

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ – ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

«ФИЗИКА ВА ЭЛЕКТРОТЕХНИКА» КАФЕДРАСИ

**«ФИЗИК – КИМЁВИЙ ТАХЛИЛНИНГ ЗАМОНАВИЙ
УСУЛЛАРИ» ФАНИДАН**

РЕФЕРАТ

МАВЗУ: *Инфрақизил спектроскопия*

ТОПШИРДИ:

КОДИРОВА Г.К. М21 - 10

КАБУЛ КИЛДИ:

КОСИМЖОНОВ М.А.

ТОШКЕНТ 2010

MAVЗУ: Инфрақизил спектроскопия

РЕЖА:

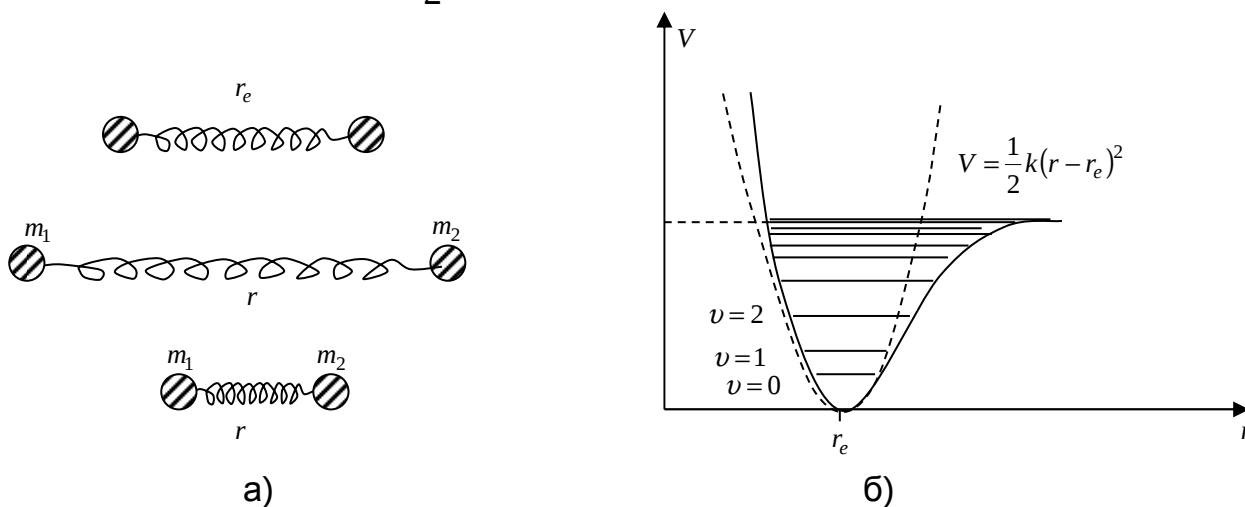
1. *Молекуляр спектрларга физикавий нуқтаи назар.*
2. *Айланма ҳаракат спектрлари*
3. *Тебранма ҳаракат спектрлари.*

ИНФРАҚИЗИЛ СПЕКТРОСКОПИЯ.

Инфрақизил спектроскопия (ИҚС) молекулаларнинг тебранма ҳаракатини таҳлил қилади. Молекулаларнинг энг оддийси икки атомли бўлгани учун биз аввало ана шундай молекулаларни кўриб чиқамиз. Бу молекулани биз оддий гармоник осциллятор деб қарашимиз мумкин. Гармоник осциллятор – бу синусоидал қонунияти билан тебранаётган жисм бўлиб, бу жисмга таъсир қиладиган куч жисмнинг мувозанат ҳолатдан силжишига пропорционалдир: $F = -kx$. Бундай жисмнинг (заррачанинг) тебраниш тенгламаси қуйидагича:

$$\mu \ddot{x} + kx = 0 \quad \text{ёки} \quad \ddot{x} + \omega_0^2 x = 0 \quad \left(\omega_0^2 = \frac{k}{\mu} \quad \text{ёки} \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \right)$$

ω_0 - осцилляторнинг тебраниш частотаси. Чизиқли частота $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$: бу тенгламанинг ечими $x = A \sin \omega_0 t$. k - боғланишнинг мустаҳкамлигини билдирадиган коэффициент, бирлиги Н/м. Расм 1 да осцилляторнинг потенциал энергияси $V = \frac{1}{2}(r - r_e)^2$ нинг графиги келтирилган:



Расм 1 а) икки атомли молекула (оддий осциллятор). б) икки атомли молекуланинг потенциал энергияси.

