir. Müəvvən zamanlara qədər kimyada maraq kəsb edən əsas problem maddələrin alınma üsulları (sintez və analiz) olmuşdur. Müasir kimya üçün əsas cəhət maddələrin istər kimyəvi, istərsə də fiziki xassələrinin əlaqəli şəkildə öyrənilməsidir. Artıq bu gün birmənalı şəkildə qəbul edilmişdir ki, fizika ilə kimya arasında kəskin sərhəd yoxdur. Bu elmlər arasındakı əsas fərq bir sıra problemlərin daha çox fizikanın, digərlərinin isə daha çox kimyanın maraq dairəsinə daxil olması ilə bağlıdır.

Kimyanın inkişafını fizikanın nəaliyyətlərinin geniş şəkildə istifadə edilməsi və maddələrin öyrənilməsinin yeni fiziki metodlarının tətbiqi olmadan təsəvvür etmək mümkün deyildir. Başqa sözlə, müasir kimyanın əsas xüsusiyyətlərindən biri yeni fiziki-kimyəvi və fiziki tədqiqat metodlarının kimyəvi məqsədlərlə istifadə edilməsidir.

Fizika və kimyanın bir-birinə bu cür qarşılıqlı şəkildə nüfuz etməsi bu elmlərin metodologiyası baxımından böyük əhəmiyyət daşıyır və onların qarşılıqlı şəkildə zənginləşməsinə xidmət edir. Fizika və kimyanın nəaliyyətlərinin əlaqəli şəkildə birləşdirilməsi maddələrin təbiətinin, o cümlədən onların quruluşunun, fundamental səviyyədə eksperimental tədqiqinə şərait yaradır.

Yuxarıda qeyd olunanlar çərçivəsində bu gün kimyada maddənin element tərkibi, sıxlıq, ərimə və qaynama temperaturaları, şüasındırma əmsalı və s. kimi klassik xarakteristikaları ilə bərabər quruluş metodları (rentgen quruluş analizi, elektronografiya, neytronoqrafiya) və elektromaqnit şüalanmasının dalğa uzunluğu şkalasının geniş intervalında spektroskopik metodlar, kütlə spektroskopiyası metodu və digər metodlar vasitəsilə təyin edilən kəmiyyətlər geniş istifadə edilir.

Kimyəvi xassələrin təyin edilməsinin əsasını iki baza təşkil edir: maddənin molekulyar və quruluş formulları və onların reaksiya qabiliyyəti. Məlumdur ki, kimyəvi eksperimentin ümumiləşdirilməsi nəticəsində kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi yaradılmışdır. Bu nəzəriyyə maddələr haqda elmi zənginləşdirir və bir çox sahələrdə tətbiq edilir.

Maddələrin kimyəvi xassələrinin bir çoxu ya bılavasitə, ya da dolaylı olaraq onların fiziki xassələri ilə əlaqədardır. Bu xassələr özlüyündə, müstəqil şəkildə maddəni xarakterizə etmək üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edirlər. Lakin kimya baxımından əhəmiyyət kəsb edən məsələ fiziki və kimyəvi xassələrin əlaqəsidir. Kimyəvi quruluş nəzəriyyəsi molekulda atomların birləşməsinin vəsfi və ya ən yaxşı halda yarımmiqdari mənzərəsini yaradır. Fiziki kəmiyyətlər isə müəyyən rəqəmlərlə xarakterizə oluna bilirlər.

Ümumiyyətlə götürdükdə fiziki və fiziki-kimyəvi metodlar arasında kəskin sərhəd yoxdur. Adətən fiziki metodlar dedikdə çoxları fiziklər tərəfindən yaradılaraq istər fizikanın özündə, istərsə də kimyada tətbiq edilən metodları nəzərdə tutur. Təbiidir ki, bu halda fiziki metodlar dedikdə distillə ilə ayırma, təkrar kristallaşdırma, tərəzidə çəkmə, ərimə və qaynama temperaturalarının təyin edilməsi, sırf termakimyəvi, elektrokimyəvi və s.

kimi metodlar nəzərdə tutula bilməz. Əksəriyyət tərəfindən belə bir müddəə qəbul edilmişdir ki, fiziki metodun əsasında maddənin şüalanma, hissəciklər seli və ya hər hansı bir sahə ilə qarşılıqlı təsiri və bu qarşılıqlı təsirin nəticəsinin ölçülməsi durur. Müvafiq tədqiqatlarda təyin olunan fiziki xassə müxtəlif təbiətli ola bilər: atomlararası məsafə və ya atomların koordinatları; molekulda atomların rəqətmə tezliklərinin dəsti; elektron keçidləri tezliklərinin dəsti və s.

Qeyd etmək lazımdır ki, kimyaçılar əsasən elə fiziki xassələri öyrənirlər ki, onların vasitəsi ilə kimyəvi xassələri təyin etmək mümkün olsun. Bu baxımdan kimyaçı qarşısında maddənin özünün və onun kimyəvi çevrilmələrinin hərtərəfli tədqiqatı zərurəti yaranır. Bununla bağlı istənilən yeni sintez olunmuş maddə (məsələn, üzvi kimya sahəsində) bütün mümkün və zəruri olan metodlarla öyrənilməli və xarakterizə olunmalıdır. Bu gün üçün bu qeyd olunanlar kimyəvi tədqiqatın norması kimi qəbul olunmalıdır.

Fiziki qarşılıqlı təsirlərin xüsusiyyəti elədir ki, elə bir vahid metod mövcud deyil ki, onun vasitəsilə ya bütün, ya da əksər fiziki kəmiyyətləri təyin etmək mümkün olsun. Bununla bağlı fiziki metodları istifadəsində təsnifat yaradılması zəruriyyəti yaranır.

I.FİZİKİ METODLARIN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI VƏ ONLARIN TƏSNİFATI

Fiziki metodların vasitəsilə həll olunan məsələlər

- 1.Baza məlumatlarından, müvafiq cədvəllərdən, spektr atlaslarından istifadə etməklə infraqırmızı (İQ), nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektrləri və (və ya) kütlə spektrometriyası (KS) spektrlərinə görə birləşmənin fərdiliyinin müəyyən edilməsi
- 2.Funksional analiz – molekulun tərkibini müəyyən funksional qrupların mövcudluğunun müəyyən edilməsi
- 3.Molekulların quruluşunun (əlaqələrin uzunluğu, valent bucaqları, stereokimya) müəyyən edilməsi – bu məsələ mürəkkəb xarakter daşıyır və onun həlli üçün bir neçə metodun kompleks şəkildə tətbiqi və riyazi hesablama aparatı tələb olunur.
- 4.Qeyri-üzvi və üzvi maddələrin qarışıqlarının vəsfi və miqdarı tərkibinin təyin edilməsi
- 5.Molekulların energetik və quruluş xarakteristikalarının təyin edilməsi
- 6.Molekullararası və molekul daxili qarşılıqlı təsirlərin öyrənilməsi
- 7.Kimyəvi reaksiyaların kinetik parametrlərinin və intermediatlarının tədqiqi
- 8.Xromatoqrafik metodlar vasitəsilə fərdi birləşmələrin ayrılması və təmizlənməsi

Düzünə və tərsinə məsələlər

Spektroskopik metodların düzünə məsələləri dedikdə müəyyən fiziki xassələrə malik olan maddə ilə qarşılıqlı təsirdən sonra şüalanmada, sahədə (elektrik və ya maqnit) və ya hissəciklər selində, ümumi halda qeyd olunan materiallarda, baş verən dəyişikliklərin müəyyən edilməsi (ölçülməsi) nəzərdə tutulur.

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{u}$$

$\mathbf{u}$ – materiyanın maddə ilə qarşılıqlı təsirinin nəticəsi;

$\mathbf{x}$ – maddənin fiziki xassələri (tezliklər, intensivliklər, proseslərin sürətləri, cərəyanlar və s.)

$\mathbf{A} - \mathbf{u}$ və $\mathbf{x}$ arasındakı əlaqənin xarakterini müəyyən edən operator (əməliyyat). Bu parametr faktiki olaraq müvafiq fiziki qanunu ifadə edir.

Bu məsələlərin həlli zamanı $\mathbf{x}$ ölçülür və $\mathbf{u}$ parametrinin təyin edilməsi tələb olunur. Deməli, düzünə məsələ mahiyyətə verilən $\mathbf{x}$ və $\mathbf{A}$ -ya görə $\mathbf{u}$ -un nəzəri olaraq müəyyən edilməsidir.

Məsələn, İQ-spektroskopiyada düzünə məsələ dedikdə molekulun quruluşu (qeometriya) və qüvvə sahələri (potensial enerji) əsasında onun spektrinin görünüşünü əvvəldən təsvir etmək (söyləmək) nəzərdə tutulur. Təbii ki, düzünə məsələ fizika baxımından maraq kəsb edir.

Kimya üçün əhəmiyyət kəsb edən tərsinə məsələlərin həllidir. Bu məsələnin mahiyyəti: fiziki metodlar vasitəsilə tədqiq olunan maddə ilə qarşılıqlı təsirdən sonra şüalanmada,

sahədə və ya hissəciklər selində baş verən dəyişikliklər eksperimental olaraq fiziki metodlar vasitəsilə ölçülür (digər sözlə **u** eksperimental yolla müəyyənləşdirilir) və onların əsasında aşağıdakı tənliklə maddənin fiziki xassələri **x** və ya molekulların parametrləri (quruluş, qüvvə sahəsi və s.) təyin edilir.

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{u}$$

Deməli spektroskopiya tərsinə məsələ maddənin spektrlərinə əsasən onun təcrübədə bilavasitə müşahidə olunmayan (məsələn, quruluş parametrləri) xarakteristikalarının təyin edilməsindən ibarətdir. Bu spektrlər təcrübi yolla alınır və onların parametrləri (spektral xətlərin və ya zolaqların vəziyyəti, intensivliyi və s.) təyin olunan xarakteristikalardan bilavasitə asılı olur. Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, tədqiq olunan maddənin düzünə məsələyə daxil olan parametrlərinin heç də hamısı tərsinə məsələ vasitəsilə təyin oluna bilmir. Məhz bu səbəbdən əksər hallarda tərsinə (demək olar ki, bir qayda olaraq) məsələlər sırf riyazi cəhətcə korrekt olmur, çünki belə hallarda naməlum kəmiyyətlərin sayı tənliklərin sayından çox olur. Belə hallarda məsələnin həllinin tamlığı məqsədilə ya izotop əvəz olunmuş molekulların tədqiqat nəticələrindən, ya həmin maddənin müxtəlif aqreqlər hallarındakı spektrlərindən, ya da digər metodlarla alınmış nəticələrdən əlavə olaraq istifadə edilir.

İQ-spektroskopiya tərsinə məsələyə misal olaraq molekulun məlum quruluşu və onun normal rəqətmələrinin şərnə əsasında onun qüvvə sahəsinin irəlicədən təsvir edilməsini; yalnız İQ-spektroskopiyanın nəticələrinə əsasən maddənin quruluş formulunun irəlicədən müəyyən edilməsini göstərmək olar.

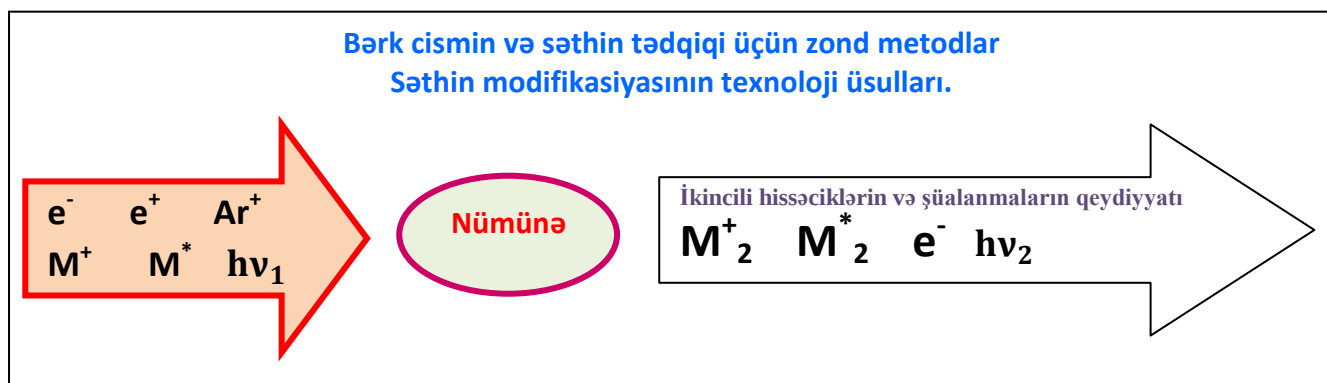
Metodların təsnifatı.

Kimyada fiziki metodların arsenalının çox geniş, tətbiq sahələrinin çoxçeşidli olması onların imkanlarının sistematik öyrənilməsi və müxtəlif əsaslarda təsnifat olunması zəruriyyətini ortaya qoyur. Maddələrin və molekulların fiziki xassələrinin öyrənilməsi faktiki olaraq fizika elminin ayrıca bir bölməsini təşkil edir və bu bölmə şüalanmanın, sahənin (elektrik və ya maqnit) və hissəciklər selinin tədqiq olunan maddə ilə qarşılıqlı təsirinin nəzəriyyələrinə əsaslanır.

Təbiidir ki, bu təsnifat tam ciddi ola bilməz. Çünki, tətbiq olunan konkret metodun köməyi ilə hər hansı bir spesifik xassəni digərlərindən tam ayıraraq təyin etmək həmişə mümkün olmur. Buna baxmayaraq fiziki metodların vacib xarakteristikalar əsasında təsnifatı mümkün və məqsədyönlüdür (cədvəl və sxem)

Fiziki metodların şərti təsnifatı

Optiki spektroskopiya metodları	Rezonans metodları	İonlaşma metodları, səpələnmə, difraksiya	Digər metodlar
Absorbsion	NMR (nüvə maqnit rezonansı) ^1H , ^{13}C və digər nüvələrdə	Kütlə spektrometriyası	xromatoqrafiya
Emission	EPR (elektron paramaqnit rezonansı)	neytronoqrafiya	potensiometriya
Əksetmə	ikiqat rezonanslar (maqnit-optiki)	elektronoqrafiya	ellipsometriya
		Fotoelektron və rentgenelektron spektroskopiya	refraktometriya
		ışığın səpilməsi (polimerlərin məhlulları)	termoqravimetriya
		kristalloqrafiya	



Spektroskopik metodların təsnifatı həmçinin dalğa uzunluğunun müxtəlif diapazonlarında baş verən elektromaqnit şüalanmasının xarakteri və ya spektrin aid olduğu atomar,

həmçinin molekulyar sistemlərin xassələri əsasında aparıla bilər. Atomar sistemlərin xassələrinə görə nüvə, atom, radiodalğa spektroskopiyaya metodları və kondensləşmiş sistemlərin spektroskopiyası metodları mövcuddur.

Kimyəvi maddələrin quruluşunun və reaksiya qabiliyyətinin fiziki tədqiqat metodları içərisində daha çox istifadə edilənlər aşağıdakılardır:

- NMR spektroskopiyası
- Kütlə spektrometriyası
- İQ-spektroskopiyaya
- Qaz-maye xromatoqrafiyası (QMX) və yüksək effektiv maye xromatoqrafiyası (YEMX) – *maddələrin ayrılıb çıxarılması və təmizlənməsi*
- Rentgen quruluş analizi – *molekulların və kristalların quruluş parametrlərinin təyini*
- Qaz elektronqrafiyası – *molekulların quruluş parametrlərinin təyini*
- Neytronqrafiya - *quruluş parametrlərinin təyini*
- Spekrin UB və görünən oblastlarında optiki spektroskopiyaya – *tarazlılıqların, kinetikanın və molekulların energetik hallarının (flüoresensiya) öyrənilməsi*
- Kobbinsiyon səpələnmə spektroskopiyası – *çox vaxt İQ-spektroskopiyaya ilə birgə istifadə edilir*
- Elektron paramaqnit rezonansı (EPR) – *radikalların öyrənilməsi*
- Fotoelektron (FES) və rentgenelektron (RES) spektroskopiyaya- *molekulların energetik hallarının öyrənilməsi*
- Spektropolyarimetriya – *optiki aktiv maddələrin öyrənilməsi*
- Maqnitokimyəvi ölçmələr
- Nüvə qamma rezonansı (NQR). Messbayer effekti
- Elektrokimyəvi metodlar

Spektroskopik metodlar

Bu metodların əksəriyyətində maddə tərəfindən udulan və ya səpələnən şüalanmanın intensivliyinin (I) onun tezliyindən (ν) asılılığı ölçülür, digər sözlə, $I(\nu)$ funksiyası təyin edilir. Bu metodlarla atomların və molekulların energetik səviyyələrin enerjilərinin fərqinə əsasən həmin səviyyələrin enerjiləri müəyyənləşdirilir. Məsələn, ΔE_{ij} fərqinin qiymətinə görə E_i və E_j təyin edilir.

Müasir spektroskopiyaya metodlarında istifadəsi mümkün olan tezlik diapazonu minimum 10^6 hs-dən başlayaraq (nüvə maqnit rezonansı) 10^{19} hs-ə (γ -şüalanma) çatır. Buna müvafiq dalğa uzunluğu(λ) diapazonu intervalı $200m - 3 \cdot 10^{-14}m$ təşkil edir. Təbiidir ki, tezliyin (və ya dalğa uzunluğunun) belə çox geniş diapazonu müxtəlif şüa mənbələrinin mövcud olması tələbini qarşıya qoyur və çox müxtəlif fiziki xassələri aşkarlamağa imkan verir. Spekrlərdə aşkarlanan tezliklər molekuldakı iki müvafiq energetik səviyyənin fərqinə uyğun gəlirlər:

$$\nu_{1,2} = (E_2 - E_1)/h$$

$h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Coul·s Plank sabitidir.

Spektroskopik tədqiqatlar molekularda elektron, rəqətmə və fırlanma keçidlərini, həmçinin elektronların və nüvələrin maqnit momentinin istiqamətinin istiqamətinin dəyişməsi ilə bağlı olan keçidləri əhatə edir. Spektroskopik metodlarda ölçülən qiymətlər (tezlik və s.) bir-birindən bir neçə tərtib fərqlənə bilirlər (cədvəl 1)

Cədvəl 1. Spektroskopik metodların əsas xüsusiyyətləri

Şüalanma növü	Keçid növü (metod)	tezliklər oblastı, ν , Hz	Dalğa uzunluğu oblastı, λ
Qamma-şüalanma	Nüvə keçidləri (NQR - nüvə qamma rezonansı)	10^{19}	0,03 nm
Rentgen şüalanma	Atomların daxili elektronlarının keçidləri (rentgen spektroskopiyası)	10^{17}	3 nm
Vakuum ultrabənövşəyi oblastı (VU)	Valent elektronlarının keçidləri (elektron spektrləri)	10^{16}	>30 nm
Görünmə oblastı	Valent elektronlarının keçidləri (elektron spektrləri)	10^{14}	<3000 nm
Infraqırmızı şüalanma	Rəqətmə keçidləri (Infraqırmızı spektroskopiya)	10^{13}	<30 mkm
Uzaq infraqırmızı oblast	Molekulların skelet rəqətmələri, Eşmə rəqətmələr	10^{12}	300 mkm
Mikrodalğa oblastı	Fırlanma keçidləri (molekulların fırlanma spektrləri)	10^{11}	>3 mm
Qısa radiodalğalar	Nüvə və ya elektron spinin oriyentasiyasının dəyişməsi (NMR - nüvə maqnit rezonansı, NQR - nüvə kvadrupol rezonansı, EPR - elektron paramaqnit rezonansı)	$10^6 - 10^{10}$	0,3 – 300 m

$E_1 \Leftrightarrow E_2$ keçidlərin mümkün olub olmaması “seçmə qaydaları” əsasında təyin edilir.

Qeyd edildiyi kimi, kimya üçün

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

kəmiyyətinin mütləq qiymətindən başqa həm də onun ayrı-ayrı birləşmələrdə müxtəlif faktorların (tərkibin dəyişməsi, verilən molekulun yaxın ətrafıda olan digər hissəciklərin təsiri) təsiri ilə dəyişməsi informasiya baxımından əhəmiyyət kəsb edir.

Spektrin müşahidə olunması üçün yuxarıdakı cədvəldə göstərilən keçidlər mütləq molekulun elektrik və ya maqnit xassəsinin dəyişməsi ilə müşahidə olunmalıdır. Yalnız bu

halda kənar mənbədən öyrənilən maddəyə müvafiq tezlikli enerji ilə təsir etməklə spektr almaq mümkündür

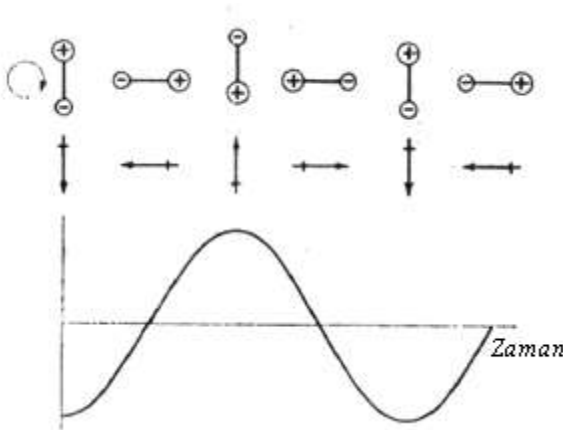
1.Radiotezlik oblastı. Məlumdur ki, istər nüvə, istərsə də elektron çox kiçik ölçülü yüklənmiş kürəcik formasında təsvir edilə bilər. Həmin hissəciklərin spinə malik olması onu göstərir ki, onlar çox kiçik də olsa maqnit momentinə malikdirlər. Həyacanlanma nəticəsində spinin istiqaməti dəyişdiyiindən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

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

3.Mikrodalğa oblastı. Bu oblastda spektrlər molekulun fırlanması ilə bağlıdır Bu sahədə 2 tip molekulun fırlanması çox ciddi fərqləndirilməlidir:

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

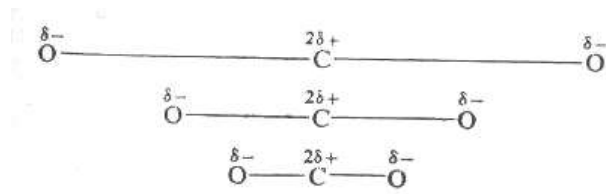
b) HCl , CO v.s. kimi heteropolyar molekullar. Bu molekullar dipola malik olduğundan onların fırlanması molekulda elektrik sahəsinin dəyişməsinə gətirib çıxarmalıdır. Misal üçün HCl molekulunun fırlanmasını nəzərdən keçirək (şəkil).



Şəkil. HCl molekulunun fırlanması

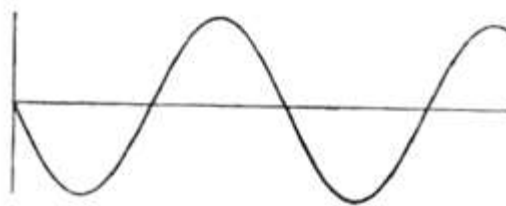
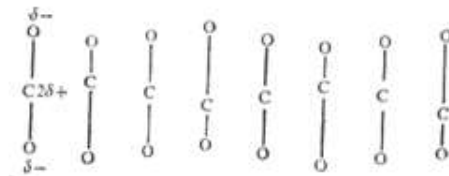
Məlumdur ki bu molekulda H müsbət Cl mənfi yüklənir. Şəkildən göründüyü kimi, molekulun fırlanması nəticəsində onun elektrik xassəsi sinusoidal qanunauyğunluqla dəyişir. Deməli, bu molekullara müvafiq enerjiyə malik elektromaqnit şüalanması ilə təsir etdikdə fırlanma spektri müşahidə olunmalıdır. Digər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

4. İnfraqırmızı oblast. Bu oblastda müşahidə olunan spektrlər artıq fırlanma ilə yox, rəqsetmə prosesi ilə əlaqədardır. Misal üçün xətti quruluşa malik olan CO_2 molekulunu nəzərdən keçirək. Bu molekulda mütəlif tip rəqsetmə mövcuddur :



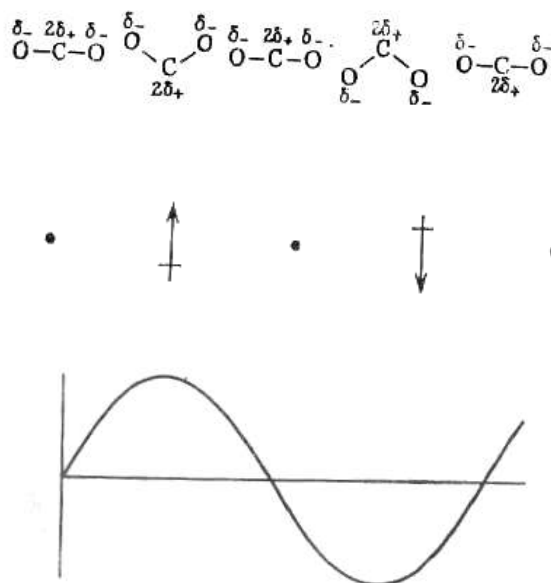
CO_2 molekulunun simmetrik valent rəqsetməsi

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



CO_2 molekulunun antisimmetrik valent rəqsetməsi

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



CO_2 molekulunun deformasion rəqsetməsi

Bu rəqsetmənin baş verməsi zamanı əlaqənin uzunluğu yox, valent bucağı dəyişir, yəni molekul deformasiyaya uğrayır. Göründüyü kimi, deformasion 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 fırlanma və ya rəqsetmə keçidi zamanı dipol yaranmırsa belə keçidlər kombinasiyon səpələnmə oblastında aktiv olur. Bunun üçün zəruri şərt keçid nəticəsində molekulun elektrik polyarlaşmasının yaranmasıdır (sonradan nəzərdən keçiriləcək).

Maddələrin fərdiliyini təyin etmək üçün ən çox rəqsetmə və elektron spektrlərindən, həmçinin nüvə maqnit rezonansı (NMR) spektrlərindən istifadə edilir.

Rəqsetmə spektrlərində müşahidə olunan tezliklərdən molekulların qüvvə sahələrinin hesablanması və nəticədə molekulda atomların qarşılıqlı təsirinin tipinin təyin edilməsində istifadə edilir. Müxtəlif əlaqələrin qüvvə sabitləri quruluşca bir-birinə yaxın olan molekullar üçün praktiki olaraq eyni olur.

Elektron spektroskopiyası udma, şüalanma və əksətmə spektrlərinin öyrənilməsi baxımından çox həssas və əlverişli bir metoddur. Bu metod molekulun tərkibində bu və ya digər qrupun mövcud olmasını təyin etməyə, digər sözlə qrup analizini həyata keçirməyə; əvəzədicilərin molekulun quruluşuna təsirini müəyyənəlməyə; tautomerliyi və digər çevrilmələri tədqiq etməyə imkan verir.

Nüvə maqnit rezonansı (NMR) metodu xarici maqnit sahəsinin maqnit momentinə malik olan nüvələrlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Yalnız nüvəsinin spini sıfırdan fərqli olan atom və

ya molekullar nüvə maqnetizminə malik olurlar (kütləsi və atom ədədi cüt rəqəm olan nüvələrdə spin sıfıra bərabər olur). NMR signalı yalnız nüvəsinin spini $\frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}N , ^{31}P və s.), həmçinin $\frac{1}{2}$ - çox olan bir sıra nüvələrdə müşahidə edilir. NMR metodu maddənin kimyəvi quruluşunu, molekulun konformasiyasını, molekulda qarşılıqlı təsir effektlərini, molekul daxili çevrilmələri və s. təyin etməyə imkan verir

Elektron paramaqnit rezonansı (EPR) metodu sabit maqnit sahəsinə daxil edilmiş paramaqnit hissəciklər tərəfindən elektromaqnit dalğalarının rezonans udulması hadisəsinə əsaslanır. Paramaqnit hissəciklərin cütləşməmiş elektronları sabit maqnit sahəsində elə yerləşirlər ki, həmin halda onların məxsusi hərəkət miqdarı momenti (spin) ya sahə istiqamətinə, ya da sahəyə perpendikulyar istiqamətində olur. Buna müvafiq olaraq qeyd edilən hala hissəciyin iki energetik səviyyəsi uyğun gəlir. Paramaqnit hissəciklərə malik olan sistemə sabit maqnit sahəsinə perpendikulyar istiqamətdə dəyişən elektrik sahəsi ilə təsir etdikdə qeyd olunan energetik səviyyələr arasında keçidlər törənir. Aşağı energetik səviyyədə elektronların sayı yuxarı energetik səviyyədəkindən çox olduğundan təbiidir ki, aşağı energetik səviyyədə yuxarı energetik səviyyəyə keçidlərin sayı da tərsinə istiqamətdə baş verən keçidlərin sayından çox olacaqdır. Bu keçidlərin nəticəsində elektromaqnit sahəsinin enerjisinin rezonans udulması baş verir və bu udulma radiospektrometrdə qeyd olunur.

Məlumdur ki, nüvədə nuklonların (proton və neytronların ümumi adı) hərəkətləri ilə əlaqədar olan enerji səviyyələri bir birindən yüz minlərlə elektronvolt tərtibində məsafədə yerləşirlər. Bu sistemdə elektromaqnit şüalarının udulması ilə müşayiət olunan keçidlərdən (qamma spektrlər) əlavə hissəciklərin (alfa hissəciklər–helium atomunun nüvəsi, beta hissəciklər, elektronlar, pozitronlar) şüalandırılması ilə əlaqədar olan keçidlər də mümkündür.

Nüvə spektroskopiyası metodlarına qamma spektroskopiya, alfa spektroskopiya, beta spektroskopiya metodları aid olunurlar. Bu qrupa daxil olan metodlardan biri qamma-rezonans spektroskopiyasıdır (Messbauer spektroskopiyası). Bu metod bərk maddə atomlarının nüvələri tərəfindən nüvə təpməsinə (отдачу) enerji sərf etmədən γ – kvantlarının şüalanması və rezonans udulması hadisəsinə əsaslanır. Messbauer spektroskopiyası 10^{-9} до 10^{-5} eV intervalında rezonans udmanı müşahidə etməyə imkan verir. Bu metod mahiyyətcə dağıdıcı olmamaqla koordinasiya birləşmələr kimyası, analitik kimya, kataliz, arxeologiya, biofizika, metallurgiya, radiasiya kimyası, nüvə fizikası, geologiya sahələrində geniş tətbiq olunur.

Difraksiya metodları

Bu metodlar şüalanmanın, həmçinin elektron və neytronların hissəciklər selinin dalğa xassəsinə əsaslanır. Difraksiya metodlarında şüalanmanın və ya zərrəciklər selinin enerjisini dəyişmədən, yəni elastik səpələnməsi reallaşır. Difraksiya hadisəsinin müşahidə olunması üçün əsas şərt ondan ibarətdir ki, elektromaqnit şüalanmasının dalğa uzunluğu λ şüalanmanı səpələyən atomlar arasındakı r məsafəsinə ya yaxın olmalı, ya da ondan müəyyən qədər kiçik olmalıdır. İnterferensiyanın (dalğaların toplanması) nəticəsi səpələnən şüaların yolları

arasındakı fərqdən asılı olur.

Bu metodlar içərsində ən çox yayılanlar aşağıdakılardır: rentgeneoqrafiya, elektronqrafiya, neytronoqrafiya. Rentgeneoqrafiyada: $\lambda = 10^{-1} \text{ nm}$, elektronqrafiyada: $\lambda = 5 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$, neytronoqrafiyada: $\lambda = 10^{-1} \text{ nm}$.

Rentgen şüalarının dalğa xassələri 1912-ci ildə Lauye tərəfindən müəyyən edilmiş və o rentgen quruluş analizinin əsasını qoymuşdur. Hissəciklərin dalğa xassələri haqda hipotez isə 1924-cü ildə Lui de Broyl tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu hipotez dalğa uzunluğu λ , hərəkət edən hissəciyin kütləsi m və sürəti v arasınrakı əlaqəni müəvvənləşdirən sadə tənliklə ifadə edilmişdir:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

1927-ci ildə elektronların, 1946-cı ildə isə neytronların difraksiya xassəsi təcrübi şəkildə təsdiq edilmişdir.

Difraksiya metodlarında səpələnən şüalanmanın səpəlmə bucağı Θ -dan asılılığı, yəni $I(\Theta)$ funksiyası təyin edilir. İntensivliyin səpəlmə bucağından asılı olaraq paylanması quruluş parametrlərindən asılıdır. Bu metodlarda səpəlmədən sonra dalğa uzunluğu dəyişmir, yəni əvvəldə qeyd edildiyi kimi səpəlmə elastik xarakter daşıyır. Difraksiya metodlarının əsasında dalğa uzunluğu λ ilə şüalanmanı səpən atomlararası məsafə r arasındakı əlaqəni ifadə edən aşağıdakı tənlik durur:

$$\lambda \leq r \quad (a)$$

Əlaqənin uzunluğunun atomlar arsında ən kiçik məsafə olaraq $0,1 - 0,25 \text{ nm}$ intervalında yerləşdiyini nəzərə alsaq $\lambda \leq 0,25 \text{ nm}$ olmalıdır. Rengen borularında (trubka) alınan rentgen şüalarının dalğa uzunluğu $0,07 - 0,2 \text{ nm}$ intervalındadır. Elektron dəstinin (puçok) dalğa uzunluğu $0,005 \text{ nm}$, neytronoqrafiyada istifadə edilən neytronların dalğa uzunluğu isə $0,15 \text{ nm}$ tərtibindədir. Texniki cəhətcə daha asan başa gələn rentgen şüalanmasının və elektron dəstinin mənbəələridir. Neytronoqrafiya metodunun tətbiqindəki əsas məhdudiyyət həmin metodda nüvə reaktorundan istifadə edilməsi ilə bağlıdır.

Qeyd olunmuş hər üç şüalanmanın hamısının düfraksiya şərtini (a) ödəməsinə baxmayaraq onların tətbiqləri müxtəlifliklərinə görə fərqlənilər ki, bu da onların maddə ilə qarşılıqlı təsirinin müxtəlif olması ilə əlaqədardır. Daha güclü yayılan elektronlar, daha zəif yayılan isə neytronlardır. Bununla bağlı rentgeneoqrafiya və neytronoqrafiya makroskopik ölçülü kristalların və digər kondensləşmiş fazanın, elektronqrafiya isə nazik təbəqələrin, səthlərin və qazların tədqiqində istifadə edilir.

Rentgen şüaları atom və molekulların elektronları tərəfindən, elektronlar nüvə və elektronların yaratdıqları elektrik sahəsi tərəfindən, neytronlar isə nüvə qüvvələri tərəfindən

səpillirlər. Atomlar tərəfindən səpələnmə intensivliyinə görə rentgeneoqrafiya, 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 tədqiqində tətbiq olunmasına imkan verir. Rentgeneoqrafiya və neytronoqrafiya metodlarından əsasən maddələrin kondensləşmiş fazalarının, yəni makroskopik obyektlərin tədqiqində istifadə edilir (rentgenoqrafiyada millimetrin hissəsi, neytronoqrafiyada bir neçə millimeter qalınlığında). Rentgen şüalarının, elektronların və neytronların onları səpən atomun atom nömrəsi Z -dən asılılığı müxtəlifdir. Atomların səpələnmə qabiliyyətini miqdarı olaraq atom səpələnmə amplitudası $f(\theta)$ ilə təyin edirlər (θ -səpələnmə bucağıdır). Kiçik səpələnmə bucaqlarında rentgen şüaları üçün səpələnmə intensivliyi Z -lə, böyük səpələnmə bucaqlarında isə $Z^{1/2}$ -lə düz mütənasibdir. Elektronların səpələnmə intensivliyi $Z^{2/3}$ ilə mütənasibdir. Neytronları səpələyən nüvələrin ölçüsü həddən artıq kiçik olduğu üçün onların səpələnmə intensivliyi səpələnmə bucağından praktiki olaraq asılı deyildir.

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

Kimyada əsasən aşağıdakı iki metod daha geniş tətbiq edilir.

1. Rengen quruluş analizi. Bu metod vasitəsilə $NaCl$ tipli sadə birləşmələrdən tutmuş mürəkkəb zülallara qədər kristallik maddələrin üçölçülü fəzasında atomların koordinatları təyin edilir.

2. Qaz elektronoqrafiyası. Bu metod vasitəsilə qazlarda sərbəst molekulların quruluşu (qeometriya) təyin edilir. Məlumdur ki, kristal maddələrdən fərqli olaraq qazlarda molekullar qonşu molekulların təsirinə məruz qalmırlar.

Maraqlıdır ki, eyni bir maddənin kristallik və qaz halları üçün bu iki müddə ilə alınmış nəticələri tutuşdurmaq yolu ilə kristal sahəsinin molekula təsirini qiymətləndirmək mümkündür.

Optiki metodlar

Bu metodlar vasitəsilə işığın maddədə yayılması, səpələnməsi və udulması öyrənilir. Bu metodlar vasitəsilə ölçülən kəmiyyətlər aşağıdakılardır:

1. n -şüasındırma əmsalı $n = c/v$

c -işığın vakuumda sürəti; v -işığın maddədə sürəti

2. α - xətti polyarlaşmış işığın optiki aktiv maddədən (üzərinə düşən xətti polyarlaşmış işığın polyarlaşma müstəvisini fırladan maddə) keçərkən

polyarlaşma müstəvisinin dönmə bucağı.

3. ρ -depolyarlaşma əmsalı. Bu kəmiyyət qiymətcə maddə üzərinə düşən xətti polyarlaşmış işığın müstəvisinə perpendikulyar müstəvi üzrə polyarlaşmış, 90° bucaq altında səpilən işığın intensivliyinin ($I_\perp$) işığın müstəvisinə paralel müstəvi üzrə polyarlaşmış və həmin istiqamətdə səpilən işığın intensivliyinə ($I_\parallel$) nisbətində bərabərdir:

$$\rho = I_\perp / I_\parallel$$

4. Kerr effekti:

$$\Delta n = n_\parallel - n_\perp = f(E_\parallel^2)$$

$n_\parallel$ və $n_\perp$ uyğun olaraq $E_\parallel$ - elektrik sahəsi boyunca və ona perpendikulyar istiqamətdə yayılan, xətti polyarizə olunmuş şüalar üçün şüasındırma əmsallarıdır.

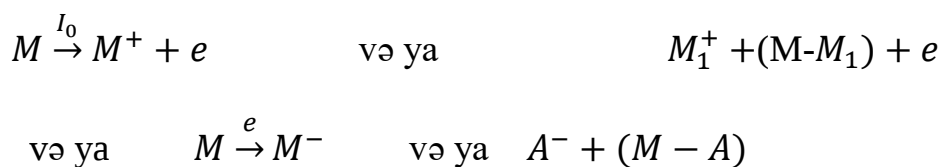
5. $\alpha(B)$ – Faradey effekti. $\alpha(B)$ – işığın polyarlaşma müstəvisinin dönmə bucağının maqnit sahəsinin (B) qiymətindən asılılığıdır

6. $\varepsilon(\lambda)$ - işığın molyar udulma əmsalının dalğa uzunluğundan asılılığı. Bu parametr həmçinin spektroskopik metodlar vasitəsilə də təyin edilir.

Optiki metodların nəticələri maddələrin fərdiliyinin təyin edilməsində, molekulda atomların birinin digərinə təsirinin aşkarlanmasında, molekulların polyarlaşmasının hesablanmasında, rəqətmə analizində tezliklərin şərhində, tədqiq olunan sistemə həlledicinin təsirinin öyrənilməsində və s. istifadə edilir.

Kütlə spektrometriyası və elektronların spektroskopiyası

Bu metodların əvvəldə təsvir edilmiş metodlardan fərqi ondadır ki, onların tətbiqi zamanı maddənin öz üzərinə düşən hər hası bir şüalanma və ya hissəciklər seli ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində digər hissəciklərin selləri ölçülür. Məsələn, kütlə spektrometriyasında maddə üzərinə düşən sel elektronlar seli, ultrabənövşəyi şüalanma, yüklənmiş atom və ya molekulların, yəni ionların seli ola bilər. Bu sellərin öyrənilən maddəyə təsiri ilə onun molekulyar ionları və ya molekulyar ionların parçalanma məhsulu kimi qəlpə ionlar əmələ gəlir:



I_0 – elektronlar seli; $h\nu$ enerjili elektromaqnit şüalanması; yüklənmiş Ar^+ arqon atomları; yüklənmiş daha sadə molekullar R^+ ; qeyri həmcins elektrik sahəsi E və s. Kütlə spektrometriyasında $I(M^+)$; $I(M_1^+)$; $I(M^-)$ və s. ion cərəyanlarının ölçülməsi aparılır.

Kütlə spektrometriyası metodu ilə: molekul kütləsi təyin edilir; maddənin fərdiliyi müəyyənləşdirilir; maddənin kimyəvi quruluşu müəyyənləşdirilir; reaksiyaların, buxarlanma

prosesinin istiliyi; kimyəvi reaksiyaların mexanizmi tədqiq edilir; ionlaşma potensialı, kimyəvi əlaqənin parçalanma enerjisi ölçülür.

Rengen elektron spektroskopiyası (RES) və optiki elektron spektroskopiyası (və ya fotoelektron spektroskopiyası – FES) metodlarında maddə üzərinə göndərilən şüalanma (I_0) uyğun olaraq rentgen və ya ultrabənövşəyi şüalanma olur. Bu halda kütlə spektrometriyasından fərqli olaraq maddədən və molekuldan qopardılan elektron selinin enerjisi ölçülür, digər sözlə $I(E_{el})$ asılılığı müəyyənləşdirilir.

Rentgen şüalanması maddənin atomlarının daxili elektron təbəqəsindən elektronları qoparır. Buna görə də RES metodu molekulda atomların daxili elektron sketində (quruluşunda) əlaqə enerjisini hesablamağa imkan verir. FES metodu ilə molekulda atomların valent elektron təbəqəsindən ardıcıl olaraq ionlaşma potensiallarını təyin edirlər. Hər iki metod maddənin fərdiliyini təyin etməyə, yaxın əhatənin atomların müxtəlif orbitallarında elektronların əlaqə enerjilərinə təsirini müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Dielkomertiya və maqnetokimya

Dielkometriya (dielektrometriya) dielektrik nüfuzluluğunun ölçülməsinə əsaslananaraq maddələrin miqdarı təyinatı və onların molekulyar quruluşunun tədqiqatı metodlarının məcmuusudur. Bu metodlarda maddənin dielektrik xassələri sabit və dəyişən (10^{12} Hz tezliyə qədər) elektrik sahələrində öyrənilir.

Məlumdur ki, maddənin elektrik dipol momentlərinin və ya maqnit xarakteristikalarının qiymətlərindən asılı olaraq xarici elektrik və ona uyğun olan maqnit sahəsi həmin maddənin bir növ təbiətini dəyişdirir. Dəqiq deyilsə maddənin xarici sahə olduqda və olmadıqda müşahidə olunan təbiəti bir-birindən fərqlənir.

Dielektrik nüfuzluluğunun (ϵ) bilavasitə ölçülməsi (dielkomertiya) elektrik dipol momentinin (μ) qiymətini təyin etməyə imkan verir. Məlumdur ki, dipol momenti molekulun çox böyük əhəmiyyətə malik olan bir parametrini - polyarlığını xarakterizə edir.

Məlumdur ki, paramaqnit maddələr maqnit sahəsində dartılırlar. Maqnetokimyəvi tədqiqatlar paramaqnetizmlik dərəcəsinə görə maddənin atomlarında cütlənməmiş elektronların sayını qiymətləndirməyə imkan verir.

Diamaqnetik maddələr maqnit sahəsində itələnilib kənarlaşdırılırlar və bu kənarlaşdırılmanın dərəcəsi molekulun elektron quruluşundan asılıdır

Müxtəlif fiziki metodların əlaqəli şəkildə tətbiqi

Müxtəlif fiziki metodların tətbiqi ilə alınmış fiziki kəmiyyətlər yalnız maddənin fiziki halının tam təsvirini vermirlər, onlar həm də maddənin kimyəvi quruluşunu tam təsvir etmək üçün imkan yaradırlar. Məsələn, rentgen quruluş analizi vasitəsilə çox yüngül hidrogen atomlarının koordinatlarını təyin etmək mümkün olmur, lakin NMR metodu (konkret halda proton maqnit rezonansı PMR) bu çatışmazlığı aradan qaldırmaqla maddənin kimyəvi quruluşunun tam mənzərəsini yaratmağa imkan verir. Digər bir misal. Rentgenoqrafiya və neytronoqrafiya bir

birini o baxımdan tamamlayırlar ki, rentgen quruluş tədqiqatlarında kristallik maddələrdə elektron sıxlığının tam paylanması, neytronoqrafik tədqiqatlarda isə həmin maddələrdə nüvələrin vəziyyəti təyin edilir. Rentgenoqrafiya və neytronoqrafiya metodlarının nəticələrinin birgə təhlili nəticəsində kimyəvi əlaqələrdə elektron sıxlığının paylanması təyin edilir.

Qaz elektronoqrafiyası, mikrodalğa spektroskopiyası, rəqsetmə spektroskopiyası metodlarının tətbiqi ilə alınmış nəticələrin birgə təhlili nəticəsində qaz fazada maddə molekullarının quruluş parametrlərini tam və etibarlı şəkildə təyin etmək olur.

Daha bir misal. Məlumdur ki, ümumi halda molekulların polyarlılığı onların üçölçülü fəzada üç istiqamətdə müxtəlif polyarlaşmalarını xarakterizə edən üç ədədlə ifadə olunur. Məsələn, xlorbenzol molekulunun polyarlaşması üçün: benzol həlqəsi boyunca maksimum polyarlıq və ona perpendikulyar istiqamətlərdə qiymətcə az olan daha iki polyarlıq. Lakin bu kəmiyyətləri ədədi olaraq təyin etmək üçün aşağıdakı tədqiqatların nəticələrini birgə təhlil etmək lazımdır: şüasındırma əmsalının ölçülməsi; Kerr effektinin öyrənilməsi və elektrik dipol momentinin tapılması.

II. MOLEKULAR SPEKTROSKOPİYAYA GİRİŞ

II.1.Elektromaqnit şüalanmasının əsas xarakteristikaları

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

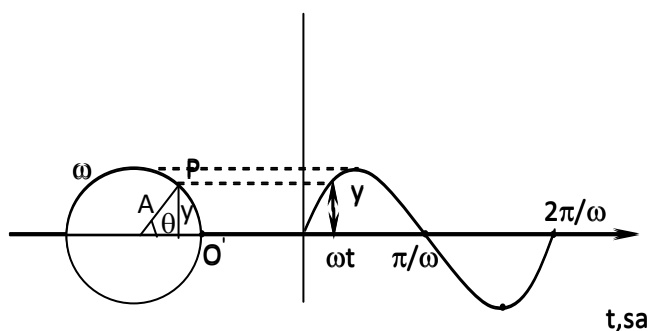
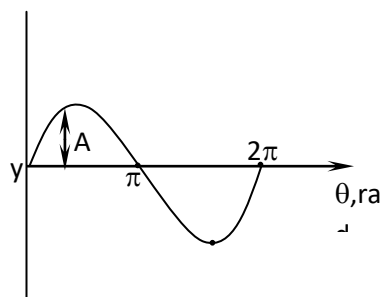
$$y = A \sin \theta \quad (1)$$

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

y -şaquli yerdəyişmə,

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

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



Tutaq ki, radiusu A olan çevrə boyunca hər hansı bir P nöqtəsi ω bucaq sürəti ilə hərəkət edir və tutaq ki, ilkin $t = 0$ halında həmin nöqtə hər hansı bir O' vəziyyətindədir. Hər hansı bir t

anından sonra həmin nöqtənin vəziyyəti y şaquli yerdəyişməsi ilə xarakterizə olunan nöqtəyə müvafiq olacaqdır. Bu halda

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

ω bucaq sürəti olub, $rad \cdot san^{-1}$ 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.

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

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

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

Axırıncı tənliyi (3) tənliyində nəzərə alsaq:

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

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

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

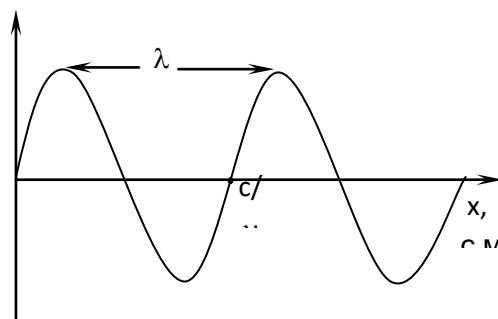
x - məsafə, c - sürət, t - zamandır

Buradan:

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

Axırıncı tənliyi (5) tənliyində nəzərə alsaq: $y = A \sin\left(\frac{2\pi\nu x}{c}\right)$ (7)

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



Bu şəkildən göründüyü kimi elektromaqnit dalğasının tam təsviri üçün daha bir kəmiyyətdən istifadə edilməlidir. Bu kəmiyyət dalğa uzunluğudur (λ). Dalğa uzunluğu tam bir dövr ərzində dalğanın qət etdiyi məsafədir. Dalğa uzunluğunun qiymətindən asılı olaraq qamma-şüalanma, rentgen, ultrabənövşəyi şüalanmaları, görünən işıq, infraqırmızı şüalanma, radiodalğalar və kiçik tezlikli elektromaqnit rəqsetmələri mövcuddur. Sərbəst fəzada yuxarıda sadalanan elektromaqnit şüalanması növlərinin yayılma sürəti eynidir. Lakin bu növlər üçün vahid zamanda rəqsetmələrin sayı (tezlik) çox böyük intervalda dəyişir: saniyədə bir neçə rəqsetmədən tutmuş (kiçik tezlikli elektromaqnit rəqsetmələri), saniyədə 10^{22} rəqsetməyə (qamma-şüalanma və rentgen şüalanması) qədər. Təbiidir ki, şüalanmanın növündən asılı olaraq dalğa uzunluğunun qiyməti də çox geniş intervalda dəyişməlidir: 10^{-14} m-dən tutmuş (rentgen və qamma şüalanmaları) bir neçə min kilometrə (həddən artıq kiçik tezlikli rəqsetmələr) qədər. Məhz bu səbəbdən elektromaqnit şüalarının maddə ilə qarşılıqlı təsiri spektrin müxtəlif sahələrində bu qədər müxtəlifdir. Əgər tezliyi bir saniyədə olan dövrlərin sayı kimi, C -ni isə m/san kimi ifadə etsək, aydın məsələdir ki, hər hansı bir C metr məsafədə ν qədər tam dalğa yerləşəcək. Digər sözlə:

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

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

Axırıncı tənliyi (7) tənliyində nəzərə alsaq

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

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

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

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

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

Axırıncı tənliyi (9) tənliyində nəzərə alsaq

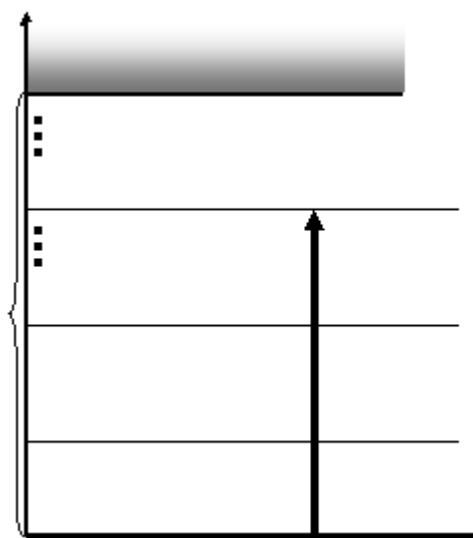
$$y = A \sin 2\pi \bar{\nu} x \quad (11)$$

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

II.2.Enerjinin kvantlanması

İlk dəfə Maks Plank belə bir ideya irəli sürmüşdür ki, harmonik osilyatorun enerjisinin dəyişməsi fasiləsis deyil və bu dəyişilmə dövrü təkrarlanan diskretlik xarakteri daşıyır. Yəni, enerji dəyişməsi sıçrayışla – porsiyalarla (kvantlarla) reallaşır. Məlumdur ki, mikroaləmin qanunları

kvant nəzəriyyəsi əsasında izah edilir. Kvant nəzəriyyəsinin klassik fizikada analoqu olmayan xüsusiyyətlərindən biri stabil sistemlərin enerjilərinin kvantlanması haqqındakı təsəvvürlərdir. Məhz enerjinin kvantlanması prinsipi əsas, həlledici prinsiplərdən biri olaraq materianın quruluş baxımından təşkilini, yəni bununla bağlı stabil, xassələrinə görə təkrarlanan atom, molekul kimi hissəciklərin və daha kiçik ölçülü quruluş vahidlərinin mövcudluğunu dərk etməyə imkan verir. Məsələn burasındadır ki, istər maddə, istərsə də şüalanma məhz belə quruluş vahidlərindən təşkil olunmuşdur. Enerjinin kvantlanma prinsipinə görə qarşılıqlı-təsirdə olan hissəciklərin yaratdığı istənilən sistem (molekul, atom və ya atom nüvəsi) yalnız enerjinin müəyyən qiymətlərində stabil halda ola bilər. Belə sistemin enerji səviyyələri enerjinin minimal qiymətinə uyğun gələn əsas haldan və diskret hallar toplusundan ibarət olur. Sistem yalnız bu hallarda mövcud ola bilər və həm də onun enerjisi ən az olan əsas halda olmaq ehtimalı maksimumdur. Digər hallar əsas halla müqayisədə həyəcanlanmış hal hesab olunurlar. Bundan əlavə, enerjinin elə bir son hədd qiyməti mövcuddur ki, o qiymətdən sonra enerjinin fasiləsiz (kəsilməz, bütöv) spektri başlanır. Bu oblastda enerji artıq kvantlanmır və sistemin enerjisi istənilən qiymət ala bilər (şəkil).



Kəsilməz oblastda artıq sistem özünü vahid tam kimi aparmır və yarım sistemlərə parçalanır. Atomun dövrü sistemdə malik olduğu nömrəyə müvafiq fərdi xüsusiyyətləri yalnız enerjinin diskret hallar toplusu oblastında müşahidə oluna bilər. Kristal qəfəs şəklində mövcud olan atomlar sistemi də özünü analogi olaraq aparır, yəni bu sistemin enerjisinin qiyməti diskret olaraq dəyişir. Enerjinin qiyməti kəsilməz oblasta çatdıqda kristal qəfəs dağılır, nəticədə həmin bərk maddə ya hissəciklərə parçalanır, ya da əriyir.

Müəyyən edilmişdir ki, elektromaqnit sahəsinin enerjisinin özü də kvantlanır. Kvant nəzəriyyəsinə görə (məsələn, fotoeffektin nəzəriyyəsi) elektromaqnit sahəsi foton adlanan hissəciklərdən ibarətdir. Bu baxımdan maddə ilə şüalanma arasında klassik fizikada mövcud olan prinsipial fərq tamamilə aradan qalxır. Başqa sözlə, kvant nəzəriyyəsinə görə həm maddə, həm də şüalanma hər ikisi hissəciklərdən təşkil olunmuşdur. Hər bir monoxromatoqrafik dalğa eyni enerjili və impulsu fotonların selindən ibarətdir. Belə monoxromatik dalğaların

superpozisiyası elektromaqnit sahəsini əmələ gətirir. Deməli sistemin tam enerjisi yalnız diskret hallar sırasında mövcud olan qiymətlərə malik ola bilər. Məlumdur ki, izolə olunmuş molekulun tam enerjisi aşağıdakı komponentlərin cəmi şəklində ifadə oluna bilər:

$$E = E_{\text{irəliləmə}} + E_{\text{rəqəsmə}} + E_{\text{fırlanma}} + E_{\text{elektron}} + E_{\text{nüvə}}$$

$E_{\text{irəliləmə}}$, E_{elektron} , $E_{\text{rəqəsmə}}$, $E_{\text{fırlanma}}$, $E_{\text{nüvə}}$ - müvafiq olaraq molekulun bir tam kimi irəliləmə hərəkətinin, molekulda məcmu şəklində elektron hallarının, molekulda atomların rəqəsməsinin, molekulun bir tam kimi fırlanma hərəkətinin və molekulun nüvəsinin təşkil edən nuklonların enerjiləridir. İrəliləmə hərəkətinin enerjisi temperaturdan asılı olaraq istənilən qiymət ala bilər və buna görə də kvantlanmır. $E_{\text{nüvə}}$ kimyada əhəmiyyət kəsb etmir, belə ki, kimyəvi çevrilmələr zamanı bu kəmiyyət həmişə sabit qalır. Tam enerjinin qalan üç tərkib hissəsi (E_{elektron} , $E_{\text{rəqəsmə}}$, $E_{\text{fırlanma}}$) kvantlanırlar. Qeyd olunanlar çərçivəsində belə bir mühüm sual meydana çıxır: molekulun energetik hallarının diskret olub kvantlanması üçün zəruri olan şərtlər nədir?. Bu suala yalnız kvant mexanikası əsasında cavab vermək mümkündür. Bu nəzəriyyəyə görə hərəkətin enerjisi o vaxt kvantlanır ki, həmin hərəkət dövrü və fəzaca məhdud xarakter daşıyın. Bu baxımdan irəliləmə hərəkətinin enerjisi kvantlana bilməz, çünki bu hərəkət dövrü deyil və məhdudlaşmır. Tutaq ki, molekulun irəliləmə hərəkəti onun yerləşdiyi qabın ölçüləri ilə məhdudlaşır (məsələn, 1 sm-ə qədər). Ən yüngül molekul olan H_2 üçün aparılmış hesablamalar göstərir ki, bu halda $\Delta E = E_2 - E_1 = 4,96 \cdot 10^{-38}$ coul olur. Həddən artıq kiçik olan və buna görə də heç bir metodla eksperimental təyin oluna bilinməyən bu rəqəm göstərir ki, irəliləmə hərəkəti hətta məhdud fəza halında da kvantlanmır.

II.3. Udma, şüalanma, səpələnmə spektrləri

Sonradan Plankın osilyator üçün verdiyi ideya daha mürəkkəb fiziki obyektlərə (məsələn, atom və molekulara) tətbiq olunmağa başladı. Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, əsas haldan həyəcanlanmış hallardan birinə keçmək üçün molekul xaricdən hər hansı bir ΔE enerjisi almalıdır, həm də ΔE qiymətcə əsas hal ilə keçidin baş verdiyi həyəcanlanmış halın enerjiləri fərqi bərabər olmalıdır. Əgər xaricdən bu enerji molekula ν tezlikli elektromaqnit şüalanması vasitəsilə verilsə onda keçid o zaman reallaşır ki, Borun

$$\Delta E = h\nu$$

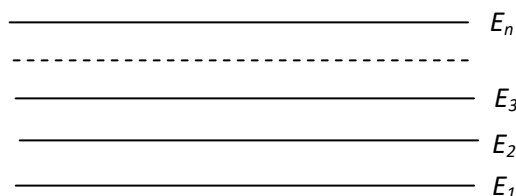
postulatu ödənilsin ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ coul·s - Plank sabitidir). Məhz bu şərt molekulyar spektroskopiyanın bir fiziki tədqiqat metodları kompleksi kimi əsasını təşkil edir. Bu

metodların vasitəsilə kimyaçılar molekulun quruluşu haqqında və onunla bağlı digər qiymətli informasiyalar əldə edirlər.

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi, molekulda aşağıdakı hərəkət növləri kvantlanır:

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

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

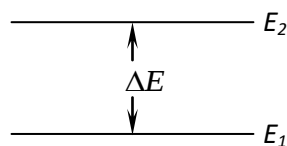


Molekulda elektron hərəkətinin mövcud ola biləcək hər hansı iki E_1 və E_2

səviyyələrini nəzərdən keçirək. Bu halda enerjilərin indeksi şəklində göstərilmiş rəqəmlə müvafiq kvant ədədləridir və bununla əlaqədar fiziki mənaya malikdirlər. E_1 səviyyəsi səviyyəsinə keçid qeyd etdiyimiz kimi o zaman mümkün olur ki, sistem $\Delta E = h\nu$ qədər

enerji udsun. Bu şüanın tezliyi:

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



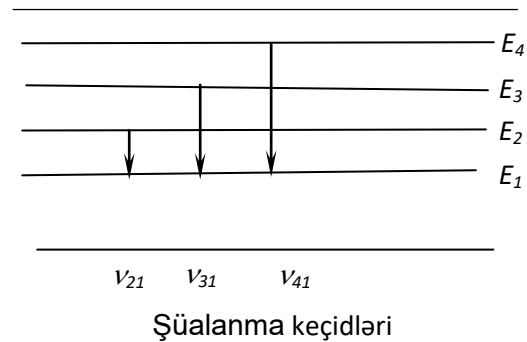
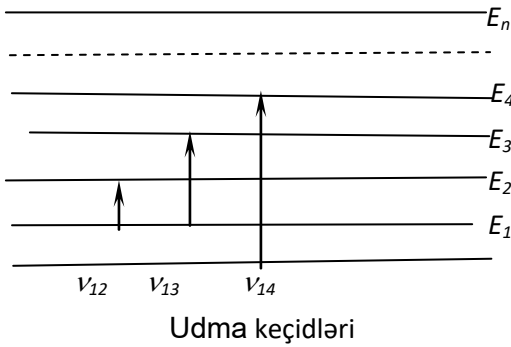
Şüada yalnız bir tezlik olursa, bu cür şüalanma monoxromatik şüalanma adlanır). Bu halda təbiidir ki, şüalanma enerjisinin bir hissəsi molekullar tərəfindən udulur, həmin molekul 1 səviyyəsindən 2 səviyyəsinə keçir və təbiidir ki, detektor (qəbuledici) şüanın intensivliyinin azalmasını qeyd edir. İndi fərz edək ki, molekula monoxromatik yox, müxtəlif tezlikli şüalar saxlayan mürəkkəb polixromatik şüa ilə təsir edirik. Bu cür mürəkkəb polixromatik şüa adətən "ağ işıq" adlanır. Tutaq ki, öyrənilən molekula yönəltdiyimiz şüalanmada $\nu_1; \nu_2; \nu_3; \nu_4$ 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 qaqalır, ya da

$\nu = \frac{\Delta E}{h}$ tezlikli şüanı özündən buburaxıb (şüalandırıb) 1 səviyyəsinə qaqayıdır. Təbiidir ki, bu halda

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

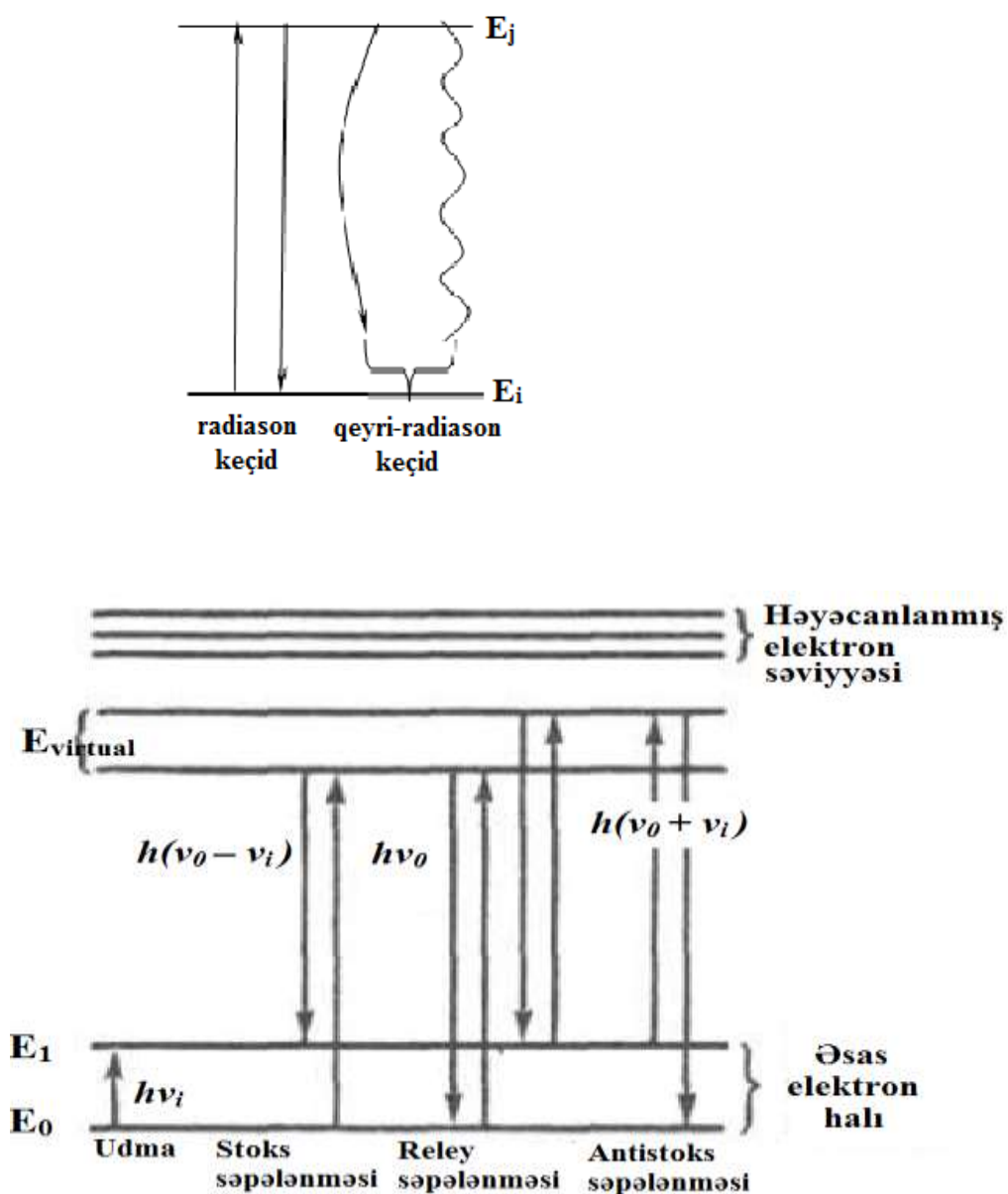


Udma və şüalanma spektrlərindən başqa səpələnmə spektrləri də mövcuddur.

Məlumdur ki, istənilən maddə elektromaqnit şüalanmasını səpələmək imkanına malikdir.

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

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



Kombinasion səpələnmə keçidləri

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

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

Molekullarda baş verən bütün keçidləri iki növə ayırırlar:

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

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

Spektroskopiya radiasion keçidlərlə məşğul olur ki, onlara da o cümlədən Borun II postulatı aiddir: atomar və ya molekulyar sistemlərin bir energetik vəziyyətdən digər energetik vəziyyətə keçidi ilə əlaqədar olan elektromaqnit şüalanması sırf monoxromatiktir 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 arasındakı fərqi öyrənməklə, həmin səviyyələr haqqında məlumat almağa imkan verir.

II.6. Işıqdanmanın miqdarı xarakteristikası. Buger-lambert-Ber qanunu

BLB qanunu işıqı uda bilən hər hansı bir maddənin müəyyən qatından keçəndə işığın intensivliyinin azalmasının maddənin qatılığı və qatın qalınlığından asılılığını ifadə edir. Əksetmə və səpəlmə hadisələri ilə əlaqədar işıq itkisini nəzərə almaq məqsədilə tədqiq olunan məhluldan və eyni qalınlıqlı həlledici qatından keçən işıq sellərinin intensivlikləri müqayisə edilir. Bütün qalan parametrlər eyni olduqda hər iki sel üçün əksetmə və səpəlmə ilə əlaqədar işıq itkisi eyni olacaqdır. Bu halda məhlul olan küvetdən keçən işığın intensivliyinin azalması maddənin qatılığından asılı olacaqdır.

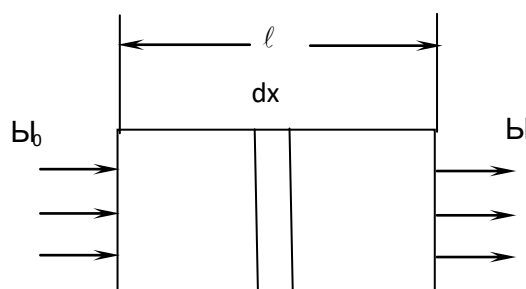
Məhluldan keçən işığın intensivliyinin azalması işıqburaxma (və ya sadəcə özündən buraxma) əmsalı (T) ilə xarakterizə olunur:

$$T = I/I_0,$$

I və I_0 – uyğun olaraq məhluldan və həlledicidən keçən işıq sellərinin intensivliyidir.

T-nin əks işarə ilə götürülmüş loqarifmi optiki sıxlıq (A) adlanır:

$$- \lg T = - \lg I / I_0 = \lg I_0 / I = A$$



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

$$dI_x = -kI_x dx$$

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

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

Buradan:

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

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

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

$$k = \varepsilon c_m$$

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

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

kəmiyyəti buraxma

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

kəmiyyəti optiki sıxlıq adlanır.

Molyar udma əmsalının fiziki mənası:

Əgər $c = 1 \text{ mol/l}$ və $l = 1 \text{ sm}$ olsa, onda: $A = \varepsilon$

Deməli molyar udma əmsalı 1 sm qalınlığı bir molyar məhlulun optiki sıxlığına bərabərdir. Tərkibində bir yox, bir neçə rəngli maddə olan məhlulun optiki sıxlığı additivlik xassəsinə

malikdir və bu həm də işıqudmanın additivlik qanunu adlanır. Bu qanuna görə məhlulda hər hansı bir maddənin (komponentin) işıqudması həmin məhlulda digər maddələrin olub-olmamasından asılı deyil.

Məhlulda bir neçə rəngli maddənin mövcud olduğu halda onların hər birinin təcrübi yolla təyin edilmiş optiki sıxlıqda öz payı vardır:

$$A = l (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \varepsilon_k C_k)$$

tənliyinə görə optiki sıxlığın qatılıqdan asılılığının qrafiki koordinat başlanğıcından düz xətdir. Təcrübə isə göstərir ki, xətti asılılıq heç də həmişə müşahidə olunmur. Bununla əlaqədar BLB qanununu tətbiq etdikdə aşağıdakı məhdudiyyətlər nəzərə alınmalıdır.

1. BLB qanunu yalnız monoxromatik işıq üçün qüvvədədir. Bu məhdudiyyəti qeyd etmək üçün yuxarıdakı tənliyə indekslər daxil edilir:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda c l$$

λ indeksi göstərir ki, A və ε kəmiyyətləri λ dalğa uzunluğuna malik olan monoxromatik işığa aiddir.

2. ε əmsalı mühitin şüasındırma əmsalından asılıdır. Əgər məhlulun qatılığı böyük deyilsə onda belə məhlulun şüasındırma əmsalı praktiki olaraq təmiz həlledicinininkindən fərqlənmir və bu halda BLB-dən kənaraçıxmalar demək olar ki, müşahidə olunmur. Ona görə də yüksək qatılıqlı məhlullarda BLB-dən kənaraçıxmanın səbəbi şüasındırma əmsalının dəyişməsi ilə əlaqədar olmalıdır.

3. Ölçmələr zamanı temperatur heç olmasa çox kiçik temperatur intervalında sabit saxlanılmalıdır.

4. Işığın maddə üzərinə düşən dəsti paralel olmalıdır.

Axırıncı tənlik o sistemlər üçün ödənilir ki, onlarda işıqudma prosesi ancaq bir tip hissəciklərlə əlaqədar olsun. Əgər qatılığın dəyişməsi zamanı işıqudan hissəciklərin təbiəti müəyyən proses zamanı dəyişsə (turşu-əsas qarşılıqlı təsiri, polimerləşmə, dissosiasiya) optiki sıxlığının qatılıqdan asılılığının xətti xarakteri pozulacaqdır. Məsələn burasındadır ki, yuxarıda sadalanan proseslə nəticəsində əmələ gələn hissəciklərin molyar işıqudma əmsalı ilkin hissəciklərininki ilə eyni olmayacaqdır.

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

1) λ (sm, mkm, nm, $\text{\AA}$); 2) ν (san^{-1}); 3) $\bar{\nu}$ (sm^{-1}).

Ordinat oxunda isə öyrənilən obyekt tərəfindən udulan, şüalanan və ya kombinasiya səpələnən elektromaqnit şüalanmasının intensivliyi qeyd edilir. Deməli, spektrlərin qrafiki təsvirində ordinat oxunda tətbiq olunan spektral metodun təbiətindən asılı olaraq T, D (əsasən İQ spektroskopiyaya) k, ε kəmiyyətlərindən biri göstərilir.

II.7. Energetik səviyyələrin bir sıra xarakteristikaları

1. Cırılşmış və cırılşmamış səviyyələr. Bütün səviyyələri adətən cırılşmış və cırılşmamış olmaqla iki qrupa bölürlər. Əgər enerjinin bir qiymətinə yalnız bir stasionar hal uyğun gəlirsə, onda bu cür səviyyələrə cırılşmamış səviyyələr deyilir. Əgər enerjinin bir qiymətinə iki və daha çox (g qədər)

stasionar hal uyğun gəlirsə, onda bu səviyyələrə cırlaşmış səviyyələr deyilir. Enerjinin bir qiymətinə uyğun gələn səviyyələrin sayından asılı olaraq ikiqat, üçqat, g qat cırlaşma mövcud ola bilər. Cırlaşmış səviyyələr bir-birindən müxtəlif xarakteristikalarına görə fərqlənə bilər. Lakin onların enerjisi eyni olmalıdır. Cırlaşmamış sistemlərə misal olaraq bir sərbəstlik dərəcəsinə malik olan və harmonik rəqs edən iki atomlu molekulu göstərmək olar. Cırlaşmış sistemlərə məs.: iki qat cırlaşmaya tipik misal kimi H, H_2^+ -ni göstərmək olar. Cırlaşmaya malik olan sistem elektrik sahəsinin və ya maqnit sahəsinin təsirinə məruz qaldıqda cırlaşma tamamilə və ya qismən aradan qalxa bilər. Məs.: g qat cırlaşmaya malik olan hər hansı bir sistem əlavə qarşılıqlı təsir nəticəsində g komponentə parçalana bilər. Cırlaşma hadisəsi molekulların və dalğa funksiyalarının simmetriyası ilə əlaqədardır.

2. Energetik səviyyələrin dolma dərəcəsi

Bu anlayış altında sistemdə olan hissəciklərin enerjiyə görə paylanması nəzərdə tutulur. Tutaq ki, sistemdə olan hissəciklərin ümumi sayı N -ə bərabərdir. Onda hər hansı bir zaman anında bu hissəciklər $N_1, N_2, N_3 \dots N_n$ səviyyələri üzrə paylanırlar. Aydındır ki:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n = N \quad (1)$$

$$\rho_i = \frac{N_i}{N}$$

kəmiyyəti diskret energetik sistemdə səviyyələr üzrə paylanma funksiyası adlanır. Əgər (1) tənliyinin hər iki tərəfini N -ə bölsək:

$$\sum_i \rho_i = 1.$$

Ümumiyyətlə, bütün paylanmaları 2 qrupa bölürlər:

1. Tarazlıq paylanmalar
2. Qeyri tarazlıq paylanmalar.

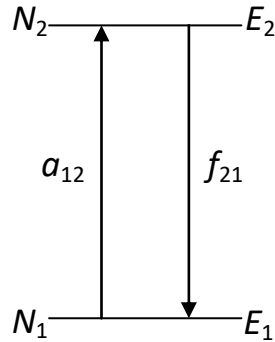
Tarazlıq paylanmaları o cümlədən udma spektrlərinin çəkilişi zamanı reallaşa bilər. Bu halda hesab edilir ki, sistemə təsir edən xarici mənbənin enerjisi həddən artıq kiçikdir. Qeyri tarazlıq paylanmaları o zaman reallaşır ki, sistemə çox böyük gücə malik olan xarici mənbədən təsir edilsin.

Dediklərimizdən belə çıxır ki, tarazlıq paylanmaları öyrənilən obyektin xassələrinin və temperaturun funksiyasıdırsa, qeyri tarazlıq paylanması xarici mənbəni xarakterizə edir.

Sistem energetik cəhətdən bir haldan digər hala keçdikdə onun fiziki xassələrinin məcmusu dəyişir. Bu halda sistemdə elektronların və nüvələrin sayı və molekulda atomların birləşmə ardıcılığı dəyişməz qalır. Dəyişməyə məruz qalanlar aşağıdakılardır: dipol momenti; polyarlaşma; simmetriya; fəza quruluşu, reaksiya qabiliyyəti və s. Məsələn, həyəcanlanmamış halda xətti quruluşa malik olan CO_2 molekulu həyəcanlanmış hala keçdikdə deformasiyaya uğraya bilər. Bu halda həmin molekulanın fəza quruluşu (qeometriya) dəyişilir və onda dipol momenti yaranır.

II.8.Səviyələr arasında keçid ehtimalları. Seçmə qaydaları

Məlumdur ki, udma zolağının elektromaqnit şüası şkalasında vəziyyəti Bor postulatı ilə müəyyən edilir. Zolağın digər mühüm xarakteristikası onun intensivliyidir. Fərz edək ki, hər hansı izolə olunmuş kvant sisteminin energetik səviyyələri E_1 və E_2 , onların dolma dərəcələri N_1 və N_2 -dir (bax: sxem).



Hər hansı bir dt anında bu sistemdə işıqudma nəticəsində 1 səviyyəsindən 2 səviyyəsinə keçən hissəciklərin sayı dN_{12} aşağıdakı ifadə ilə müəyyənləşir:

$$dN_{12} = a_{12} \cdot N_1 \cdot dt \quad (1)$$

Bu halda ümumi udulan enerjinin qiyməti:

$$dE_{ud.} = h\nu_{12}dN_{12} = h\nu_{12}a_{12}N_1dt \quad (2)$$

(1) ifadəsindən yazmaq olar ki:

$$a_{12} = \frac{dN_{12}}{N_1dt} \quad (3)$$

a_{12} -kəmiyyəti vahid zaman ərzində işıqudma nəticəsində 1 səviyyəsindən 2 səviyyəsinə keçən hissəciklərin sayının (dN_{12}), 1 səviyyəsində olan hissəciklərin ümumi sayına (N_1) olan nisbətidir. Digər sözlə, bu kəmiyyət verilən dt zamanı anında bir hissəciyin işıqudma nəticəsində 1 səviyyəsindən 2 səviyyəsinə keçmə ehtimalıdır. Analoji ifadələri şüalanma nəticəsində hissəciklərin 2 səviyyəsindən 1 səviyyəsinə keçmə prosesi üçün yazmaq olar:

$$dN_{21} = f_{21}N_2dt \quad f_{21} = \frac{dN_{21}}{N_2dt}$$

$$dE_{\text{umman}} = h \nu_{21} dN_{21} = h \nu_{21} f_{21} N_2 dt$$

f_{21} kəmiyyəti bir hissəciyin şüalanma nəticəsində dt müddətində 2 səviyyəsindən 1 səviyyəsinə keçmə ehtimalıdır. Keçidləri xarakterizə etmək üçün Eynşteyn tərəfindən spontan və məcburi keçidlər anlayışları daxil edilmişdir. Fərz edək ki, hər hansı t zamanı ərzində hissəcik 2 səviyyəsində qalır. Sonrakı dt zamanı kəsiyində hissəcik ya həmin səviyyədə qalır, ya da şüalanaraq 1 səviyyəsinə keçir. Bu proses molekulun özünün daxili xassələri ilə əlaqədardır. Yəni daxili səbəblərə görə baş verir. Buna görə də həmin keçid öz-özünə gedən və ya spontan keçid adlanır. Bu keçidin ehtimalını (A_{21}) təyin edərək Eynşteyn müəyyənləşdirmişdir ki, həmin ehtimal vaxtdan və xarici elektromaqnit sahələrinin olub-olmamasından asılı deyil. Məcburi keçidlərə sistemin işıq udaraq aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə keçməsinə göstərmək olar. Bu keçidin ehtimalı xarici mənbənin gücünün funksiyasıdır. Xarici mənbənin enerjisi ilə keçid üçün zəruri olan enerjinin qiymətlərinin üst-üstə düşməsi sistem tərəfindən elektromaqnit şüalanmasının udulması üçün zəruri şərt olsa da, kafi deyil. Bu halda əsas şərtlərdən biri odur ki, işıq udularkən molekulda elektrik mərkəzinin yerdəyişməsi baş versin. Yalnız bu halda şüalanmanın elektrik komponenti elektrik işi görə bilər. Şüalanmanın maddə tərəfindən udulmasını müəyyənləşdirən şərtlərin məcmuyuna seçmə qaydaları deyilir. Bu qaydalara əsasən yol verilmiş keçidlər və qadağa qoyulmuş keçidlər mövcuddur.

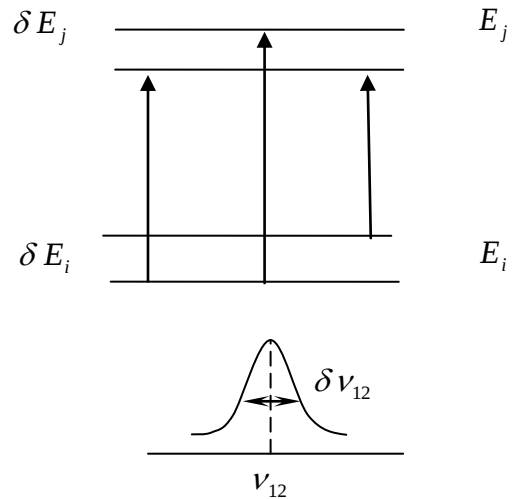
II.9. Molekulyar spektrlərdə udma zolaqlarının forması, vəziyyəti və intensivliyi

Biz indiyə qədər energetik səviyyəni tam diskret, şüalanmanı isə tam monoxromatik qəbul emişik. Lakin bu göstərilən hər iki kəmiyyət müəyyən "enə" malikdir. Yəni çox kiçik də olsa intervalda dəyişirlər.

Sxemdən göründüyü kimi:

$$\delta E_{ij} = \delta E_i + \delta E_j \quad (1)$$

$$\delta \nu_{ij} = \frac{\delta E_{ij}}{h} \quad (2)$$



Sükunətdə olan kvant sisteminin energetik səviyyələrinin və udma zolaqlarının eni təbii en adlanır.

Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə:

$$\delta E \cdot \delta t \sim \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (3)$$

δt hər hansı bir halda sistemin mövcudluğu müddətidir. δE həmin sistemin enerjilərinin mümkün qiymətlərinin intervalıdır. (3) ifadəsindən görünür ki, energetik səviyyələrin sonsuz kiçik qiymətləri üçün, yəni $\delta E \rightarrow 0$ üçün $\delta t \rightarrow \infty$ olmalıdır və ya əksinə $\delta t \rightarrow 0$ halında (həyəcanlanmış səviyyələr üçün) $\delta E \rightarrow \infty$ olmalıdır. Yəni həyəcanlanmış səviyyələr çox böyük enə malik ola bilər. İlkin həyəcanlanmamış səviyyə üçün isə δt -in qiyməti çox böyük olduğundan, energetik səviyyənin eni çox kiçik olur. Fərz edək ki, i və j səviyyələrində molekulların mövcudluq müddətləri τ_{ei} və τ_{ej} -yə bərabərdir. Bu səviyyələr üçün (3) tənliyindən δE -ləri təyin etsək:

$$\delta E_i = \frac{\hbar}{\tau_{ei}} = \frac{h}{2\pi\tau_{ei}}$$

$$\delta E_j = \frac{\hbar}{\tau_{ej}} = \frac{h}{2\pi\tau_{ej}}$$

$$\delta E_{ij} = \frac{h}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_{ei}} + \frac{1}{\tau_{ej}} \right)$$

Axırıncı ifadəni (2) ifadəsində nəzərə alsaq:

$$\delta \nu_{ij} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_{ei}} + \frac{1}{\tau_{ej}} \right)$$

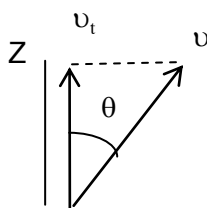
Məlumdur ki, hissəciyin hər hansı bir səviyyədə mövcudluq vaxtı hissəciyin həmin səviyyədən keçid ehtimalı A ilə tərs mütənəsb olmalıdır. Onda axırıncı ifadədən

$$\delta \nu_{ij} = \frac{1}{2\pi} (A_i + A_j)$$

Aldığımız bu ifadə udma zolağının enini müəyyənləşdirməyə imkan versə də, onun konturunu müəyyən etməyə imkan vermir. Müvafiq tənliklərin həlli göstərir ki, udma maksimuma çatdıqdan sonra əlavə qarşılıqlı təsir yoxdursa, hər iki tərəfə tədricən enir.

II.10.Qaz fazasında spektral xətlərin və zolaqlarının enlənmə səbəbləri

1. Doppler effektinin təsiri. Məlumdur ki, tədqiq olunan hissəciklər sükunətdə yox, daimi hərəkət halında olurlar və bu hal udma zolağının eninə əhəmiyyətli təsir edir. Fərz edək ki, obyektə təsir edən elektromaqnit şüası z oxu boyunca yayılır və onun təsir etdiyi hissəcik v sürətilə z oxuna θ bucağı altında hərəkət edir.



Bu halda Doppler effekti nəticəsində şüanın vəziyyətinin dəyişməsi

$$\nu - \nu_0 = \nu_0 \frac{v}{c} \cos \theta = \nu_0 \frac{v_z}{c}$$

c - işıq sürəti; ν_0 sükunətdə olan hissəcik üçün udma və ya şüalanma tezliyidir. Hesabatlar göstərir ki, adi şəraitdə zolağın Doppler konturunun eni onun təbii enindən bir neçə tərtib çox olur.

2.Hissəciklər arasında toqquşma. Məlumdur ki, hissəcik daha həyacanlanmış səviyyəyə tək işıqudma nəticəsində yox, həm də digər hissəciklərlə toqquşma nəticəsində keçə bilər. Əgər hissəciyin işıqudma nəticəsində başqa səviyyəyə keçmə ehtimalını A_i toqquşma nəticəsində keçmə ehtimalını isə C_i ilə işarə etsək, onda:

$$\delta E_i = \frac{\hbar}{2\pi} (A_i + C_i)$$

bu halda udma zolağının eni

$$\delta \nu_{ij} = \frac{1}{2\pi} (A_i + C_i)$$

3. Ola bilsin ki, bəzi sistemlərdə spektral xarakteristikalarına görə bir-birinə çox yaxın olan iki və daha çox hissəcik dinamik tarazlıqda olsun (Məsələn, NH_3 və NH_4^+ hissəcikləri). Bu halda spektrin müəyyən oblastında bu hissəciklərin udma zolaqları bir-birini qarşılıqlı olaraq örtüyündən (pərdələdiyindən) spektrdə məcmuu enlənmiş zolaq müşahidə edilir. Təbiidir ki, əvvəlkilərdən fərqli olaraq enlənmenin bu səbəbi molekulyar sistemin özünün daxili xassələri ilə əlaqədar deyil. Bu cür vəziyyətlərdə informasiyanı dərinləşdirmək üçün tədqiqatı spektrin elə bir sahəsində aparırlar ki, o sahədə qarşılıqlı pərdələnmə hadisəsi baş verməsin.

II.11.Molekullarda hərəkət növləri və molekulyar spektrlərin tipləri

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

$$E = E_{e\pi} + E_{r,e} + E_f$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Göründüyü kimi hər bir elektron keçidi 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.

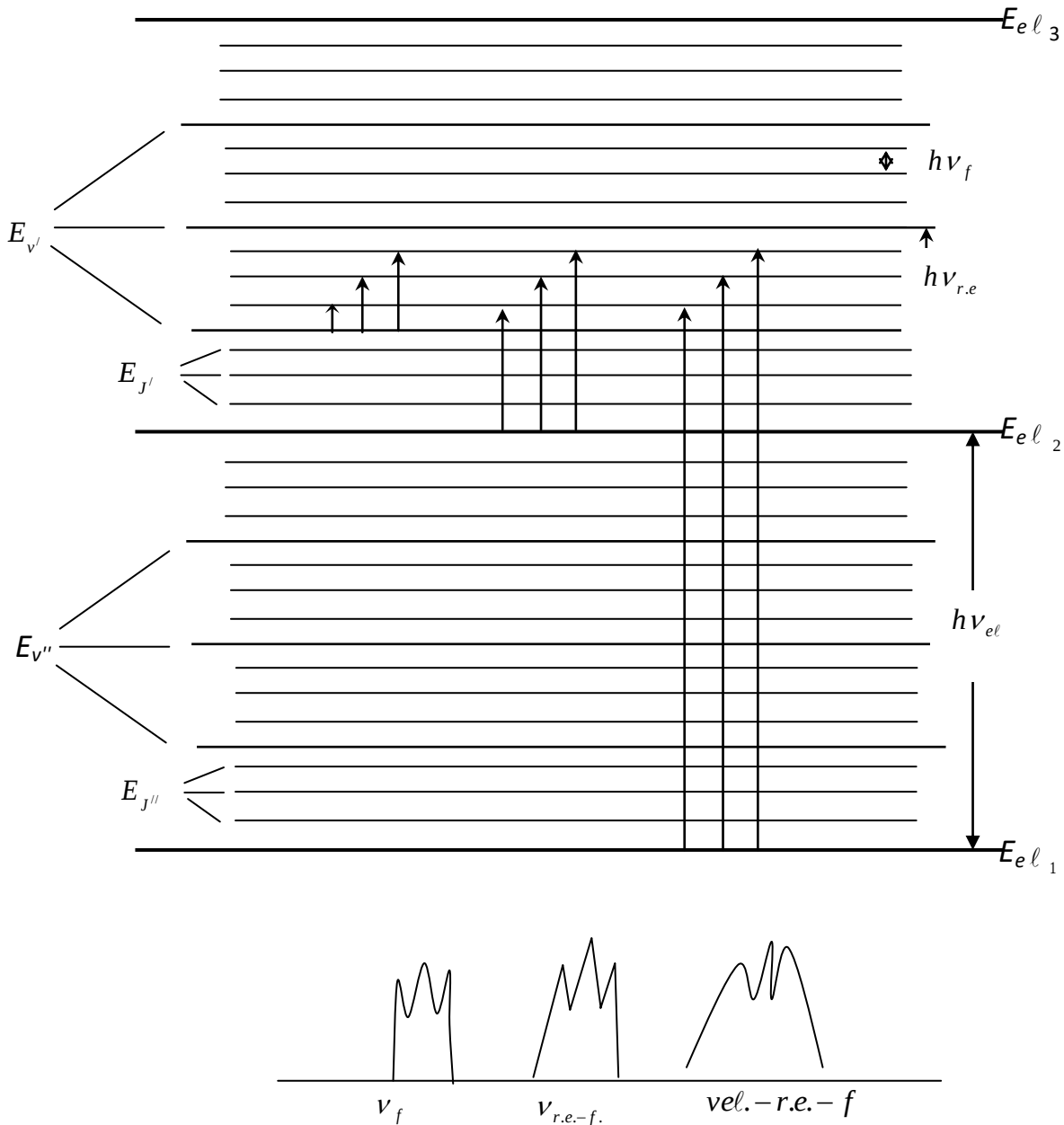
Bu sxem əsasında göstərmək olar ki, təsvir edilən elektron keçidi üçün:

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

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

İndi fərz edək ki, $\Delta E_{el} = 0$ $\Delta E_{r,e} \neq 0$; $\Delta E_f \neq 0$. Bu halda təbiidir ki, rəqsetmə-fırlanma keçidləri baş verməlidir. Sxemdə bu keçidlər II elektron səviyyəsinin ν_0 və ν_1 rəqsetmə səviyyələri arasında baş verir. Bu keçidə müvafiq olan zolaqlar spektrin daha yüksək tezlikli oblastında müşahidə olunur və təbiidir ki, bu zolaqların eni fırlanma zolaqlarına müvafiq olan zolağın eninə nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə böyük olmalıdır.(bax:sxemin aşağı hissəsi, mərkəz).

$\Delta E_{el} \neq 0$ $\Delta E_{r.e} \neq 0$; $\Delta E_f \neq 0$ halında elektron-rəqsetmə - fırlanma keçidi reallaşır. Təbiidir ki, bu keçidin reallaşması əhəmiyyətli dərəcədə enerji sərfi tələb edir. Bununla əlaqədar molekulun tipindən asılı olaraq, həmin zolaq görünmə və ya ultrabənövşəyi oblastda müşahidə edilir. Həssas cihazların tətbiqi ilə elektron keçidlərinə uyğun olan zolaqda fırlanma keçidlərini xarakterizə edən maksimumları qazlar üçün müşahidə etmək mümkündür (bax: sxemin aşağı hissəsi, sağ tərəf). Nəzərdən keçirdiyimiz sxemdə sadəlik xatirinə bütün keçidlər üçün son fırlanma yarımsəviyyələri eyni götürülmüşdür. Həqiqətdə isə son yarımsəviyyələr çox müxtəlif ola bilərlər. Spektroskopiyanın əsas məqsədlərindən biri müşahidə olunan bu keçidləri molekulun quruluşu ilə əlaqələndirməkdir.



III. İNFRAQIRMIZI (İQ) SPEKTROSKOPİYA

Giriş

Əsas elektron səviyyəsi daxilində (çərçivəsində) molekularda baş verən rəqsetmə hərəkətləri spektrin İQ oblastında aşkarlanır və bu spektrlər rəqsetmə spektrləri adlanırlar. Rəqsetmə keçidləri və onlara uyğun olan rəqsetmə spektrləri iki üsulla alına (reallaşdırıla) bilirlər:

- maddə tərəfindən bilavasitə infraqırmızı şüalanmanın (diapazon 2 – 50 mk) udulması yolu ilə
- maddə tərəfindən görünən və ya ultrabənövşəyi şüalanmanın udulması yolu ilə

Axırıncı halda maddə tərəfindən udulan şüanın yalnız bir hissəsi molekulun həyəcanlanmasına sərf olunur, qalan əsas hissəsi isə həmin maddə tərəfindən elastik (tezliyi dəyişmədən) şəkildə səpələnir. Bununla əlaqədar rəqsetmə spektroskopiyası metodu iki metoda bölünür: infraqırmızı (İQ) spektroskopiya və kombinasiyon səpələnmə (KS) spektroskopiyası.

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi istənilən rəqsetmə İQ-spektrdə udma zolağının yaranmasına səbəb ola bilməz. Əgər rəqsetmə zamanı molekulda elektrik yükünün paylanması dəyişirsə onda həmin molekul faktiki olaraq rəqs edən dipola çevrilir və belə rəqsetmə İQ-spektrdə aktiv olur. İQ-spektrdə işıqudmanın (udma zolağının) intensivliyi dipol momentinin rəqs edən nüvələr arasındakı məsafəyə görə törəməsinin kvadratı ilə düz mütənasibdir. KS spektrində o rəqsetmələr aşkarlanır ki, onların baş verməsi zamanı molekulun polyarlaşması dəyişsin. KS-spektrində də xətlərin intensivliyi polyarlaşmanın rəqs edən nüvələr arasındakı məsafəyə görə törəməsinin kvadratı ilə düz mütənasibdir. H_2 , N_2 , O_2 kimi qeyri-polyar molekulaların rəqsetmələri yalnız KS spektrlərində aktivdir. Simmetriya mərkəzinə malik olan molekularda

(məsələn, $[PtCl_4]^{2-}$ müstəvi-kvadrat quruluşlu ionunda) istənilən rəqsetmə ya İQ, ya da KS spektrində aktivdir. Belə hallarda İQ və KS spektrlər bir birini effektiv şəkildə tamamlayırlar.

Beləliklə, rəqsetmə spektrləri təcrübi olaraq istər İQ, istərsə də KS spektrləri şəklində müşahidə olunsa da bu iki tip fiziki mahiyyətinə görə bir birindən fərqlənir. İQ-spektrlər işıqudma nəticəsində əsas elektron səviyyəsində yerləşən molekulun və ya mürəkkəb ionun iki rəqsetmə səviyyəsi arasında keçid nəticəsində yaranır və onlar İQ-udma spektrləri adlanırlar. KS-spektrlərinin yaranması isə görünən və ya ultrabənövşəyi şüalanmanın udulması nəticəsində baş verən elektron polyarlaşma ilə əlaqədardır.

Molekul ν tezlikli monoxromatik işıqla şüalandırıldıqda həmin işıq elektron polyarlaşması törədir. Polyarlaşmış molekul özündən həm ν (Reley səpələnməsi), həm də $\nu \pm \nu_i$ tezlikli (kombinasiyon səpələnmə) şüalar səpələyir (ν_i – rəqsetmə tezliyidir).

Beləliklə, səpələnən şüada fotonlar v tezliyi ilə bərabər həmin tezlikdən həm kiçik (Stoks sürüşməsi), həm də böyük (antistoks sürüşməsi) tezliyə malik olurlar.

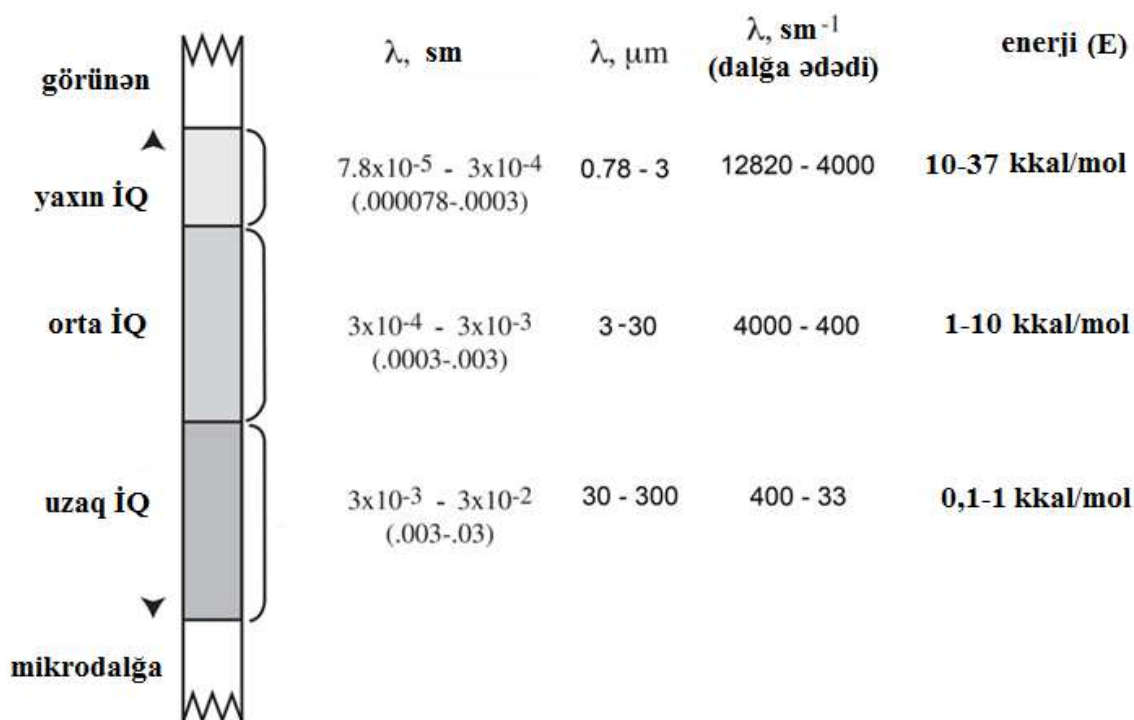
III.1.İnfraqırmızı şüalanma

Bu şüalanma elektromaqnit şüalanması şkalasının görünən və mikrodalğa sahələri arasında yerləşir (şəkil 1). Şəkildən də göründüyü kimi İQ oblast bütövlükdə ($12500-10 \text{ sm}^{-1}$) aşağıdakı sahələrə bölünür: yaxın (görünən sahəyə yaxın) sahə ($12500-5000 \text{ sm}^{-1}$); orta (fundamental) sahə ($5000-250 \text{ sm}^{-1}$) və uzaq ($250-10 \text{ sm}^{-1}$) oblast. Göstərilən oblastların hər birində maddənin fərdiliyinin, onun quruluşunun, spesifik xüsusiyyətlərinin təyini ilə əlaqədar olan tədqiqatlar aparılır. Həmin oblastlar içərisində praktiki cəhətcə daha çox əhəmiyyət kəsb edən fundamental oblastdır və bu onunla əlaqədardır ki, funksional qrupların və müxtəlif əlaqələrin quruluş analizi məqsədilə istifadə edilən xarakterik rəqətmələri məhz bu oblastda yerləşirlər. Bu oblast $3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ sm}$ dalğa uzunluğu intervalını əhatə edir.

İQ-süalanmanın ($\lambda = 800-10^6 \text{ nm}$, $\bar{\nu} = 12500-10 \text{ sm}^{-1}$, $E = 0,2-0,01 \text{ əV}$) təsiri ilə molekulda atomların və $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ və s. funksional qrupların rəqətmələrində dəyişikliklər (keçidlər) baş verir. Spektrdə bu keçidlərə uğun olan udma zolaqları müşahidə olunur ki, həmin zolaqlar əsasında tədqiq olunan molekulların tərkibində bu və ya digər qrupun olub olmaması (vəsfli analiz), həmçinin onların nisbi miqdarı (miqdari analiz) haqda qiymətli məlumatlar əldə edilir.

Udma zolağının müşahidə olunduğu tezlik rəqs edən atomların kütləsindən, əlaqələrin qüvvə sabitindən və molekulun quruluşundan asılıdır. Spektrdə udma zolağının vəziyyəti (qiyməti) dalğa uzunluğu və ya dalğa ədədi vasitəsilə ifadə edilir. Dalğa ədədi enerji ilə düz mütənasib olduğundan çox vaxt həmin kəmiyyətdən istifadə edilir (sm^{-1}).

Dalğa ədədini ($\bar{\nu}$) çox vaxt “tezlik” adlandırırlar və bu əslində düz deyil. Çünki, əvvəldə qeyd edildiyi kimi dalğa ədədi $\frac{1}{\lambda}$, tezlik (ν) isə $\frac{c}{\lambda}$ ilə ifadə edilir. Buna baxmayaraq “tezlik” termini ümumən qəbul olunmuşdur, çünki bu halda işıq sürəti (c) yazıldı yazılmadı həmişə nəzərdə tutulur. Udma zolağının intensivliyi ya işıq buraxma (T), ya da optiki sıxlıq (A) kəmiyyətləri ilə ifadə olunur.



Şəkil 1. Elektromaqnit spektrinin İQ diapazonu

İQ udma zolağının $k = f(\lambda)$ (k – udma əmsalındır) asılılığı vasitəsilə daha dəqiq xarakterizə olunur. Spektrdə udma zolaqlarının tezliyi, forması, eni və sayı aşağıdakılardan asılıdır: a) molekulu əmələ gətirən atomların sayı; b) atom nüvələrinin kütləsi; c) tarazlıq vəziyyətində nüvə konfigurasiyasının quruluşu və simmetriyası; d) molekulyar qüvvələrin potensial sahəsi; f) ümumiyyətlə maddənin kimyəvi tərkibi. Udma zolaqlarının intensivliyi molekulun elektrik xassələrindən (elektrik dipol momenti və polyarlaşma) və rəqətmə prosesi zamanı onların dəyişməsindən asılıdır. Digər metodlarla, məsələn, rentgen analizi ilə müqayisədə İQ-spektroskopiyanın üstünlüyü ondan ibarətdir ki, yalnız bu metod vasitəsilə istənilən qeyri-üzvi və üzvi maddənin istənilən aqreqat halında – qaz və maye hallarında, məhlulda, kristal və amorf hallarında vəsfi və miqdarı analizini aparmaq mümkündür.

Molekulun bir rəqətmə səviyyəsindən digərinə keçməsi zamanı müşahidə olunan udma zolaqlarının məcmuu həmin maddənin rəqətmə spektridir. Əgər keçid enerjinin udulması nəticəsində baş verirsə onda müvafiq spektr udma spektri adlanır. Barmaq izləri hər bir insan üçün xarakteristik olduğu kimi İQ-spektrlər də verilən maddə üçün elə xarakteristikdirlər. Digər sözlə, maddənin İQ-spektri məlumdursa həmin maddə o birmənalı şəkildə identifikasiya oluna bilər.

III.2. Molekulun rəqətməsi

Molekulyar rəqətmələrin iki tipi mövcuddur: valent rəqətmə (ν) və deformasiyon rəqətmə

(δ). (şəkil 2,3,4). Valent rəqsetmə atomların onları birləşdirən əlaqə boyunca atomlararası məsafənin artması və ya azalması ilə müşahidə olunan ritmik hərəkətidir və bu hərəkət zamanı əlaqələr arasındakı bucaqlar praktiki olaraq dəyişmir.

Deformasiyon rəqsetmə iki formada baş verə bilər: a) ümumi bir atomun iştirakı ilə əmələ gələn əlaqələr arasındakı bucağın dəyişməsi; b) hər hansı atomlar qrupunun molekulun qalan hissəsinə nəzərən hərəkəti (bu halda rəqsetmə zamanı həmin qrupa daxil olan atomların bir-birinə nəzərən vəziyyəti dəyişməməlidir). Deformasiyon rəqsetmənin mümkün olan formaları: qayçı, kəfki, eşmə və yelpik rəqsetmələri (şəkil 4). Valent və deformasiyon rəqsetmələrin simmetrik (ν_s , δ_s) və asimmetrik (ν_{as} , δ_{as}) formaları mövcuddur (şəkil 2,3,4).. Simmetrik rəqsetmələr zamanı molekulun və ya mürəkkəb ionun simmetriyası dəyişmir. Asimmetrik rəqsetmələr zamanı molekulun və ya mürəkkəb ionun simmetriyası dəyişir. Əsas (fundamental) rəqsetmələr zamanı molekulun ağırlıq mərkəzi öz vəziyyətini dəyişir.

Molekulun malik olduğu sərbəstlik dərəcələrinin sayı onu təşkil edən atomların sərbəstlik dərəcələrinin cəminə bərabərdir. Hər bir atom 3 sərbəstlik dərəcəsinə malikdir ki, onlar (x, y, z) Dekart koordinatlarına uyğun gəlirlər. Deməli, N atomdan ibarət olan molekul $3N$ sərbəstlik dərəcəsinə malik olacaqdır. Bu 3 koordinat həmin atomun molekulun tərkibinə daxil olan digər atomlara nəzərən vəziyyətini təsvir etmək üçün zəruridirlər. Bu koordinatlar iki yerə - xarici və daxili koordinatlara bölünürlər.

Xarici koordinatların sayı altıdır (xətti molekular üçün – 5). Onlardan üçü molekulun ağırlıq mərkəzinin fəzada vəziyyətini təyin edir, qalan üçü (xətti molekular üçün ikisi) isə molekulun tam şəkildə digər koordinatlara nisbətən fəza orientasiyasını müəyyənləşdirir. Yerdə qalan $3N-6$ sayda (xətti molekular üçün $3N-5$) koordinat daxili kooordinat olaraq molekulun tərkibində atomların qarçılıqlı yerləşməsini təyin edir. Xarici koordinatların dəyişməsi çoxatomlu molekulun irəliləmə və fırlanma hərəkətlərini, daxili koordinatlar isə molekul daxilində atomların rəqsetmə hərəkətini xarakterizə edirlər. Beləliklə qeyri xətti molekulda $3N$ sərbəstlik dərəcəsi üçü fırlanma, üçü irəliləmə, qalanları isə rəqsetmə hərəkətini xarakterizə edir. Xətti molekulların orientasiyasını müəyyənləşdirmək üçün iki koordinat kifayət edir (məsələn, molekulun əsas oxunun iki koordinat oxu ilə əmələ gətirdiyi iki bucaq), ona görə də CO_2 kimi xətti molekular $3N-5$ (həmin beşin ikisi fırlanma, üçü isə irəliləmə hərəkətinə aiddir) rəqsetmə dərəcəsinə malik olurlar. Beləliklə, qeyri-xətti və xətti molekular üçün sırf fundamental rəqsetmələrin sayı:

qeyri-xətti molekullar: $3N-6$ (şəkil 2.)

xətti molekullar: $3N-5$ (şəkil 3.)

$3N-6$ qaydasına görə AB_2 tipli qeyri xətti molekullarda (təbiidir ki, AB tipli ikiatomlu molekullar həmişə xəttidir) normal rəqsetmələrin sayı üçə, $3N-5$ qaydasına görə isə AB_2 tipli xətti molekullarda normal rəqsetmələrin sayı dördə bərabər olmalıdır. Hər iki tip molekulda valent rəqsetmələrin sayı əlaqələrin sayına bərabər olub $N-1$ -dir. Bunlardan biri simmetrik ν_s (və ya ν_1) rəqsetmə (bu halda hər iki əlaqə eyni vaxtda ya datılır, ya da sıxılır). Digəri isə asimmetrik ν_{as} (və ya ν_3) rəqsetmədir (bu halda əlaqənin biri dartılırsa digəri sıxılır).

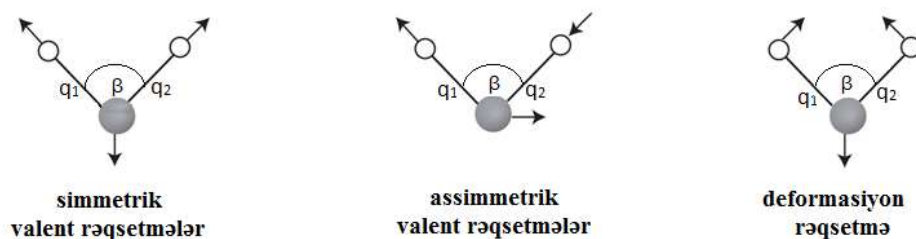
AB₂ tipli qeyri xətti molekularda deformasiyon rəqsetmənin δ (və ya ν_2) sayı:

$$3N - 6 - (N-1) = 2N - 5$$

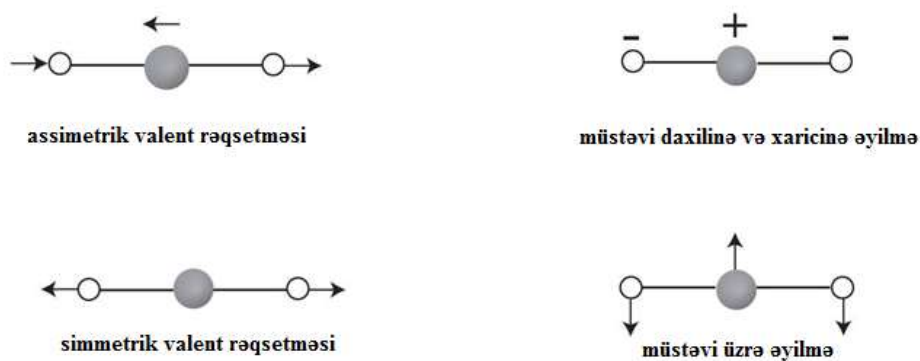
AB₂ tipli xətti molekularda deformasiyon rəqsetmənin sayı:

$$3N - 5 - (N - 1) = 2N - 4$$

Bu iki rəqsetmə bir-birinə perpendikulyar istiqamətdə baş verir (ν_{2a} və ν_{2b}). Hər iki əlaqənin enerjisi eynidir və xətti molekulun C_∞ simmetriya oxu vasitəsilə bir-birinə ötürürlər. Belə halda əlaqələr haqda deyirlər ki, onlar ikiqat cırlaşmış əlaqələrdir.

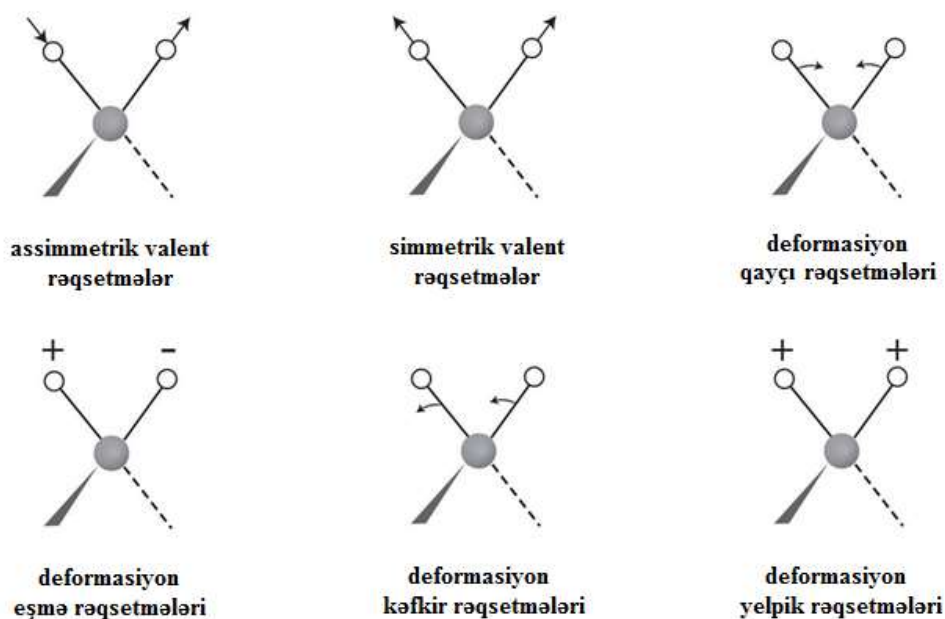


Şəkil 2. AB₂ tipli qeyri-xətti molekulun valent və deformasiyon rəqsetmələri (məsələn, H₂O)



Şəkil III.3. AB₂ tipli xətti molekulun valent və deformasiyon rəqsetmələri (məsələn, CO₂)

Əgər söhbət bütöv bir molekulun yox, molekulun tərkibinə daxil olan hər hansı bir qrupun rəqsetməsindən gedirsə onda həmin halda $3N - 6$ qaydası tətbiq oluna bilməz. Məsələn, üzvi kimyada çox vacib qruplardan olan $-\text{CH}_2$ qrupun rəqsetmələri (şəkil 4.):



Şəkil 4. CH₂ qrupunun valent və deformasiyon rəqətmələri

İQ-spektrdə nadir hallarda əsas rəqətmələrin nəzəri hesablanmış sayı qədər udma zolağı müşahidə olunur. Udma zolaqlarının sayı obertonların (tezlikləri əsas zolaqların tezliyinin n mislinə bərabər olan zolaqlar), tərkib tezliklərinin (iki əsas tezliyin cəmi) hesabına arta bilər. Digər tərəfdən zolaqların sayı aşağıdakı faktorların hesabına azala bilər:

1. Əsas tezliklər orta İQ-oblasta ($4000\text{—}400\text{ cm}^{-1}$) düşür
2. Əsas zolaqların intensivliyi o qədər az olur ki, onlar spektrdə aşkarlanmırlar
3. Əsas zolaqlar bir-birinə o qədər yaxın olur ki, onlar qarşılıqlı olaraq bir-birini pərdələyirlər, və ya cihazın həssaslığı onları aşkarlamağa imkan vermir.
4. Yüksək simmetriyaya malik olan qruplarda rəqətmələrin cırlaşması baş verir və nəticədə bir tezlik bir neçə rəqətməni xarakterizə edir.
5. Seçmə qaydalarının tələbinə görə rəqətmə o vaxt aktiv olur ki, onun baş verməsi zamanı molekulun dipol momenti dəyişsin.

Məsələn, nəzəri hesablamalara görə sadə propan molekulunun (C₃H₈) 27 rəqətməsi olmalıdır. Lakin bu molekulun İQ-spektrində müşahidə olunan zolaqların faktiki sayı həmişə bu rəqəmdən fərqlənir.

III.3. İkiatomlu molekulun rəqsetməsi. Harmonik osilyator

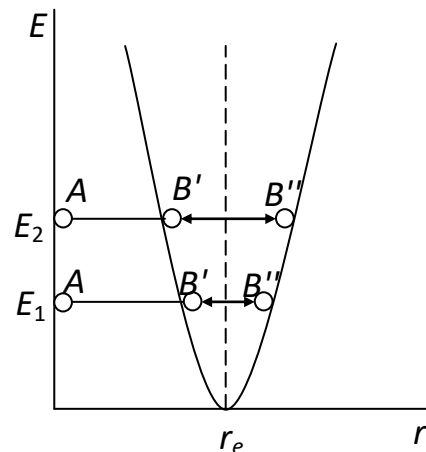
(sərt molekul)

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

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

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

f -elastiklik qüvvəsi ; k -qüvvə sabiti; r -atomlar arası məsafə; r_e –molekulun minimum enerjisində uyğun olan atomlararası məsafə.



Şəkil 5 Harmonik ossilyatorun rəqsetməsi

Bu halda enerji əyrisi parabola əyrisi şəklində verilir:

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

Nəzərdən keçirilən bu model harmonik osilyator modeli adlanır (şəkil 5).

(2) tənliyindən: $r = r_e$ olduqda $E = 0$ olur və 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 rəqs edəcəkdir və hər bir amplituda müəyyən enerjiyə uyğun gəlir. Enerjinin qiymətini artırıqda, təbiidir ki, amplitudun qiyməti artmalıdır. Məs: şəkildə E_1 və E_2 enerjiləri üçün. Hesabatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, rəqsetmə tezliyi aşağıdakı ifadə ilə müəyyən edilir.

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

və ya

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

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:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\omega_{r.e.} \text{ (Coul)} \quad (5)$$

və ya

$$\varepsilon = \frac{E}{hc} = (v + \frac{1}{2})\omega_{r.e.} \text{ (sm}^{-1}\text{)} \quad (6)$$

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

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

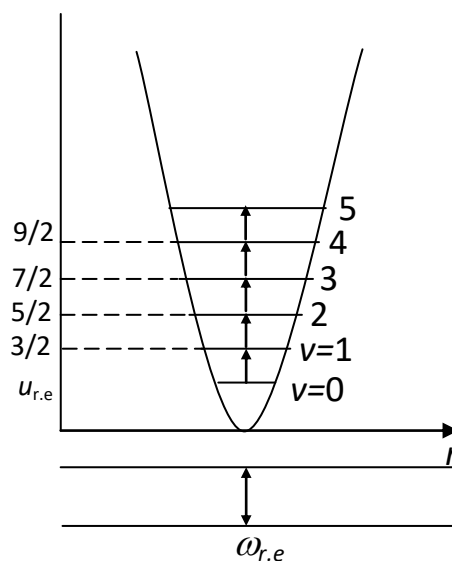
(6) tənliyi əsasında rəqsetmə kvant ədədinin ayrı-ayrı qiymətləri üçün enerjinin ayrı-ayrı qiymətlərini təyin edək.

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

$$2) v=1 \quad \varepsilon = \frac{3}{2}\omega_{r.e.}$$

$$3) v=2 \quad \varepsilon = \frac{5}{2}\omega_{r.e.}$$

$$4) v=3 \quad \varepsilon = \frac{7}{2}\omega_{r.e.}$$



(bax şəkil 6)

Şəkil 6. Harmonik ossilyatorda rəqsetmə keçidləri

(8) tənliyindən göründüyü kimi kvant ədədinin hətta sıfır qiymətində belə rəqsetmə enerjisinin

qiyməti sıfır olmur. Bu, o, deməkdir ki, molekulda heç bir halda rəqsetmə hərəkəti dayanmır.

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

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

2. $\mu \neq 0$. Bu o deməkdir ki, ikiatomlu molekulardan 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 mamenti yaranarsa, müvafiq rəqsetmə İQ oblastda aktiv olur.

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

$$\varepsilon_{v \rightarrow v+1} = \left(v + \frac{1}{2} + 1 \right) \overline{\omega}_{r.e} - \left(v + \frac{1}{2} \right) \overline{\omega}_{r.e} = \overline{\omega}_{r.e} \quad (9)$$

II.4. İkiatomlu molekulun rəqsetməsi. Anharmonik ossilyator (qeyri - sərt molekul)

Tədqiqatlar göstərir ki, real molekularda Huk qanununa tam tabeçilik yoxdur və rəqsetmənin böyük amplitütlərində (amplitudun qiyməti əlaqənin uzunluğunun 10%-dən çox olduqda) rəqsetmə hərəkəti qanunları daha mürəkkəbdir və enerji əyrisi parabola əyrisi şəklində olmur. (bax. şəkil 7) Deməli, anharmonik ossilyator üçün enerji əyrisi artıq parabola tənliyi ilə yox, daha mürəkkəb funksional asılıqla-Morze funksiyası ilə verilir.

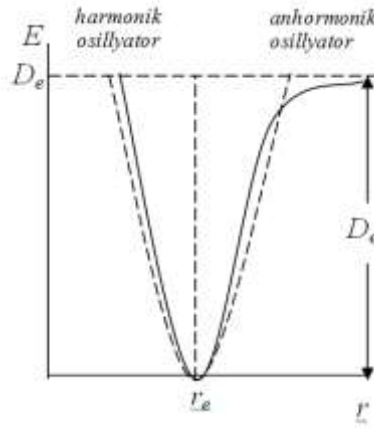
$$E = D_e [1 - \exp a(r_e - r)]^2 \quad (10)$$

a hər bir molekul üçün xarakterik olan sabitdir; D_e -dissosiasiya enerjisidir (şəkil 7).

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

Şredinger tənliyinin həllində anharmonik ossilyator üçün (2) tənliyi yox, (10) tənliyi istifadə edilməklə, qeyri-sərt molekulun yol verilmiş rəqsetmə enerji səviyyələri üçün aşağıdakı ifadə alınmışdır.

$$\varepsilon_{p,l} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \overline{\omega}_e x_e \quad (11)$$



Şəkil 7 Anharmonik ossilyatorun rəqətməsi

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

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

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

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

Əgər hipotetik hala uyğun $\nu = -\frac{1}{2}$ halını nəzərdən keçirsək, onda (13) tənliyindən alınır ki, $\varpi_{r.e.} = \omega_e$.

Buradan belə çıxır ki, ω_e -anharmonik sistemin tarazlıq halına yaxın, çox kiçik amplitudlu rəqətmələrin tezliyidir. Əsas hala, yəni $\nu = 0$ halına müvafiq tezliyin qiyməti:

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

Bu tezliyə uyğun gələn enerji:

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

Qeyri-sərt molekul üçün seçmə qaydaları aşağıdakı kimidir:

$$\Delta \nu = \pm 1, 2, 3, \dots$$

Göründüyü kimi elastik sərt molekuldan fərqli olaraq, bu halda yalnız qonşu səviyyəyə deyil, daha uzaq səviyyələrə də keçid mümkündür. Bu cür keçidlər yəni $\Delta \nu = \pm 2, 3, \dots$ keçidləri Oberton keçidlər adlanır və onlara müvafiq olan udma zolaqlarının intensivliyi əsas zolağın intensivliyi ilə müqayisədə çox kiçik

olur. $0 \rightarrow 2$ keçidi I oberton; $0 \rightarrow 3$ keçidi II oberton və s. adlanır. Bunlar üçün təyin olunma ifadələri aşağıdakı kimidir.

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

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

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

Konkret olaraq HCl-un təcrübədən alınmış spektrini nəzərdən keçirək. Bu spektrdə aşağıdakı 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 anharmoniklik sabiti x_e -nin qiyməti təyin edilə bilər. Oberton keçidlər sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilə bilər.

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

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

Bu ifadədən görsənir ki, $v = 1$ səviyyəsindən reallaşan keçidlərə uyğun gələn udma zolaqlarının dalğa ədədi əsas zolağın dalğa ədədindən bir qədər azdır. Bu zolaqların intensivliyi çox kiçik olur (onların intensivliyi əsas zolağın intensivliyinin təxminən 10%-ni təşkil edir) və onlar əsas zolağın yaxınlığında müşahidə olunurlar. Bu cür zolaqların intensivliyi tədqiq olunan nümunənin temperaturu artdıqca artır. (Bu təbiidir, çünki, temperatur artdıqca $v = 1$ səviyyəsinin dolma dərəcəsi artdığından, o səviyyədən keçidin ehtimalı da artır.) buna görə də həmin zolaqlara bəzən "qaynar zolaqlar" deyilir.

III.5. İkiatomlu molekularda rəqsetmə – fırlanma keçidləri

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

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

$$\varepsilon_{r.e.-f.} = \varepsilon_{r.e.} + \varepsilon_f \text{ (sm}^{-1}\text{)}$$

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

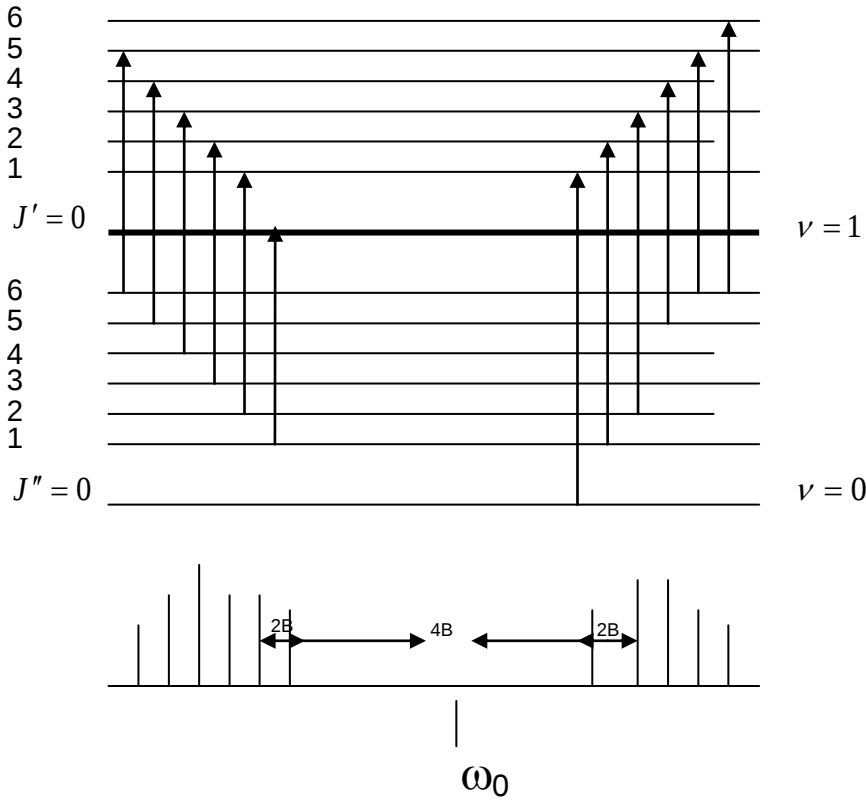
$$\varepsilon_{r.e.-f.} = \varepsilon_{J,g} = B(J+1)J + \varpi_e \left(g + \frac{1}{2}\right)^2 \varpi_e \cdot x_e \quad (18)$$

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

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

$$\Delta J = \pm 1$$

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



Şəkil 8. İkiatomlu molekullarda rəqsetmə-fırlanma keçidləri

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

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

Bu tənliyinə əsasən $\Delta y = +1$ və $\Delta y = -1$ halı üçün keçidə uyğun gələn zolağın ifadəsini tapsaq, $\Delta y = +1$ halı üçün $\varepsilon_{J,g} = \varpi_0 + 2B(J'' + 1)$ (20a), $\Delta y = -1$ halı üçün $\varepsilon_{J,g} = \varpi_0 - 2B(J' + 1)$ (20b)

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

m – aşağıdakı qiymətləri alır: $\pm 1, \pm 2 \dots$, $m = \Delta y = +1$ halı üçün “+”, $\Delta y = -1$ halı üçün “-” qiymətlər alır. $m=0$ qiymət alması mümkün deyil. Çünki bu halda fırlanma kvant ədədlərindən biri “-” qiymət almalıdır. Bu isə mümkün deyil.

ϖ_0 - əsas zolaq və ya zolaq mərkəzi adlanır (şəkil 8).

Axırıncı tənlik rəqsetmə-fırlanma spektrinin vəziyyətini müəyyən edir. Bu spektrdə mərkəzdən sağ və sol tərəfdə bir-birindən $2B$ məsafəsində yerləşmiş xətlər müşahidə olunur. Mərkəzdə zolaq müşahidə edilə bilməz. Çünki $m=0$ ola bilməz. Əks halda 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 işarələmək qəbul edilmişdir.

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

O- P- Q- R- S-

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

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

B_e – B -nin tarazlıq qiyməti, α – kiçik “+” ədəddir.

Yeni bu hallarda rəqsetmə və fırlanma prosesləri bir-birilə tam əlaqədə olur. Başqa sözlə desək, bu hallar üçün Born-Openqeyner yaxınlaşması pozulur. Yeni bu hallar üçün (18) tənliyi yazıla bilməz.

III.6.İQ-spektroskopiyanın kimyada tətbiqi

İQ-spektroskopiyanın maddələrin öyrənilməsində tətbiqinin əsasında spektrlərin xarakteristik parametrlərinin xüsusiyyətlərinin, həmçinin onların daxili və xarici qarşılıqlı təsirlərdən; tədqiq olunan maddənin fiziki halından asılılığının müəyyənləşdirilməsi durur.

Udma zolaqlarınınun xarakteristikliyi. İQ-spektroskopiyada rəqsetmənin xarakteristikliyi dedikdə bir sıra atom qruplarının müxtəlif molekulların rəqsetmə spektrlərində praktiki olaraq eyni (və ya çox yaxın) tezliklərə malik olmaları nəzərdə tutulur. Əgər hər hansı bir qrupun gətirilmiş kütləsi μ və dissosiasiya enerjisi D_e başqa qrupların anoloji xarakteristikalarından əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənirsə onda həmin qrupun rəqsetmə tezliyi xarakteristik hesab olunur.

Deməli tezliyin xarakteristik hesab olunması üçün:

-ya onun tərkibində çox yüngül (O-H, N-H) atomlar (kiçik μ), ya da ağır (C-Br, N-Me) atomlar (böyük μ) daxil olmalıdır

-ya da onun dissosiasiya enerjisi D_e çox yüksək olmalıdır, məsələn, C=O, C=C, C $\equiv$ N kimi qruplar (doymamış birləşmələrdə D_e çox yüksəkdir).

Başqa qrupların xarakteristik tezliyə təsiri çox zəifdir. Ümumiləşdirərək demək olar ki, hidrogen və ya deuterium olan, həmçinin ikiqat və üçqat əlaqələr (OH, NH, SH, CH, C=C, C=O, C=N, C=C=O, N=O, S=O, P=O və s.) saxlayan qrupların rəqətmə tezlikləri xarakteristiktir.

Daxili faktorların İQ-spektrlərə təsiri. Bu faktorlar içərisində aşağıdakılar xüsusi rol oynayır:

1.Rəqətmələrin qarşılıqlı təsiri. Əgər iki osilyator (məsələn, qrup) bir birindən tezliklərinin qiymətinə görə az fərqlənirsə və onlar bir biri ilə ümumi atom vasitəsilə birləşirsə onda həmin qrupların rəqətmələri müstəqil ola bilməz, çünki onların arasında mexaniki qarşılıqlı təsir mövcud olur. Deyilənə misal olaraq CO₂ molekulunun tərkibinə daxil olan iki C=O qrupunu göstərmək olar.

2.Fermi rezonansı. Molekulun iki əsas rəqətməsinin qarşılıqlı təsiri nəticəsində dublet formasında iki udma zolağı (aşağı və yuxarı tezlikli) müşahidə oluna bilər və xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, qarşılıqlı təsir olmadıqda bu zolaqlar müşahidə olunmurlar. Əlavə edək ki, qarşılıqlı təsir əsas rəqətmələrlə obertonlar və ya tərkib rəqətmələri arasında da mövcud ola bilər.

Fermi rezonansına misal olaraq CO₂ molekulunda simmetrik valent rəqətməsi (İK –da aktiv olmayan) ilə deformasiyon rəqətməsinin birinci obertonu arasındakı qarşılıqlı təsiri göstərmək olar. Bu rezonansın nəticəsində spektrdə dublet şəklində iki zolaq müşahidə olunur: 1286 və 1388 sm⁻¹

3.İzotop əvəzlənmə (atomların kütlələrinin təsiri). Rəqs edən qrupda atomların kütlələrinin dəyişməsi praktiki olaraq qüvvə sabitinə (k) təsir etmədiyindən izotop əvəzlənmə nəticəsində molekulun rəqətmə tezliyinin dəyişməsi yalnız kütlə dəyişməsi ilə əlaqələndirilir.

$$\frac{\nu(H)}{\nu(D)} = \sqrt{\frac{m_D(m_x + m_D)}{m_H(m_x + m_H)}} \approx 1,25 - 1,4$$

Burada $\nu(H)$ və $\nu(D)$ – deuteriumlaşmamış və deuteriumsuz formaların rəqətmə tezlikləri; m_H и m_D – müvafiq olaraq hidrogen və deuterium atomlarının kütləsidir.

İzotopəvəzlənmə zamanı maddənin İQ-spektrinin dəyişməsi rəqətmə spektroskopiyasında tezliklərin müvafiq qruplara aid edilməsində istifadə edilir.

Xarici faktorların İQ-spektrlərə təsiri. Xarici mühitin İQ-spektrlərə təsiri əsasən hidrogen rabitələri, donor-akseptor qarşılıqlı təsirləri və həlledicinin təbiəti ilə əlaqədar olur.

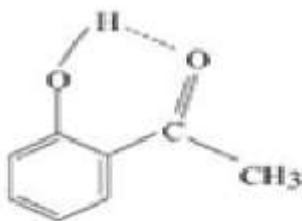
1.Hidrogen əlaqəsi. Bu əlaqə protonun donoru olan qruplara (X—H) və protonun akseptoru olan qruplara (Y) malik olan istənilən sistemdə əmələ gələ bilər. Burada:

X - O, N, S, Cl, Br, J, F, P

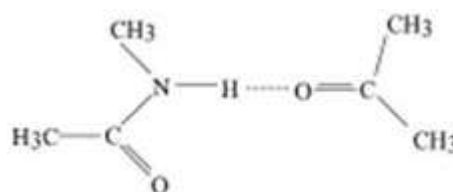
Y – sərbəst elektron cütünə və ya bölünməmiş elektron cütünə malik olan hissəcikdir (sərbəst atom, molekulun atomu, kristalın atomu, anion). X və Y atomlarının hər ikisi elektromənfi olur. Hidrogen rabitəsinin enerjisi adətən aşağıdakı intervalda yerləşir.

$$3 \div 15 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} \approx 12,6 - 62,8 \frac{\text{kcoul}}{\text{mol}}$$

Hidrogen rabitəsinə əmələ gətirən X-H və Y eyni bir molekulun və ya ayrı ayrı molekulların tərkibində ola bilərlər. Birinci halda əmələ gələn hidrogen rabitəsinə molekul daxili hidrogen rabitəsi (MDHR), ikinci halda əmələ gələn hidrogen rabitəsinə



Molekul daxili hidrogen rabitəsi



Molekullararası hidrogen rabitəsi

isə molekullar arassı hidrogen rabitəsi (MAHR) deyilir. Əlavə edək ki, MDHR İQ-spektrlərə təsir edən daxili faktorlara da aid edilə bilər. Maddənin qatılığı azaldıqca MAHR spektrdən itə bilər, MDHR isə ən kiçik qatılıqlarda belə saxlanılır.

2. Dipol qarşılıqlı təsiri.

3. Donor-akseptor və koordinasiya əlaqələri

Maddənin agregat halının İQ-spektrlərə təsiri. Maddənin təbiətindən asılı olaraq agregat halının dəyişməsi onun İQ-spektrlərinə müxtəlif cür təsir edir. Maddə qaz (və ya buxar) halında olduqda onun molekulları assosiatlar əmələ gətirmirlər. Digər sözlə, maddənin qaz halında molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvələri ya heç olmur, ya da çox zəif olurlar. Deməli maddənin əsl spektri onun qaz halında olan spektridir.

Maye və ya məhlul halında molekullar digər molekulların əhatəsində olurlar və bu halda onlar arasında mümkün ola biləcək bütün qarşılıqlı təsirlər (o cümlədən MAHR) İQ-spektrə təsir edir.

Molekullararası qarşılıqlı təsirlərlərin güclənməsi səbəbindən bərk maddənin İQ-spektri daha çox dəyişikliyə məruz qalır. Bu halda bir sıra zolaqlar itə, digərləri isə əmələ gələ bilər.

Həllədicinin təsiri. Həllədiçi ilə həll olan maddə arasında spesifik və ya qeyri-spesifik qarşılıqlı təsir mövcud ola bilər. Spesifik qarşılıqlı təsir hidrogen rabitəsinin və ya donor-akseptor qarşılıqlı təsirlərin, qeyri-spesifik qarşılıqlı-təsir isə molekullararası elektrostatik universal

qarşılıqlı-təsirlərin hesabına reallaşır.

Yaxın İQ-spektroskopiya (YİQ-spektroskopiya)

Near-infrared spectroscopy (NIR)

Spektroskopiyanın bu bölməsində yaxın infraqırmızı şüalanmanın (780-dən 2500 nm-ə qədər, və ya 12 800-dən 4000 sm^{-1} -ə qədər). Yaxın infraqırmızı şüalanma oblastı görünən şüalanma ilə otra infraqırmızı oblastlar arasında yerləşir. Bu oblasta əsasən obertonlar və tərkib zolaqları (əsas zolaqların cəbri cəmləri) düşür. İQ-oblastdan görünən oblasta getdikcə rəqətmə zolaqlarının intensivliyi əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşür və bu müvafiq keçidlərin ehtimallarının əhəmiyyətli dərəcədə aşağı düşməsi ilə əlaqədardır. Bu oblastda əsasən C–H, N–H və O–H kimi qrupların obertonları müşahidə olunurlar.

İQ-spektroskopiya bəzi sadə hesablamalar

Valent rəqətmələrin nəzəri hesablanması

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{AB}}} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}/N_{Av}}} = \frac{\sqrt{N_{Av}}}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} = \frac{\sqrt{6,02 \times 10^{23}}}{2 \times 3,14 \times 3 \times 10^{10}} \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}} \approx 4,1 \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}}$$

$$\nu \approx 4,1 \sqrt{\frac{k}{M_{AB}}}$$

ν – dalğa ədədi, sm^{-1}

c – işıq sürəti, $3 \times 10^8 \text{ m/san}$

k – əlaqənin qüvvə sabiti, dina/sm

μ_{AB} – AB qrupunun gətirilmiş kütləsi

N_{Av} – Avogadro ədədidir

Müxtəlif tip əlaqələr üçün qüvvə sabitinin (k) qiymətləri

$$1. \text{Birqat əlaqələr } X - Y: \quad k = (4 \div 7) \times 10^5 \text{ dina/sm}$$

$$2. \text{İkiqat əlaqələr } X = Y: \quad k = (8 \div 12) \times 10^5 \text{ dina/sm}$$

$$3. \text{Üçqat əlaqələr } X \equiv Y: \quad k = (13 \div 18) \times 10^5 \text{ dina/sm}$$

Valent əlaqələrinin hesablanma nümunələri

$$1. \nu_{C-H} \approx 4,1 \sqrt{\frac{k_{C-H}}{\frac{M_C \times M_H}{M_C + M_H}}} = 4,1 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{\frac{12 \times 1}{12 + 1}}} \approx 3000 \text{ sm}^{-1}$$

ν_{C-H} -in eksperimental təyin olunmuş qiyməti: 3100 – 2800 sm^{-1}

$$2. \nu_{C-C} \approx 4,1 \sqrt{\frac{k_{C-C}}{\frac{M_C \times M_C}{M_C + M_C}}} = 4,1 \sqrt{\frac{5 \times 10^5}{\frac{12 \times 12}{12 + 12}}} \approx 1200 \text{ sm}^{-1}$$

ν_{C-C} -in eksperimental təyin olunmuş qiyməti: 1250 – 1140 sm^{-1}

$$3. \nu_{C=O} \approx 4,1 \sqrt{\frac{k_{C=O}}{\frac{M_C \times M_O}{M_C + M_O}}} = 4,1 \sqrt{\frac{11 \times 10^5}{\frac{12 \times 16}{12 + 16}}} \approx 1650 \text{ sm}^{-1}$$

$\nu_{C=O}$ -in eksperimental təyin olunmuş qiyməti: 1800 – 1600 sm^{-1}

$$4. \nu_{C\equiv C} \approx 4,1 \sqrt{\frac{k_{C\equiv C}}{\frac{M_C \times M_C}{M_C + M_C}}} = 4,1 \sqrt{\frac{15 \times 10^5}{\frac{12 \times 12}{12 + 12}}} \approx 2050 \text{ sm}^{-1}$$

$\nu_{C\equiv C}$ -in eksperimental təyin olunmuş qiyməti: 2300 – 2000 sm⁻¹

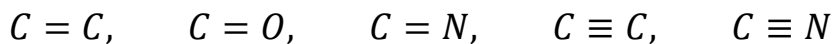
İq-spektrin əsas oblastları

1.4000 - 2500 sm⁻¹. Sadə $X - H$ əlaqələrinin valent rəqsetmələri oblastları:



Bunlar xarakteristik udma zolaqlarıdır

2.2500 – 1500 sm⁻¹. Çoxqat $X - Y$ əlaqələrinin valent rəqsetmələri oblastları:



Bunlar xarakteristik udma zolaqlarıdır

3.1500 – 500 sm⁻¹. Sadə $X - Y$ əlaqələrinin ($C - C$, $C - N$, $C - O$) valent

rəqsetmələri və sadə $X - H$ əlaqələrinin ($C - H$, $N - H$, $O - H$) deformasion

rəqsetmələri oblastı

Bu oblast həm də “barmaq izləri oblastı” adlanır. Bu onunla əlaqədardır ki, həmin tezlik diapazonunda hər bir konkret üzvi maddə üçün udma zolaqlarının maksimumu və intensivliyi sırf fərdi xarakter daşıyır.

IV.Kombinasion səpələnmə spektroskopiyası

IV.1.Metodun nəzəri əsasları

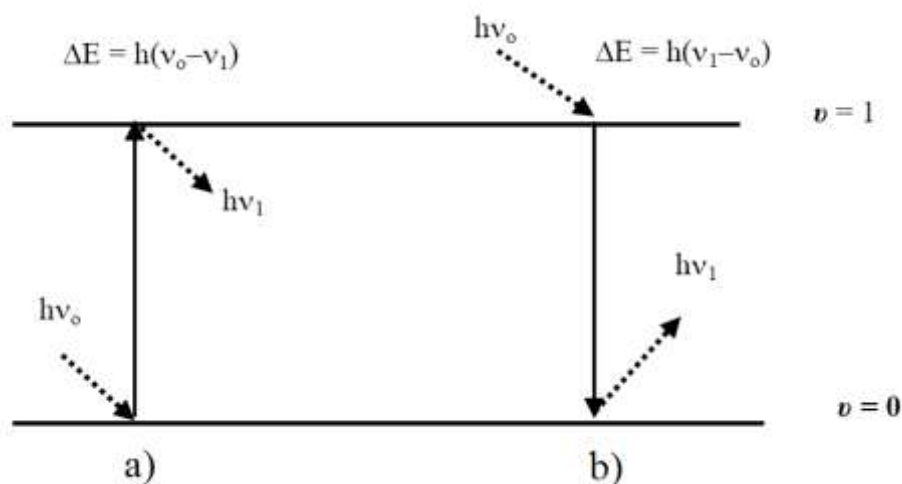
Məlum olduğu kimi, spektral tədqiqat metodları, xüsusən işığın səpələnməsinə əsaslanan kombinasion səpələnmə spektroskopiyası, müxtəlif mühitlərin parametrlərinin təyin olunmasında və onlara uzaq məsafədən nəzarətdə əvəzsiz rol oynayırlar. Bu xüsusən çoxqat səpələnmənin reallaşdığı mühitlərin tədqiqinə aiddir. Məlumdur ki, çoxlu sayda hissəciklərdən ibarət olan sistemlərdə işığın səpələnməsi onun ayrı-ayrı hissəciklər tərəfindən səpələnməsindən əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Bu fərqlənmə aşağıdakı səbəblərdən əmələ gəlir: a)ayrı-ayrı hissəciklər tərəfindən səpələnmə dalğalar həm bir-biri ilə, həm də maddə üzərinə düşən dalğa ilə interferensiya verirlər; b)bir çox hallarda bir hissəcik tərəfindən səpələnmə işıq digər hissəciklər tərəfindən yenidən səpələnir. Bu hadisə çoxqat səpələnmə effekti adlanır; c)hissəciklərin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri mövcud olduğundan onların hərəkəti (və bununla əlaqədar yaratdıqları səpələnmə) müstəqil hesab oluna bilməz.

Belə mürəkkəb mühitlərdə baş verən reaksiyalar nəticəsində hissəciklərin optiki parametrləri dəyişir. Həmin dəyişikliklərin spektral metodlarla, o cümlədən kombinasion səpələnmə (KS) spektroskopiyası (Raman spektroskopiyası) metodu ilə tədqiqi mühitə nəzarəti həyata keçirməyə imkan verir və çox hallarda belə nəzarət əvəzsiz xarakter daşıyır.

Kombinasion səpələnmə spektroskopiyası (KSS) molekulyar spektroskopiya metodu olub işığın maddə tərəfindən qeyri-elastiki səpələnməsinin qeyd olunmasına əsaslanaraq molekulların rəqətmə və ya fırlanma hallarını (fononları) müəyyənləşdirir. KS-spektrlərinin yaranması görünən və ya ultrabənövşəyi şüalanmanın udulması nəticəsində baş verən elektron polyarlaşma ilə əlaqədardır.

Kvant nəzəriyyəsinə görə işıq seli ν_0 tezliyi ilə rəqs edən və $h\nu_0$ enerjisinə 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. Kombinasion səpələnmə işığın elastik yox, dalğa uzunluğunun dəyişilməsi ilə qeyri-elastik səpələnmələri tipinə aiddir. Qeyri elastik səpələnmələrə aşağıdakılar daxildir: Mandelştam-Brillyuen səpələnməsi (kristal qəfəsin rəqətmələrindən səpələnmə); kombinasion (Raman) səpələnmə (molekullarda atomların rəqətmələrindən səpələnmə); Tindal səpələnməsi (qeyri-həmcins mühitlərdə elastik səpələnmə).

Molekul ν_0 tezlikli monoxromatik işıqla şüalandırıldıqda həmin işıq elektron polyarlaşması törədir. Polyarlaşmış molekul özündən həm ν_0 (elastiki səpələnmə), həm də $\nu_0 \pm \nu_1$ tezlikli (kombinasiyon səpələnmə) şüalar səpələyir (ν_1 – rəqsetmə tezliyidir). Beləliklə, səpələnən şüada fotonlar ν tezliyi ilə bərabər həmin tezlikdən həm kiçik (Stoks tezliyi), həm də böyük tezliyə (antistoks tezliyi) malik olurlar. Şəkil 1.



Şəkil 1. Stoks (a) və antistoks (b) kombinasiyon səpələnməsi zamanı rəqsetmə energetik halları (səviyyələri) arasında kvant keçidləri sxemi

KS spektroskopiyası metodunda molekuldakı rəqsetmə energetik səviyyələrinin fərqi

$$\Delta E = E_{v+1} - E_v$$

görünən və UB oblastlarında səpələnən ν_0 tezlikli (Reley səpələnməsi) monoxromatik elektromaqnit şüalanmasının tezliyinin azalmasına ($\nu_1 < \nu_0$ – stoks səpələnməsi, şəkil 1.a) və ya artmasına ($\nu_1 > \nu_0$ – antistoks səpələnməsi, şəkil 1.b) görə təyin edilir (tərsinə spektroskopik məsələ).

Kombinasion səpələnmə zamanı fotonun molekul ilə toqquşması nəticəsində enerji mübadiləsi baş verir və bu halda molekul ya enerji əldə edir, ya da itirir. Bu toqquşmada zəruri şərt odur ki, molekulun əldə etdiyi və ya itirdiyi enerjinin qiyməti molekulun rəqsetmə və ya fırlanma səviyyələri arasındakı fərqə bərabər olur (qeyd olunanlar şəkildə rəqsetmə keçidi üçün göstərilmişdir). Əgər toqquşma nəticəsində molekulun enerjisi artarsa, onda toqquşmadan sonra səpələnmədə müşahidə olunan fotonun tezliyi ($\nu_0 - \nu_1$) -ə, molekul tərəfindən bu toqquşma nəticəsində udulan enerji $h(\nu_0 - \nu_1)$ -yə bərabər olacaqdır (Stoks xətləri). Əgər toqquşma nəticəsində molekul enerji itirirsə, onda toqquşmadan sonra səpələnmədə müşahidə olunan fotonun tezliyi ($\nu_0 + \nu_1$) -ə, molekul tərəfindən bu toqquşma nəticəsində itirilən enerji $h(\nu_0 + \nu_1)$ -yə bərabər olacaqdır (antistoks xətləri). Şəkildə göstərilirdiyi kimi ν_1 rəqsetmə keçidinin tezliyidir. Stoks xətlərinin intensivliyi antistoks xətlərindən böyük olmalıdır. Bu onunla əlaqədardır ki, stoks keçidinin baş verdiyi əsas halın dolma dərəcəsi həyəcanlanmış qonşu səviyyə ilə

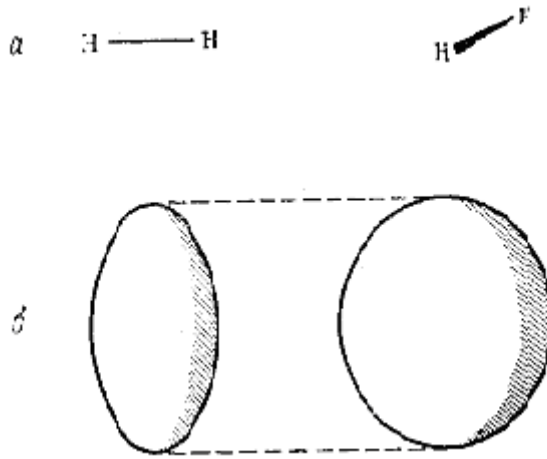
müqayisədə əhəmiyyətli dərəcədə çox olduğundan həmin səviyyədən keçid ehtimalı (və buna görə də intensivlik) da daha çox olur. Lakin hər iki halda bu intensivliklər ν_0 -ın tezliyi ilə müqayisədə cüzi qiymət alır və buna görə də kombinasiyon səpələnmə spektroskopiyası həddən artıq həssas cihazların tətbiq olunmasını tələb edir.

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

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

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

Bunu H_2 molekulu üçün sxematik göstərək.



Bu halda polyarlaşma anizotrop xarakter daşıyır. Belə ki, kimyəvi əlaqəni əmələ gətirən elektronlar əlaqə istiqamətində yönəlmiş elektrik sahəsində, yəni əlaqə istiqamətində öz yerlərini daha asan dəyişir. Əlaqə istiqamətinə perpendikulyar yönəlmiş istiqamətdə isə bu yerdəyişmə xeyli çətindir. Bu cür anizotrop polyarlaşmanı polyarlaşma ellipsoidləri ilə göstərilir. Bu ellipsoidlər təbiidir ki, üçölçülü səthə malik olur. Polyarlaşma dərəcəsi nə qədər çox olarsa, ellipsoidin oxu bir o qədər böyük olur. İkiatomlu molekulların eninə istiqamətində polyarlaşması eynidir. Ona görə də bu istiqamətdə ellipsoidin kəsiyi dairə verir və bir növ formaca mandarini xatırladır. Bu səbəbdən CO, HCl, CO_2, C_2H_2 kimi molekulların polyarlaşma ellipsoidləri eyni formaya malik olur. Lakin onlar bir-birindən kiçik və böyük oxların qiymətinə görə fərqlənirlər. Fərz edək ki, molekul aşağıdakı gərginliyə malik olan elektrik sahəsinə daxil edilir.

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

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

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

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

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

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

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

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

Trigonometriyadan bilirik ki:

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

Onda bu halda:

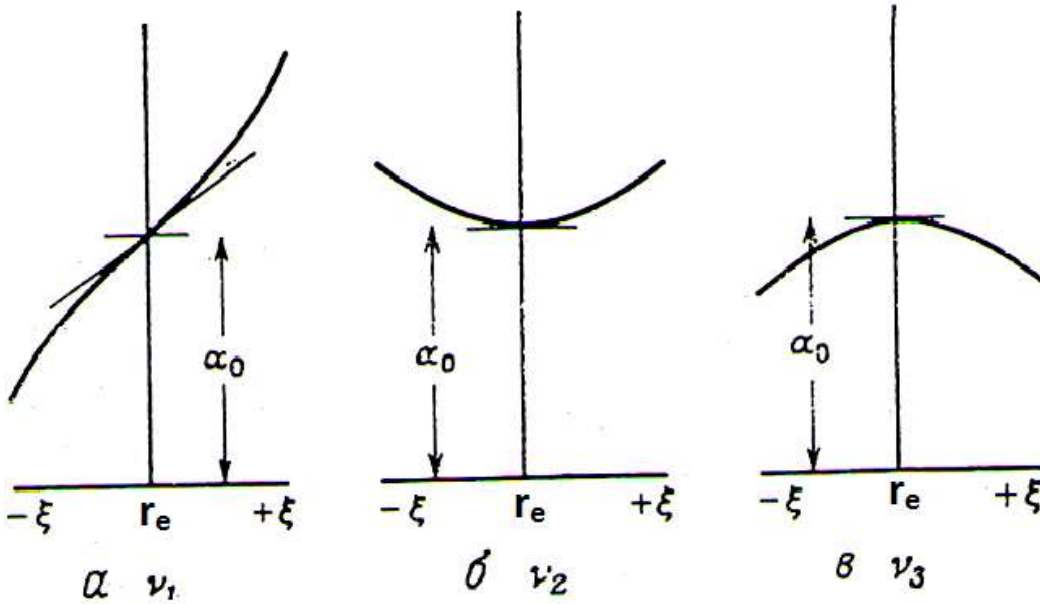
$$\mu = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{1}{2} \beta [\cos 2\pi(\nu - \nu_{r.e.}) - \cos 2\pi(\nu + \nu_{r.e.})t] \quad (5)$$

Buradan belə çıxır ki, qəbul edici molekulu həyəcanlandıran ν tezlikdən əlavə $\nu + \nu_{r.e.}$ və $\nu - \nu_{r.e.}$ tezliklərini də qəbul edir. Eyni təsəvvürlər fırlanma prosesinə də aiddir. Əgər rəqsetmə polyarlaşmaya təsir etmirsə, onda $\beta = 0$ və bu halda molekul ancaq ν tezliyi ilə osillyasiya edəcək. Burdan ümumi nəticə çıxır: hər hansı bir prosesin kombinasiya səpələnmədə müşahidə edilməsi üçün daxili rəqsetmə və ya molekulyar fırlanma polyarlaşmanın hər hansı bir komponentinə təsir etməlidir. Yəni bu proseslər nəticəsində polyarlaşma ellipsoidinin ya oxunun qiyməti, ya da istiqaməti dəyişməlidir

IV.2. Rəqsetmələrin kombinasiya səpələnmədə aktivliyi

Əgər molekul çox aşağı simmetriyaya malikdirsə və ya ümumiyyətlə simmetriyaya malik deyilsə, onda onun bütün rəqsetmələri kombinasiya səpələnmədə aktiv olacaq. Əgər molekul hər hansı

simmetriyaya malikdirsə, onda bu suala cavab vermək çətinidir. Məs: H_2O molekulu üçün ν_1 , ν_2 və ν_3 rəqsetmələri zamanı polyarlaşma ellipsoidinin oxunun qiymətinin və ya istiqamətinin dəyişməsinə nəzərdən keçirərkən, onda belə nəticə alınır ki, bu rəqsetmələrin hər üçü kombinasiyon səpələnmədə aktivdir. Maraqlı burasıdır ki, CO_2 üçün aparılmış həmin analizlər göstərir ki, bu halda da kombinasiyon səpələnmədə ν_1 , ν_2 (və ν_4) və ν_3 rəqsetmələri aktiv olacaq. Lakin təcrübədə alınmış spektrlər göstərir ki, ν_1 və ν_3 rəqsetmələri KS spektrdə müşahidə edilmir. Bu suala cavab vermək üçün aşağıdakı riyazi analizdən istifadə edilir. Bu halda ayrı-ayrı rəqsetmələr üçün $\alpha = f(r)$ asılılığı qurulur.



r_e - nüvələr arasındakı tarazlıq məsafəsidir. Əgər hər hansı normal koordinatların verilmiş tarazlıq rəqsetmə intervalında α -nın dəyişməsi sıfırdan fərqlidirsə, yəni $(\frac{\partial \alpha}{\partial r})_{r_e} \neq 0$ şərti ödənilirsə onda bu rəqsetmə kombinasiyon səpələnmədə aktiv olur. Əgər

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

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

olsun. Buna istisna prinsipi deyilir. Bu prinsipin əhəmiyyəti ondadır ki, ondan molekulun quruluşunu öyrənməkdə istifadə edirlər. Lakin qeyd edək ki, bu cür hallarda çox diqqətli olmaq lazımdır. Çünki elə rəqətmələr var ki, kombinasiya səpələnmədə cihazın həssaslığı az olduqda onlar müşahidə edilməyə bilirlər. Lakin bu o demək deyil ki, həmin rəqətmələr aktiv deyillər.

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

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

kəmiyyəti depolyarlaşma dərəcəsi adlanır.

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

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

IV.3. Kombinasiya 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 molekulardan başlayaq. Bunun üçün əvvəlcə aşağıdakıları həll etmək lazımdır.

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

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

Digər misal: SO_2 üçün İQ və KS spektrləri:

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

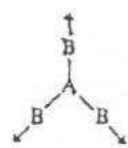
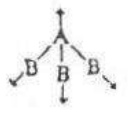
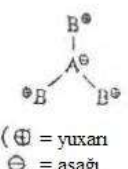
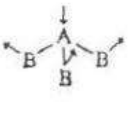
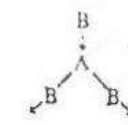
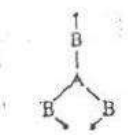
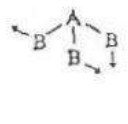
Spektrə əsasən nəticələr:

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

Ümumi nəticə: SO_2 molekulı əyilmiş konfigurasiyaya malikdir.

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

Cədvəl 1. Tetraedrik və müstəvi molekulaların rəqsetmələrinin aktivliyi

Simmetrik müstəvi	KS və İQ spektrlərində aktivlik	Rəqsetmənin tipi	Tetraedrik	KS və İQ spektrlərində aktivlik
	KS: aktiv (polyarlaşmış güclü) İQ: qeyri. aktiv	V_1 Simmetrik valent		KS: aktiv (polyarlaşmış) güclü İQ- aktiv II
 ($\oplus$ = yuxarı $\ominus$ = aşağı)	KS: qeyri - aktiv İQ - aktiv II	V_2 Simmetrik qeyri - müstəvi defarmasion		KS: aktiv (polyarlaşmış) güclü İQ- aktiv II
	KS: aktiv (depolyarlaşmış) zəif İQ: aktiv $\perp$	V_3 Antisimmetrik valent		KS:aktiv (depolyarlaşmış), zəif İQ: aktiv $\perp$
	KS: aktiv (depolyarlaşmış) zəif İQ: aktiv $\perp$	V_4 Antisimmetrik defarmasion		KS:aktiv (depolyarlaşmış), zəif İQ: aktiv $\perp$

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

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

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

Beləliklə:

Müstəvi AB_3 : 1) ν_1 yalnız KS-də aktivdir.

2) ν_2 yalnız İQ-də aktivdir.

3) ν_3 və ν_4 həm İQ-də, həm də KS-də aktivdir.

Tetraedrik AB_3 1) Bütün dörd rəqsetmə həm İQ-də, həm də KS-də aktivdir.

Qeyri-simmetrik AB_3 : I. Spekrdə dörddən çox udma zolaqları müşahidə edilə bilər.

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

Nətcə: Nitrat ion müstəvi, xlorat ion tetraedrikdir.

Nitrat ionu üçün udma zolaqlarının şərhı:

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

830 sm^{-1} -dəki zolaq yalnız İQ –də müşahidə olunur, deməli o, ν_2 -yə aiddir. Məlumdur ki, valent rəqslərinin tezliyi deformasion rəqslərinin tezliyindən böyükdür. Buradan:

1850 sm^{-1} ν_3 -ə aiddir.

680 sm^{-1} ν_4 -ə aiddir.

Analoji olaraq ClO_3^- ionunun spektrinə baxmaq olar

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

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

V. MOLEKULLARDA ELEKTRON KEÇİDLƏRİNİN SPEKTROSKOPİYASI

V.1. İkiatomlu molekulların elektron spektrləri.

Born-Openqeymer yaxınlaşmasına görə:

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

$$\Delta \varepsilon_{\text{tam}} = \Delta E_{\text{el}} + \Delta \varepsilon_{\text{re}} + \Delta E_{\text{fu}}$$

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

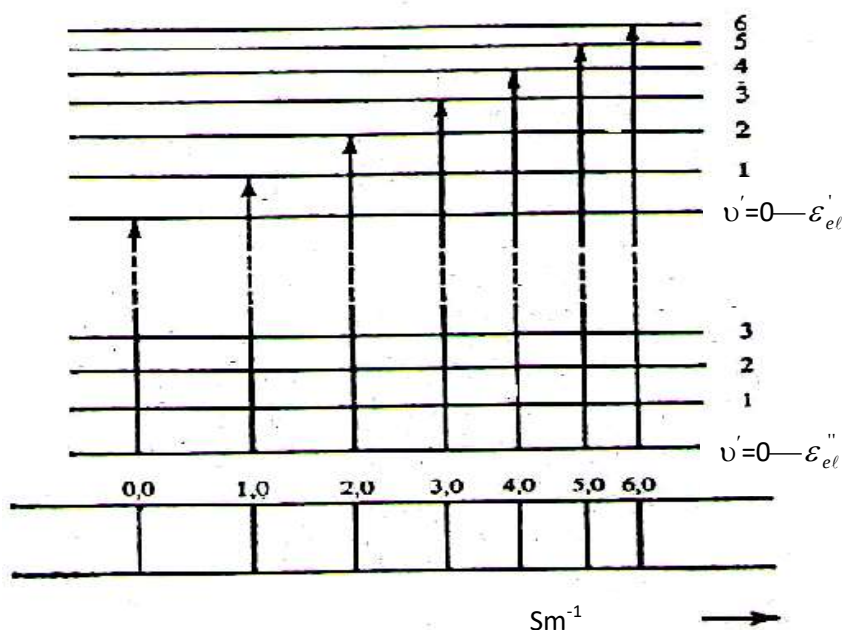
V. 2. Elektron spektrlərinin rəqətmə quruluşları.

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

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

Bu baxımdan iki elektron səviyyəsi arasında keçidlərə baxaq. Belə keçidlərdə heç bir $\nu'' \rightarrow \nu'$ rəqətmə keçidlərinə qadağa qoyulmur. Əgər biz yalnız əsas səviyyədən, yəni $\nu'' = 0$ səviyyəsindən baş verən keçidləri nəzərə alsaq, onda mənzərə xeyli sadələşər (şəkil 1). Bu cür keçidlərə bəzən ν -silsilə də deyilir. Çünki xətt-dən-xətə

keçdikdə rəqsetmə kvant ədədi bir ədəd dəyişir. Anharmoneklik mövcud olduqda tezliyin artması ilə xətlər bir-birinə yaxınlaşır.



Şəkil 1. Əsas ($v'' = 0$) və həyəcanlanmış hallar arasında elektron keçidlərində udma zolağının “kobud” rəqsetmə quruluşu

V. 3. Elektron-rəqsetmə spektrlərində intensivlik.

Frank-Kondon prinsipi

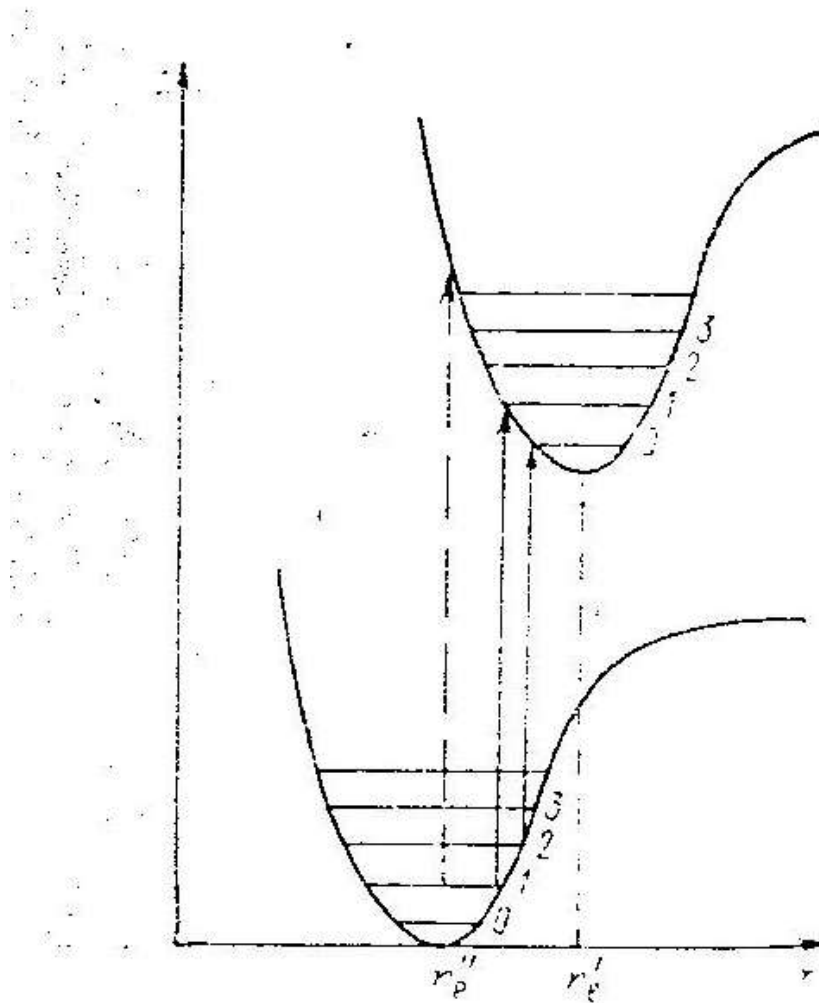
Təcrübə göstərir ki, elektron-rəqsetmə spektrində bütün xətlər heç də eyni intensivliyə malik deyillər. Məsələn, bəzi molekulların spektrində 0,0 xətti, bəzilərinə 1,0 xətti və s. intensiv olur. Bütün bu hallar Frank-Kondon prinsipi əsasında izah edilir. Bu prinsipə görə elektron keçidi o qədər sürətlə baş verir ki, bu müddət ərzində rəqs edən nüvələr öz aralarındakı məsafəni dəyişməyə imkan tapmırlar. Başqa sözlə, Frank-Kondon prinsipi belə suala cavab verir ki, əgər molekul üçün ilkin elektron vəziyyəti verilsə, onda keçid zamanı molekulun həyəcanlanmış vəziyyətinin potensial əyrilərinin

hansı oblastına düşmə ehtimalı böyükdür. Atomdan fərqli olaraq molekul iki yarım sistemdən ibarətdir ki, bunlar hərəkət sürətinə görə bir-birindən fərqlənirlər.

1. Mütəhərrik yarım sistem (elektronların məcmusu)

2. Ləng yarım sistem (nüvələrin məcmusu)

Elektromaqnit şüalanması ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində mütəhərrik yarım sistem daha tez həyəcanlanmış hala keçir (rəqətmə tezliyi: $10^{14} - 10^{15} \text{ san}^{-1}$, rəqətmə dövrü: $10^{-14} - 10^{-15} \text{ san}$). Ləng yarım sistemin həyəcanlanmış vəziyyətə keçməsi üçün daha çox vaxt lazımdır (rəqətmə tezliyi $10^{12} - 10^{13} \text{ san}^{-1}$, rəqətmə dövrü $10^{-12} - 10^{-13} \text{ san}$). Dediklərimizdən belə çıxır ki, elektron – rəqətmə keçidləri zamanı nüvələr arasındakı məsafənin dəyişmədiyi anda molekul daha yüksək elektron səviyyəsinə keçir. Digər tərəfdən burdan belə nəticə çıxır ki, elektron səviyyələri arasındakı keçidləri göstərmək üçün məhz şaquli oxlardan istifadə etmək lazımdır. Çünki onların şaquli vəziyyəti elektron keçidi zamanı nüvələr arasındakı məsafəni dəyişmədiyini xarakterizə edir. Rəqətmə hərəkəti zamanı rəqs edən nüvələr vaxtın çox hissəsini potensial əyriyə yaxın sahələrdə olurlar. Bu sahələrdə nüvələr öz hərəkəti istiqamətini dəyişdiyindən, onların sürəti həddən artıq kiçik olur. Bu səbəbdən məhz həmin sahələrdən 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 $v = 0$ vəziyyətindən baş verən keçidlər istisnaq təşkil edir. Belə ki, həmin vəziyyətdə nüvə potensial əyriyə yaxın sahədə yox, r_e'' nöqtəsinə uyğun olan sahədə yerləşir (şəkil 2).



Şəkil 2. Molekuldaxili proseslərdə Frank – Kondon
effektinin nəzərə alınması ilə elektron-
rəqətmə keçidləri

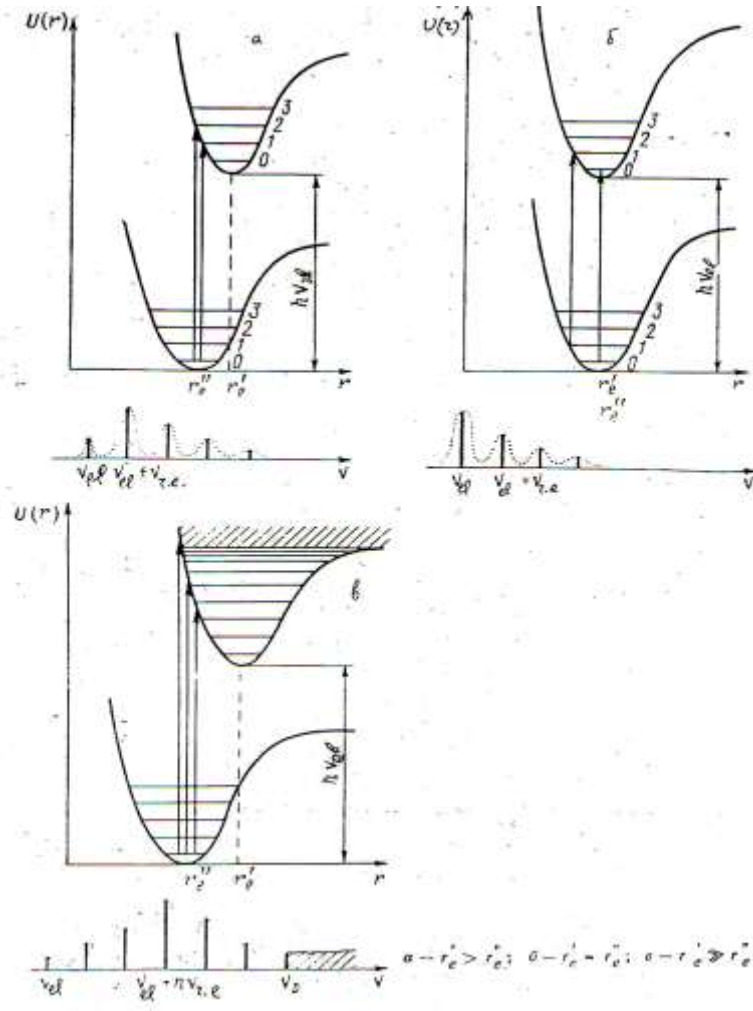
Frank-Kondon prinsipinə görə aşağıdakı tipik elektron keçidlərini nəzərdən keçirək (şəkil 3).

1. Əksər hallar üçün $r_e' > r_e''$ reallaşır. Bu halda spektrdə müşahidə olunan daha intensiv zolaqlar rəqətmə enerjisinin artmasına uyğun gələn zolaqlardır. Yəni $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1, 2, \dots$

2. Çox nadir hallarda $r_e'' \approx r_e'$ olur. Təbiidir ki, bu halda $\nu'' = 0 \rightarrow \nu = 0$ keçidləri daha çox intensivliyə malik olur.

3. $r_e' \gg r_e''$ Bu halda aşağıdakı keçidlər böyük intensivliyə malik olmalıdır: $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = n$.

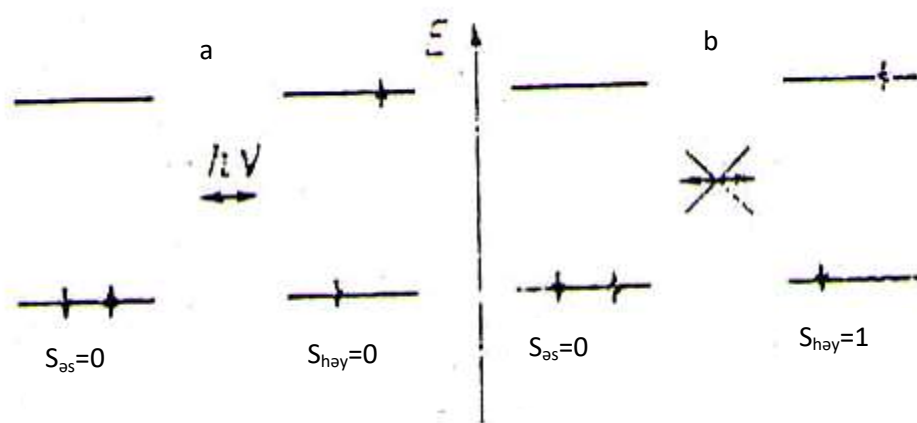
Son hal üçün elektron rəqətmə zolaqlarının yüksək tezlikli tərəfi zolaqdan yox, bütöv udmadan ibarət ola bilər: Bu o deməkdir ki, bu oblastda molekul elə həyəcanlanmış elektron vəziyyətinə düşür ki, həmin bu oblast molekulun dissosasiya sərhəddindən yüksək olur.



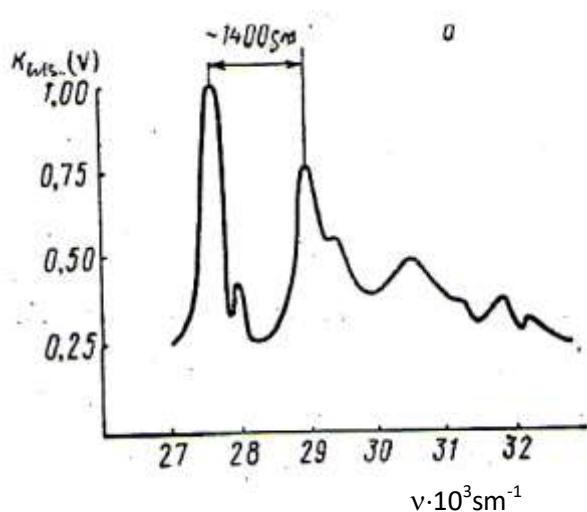
Şəkil 3. İkiatomlu molekularda tipik elektron keçidləri

V. 4.Çoxatomlu molekulların elektron spektrləri.

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 qanunauyğunluqlar bu halda da öz qüvvəsini saxlayır. Bu, elektron dalğa funksiyalarının simmetriya xassəsinə aiddir. Məs: CO_2, C_2H_2 kimi xətti çoxatomlu molekulların elektron dalğa funksiyasının simmetriya xassələri iki eyni atomdan təşkil olunmuş ikiatomlu molekulların elektron dalğa funksiyasının simmetriya xassələri ilə oxşardır. Digər tərəfdən, bir sıra qeyri simmetrik xətti molekulların simmetriya xassələri (HCN, N_2O) simmetriya mərkəzinə malik olmayan (HCl, CO) ikiatomlu molekullarla oxşadırlar. Bu hallarda elektron keçidləri ümumi qüvvədə olan qaydalarla təbə olurlar. Məs: müxtəlif multipletliyə malik səviyyələr arasındakı keçidlər qadağandır: müxtəlif singlet və triplet səviyyələr arasında keçidlər və s. Daha doğrusu keçid üçün $\Delta S = 0$ qaydası ödənilməlidir (sxem aşağıda).



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. Çoxatomlu molekullar halında Frank-Kondon prinsipi artıq başqa mənə kəsb edir. Məsələn, bu prinsip əsasında göstərmək olar ki, əgər əsas və həyəcanlanmış elektron vəziyyətləri halında molekulun tarazlıq konfigurasiyası eyni qalırsa, onda bu keçid zamanı ancaq tam simmetrik rəqətmələr həyəcanlanır və bu hal spektri çox sadələşdirir. Buna misal olaraq antrasenin spektrini nəzərdən keçirmək olar. (şəkil 4). Bu halda spektrin forması tezliyi 1400sm^{-1} -ə uyğun olan tam simmetrik rəqətmə hərəkəti ilə müəyyən olunur. Baxmayaraq ki, antrasenin normal rəqətmələrinin sayı onlardır.



Şəkil 4. Antresen molekulunda elektron keçidləri spektri

Elektron spektrlərinin formasına həm də ayrı-ayrı normal rəqətmələr arasındakı qarşılıqlı təsirlər də təsir edir. Məsələn burasındadır ki, əgər keçid zamanı bir rəqətmə sərbəstlik dərəcəsi həyəcanlanarsa, onda həmin enerji müəyyən az və ya çox zaman

ərzində başqa normal rəqsetmələr arasında paylanır və nəticədə müvafiq səviyyələrin mövcudluğu azalır. Bu proses öz növbəsində elektron rəqsetmə səviyyələrinin və spektrlərin genişlənməsinə gətirib çıxarır. Bu hal çox aşağı simmetriyaya malik olan çoxatomlu molekullar üçün xarakterikdir.

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

1. sadə

2. yarımürəkkəb

3. ürəkkəb

I tip molekullar kvazi xətti spektrlə xarakterizə olunur.

II tip molekullar antrasen quruluşu malik olan spektrlər verirlər.

III tip molekullar quruluşu malik olmayan spektrlərlə xarakterizə olunurlar.

V. 5.Lümminisensiya, flüorosensiya, fosforosensiya.

Stimullaşdırılmış şüalanma.

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

baş verə bilər ki, molekul sinqlet haldan triplet hala həyəcanlanmış halda toqquşmalar nəticəsində, yəni şüalanmasız yol ilə keçsin. Təbii ki, bu jür keçid müvafiq potensial əyrilərin kəsişmə oblastında baş verə bilər. Əgər həyəcanlanmış triplet halında molekula öz enerjisinin bir hissəsini yaysa o, yenidən həyəcanlanmış sinqlet hala qayıda bilməz. Bu halda molekul tədricən həyəcanlanmış triplet halın əsas rəqətmə səviyyəsinə çatır ($\nu' = 0$). Spektroskopik olaraq molekul bu haldan sinqlet xarakterə malik olan əsas hala qayıda bilməz. Lakin bu proses nəticəsində həmin qaydanın pozulması baş verə bilər və həmin şüalanmanın sürəti yol verilmiş elektron keçidlərinin sürətlərindən xeyli aşağıdır. Bu səbəbdən fosforesen materiallar saatlarla şüalana bilər. Bu şüalanmada tezlik udulan şüalanmadan kiçikdir.

Flüorosensiya və fosforosensiyayı kombinasiya səpələnmə ilə qarışdırmaq olmaz.

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

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

V. 6.Qeyri - üzvi və koordinasiya birləşmələrin elektron spektrləri

D.İ.Mendeleyevin dövrü sistemində ilkin dövrlərin elementlərinin birləşmələrinin məhlulları spektrin görünən oblastında işıq udumurlar (bəzi anionlardan başqa), onların bütün “akva kompleksləri” rəngsizdirlər.

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 nəzəriyyəsi ilə izah olunur: liqandın sahəsinin təsirindən d - elektron səviyyələri cırlaşmanın itməsi nəticəsində parçalanırlar. Məs, Cu^{2+} ionunda ilkin halda 3d orbital beşqat cırlaşmışdır (bir-birindən enerji cəhətdən fərqlənməyən 5 elektron var). Liqandın təsiri ilə d -orbital müxtəlif cür parçalana bilər. Bu zaman əmələ gələn koordinasiya birləşmələr spektrdə alınan zolaqların sayına görə fərqlənəcəklər. Buradan belə çıxır ki, spektrdəki zolaqların sayına görə koordinasiya birləşmənin quruluşu haqqında yekun nəticəyə gəlmək olar.

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

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

V. 7. Elektron keçidləri spetroskopiyasının kimyada bəzi tətbiqləri

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

Elektron keçidlərinin müvafiq spektral diapazonları üç oblasta ayrılır:

1. Gürünən: 400-750 nm ($4000-7500 \text{ Å}^\circ$ və ya $25000-13300 \text{ sm}^{-1}$)

2. Yaxın UB: 200-400 nm ($2000-4000 \text{ Å}^\circ$ və ya $50000-25000 \text{ sm}^{-1}$)

3. Uzaq (vakuum) UB: 200nm-dən kiçik (2000 Å° -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.

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

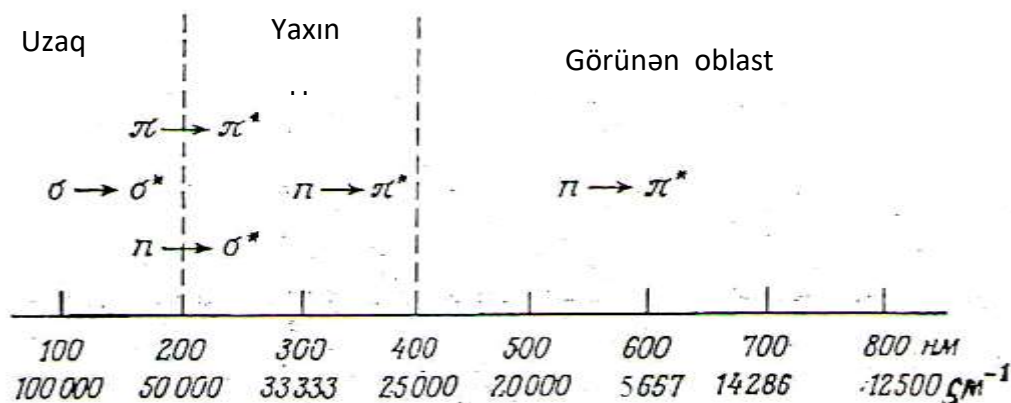
Birqat rabitələr ancaq σ -elektronlar vasitəsi ilə yarana bilərlər.

Məs, C-C, C-H, O-H və s.

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

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

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



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

CH_4 -122, C_2H_6 -135nm.

əgər molekulda n-elektronları olan qruplar varsa, onda $n \rightarrow \nu$ keçidi baş verir və $\sigma \rightarrow \sigma^*$ keçidinin dalğa uzunluğu (λ) artır. Məs,

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

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

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

Əvvəlcə molekulda izolə olunmuş çoxqat rabitəyə baxaq. Təcrübələr göstərir ki, $\pi \rightarrow \pi^*$ keçidləri çoxqat rabitə ilə birləşmiş atomların təbiətinə az həssasdırlar, $n \rightarrow \pi^*$ keçidləri isə əksinə (sxem). Bu onunla əlaqədardır ki, n-elektorlara rabitənin

yarınmasında 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:

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

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

Buradan alınır ki, elektron spektrlərinin əsasında əvəzedici haqqında qiymətli məlumat almaq olar. Əgər molekulda çoxqat rabitələr qoşulmuşdurlarsa, (bir təkqat-bir çoxqat), onda bu spektrin hiss olunacaq dərəcədə dəyişməsinə səbəb olacaq (Məs, $–C=C–C=C–$; $–C=C–C=O$ və s.). Bu zaman $\lambda_{\max.}$ və $\pi \rightarrow \pi^*$ və $n \rightarrow \pi^*$ keçidlərinin intensivlikləri artacaq.

	Güclü zolaq $\pi \rightarrow \pi^*, \lambda_{\max}$ nm	Zəif zolaq $n \rightarrow \pi^*, nm$
$–S=S–$	170	16000

$\text{--S} = \text{S} - \text{S} = \text{S--}$	220	21000
$\text{--S} = \text{S} - \text{S} = \text{S--}$ $\text{S} = \text{S--}$	260	35000

Oksigen saxlayan molekullar üçün:

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

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

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

Məs, $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$

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” fragment istənilən modifikasiyası və ya əvəzedicisi əlavə müsbət və ya mənfi qiymətə malik olur, bunu isə $\lambda_{\text{max}}(217\text{nm})$ -in üzərinə əlavə etmək lazımdır. Məs, $\text{Cl} \rightarrow 5\text{nm}$, $-\text{OCH}_3 \rightarrow 6\text{nm}$. əgər hər iki əvəzedici ana fragmentə daxil edilibsə, onda alınmış molekul üçün: $\lambda_{\text{max}} = 217 + 5 + 6 = 228\text{nm}$ olar.

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

Misal: nitrobenzol 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.

SPİN-REZONANS SPEKTROSKOPİYASI

Giriş

Elementar hissəciklərin əksəriyyəti fırfıra kimi öz oxu ətrafında fırlanır. Əgər hissəcik yüklüdirsə onda onun fırlanması zamanı maqnit sahəsi yaranır, digər sözlə həmin hissəcik özünü kiçik maqnit kimi aparır. Bu maqnitin xarici maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirini tədqiq etməklə həmin elementar hissəciyin tərkiblərinə daxil olduğu nüvələr, atomlar və molekullar haqda qiymətli məlumatlar əldə etmək mümkündür. Maqnit rezonansı metodu universal tədqiqat vasitəsi olaraq biologiya, kimya, geologiya və fizikanın çox müxtəlif sahələrində müvəffəqiyyətlə tətbiq edilir. Maqnit rezonansının iki əsas növü vardır: elektron paramaqnit rezonansı (EPR) və nüvə maqnit rezonansı (NMR). Hər iki rezonans Zeeman effektinə əsaslanır. Bu effekte görə maqnit sahəsində spektral xətlər və ya səviyyələr ayrı-ayrı komponentlərə parçalanır.

Spin xarici sahədə

Elektronların hər biri $1/2$ olmaqla spinə malikdirlər. Əgər nüvə p protondan və n neytrondan ibarətdirsə, ondan onun kütləsi $(p+n)$, tam yükü isə p^+ olacaqdır. Bu halda nüvənin tam spini hər birinin qiyməti $1/2$ olan p və n sayda olan spinlərin vektorial cəminə bərabər olacaqdır.

^1H bir protona malikdir və onun spini $1/2$ – ə bərabərdir. ^2D üçün spin 0 və ya 1 ola bilər (təcrübə: 1).

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

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

Nüvənin spini I kvant ədədi ilə xarakterizə olunur. Hər bir nüvə üçün bu kvant ədədi

$I = 0, 1/2, 1, 3/2$ qiymətlərindən birinə malik olur. I hərəkət miqdarı momenti vektoru fəzada ixtiyari yönələ bilməz. I elə yönəlməlidir ki, onun seçilmiş istiqamət üzrə proyeksiyası ya tam (əgər I tamdırsa), ya da kəsir (əgər I kəsirdirsə) qiymət alsın. Başqa sözlə əgər seçilmiş istiqamət Z oxudursa:

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

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

Beləliklə, istənilən halda $(2I+1)$ sayda müxtəlif komponent mövcud olur. Bu komponentlərin hamısı eyni enerjiyə malik olduqlarından onlar cırlaşmış vəziyyətdədirlər. Xarici maqnit sahəsinin təsiri ilə bu sistemdə $2I+1$ sayda səviyyə əmələ gələ bilər.

VI. ELEKTRON PARAMAQNİT REZONANSI

EPR dedikdə güclü maqnit sahəsində atomun və ya molekulun (paramaqnit hissəciklər) cütlənməmiş elektronları tərəfindən mikrodalğa şüalanmasının rezonans udulması nəzərdə tutulur. Bu metod vasitəsilə aşağıda sadalananlar təyin edilə bilər

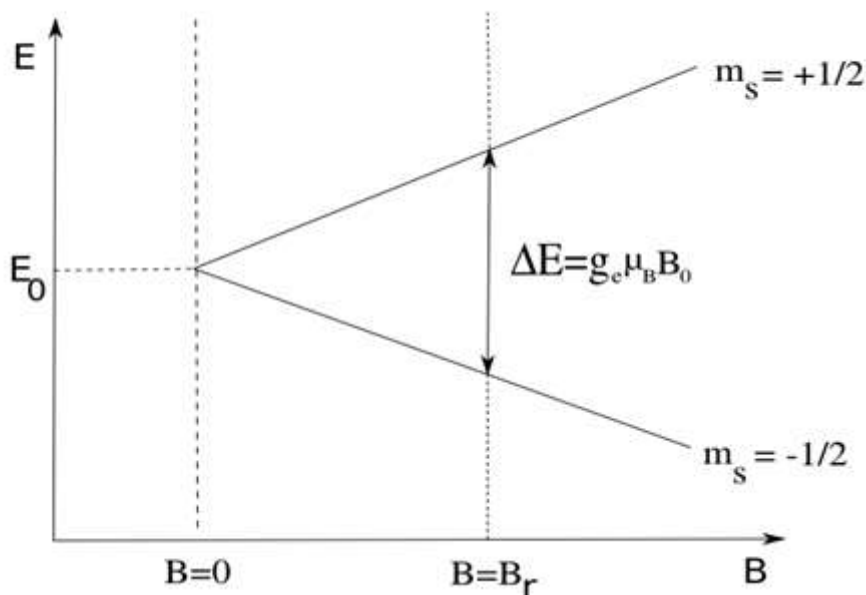
1. Sərbəst radikallar: bərk, maye və ya qaz fazalarda bir cütləşməmiş elektrona malik olan atomlar, molekullar və ya ionlar
2. İonlar: bu hissəciklər beşə və ya yeddiyə qədər cütləşməmiş elektrona malik ola bilərlər
3. Bərk maddələrdə müxtəlif “nöqtəvi” defektlər, digər sözlə, lokalizə olunmuş defektlər
4. Birdən çox cütlənməmiş elektrona malik olan sistemlər: biradikallar və multiradikallar
5. keçiricilik qabiliyyətli elektronlara malik olan sistemlər: yarımkəçiricilər və metallar

EPR metodu 1944-cü ildə rus fiziki E.K.Zavoyski tərəfindən kəşf edilmişdir. Bu metod paramaqnit xassələrə malik olan birləşmələrin, yəni maqnit momentləri cütlənməmiş elektronlarla əlaqədar olan birləşmələrin tədqiqində istifadə edilir.

Keçid mmetallarının ionları və onların kompleksləri, sərbəst radikallar, həmçinin həyəcanlanmış vəziyyətdə olan birləşmələr maqnit momentinə malik ola bilərlər.

EPR-in prinsipləri. Xarici maqnit sahəsi olmadıqda cütlənməmiş elektronlarla malik olan molekul və ya birləşmənin tək elektronlarının maqnit momentlərinin istiqamətlənməsi ixtiyari və xaotik olur. Bu zaman bu elektronların enerjiləri eyni (E_0), ümumi maqnit momenti isə sıfır bərabər olur. Həmin birləşmə güclü maqnit sahəsinə yerləşdirildikdə cütlənməmiş elektronun spini bu sahə ilə iki müxtəlif üsulla tarazlaşır (düzlənir) və nəticədə iki spin halı yaranır: $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Qeyd olunan tarazlaşma ya kənardan qoşulmuş maqnit sahəsi boyunca, və da həmin sahənin əksi (antiparalel) istiqamətləri üzrə reallaşır. Birinci halda ($m_s = -\frac{1}{2}$) elektronların enerjisi ikinci haldakına ($m_s = +\frac{1}{2}$) nisbətən daha aşağı olur. Deməli, bu iki şəkildə düzlənməyə uyğun gələn enerjilərin qiymətləri müxtəlif olur və bunun nəticəsində ilkin halda elektronların spin hallarında mövcud olan cırılma aradan qalxır(şəkil). Bu iki halın enerjisi:

$$\Delta E = E_+ - E_- = h\nu = g_e \mu_B B \quad (1)$$



h = Plank sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ coul·s⁻¹),

ν = şüalanmanın tezliyi,

μ_B = Bor maqnetonu

B = maqnit sahəsinin gücü (tesla ilə)

g_e = g-фактор

Sərbəst elektron üçün maqnit momenti bir Bor maqnetonuna, g -faktor isə 2,0023-ə bərabərdir. g_e – parçalanmanın spektroskopik faktoru adlanır, o 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.

$$\mu_B = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{Coul} \cdot T^{-1} (10^{-21} \text{erq} \cdot \text{Gs}^{-1}) \quad (2)$$

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

Təctübə zamanı h , v və μ_B sabit qalır, g isə B -nin artması ilə azalır. g anlayışı demək olar ki, NMR spektroskopiyada “kimyəvi sürüşmə” anlayışı ilə mahiyyətə eyni mənə daşıyır. EPR spektr dedikdə mikrodalğa şüalanmasının maddə tərəfindən udulmasının maqnit sahəsinin gərginliyindən asılılığının qrafiki təsviri başa düşülür. Beləliklə: əgər gərginliyi 1 tesla (T) = 10^4 Γ aycc (Gs) olan maqnit sahəsində maddə tərəfindən udulan enerji mikrodalğa oblastına ($\lambda = 10^{-3} \text{m} - 1 \text{m}$) düşürsə onda bu udma hadisəsi elektron paramaqnit rezonansı (EPR) adlanır.

Bolsmana görə elektronların E_1 və E_2 səviyyələri üzrə paylanmaları belədir:

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

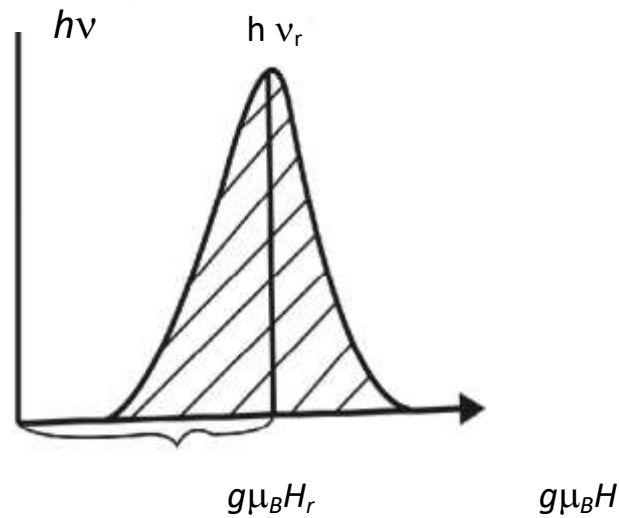
n_1 və n_2 – E_1 və E_2 -dəki elektronların sayıdır.

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

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

şerti 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 qayıdırlar, ya da özlərinin artıq enerjisini ətrafdakı hissəciklərə verərək, onların istilik rəqətmələrini gücləndirirlər (spin-qəfəs relaksasiyası). Həyəcanlanmanın aradan qalxmasının digər bir üsulu isə artıq enerjinin elektronların öz aralarında paylanmasıdır (spin-spin relaksasiyası). Həyəcanlanmış sistemin ilkin hala qayıtması üçün lazım olan vaxt relaksasiya vaxtı adlanır. Spin-qəfəs relaksasiya vaxtı τ_1 , spin-spin relaksasiya vaxtı isə τ_2 ilə işarə olunur. EPR speklərini almaq üçün dəyişən sahənin tezliyini sabit saxlayırlar və sabit maqnit sahəsinin gərginliyini dəyişdirirlər. (3) asılılığının qrafikini göstərək:



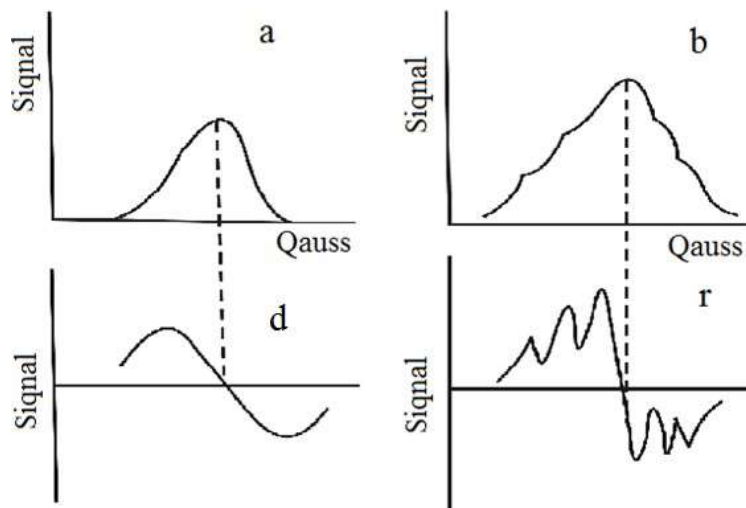
Praktikada adətən ordinat oxunda rezonans zamanı udulan enerjinin intensivliyi, absis oxunda isə xarici maqnit sahəsinin gərginliyi verilir.

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 ayrının sahəsi ilə təyin olunur (ştrixlənmiş sahə). EPR spektirlərini qrafiki olaraq müxtəlif cür çəkmək olar.

1. Udulma intensivliyin sahənin gərginliyindən asılılığına görə (a,b)

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



EPR spektrinin iki müxtəlif üsulla təsviri: *a, b* – udma ayrılırları şəkilində; *d, r* – udma ayrılırlarının birinci tərtib törəməsi şəkilində

Ümumi halda:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Əgər ion sərbəstdirsə: $\Delta E_{1,2} = \Delta E_{2,3} = \Delta E_{3,4}$ (5)

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

Əgər Cr^{3+} liqand sahəsində yerləşirsə (özünün müxtəlif birləşmələrində), onda (5) şərti pozulur və təbii ki, bir pikin əvəzinə bir neçə pik müşahidə olunmalıdır. Həqiqətən də xrom zəylərinin (Cr^{3+} ionlu) EPR spektrlərində 3 pik müşahidə olunur. Bu hadisə, yəni kristaldaxili sahənin təsirindən bir EPR xəttinin parçalanması EPR spektrinin incə quruluşu (İQ) adlanır. Qoşalaşmamış elektronun maqnit momentinin atom nüvəsinin maqnit momenti ilə qarşılıqlı təsirindən EPR spektrinin ifrat incə quruluşu yaranır (İİQ). İİQ-a hidrogen atomu misalında baxaq.

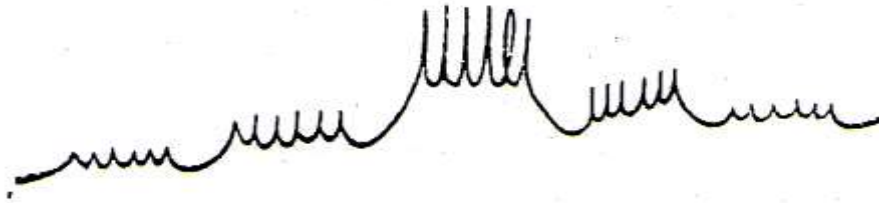
Məlumdur ki, protonun spini $I = \frac{1}{2}$ və onun maqnit momenti üçün iki müxtəlif əks orientasiyalar

$+\frac{1}{2}$ və $-\frac{1}{2}$ mümkündür. Proton məxsusi kiçik sahəyə σH -a malikdir. Elektronun spinindən

asılı olaraq σH $H = \frac{h\nu}{g\mu_B}$ ilə ya toplanır, ya da ondan çıxılır,

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

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



Şəkil. Apatitin EPR spektri

Aşağıdakı İİQ tipləri mövcuddur:

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

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

EPR metodu aşağıdakı sistemlərin tədqiqində istifadə olunur:

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

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

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

EPR metodunun bir sıra tətbiqləri

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

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

Kimyəvi proseslərin tədqiqi zamanı əksər hallarda radikalların təkə identifikasiyası yox, həm də onların qatılığının təyin edilməsi zəruriyyəti yaranır. Sərbəst radikal polimerləşməsi zamanı sərbəst radikalların EPR metodu ilə bilavasitə təyin edilməsində qarşıya çıxan çətinlik onunla əlaqədardır ki, belə hallarda radikalların qatılığı həddən artıq kiçik olur. Tədqiqatlar nəticəsində EPR metodu ilə maye və bərk fazalarda böyüyən makroradikalların identifikasiyası aparılmış, onların qatılıqları təyin edilmiş, zəncirlərin inkişafı və qırılması proseslərinin sürət sabitləri müəyyənləşdirilmişdir. .

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

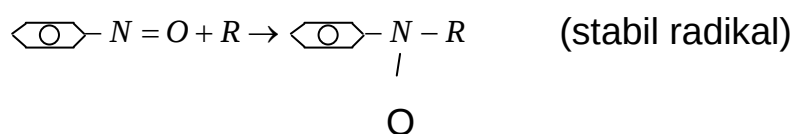
Əgər sistemdə olan hissəciklər arasında mübadilə prosesləri baş vermirsə və ya mübadilə ləng formada (EPR-in xarakteristik vaxtı ilə müqayisədə) gedirsə onda həmin çoxkomponentli sistemin spektri onu təşkil edən hissəciklərin spektrlərinin cəmi kimi təsvir edilə bilər (hissəciklərin prosesdə payı nəzərə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

3.EPR metodu paramaqnit mərkəzlər haqda çox mühüm informasiyalar verir. Məsələn, bu metod vasitəsilə qəfəsə izomorf formada daxil olan ionları qəfəsə daxil olmayan mikrohissəciklərdən birmənalı şəkildə fərqləndirmək olur. Bu halda kristaldakı tədqiq olunan ion haqda tam informasiya əldə edilir: valentlik, koordinasiya, lokal simmetriya, elektronların hibridləşməsi, kristal sahəsinin tam xarakteristikası və müvafiq kimyəvi əlaqə haqda tam məlumat.

EPR spektroskopiyasında “spin nişanı” və “spin tələsi” metodları geniş tətbiq olunur. Birinci halda diamaqnit molekula stabil radikal (“nişan”), məsələn, $\frac{R_1}{R_2} \rangle N - O$ tipli radikal birləşdirirlər.

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

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



R – reaksiya vaxtı əmələ gələn qeyri-stabil radikal

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

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

VII. NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTROSKOPİYASI (NMR)

1. Nüvə maqnit rezonansı hadisəsi

Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası (NMR) – spektroskopiya metodu olaraq radiotezlikli şüaların təsiri ilə atom nüvələrində maqnit energetik səviyyələri arasındakı keçidlərin öyrənilməsi ilə məşğul olur. Yalnız sıfırdan fərqli spin kvant ədədinə (I) malik olan nüvələrdə NMR müşahidə oluna bilər. Nüvənin spin kvant ədədi həmin nüvənin tərkibinə daxil olan proton və neytronların sayı ilə təyin edilir. Bu sahədə aşağıdakı empirik qayda mövcuddur:

1. Protonlarının və neytronlarının sayı cüt olan nüvələrdə I sıfıra bərabərdir;
2. Protonlarının və neytronlarının hər ikisinin sayı tək olan nüvələrdə I tam qiymətlər (1,2,3...) alır;
3. Protonlarının sayı cüt, neytronlarının sayı tək və ya əksinə, protonlarının sayı tək, neytronlarının sayı cüt olan nüvələrdə I kəsir ($1/2, 3/2, 5/2$ və s.) qiymətlər alır.

H_0 gərginlikli qoşulmuş maqnit sahəsində I spin ədədinə malik olan nüvə $2I + 1$ orientasiya ala bilər (və ya $2I + 1$ sayda energetik səviyyədə yerləşə bilər). H_0 kəmiyyətinin qiyməti artdıqca həmin energetik səviyyələr arasında enerji fərqi də artır (şəkil 1.). Lakin H_0 kəmiyyətinin verilən hər hansı bir qiymətində bu fərq sabit qalır. İki qonşu energetik səviyyə arasındakı fərq aşağıdakı ifadə ilə təyin edilir:

$$\Delta E = H_0 \gamma \hbar / 2\pi$$

γ hiromaqnit nisbət adlanır və o fundamental nüvə sabitidir. Bu kəmiyyət maqnit momenti μ ilə nüvənin spini I arasında mütənasiblik əmsalıdır (γ elementar hissəciyin maqnit dipol momentinin onun mexaniki momentinə nisbətidir):

$$\gamma = \frac{2\pi\mu}{\hbar I}$$

γ - hiromaqnit nisbəti

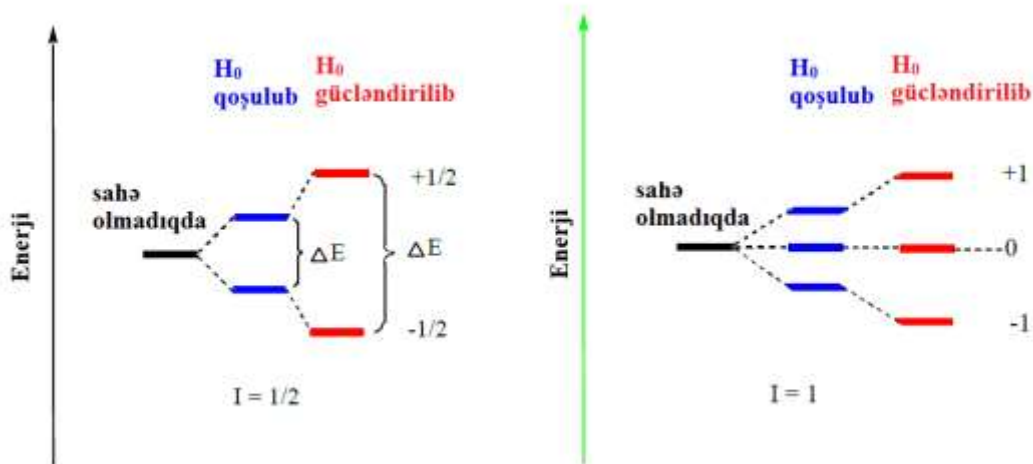
H_0 – xarici maqnit sahəsinin gərginliyi

$\hbar$ – Plank sabiti

Deməli, mahiyyətə NMR eksperimenti nüvəyə müvafiq enerji (ΔE) verməklə onu bir energetik səviyyədən daha yuxarı səviyyəyə keçirməkdən ibarətdir.

$$\Delta E = h\nu$$

ΔE kəmiyyətinin dəqiq qiyməti həyəcanlandırılan nüvənin molekulyar sistemdə əhatəsindən asılı olduğundan, həmin kəmiyyəti təcrübi yolla təyin etməyə əsaslanaraq molekulun quruluşunu müəyyənləşdirmək mümkündür.



Şəkil 1. H_0 gərginlikli xarici maqnit sahəsinə daxil edildikdə nüvədə səviyyələrin əmələ gəlməsi

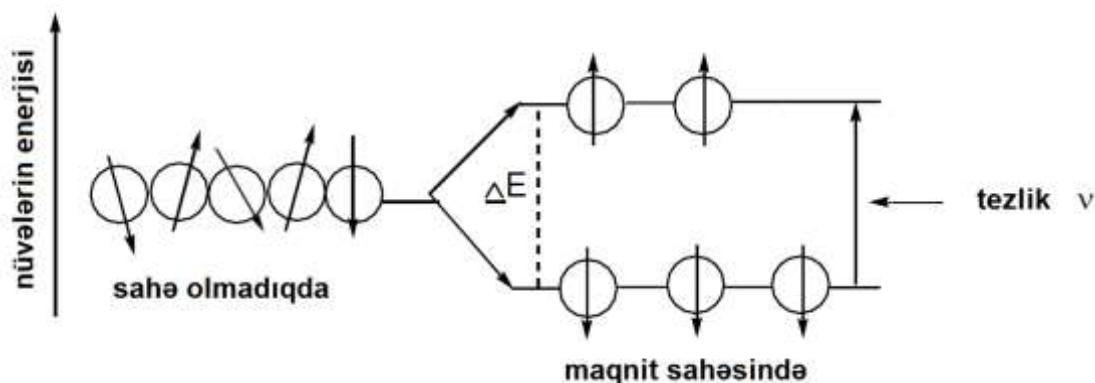
Karbonun və oksigenin daha çox yayılmış izotopları olan ^{12}C və ^{16}O , həmçinin bir çox başqa nüvələr, məsələn, deuterium, diamagnet olduqlarından NMR spektrində siqnala malik olmurlar. Üzvi maddələrin tərkibində tez-tez rast gəlinən atomlar içərisində ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{17}O izotopları maqnit momentinə malikdirlər. Üzvi maddələrin tədqiqində daha çox istifadə olunanlar proton maqnit rezonansı (PMR və ya NMR ^1H) və NMR ^{13}C metodlarıdır.

2. Proton maqnit rezonansı (PMR və ya NMR ^1H)

NMR tədqiqatlar üçün maddəni müvafiq həlledicidə həll edirlər. Əlavə edək ki, bərk maddələrin tədqiqi “enli xətlər NMR”-i metodu ilə aparılır. Analiz üçün $\sim 10\text{-}20$ mq maddə lazım gəlir. Həlledici seçildikdə iki şərtə diqqət yetirilməlidir: a) tədqiq olunan maddə həmin həlledicidə yaxşı həll olmalıdır; b) həlledici ilə həll olan (tədqiq olunan) maddənin rezonans siqnalları bir-birindən tam ayrı şəkildə müşahidə olunmalıdır. PMR tədqiqatlarında deuteriumlaşdırılmış həlledicilərdən istifadə etmək daha əlverişlidir və bu onunla əlaqədardır ki, deuterium NMR siqnalına malik deyil. İçərisində tədqiq olunan maddənin məhlulu olan ampula güclü maqnitin qütbləri arasında yerləşdirildikdə maqnit sahəsinin təsiri ilə protonlar ani olaraq həmin H_0

sahəsinə nəzərən orientasiya alırlar (istiqamətlənirlər). İlk anda sahə istiqamətində və sahəyə əks istiqamətdə orientasiya olunmuş nüvələrin sayı demək olar ki, eyni olur (50% və 50%) (şəkil 2.).

Nüvələr (spinlər) sistemi ilə onların əhatəsi (qəfəs) arasındakı enerji mübadiləsi nəticəsində aşağı səviyyədə nüvələrin sayı sürətlə artaraq 50%-dən bir az çox qiymətə çatır. Sahə istiqamətinə yönəlmiş elektronların enerjisi sahənin əksi istiqamətinə yönəlmiş elektronların enerjisindən daha az olur.



Şəkil 2. H_0 xarici maqnit sahəsinin təsiri ilə protonların orientasiyası

$\Delta E = h\nu$ formulu göstərir ki, elə bir tezlik var ki, onun qiyməti məhz sahənin əksi istiqamətinə yönəlmiş elektronların enerjisi ilə sahə istiqamətinə yönəlmiş elektronların enerjisinin fərqinə bərabər olur. Nüvəyə məhz bu tezliklə təsir etdikdə onun energetik vəziyyəti dəyişir. Bu zaman daha aşağı energetik halda olan nüvələr yuxarı səviyyəyə keçir və əksinə. Nəzərə alsaq ki, aşağı səviyyədə olan nüvələrin sayı bir qədər çoxdur, onda deməli bu qarşılıqlı təsir zamanı aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə keçidlərin sayı da çox olacaq və bununla əlaqədar tədqiq olunan sistem tərəfindən elektromaqnit şüalanmasının udulması baş verəcəkdir. Məhz bu udulma NMR signalı verir. Bu keçidə səbəb olan tezlik verilən nüvənin rezonans tezliyi adlanır. Rezonansa digər yolla da nail olmaq olar. Bu halda tezlik sabit saxlanılır maqnit sahəsinin gərginliyi müvafiq həddə qədər dəyişdirilir.

Energetik səviyyələrin dolma dərəcələri arasında fərqin əmələ gəlməsi (mövcud olması) üçün molekulyar hərəkət enerjisinin nüvə spininə ötürülməsi zəruridir. Energetik səviyyələrin dolma dərəcələri arasında fərqin yaranması üçün nüvənin maqnit sahəsinə daxil edilməsindən sonra müəyyən vaxt keçməlidir. Bu vaxt **spin-qəfəs relaksiası** adlanır. Bu kəmiyyət NMR-də xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu vaxtın qiyməti az olduqda (enerjisinin nüvə spininə ötürülməsi sürətlə baş verdikdə) NMR signalı genişlənmiş olur. Spin-qəfəs relaksiasının böyük qiyməti (məsələn, ^{13}C

nüvəsində) udma siqnallarının müşahidə olunmasını çətinləşdirir: nisbətən güclü dəyişən maqnit sahəsinə daxil edilən zaman səviyyələrin dolma dərəcələrinin tədricən bərabərləşməsi onun cihazda qeyd olunmasından daha tez baş verir (deməli siqnal itir). Məhz bu səbəbdən ^{13}C NMR-in həssaslığı ^1H NMR-in həssaslığından azdır.

NMR spektrlərinin əsas xarakteristikaları aşağıdakılardır:

kimyəvi sürüşmə, multipletlik, spin-spin qarşılıqlı təsirinin sabiti, rezonans siqnalının sahəsi (intensivlik).

Bu xarakteristikalar öz növbəsində aşağıdakılardan asılıdır:

Tədqiq edilən nüvənin və ya nüvələr qrupunun kimyəvi əhatəsi; maqnit momentinə malik olan qonşu nüvələrin sayı və nisbi yerləşməsi; analiz olunan nüvələrin molekulun müxtəlif quruluş fraqmentlərində sayı.

3. Kimyəvi sürüşmə

Verilən protonun siqnalının vəziyyəti ilə standartın siqnalının vəziyyəti arasındakı fərq həmin protonun **kimyəvi sürüşməsi** adlanır. Standart kimi çox vaxt tetrametilsilandan ($\text{TMS} - \text{Si}(\text{CH}_3)_4$) istifadə edilir. Spektri elə çəkirlər ki, H_0 soldan sağa artsın. Bu zaman TMS-in siqnalı sıfır qəbul edilir.

Kimyəvi sürüşmənin vahidi kimi cihazın tezliyinin millionda bir hissəsi (m.h.) götürülür və o δ ilə işarə edilir.

$$\delta = \frac{(\nu_{\text{maddə}} - \nu_{\text{etalon}})}{\nu_{\text{cihaz}}} \cdot 10^6 = \Delta\nu \cdot 10^6 / \text{cihazın işçi tezliyi, (Hz)}$$

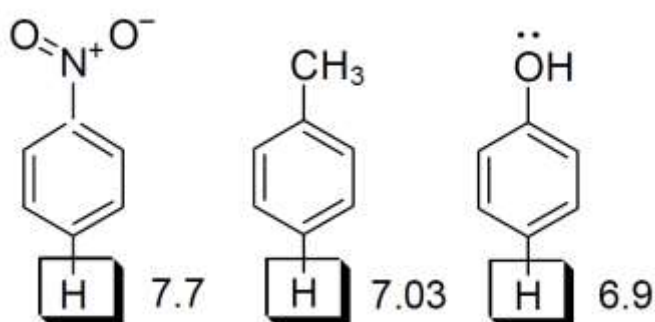
Əgər TMS-in siqnalını 0 (sıfır), siqnalın zəif sahəyə (və ya yuxarı tezliyə) tərəf sürüşməsinə müsbət kimyəvi sürüşmə kimi qəbul etsək onda bu şkala σ şkala adlanır. Əgər TMS-in rezonans siqnalını 10m.h. qəbul etsək və işarələnməni əksinə çevirsək (yazsaq) onda alınan şkala praktikada çox az istifadə olunan τ şkalası adlanır.

Təcrübə göstərir ki, müxtəlif sinif üzvi birləşmələrdə protonların kimyəvi sürüşmələri müxtəlif oblastlarda yerləşir və buna əsaslanaraq NMR siqnalının vəziyyətinə görə maddənin quruluşu təyin edilə bilər.

Molekulun tərkibinə daxil olan protona təsir edən maqnit sahəsi nadir hallarda tam dəqiqliklə H_0 -a bərabər olur. Bu protona H_0 -dan müəyyən qədər fərqli olan H_{eff} sahəsi təsir edir. Məsələn burasındadır ki, qoşulmuş H_0 xarici maqnit sahəsi elektron

təbəqələrinin elektronlarını nüvə ətrafında dövr etməyə (sirkulyasiya) məcbur edir və nəticədə H_0 sahəsinə əks istiqamətlənmiş maqnit sahəsinə induksiya edir (bir növ yaradır). Bunun nəticəsində nüvə H_0 -n tam gərginliyindən müəyyən qədər ekranlaşır. Deməli, nüvənin ətrafında elektron sıxlığı azaldıqca onun induksiya olunmuş maqnit sahəsi tərəfindən ekranlaşma dərəcəsi azalmalıdır. Bundan belə bir vacib nəticə çıxır ki, hidrogen atomunun (protonun) ekranlaşma dərəcəsi həmin karbon atomuna birləşmiş digər qrupların elektron effektlərindən asılıdır. Bununla belə protonun kimyəvi sürüşmələrinə digər faktorlar da təsir edir.

Məsələn, benzolun mono-əvəz olunmuş birləşmələrində para-protonların siqnalı elektronoakseptor əvəzedicilərin təsiri ilə zəif sahələrə tərəf, elektronodonor əvəzedicilərin təsiri ilə isə güclü sahələrə tərəf sürüşür (şəkil 3.)



Şəkil 3. Nitrobenzol, toluol və fenol molekullarında
para-protonların kimyəvi sürüşmələri

Qeyd edək ki, kimyəvi sürüşmənin qiyməti heç də həmişə elektron sıxlığının artması və ya azalması əsasında izah oluna bilməz. Məsələn, məlumdur ki, karbon atomunun elektromənfiliyi aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:

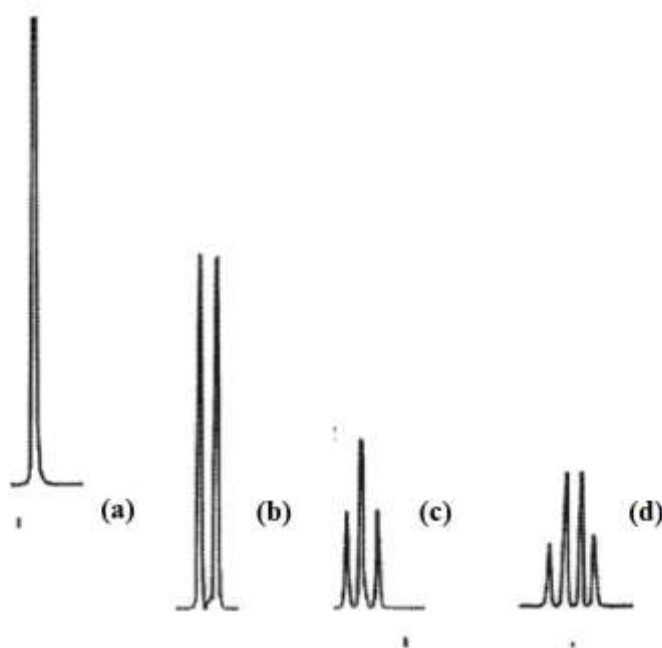
$$Csp^3 < Csp^2 < Csp$$

Bu əsasda gözləmək olardı ki, etan-etilen-asetilen sırasında asetilenin protonları daha çox dezekranlaşmış olmalıdır. Lakin, təcrübə göstərir ki, asetilenin protonları daha çox ekranlaşmış vəziyyətdədir (1.8 m.h.). Bu “anomaliya” **diamaqnit anizotropiyası effekti** əsasında izah edilə bilər. Bu effektdə görə molekulun ekranlaşması və ya dezekranlaşması molekulun xarəici maqnit sahəsinə nəzərən orientasiyasından asılıdır. Maddədə protonlar ya maqnitcə ekvivalent (izoxor), ya da maqnitcə qeyri-ekvivalent (qeyri-izoxor) olurlar.

4. Spin-spin qarşılıqlı təsiri

Protonların (proton qruplarının) siqnalları spektrdə ya tək xətt (belə siqnal sinqlet adlanır), ya da xətlər qrupu şəklində ola bilər. Əgər siqnal müəyyən intensivlikli iki xətt şəklindədirsə o dublet, üç xətt şəklindədirsə o triplet, qörd xətt şəklindədirsə kvadruplet və ya kvartet adlanır. Əgər siqnal altı və ya daha çox xətdən ibarət qrup şəklindədirsə o adətən multiplet adlanır (şəkil 4.).

İstənilən multipletin hər bir xətti digər eyni bir multipletin xəttlərindən eyni bir hers sayda aralıda olur. Hər bir multipletdə xətlərin intensivliyi Paskal üçbucağı adlanan cədvəldən təyin edilə bilər (cədvəl 1).



Şəkil 4. NMR ^1H siqnalları: a – sinqlet (işarəsi s); b – dublet (d); c – triplet (t); d – kvadruplet (k)

Spektrdə xətlərin vəziyyəti (kimyəvi sürüşmə) aşağıdakı kimi təyin edilir: Sinqlet siqnal halında bu heç bir çətinlik törətmir. Sadəcə siqnalın müşahidə olunduğu m.h. qeyd olunur. Dubletdə kimyəvi sürüşmə aşağıdakı kimi təyin edilir. Dubletin “ağırlıq mərkəzi” tapılır və ona müvafiq olan m.h. yazılır. Triplet, kvadruplet və digər multipletlər halında kimyəvi sürüşmə üçün iki qiymət yazılır: a) sol qiymət – multipletin ən soldakı komponentinin vəziyyəti; b) sağ qiymət - multipletin ən sağdakı komponentinin vəziyyəti. Kimyəvi sürüşmənin qiymətini yazdıqda vergüldən sonra iki rəqəm yazılır.

Protonun signalının komponentlərə parçalanması spin-spin qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Bu mahiyyətə protonların spinlərinin elektron əlaqələr vasitəsilə qarşılıqlı təsiri deməkdir.

Məlumdur ki, Pauli prinsipinə görə iki nüvəni bir-biri ilə birləşdirən elektronlar cütləşmiş halda olurlar, yəni onların spinləri antiparaleldir. Maqnit sahəsində hər bit nüvə öz spinini əlaqəni yaradan elektronların birinin spini ilə elə cütləşdirməyə meyl edir ki, spinlərin əksəriyyəti antiparalel olsun və bu halda davamlılıq daha yüksək olur.

Protonun signalının komponentlərə parçalanması spin-spin qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Bu mahiyyətə protonların spinlərinin elektron əlaqələr vasitəsilə qarşılıqlı təsiri deməkdir.

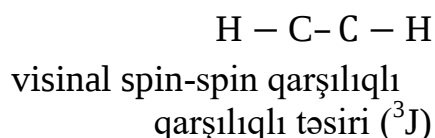
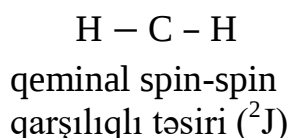
Məlumdur ki, Pauli prinsipinə görə iki nüvəni bir-biri ilə birləşdirən elektronlar cütləşmiş halda olurlar, yəni onların spinləri antiparaleldir. Maqnit sahəsində hər bit nüvə öz spinini əlaqəni yaradan elektronların birinin spini ilə elə cütləşdirməyə meyl

Parçalanmanı verən ekvivalent nüvələrin sayı	Müşahidə olunan signalın multipletliyi	Xətlərin nisbi intensivliyi və onların müşahidə olunan multipletdə yerləşməsi
0	sinqlet	1
1	dublet	1 1
2	triplet	1 2 1
3	kvadruplet	1 3 3 1
4	kvintet (pentet)	1 4 6 4 1
5	sextet	1 5 10 10 5 1
		δ

edir ki, spinlərin əksəriyyəti antiparalel olsun və bu halda davamlılıq daha yüksək olur.

Adətən spin-spin qarşılıqlı təsiri üç əlaqədən o yana demək olar ki, təsir etmir.

İki əlaqədən sonra reallaşan spin-spin qarşılıqlı təsiri qeminal, üç əlaqədən sonra reallaşan spin-spin qarşılıqlı təsiri isə visinal qarşılıqlı təsir adlanır.



Signalın formasını (multipletliyini) əvvəlcədən aşağıdakı qayda əsasında söyləmək mümkündür:

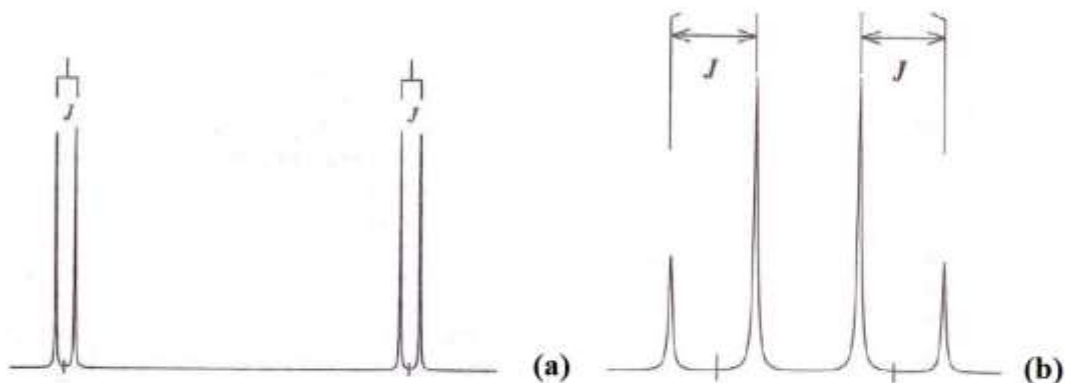
– Əgər hər hansı bir A qrupunun n sayda protonu digər bir B qrupunun n' sayda protonu ilə qarşılıqlı təsirdədirsə onda A qrupunun signalı $n' + 1$ xətdən, B qrupunun signalı isə $n + 1$ xətdən ibarət olacaqdır.

Qeyd edək ki, ümumi qayda $2nI+1$ -dir (belə ki, proton üçün $I = \frac{1}{2}$ olduğundan multipletlik $n + 1$ olur). Beləliklə: PMR spektrində bu və ya digər parçalanma maddənin quruluşunu təyin etməyə imkan verir.

5.Spin-spin qarşılıqlı təsiri sabiti

Əvvəldə qeyd edildiyi kimi əgər spektrdə signal multiplet şəklindədirsə (dublet triplet

kvadruolet və s.) onda istənilən multipletin hər bir xətti digər eyni bir multipletin xəttlərindən eyni bir hers sayda aralı olacaq. Bu məsafənin ədədi qiyməti spin-spin qarşılıqlı təsiri sabiti adlanır və o J ilə işarə edilir (şəkil 5.)



Şəkil 5. a) siqnalın dubletə parçalandığı halda spin-spin qarşılıqlı təsiri sabiti (J);
b) siqnalın kvadruoletə parçalandığı halda spin-spin qarşılıqlı təsiri sabiti (J)

Spin-spin qarşılıqlı təsiri sabiti nüvələr arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir və o H_0 – dan asılı deyil. Bu çox vacib məsələdir. Məsələn, bu əsasda spektri iki müxtəlif radiotezlikdə çəkməklə sinqlet siqnalı dubletdən fərqləndirmək olar. Əgər verilən halda iki xəttin arasındakı herslərlə verilmiş interval dəyişməzsə, deməli müşahidə olunan siqnal dubletdir.

6. Siqnalın intensivliyi

NMR eksperimentində kimyəvi sürüşməyə görə ekvivalent olan protonların nisbi miqdarını təyin etmək mümkündür. Digər sözlə, NMR metodu ilə təyin etmək olur ki, müşahidə olunan siqnal neçə protonun hesabına əmələ gəlib.

– Siqnalın intensivliyi hər bir tipə məxsus protonların miqdarı ilə mütənasib olub pikin sahəsi ilə ölçülür. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, pikin hündürlüyü protonların dəqiq sayını vermir, o yalnız bu sayla mütənasib olur. NMR təcrübəsində müxtəlif siqnalların pik hündürlüyünü müqayisə etməklə bu siqnallar üçün “məsuliyyət daşıyan” protonların nisbi saylarını təyin edirlər.

7. Karbon NMR spektroskopiyası

Məlumdur ki, mürəkkəb üzvi birləşmələrin bir sıra fraqmentlərində (sahələrində) C–H əlaqəsi olmur. Belə hallarda NMR 1H spektroskopiyası informasiya baxımından tamlığa

malik olmur. Bu çatışmazlıq o vaxt aradan qaldırıla bilər ki, karbon atomları da hidrogen atomları kimi NMR metodu ilə tədqiq olunsun.

Bu məsələ ilə bağlı prinsipial çətinlik onunla əlaqədardır ki, karbonun əsas izomeri olan ^{12}C NMR-də aktiv deyil. Bununla belə elementar karbonun 1,1%-i $I = \frac{1}{2}$ spinə malik olan ^{13}C izomerindən ibarətdir və bu müvafiq NMR tədqiqatları aparmağa imkan verir. ^{13}C nüvəsinin həssaslığı (relaksasiya vaxtının böyük qiyməti) protonun həssaslığının cəmişi 1,6%-ni təşkil edir. NMR ^{13}C metodunun ümumi həssaslığı NMR ^1H metodunun ümumi həssaslığının $\sim 1/5700$ hissəsini təşkil edir.

NMR ^{13}C metodunun əsas xüsusiyyətləri aşağıdakılardır:

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

8. NMR-in bəzi tətbiq sahələri.

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

İnfraqırmızı spektroskopiya (İQS) metodu kimi NMR metodu da kimyəvi maddələrin molekulyar quruluşu ilə bağlı bir çox mühüm məlumatlar əldə etməyə imkan verir. Lakin İQS-dən fərqli olaraq NMR metodu tədqiqatçını daha dərin informasiya ilə təmin edir. Bu metod vasitəsilə nümunədə baş verən dinamik prosesləri tədqiq etmək mümkün olur: kimyəvi reaksiyaların sürət sabitləri, molekul daxili

fırlanmanın energetik sədlərinin qiymətləri təyin edilir. Bundan əlavə NMR metodu vasitəsilə kimyəvi reaksiyaların gedişində əmələ gələn aralıq hissəciklərin spektrlərini çəkmək mümkün olur.

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

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

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

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

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

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

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

VIII.RENTGENJQRAFIYA

1. Ümumi məlumat

Tədqiqatlarda istifadə olunan şüalanmanın növündən asılı olaraq aşağıdakı difraksiya metodları mövcuddur: rentgenoqrafiya, elektronqrafiya və neytronoqrafiya. Onlar üçün ümumi olan cəhət ondan ibarətdir ki, həmin şüalar kristallik maddədən keçdikdə difraksiyaya uğrayırlar. Bu onunla əlaqədardır ki, atomlararası məsafələri 10^{-10} m tərtibində olan kristal özək həmin şüalar üçün difraksiya qəfəsi rolunu oynayır, çünki onların dalğa uzunluqları atomlararası məsafələrlə eyni tərtibdədir.

Maddədən keçdikdə rentgen şüaları atomların elektron təbəqələri ilə qarşılıqlı-təsirdə olur. Ona görə də difraksiya mənzərəsi maddədə elektron sıxlığının paylanması özündə əks etdirir.

Elektronqrafiyada elə enerjiyə malik elektronlar istifadə olunur ki, onlar elektron təbəqələri ilə yox, atomun elektrostatik sahəsi ilə qarşılıqlı-təsirdə olurlar. Belə qarşılıqlı-təsir rengen şüaları halındakından əhəmiyyətli dərəcədə güclüdür. Ona görə də elektronların difraksiyasının enerjisi rentgen difraksiyasının intensivliyindən 10^6 dəfə çox olur.

Neytronoqrafiya metodunda neytronlar nüvə qüvvələrinin delta potensialı ilə qarşılıqlı-təsirdə olurlar. Bu metodda intensivlik rentgenoqrafiya ilə müqayisədə 100 dəfə azdır. Buna baxmayaraq rentgenoqrafiya və elektronqrafiyadan fərqli olaraq neytronoqrafiya metodu ilə çox asan şəkildə dövrü cədvəldə bir-birinə çox yaxın olan elementləri bir-birindən ayırmaq olur.

Bu metodlarda istifadə olunan şüaların dalğa uzunluqları aşağıdakı kimidir:

1)rentgenoqrafiya $0,7 \cdot 10^{-10}$ - $3 \cdot 10^{-10}$ m

2)elektronqrafiya $3 \cdot 10^{-12}$ - $6 \cdot 10^{-12}$ m (De Broyl dalğa uzunluqlarına malik elektronlar)

3)neytronoqrafiya 10^{-10} m dalğa uzunluğuna malik istilik neytronları

Rentgenoqrafiya difraksiya metodları içərisində ən çox istifadə olunanıdır. Bu metod kristallik maddələrin tədqiqində ən effektiv olanıdır. Bununla belə rentgenoqrafiya yaxın tərtibdə nizamlılığa malik olan qeyri-kristallik kondensləşmiş fazaların tədqiqində də geniş istifadə olunur. Rentgenoqrafiya metodu vasitəsilə alınmış nəticələr praktiki olaraq kristallokimyanın əsasını təşkil edir.

Rentgenoqrafiyanın əsasında elektromaqnit rentgen şüalanmasının ($\lambda \sim 0.1$ нм) atomların elektron təbəqələri (şüanı səpələyən mərkəzlər) tərəfindən səpələnməsi nəticəsində alınan difraksiya mənzərəsinin analizi (şərhi) durur. Xüsusi olaraq qeyd etmək lazımdır ki, rentgenoqrafiya dedikdə rentgen şüalanmasının maddə tərəfindən udulmasına və şüalandırılmasına əsaslanan əsaslanan rengen spektroskopiyası nəzərdə tutulmur.

Rentgenoqrafiyanın iki metodu mövcuddur:

1.Rengen quruluş analizi

2.Rengen faza analizi

Rengen quruluş analizi daha ümumi və informativ xarakter daşıyır. Bu metod kristallik quruluşun bütün detallarını birmənalı şəkildə müəyyən etməyə imkan verir. Rengen quruluş analizi metodunun obyektı monokristaldır.

Rengen faza analizi maddəni identifikasiya etməyə, həmçinin kristallik quruluşun bir sıra parametrlərini müəyyənləşdirməyə imkan verir. Rengen faza analizi metodunun obyektləri polikristallik nümunələrdir.

Rengen faza analizi (RFA) metodunun əsasını aşağıdakı prinsiplər təşkil edir:

–Müşahidə olunan difraksiya mənzərəsi tədqiq olunan kristallik maddənin fərdi xarakteristikasıdır

–Hər bir kristallik faza həmişə eyni difraksiya spektri alınır. Bu spektr müstəvilərarası məsafələrin (d_{hkl}) dəsti və onlara uyğun olan intensivliklərlə (I_{hkl}) xarakterizə olunur.

–Fərdi fazalar qarışığının rəngən difraksiya spektri qarışığın komponentlərinin difraksiya spektrlərinin superpozisiyasıdır

–Fərdi fazalar qarışığının rəngən difraksiya spektri əsasında nümunənin tərkibinə daxil olan kristallik fazaların miqdarı nisbətini müəyyənləşdirmək olar.

Rentgenoqrafiya metodları ilə həll edilən məsələlərə aşağıdakıları aid etmək olar:

- Bərk fazanın identifikasiyası
- Faza tərkibinin vəsfi və miqdarı müəyyən edilməsi
- Kristallik quruluşların tipinin təyini
- Elementar qəfəslərin parametrlərinin təyini
- Bərk məhlulların quruluşunun tədqiqi
- Tərkib-xassə hal diaqramlarının tədqiqi
- Faza keçidlərinin (o cümlədən polimorf çevrilmələrin) öyrənilməsi
- Xarici təsir altında baş verən quruluş dəyişikliklərinin (termiki genişlənmə, deformasiya) öyrənilməsi
- Real quruluşun aşkarlanması: defektlər; tekstura; atomların düzülüşündəki nizamıslıq; kristallitlərin ölçüləri; təbəqənin (plenkənin) qalınlığı
- Atomların koordinatlarının (əlaqələrin uzunluqları; valent bucaqları) təyini
- Elektron sıxlığının paylanması (və deməli kimyəvi əlaqənin tipinin) öyrənilməsi

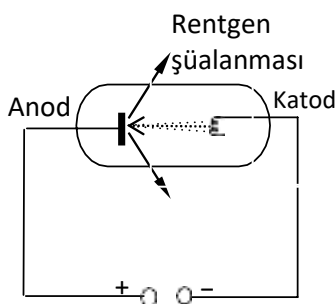
Rentgenoqrafiyanın tədqiqat obyektləri bərk maddələr, çox nadir hallarda mayelərdir:

- Kristallar
- Keramikalar
- Tozlar (klassik rentgenoqrafiya)
- Polimerlər
- Şüşələr (kiçik bucaqlarda rentgenoqrafiya)
- Mayelər

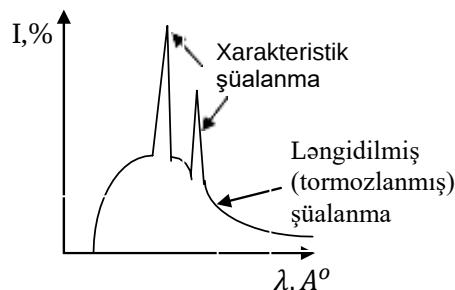
Qeyd etmək lazımdır ki, rentgenoqrafiya metodlarının istifadəsi zamanı kristalloqrafiyanın elementləri haqda biliklərə yiyələnmək zəruridir.

2.Rentgenoqrafiya metodunun fiziki əsasları

Rentgen şüalarının alınması və təbiəti. Təbiidir ki, rentgenoqrafiya metodunun istifadəsi üçün ilk növbədə rentgen şüalarının mənbəyi mövcud olmalıdır. Rentgenoqrafiyada istifadə olunan şüa mənbələrinin işi elektronların dəstinin maddə ilə toqquşmasına əsaslanır (şəkil VIII.1.)



Şəkil VIII.1. Rentgen borusunun sxemi



ŞəkilVIII.2.Rentgen borusunun spektri

Rentgenoqrafiyada istifadə olunan rentgen borusu yüksək dərəcədə vakuumlaşdırılmış şüşə borudur. Bu boruya iki elektrod daxil edilir: massiv anod və cərəyanla közərdilən və fokuslayıcı qurğu ilə əhatə olunmuş volfram sap (məftil) şəklində katod. Rentgen borusunun iş prinsipi aşağıdakı kimidir: katod məftil cərəyanla yüksək temperatura qədər közərdilir və nəticədə elektronların emissiyası (maddədən ayrılması) baş verir. Borunun daxilində güclü elektrik sahəsi yaranır və bu sahə elektronların anod istiqamətində hərəkətini sürətləndirir. Mis, kobalt, dəmir və ya molibden elementindən düzəldilmiş anodla (cədvəl VIII.1.) toqquşduqda elektronlar rentgen şüalanması əmələ gətirirlər. Bu şüalanma zəif şüaudmaya malik materialdan (məsələn, berillium) düzəldilmiş “pəncərələrdən” kənara çıxırlar.

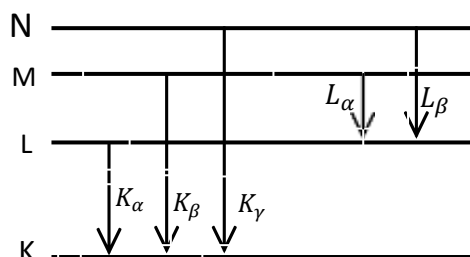
Cədvəl VIII.1.

Anod elementi	Filtirin elementi	$\lambda, \text{\AA}$		
		$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\alpha$
Fe	Mn	1.935970	1.939910	1.9373
Co	Fe	1.788920	1.792780	1.7902
Cu	Ni	1.540510	1.544330	1.5418
Mo	Nb	0.709260	0.713543	0.7107

Elektron anoda düşdükdə aşağıdakı proseslər baş verir(şəkil VIII.2.):

1.Elektronların tormozlanması (ləngidilməsi). Bu halda yaranan elektromaqnit şüalanması tormozlanmış (ləngidilmiş) şüalanma (ağ, bütöv, yeni fasiləsiz spektr) adlanır.

2.Metal atomlarının aşağı səviyyələrindən elektronların vurulub çıxarılması və sonradan elektronun yuxarı səviyyələrdən qismən boşalmış aşağı səviyyələrə keçməsi (şəkil VIII.3.) Bu şüalanma xarakteristik elektromaqnit şüalanması adlanır.



Şəkil VIII.3.Atomun elektron təbəqələrinin energetik səviyyələrinin və xarakteristik şüalanmanın spektral xətlərinin sxematik təsviri

Rentgenoqrafiyada əsas əhəmiyyət daşıyan monoxromatik xarakteristik şüalanmadır. Bu şüalanmanın maksimal intensivliyə malik olan xətti K_{α} xəttidir (şəkil VIII.3.və cədvəl VIII.1.). Bu xəttin özü $K_{\alpha 1}$ və $K_{\alpha 2}$ xətlərindən ibarət olduğundan 1s səviyyəsindən 2p səviyyəsinə iki keçid mümkündür. Lazımi dalğa uzunluğuna malik monoxromatik şüa almaq üçün xüsusi filtr vasitəsilə rentgen borusunun spektrindən həmin xətti “kəsib çıxarırlar”. Həmin filtr elə metalın nazik folqası olur ki, həmin metalın dövrü sistemdə sıra nömrəsi anodun hazırlandığı metalın sıra nömrəsindən bir vahid kiçik olur (cədvəl VIII.1.).

Difraksiya quruluş tədqiqatlarının üç eksperimental metodu mövcuddur: 1)Laueye metodu; 2)Monokristalın fırladılması metodu; 3)Debay-Şerer metodu. Bu metod həm də poroşok (toz, ovuntu) metodu.

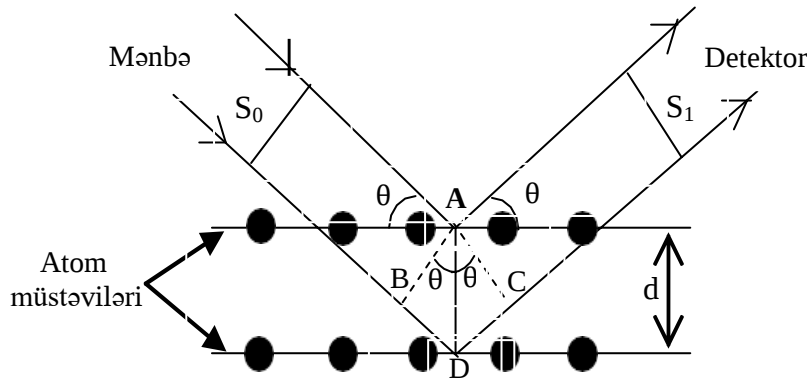
Laueye metodunda monokristal nümunə üzərinə qeyri-xromatik şüa (“ağ” şüa) dəsti yönəldilir. Ancaq o şüalar difraksiyaya məruz qalır ki, onların dalğa uzunluğu Vulf-Breqq tənliyini ödəsin (aşağıda).

Monokristalın fırladılması metodunda monoxromatik şüadan istifadə olunur və bu metodda dəyişən səpilmə bucağı θ olur. Difraktoqrammanın çəkilişi silindirik kasetlərdə yerləşdirilmiş fotoplyonka üzərində aparılır. Bütün çəkiliş müddəti ərzində kristal sabit sürətlə özünün əsas kristalloqrafik istiqamətlərindən biri və silindrin tamasası (ensiz lövhə - planka) ilə üst-üstə düşən ox üzrə fırlanır. Poroşok metodunda monoxromatik şüadan istifadə edilir. Bu halda dəyişən rentgen şüalarının düşmə bucağı θ olur.

Bu metodlar arasında daha çox istifadə olunanı poroşok metodudur. Bu onunla əlaqədardır ki, o biri iki metoddan fərqli olaraq bu metodda monokristal yox, polikristallik nümunə istifadə olunur. Məlumdur ki, bir sıra hallarda monokristalın alınması çox çətin olur.

Poroşok metodu. Bu metod zamanı difraksiya koherent səpələnmə nəticəsində yaranan ikinci dərəcəli (vtorıçnyy) dalğaların interferensiyası nəticəsi olaraq yaranır (koherent səpələnmə uzundalğalı rəng şüalanmasının səpələnməsidir. Əlavə edək ki, verilən halda rəng şüalanmasının fotonunun və atomun enerjiləri dəyişmədiyindən koherent səpələnmə özlüyündə bioloji təsirə malik olmur. Rəng şüalarının dalğa uzunluğu kristallarda atomlararası məsafələrə çox yaxın olduğundan (ümumiyyətlə onlarla eyni tərtibdə olduğundan) həmin şüaların maddədən keçməsi zamanı difraksiya mənzərəsi yaranır.

Difraksiya hadisəsini kristalların ideallaşdırılmış atom müstəvilərindən əks olunması baxımından nəzərdən keçirək (şəkil VIII.4.)



Şəkil VIII.4.Kristallarda difraksiya:

θ – şüaların atom müstəviləri toplusundan (“ailəsindən”) əksolunma bucağı

S_0 – atom müstəvilərinə yönəldilmiş monoxromatik (müəyyən dalğa uzunluğuna malik) rentgen şüaları dəsti (qoması)

S_1 – əks olunan difraksiya olunmuş rentgen şüaları dəsti

İnterferensiya qanunlarına görə əks olunan S_1 şüa dəstinin difraksiyası o vaxt mümkün olar ki, S_1 və S_0 şüa dəstlərinin qət etdikləri yolların fərqi (Δ) dalğa uzunluğunun tam mislinə bərabər olsun:

$$\Delta = n \cdot \lambda$$

n – əksolunma tərtibi adlanır və o 1, 2, 3, qiymətləri alır. Bu qiymətlər yollar fərqi üçün neçə dalğa uzunluğuna bərabər olduğunu göstərir.

Şəkil VIII.4.-dən:

$$\Delta = BD + DC$$

$BD = DC$ olduğunu nəzərə alsaq: $\Delta = 2 \cdot BD$

ABD düzbucaqlı üçbucağından: $BD = AD \cdot \sin \theta = d \cdot \sin \theta$

Onda: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ VIII.1.

Bu tənlik Vulf – Breqq tənliyi adlanır.

Vulf – Breqq tənliyi rentgen faza analizinin (RFA) əsasını təşkil edir. Bu tənlik rentgen şüalanmasının dalğa uzunluğu (λ), atom müstəviləri arasındakı məsafə (d) və θ bucağı vasitəsilə ifadə olunan difraksiya istiqaməti arasında əlaqəni müəyyənləşdirir.

Vulf – Breqq qanunu bilavasitə fəza qəfəsinin dövrülüyü ilə bağlı olub qəfəsin düyünlərində yerləşən atomlara aid deyildir. Difraksiya mənzərəsi bərk maddənin quruluş vəziyyəti haqda vəsfi də olsa məlumat əldə etməyə imkan verir. Əgər difraksiya mənzərəsi nöqtələrin nizamlı dəstindən ibarətdirsə deməli öyrənilən bərk maddə monokristaldır. Yox, əgər difraksiya mənzərəsi konsentrik həlqələrdən ibarətdirsə deməli öyrənilən bərk maddə polikristaldır. Nəhayət, əgər difraksiya mənzərəsində yayılmış diffuz həlqələr müşahidə olunursa deməli bərk maddə rentgen-amorf halındadır.

Miller indeksləri (hkl). Üçölçülü fəzada rengen şüalarının “əks olunduğu” atom müstəvilərinin orientasiyası (yönəlməsi) birmənalı şəkildə müstəvinin kristalloqrafik indeksləri vasitəsilə təyin olunur. Bu indekslər kristalloqrafik indekslər - Miller indeksləri adlanırlar (**hkl**). Miller indeksləri dedikdə elə üç **hkl** tam ədədləri nəzərdə tutulur ki, onlar qiymətcə elementar qəfəsin **a, b** və **c** tillərinin bölündüyü hissələrə bərabər olsunlar. İndeksler adi mötərizənin içərisində yazılırlar. (**hkl**) indeksləri, d_{hkl} kəmiyyəti və qəfəsin **a, b, c** dövrləri arasında riyazi asılılıq mövcuddur. Hər bir sinqoniya üçün bu asılılıq yalnız həmin sinqoniyaya

tətbiq edilə biləcək tənliklə verilir.

Sönmə qanunları. İstənilən fiziki metodda olduğu kimi rentgenoqrafiya metodunda da seçmə qaydaları mövcuddur. Rentgenoqrafiyada bu qaydalar sönmə qanunları adlanırlar. Bu qanunlara görə hər bir qəfəs növü üçün Miller indekslərinə (**hkl**) malik müstəvilərin müəvvən dəsti mövcud olur və məhz bu müstəvilərdən müəyyən intensivlikli rentgen şüalarının “əks olunması” mümkün ola bilər.

Birləşmənin elementar qəfəsində formul vahidlərinin sayının təyini. Kristallik maddənin kimyəvi formulunu tam əmsallardan istifadə etməklə quruluşda atomların miqdarı nisbəti vasitəsilə ifadə etmək mümkündür. Məsələn: NaCl (1:1), CaF₂ (1:2) və s. Bu baxımdan formul vahidlərinin sayı (Z) onu göstərir ki, formuldakı stexiometrik əmsalları neçəyə vurmaq lazımdır ki, bir elementar qəfəsdə hər hansı bir elementin atomlarının sayını müəyyən edə biləsən. Qəfəsdə atomun mövqeyinin misli bir-birinə qonşu olan qəfəslərin miqdarından asılıdır. Hər üç istiqamətdə dövrü təkrar olunan elementar qəfəslərdə təpə düyünlərində yerləşən atomlar eyni zamanda 8 qəfəs arasında, üzlərdə yerləşən atomlar qəfəs arasında, tillərdə yerləşən atomlar 4 qəfəs arasında ümumidir.

Maddənin fərdiliyinin təyini (identifikasiyası). Rentgenoqrafiya metodu ilə kristallik maddənin identifikasiyası ona əsaslanır ki, birləşmənin kristallik quruluşunun fərdiliyi onun rentgenoqrammasının fərdiliyini müəyyən edir. Rentgenoqramlarda difraksiya maksimumlarının sayı vəziyyəti (yeri) müstəvilərarası məsafələrin müəyyən dəstinə uyğun gəlir. Bu dəst kristallik maddənin fiziki xarakteristikası hesab olunur. Difraksiya maksimumlarının intensivliyi polikristallik nümunənin bir çox xarakteristikalarında (tekstura və s.) asılı olub, ikinci dərəcəlidir. Praktiki plarəq rentgenoqramları üst-üstə düşən iki maddə yoxdur. Tədqiqatlarda daha çox aşağıdakı məsələləri həll etmək lazım gəlir:

–fəzanın növünün təyin edilməsi (daha ümumi xarakterli mürəkkəb məsələdir)

–Müşahidə olunan rentgenoqramın gəfuman edilən fazaya uyğun olub-olmamasının araşdırılması