Симметрияси бор (штрихпунктирли) график идеал молекула учун, бошқа график реал молекула учун.

Гармоник осцилляторнинг квантланган тебранма ҳаракат энергияси қуйидаги кўринишга эга:

$$E_{meб} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (1)$$

бу ерда ν - тебранма ҳаракат квант сони $= 0,1,2,3,\dots$, ν - тебраниш частотаси $\frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$; демак осциляторнинг энг паст энергияси нолдан фарқ қилади ва у тенг $\frac{1}{2} h\nu$ га. Бу энергия нолинчи энергия деб аталади.

Мисол. HCl молекуласининг тебраниш частотаси баробар $8,67 \cdot 10^{13}$ герц. Шу молекула учун параметр k ҳисоблансин:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{бўлгани учун} \quad k = 4\pi^2 \mu \nu^2 \quad \text{бу ерда } \mu \text{ номаълум, уни}$$

топамиз:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_H} + \frac{1}{m_{Cl}} \rightarrow \mu = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} = \frac{1 \cdot 35,45}{1 + 35,45} \cdot 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ г} = 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$$

$$k = 4\pi^2 \mu \nu^2 = 4 \cdot 3,14^2 (8,67 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1})^2 \cdot 1,63 \cdot 10^{-27} = 4,83 \cdot 10^2 \frac{\text{кгм}}{\text{сек}^2 \text{м}} = 4,83 \cdot 10^2 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$$

Бу ерда шуни айтиш керакки, молекулалар юз фоиз оддий гармоник осциляторга ўхшайди, деб бўлмайди. Масалан, тебраниш амплитудаси катталашиб кетса масофа r ҳам ошиб кетади, бу эса кимёвий боғланишни сусайтиришга олиб келиши мумкин, баъзан эса молекула диссоциация (парчаланиб) бўлиб кетиши мумкин (расм 1 (б) га қаранг). Демак, молекула тебранишини расм 45 даги асимметрик график реалликка яқинроқ қилиб ифодалайди. Бу графикда ҳар бир горизонтал чизиқ ҳаракат энергиясини билдиради. Энергия ошган сари икки қўшни энергиялар ўртасидаги масофа камайиб боради, бу хусусият ангармонизм деб аталади.

Ангармонизмни ҳам ҳисобга олиш учун (1) тенглама янгича ёзилади:

$$E_{meo} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu - x \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2)$$

бу ерда x - ангармонизм константаси. ν кичик бўлганда x ни ҳисобга олмаса ҳам бўлади.

Молекуланинг бирор тебраниши инфрақизил спектрда ўзини намоён қилиши учун (ёки тебраниш частотасига тенг частотали электромагнит тўлқин ютилиши учун) биринчи навбатда унинг диполь моменти тебраниш давомида ўзгариб туриши керак, бошқача айтганда қуйидаги шарт бажарилиши керак:

$$\frac{d\vec{P}}{dr} \neq 0 \quad (3)$$

Бу шартнинг маъноси шуки, гомоядроли (ёки бир хил атомли) иккиатомли молекулалар инфрақизил электромагнит майдонни ютмайдилар ($O_2, H_2 \dots$). Инфрақизил спектрда танлаш қоидаси қуйидагича: $\Delta \nu = \pm 1$, нурлатганда квант сони ± 1 га ўзгаради, демак ўтиш фақат қўшни ҳолатлар ўртасида бўлиши мумкин.

Тебранишлар назарияси шуни кўрсатадики, агар молекулада n та атом бўлса ва улар бир чизикда жойлашмаган бўлса, унинг тебранишлар частотаси сони қуйидагига тенг бўлади:

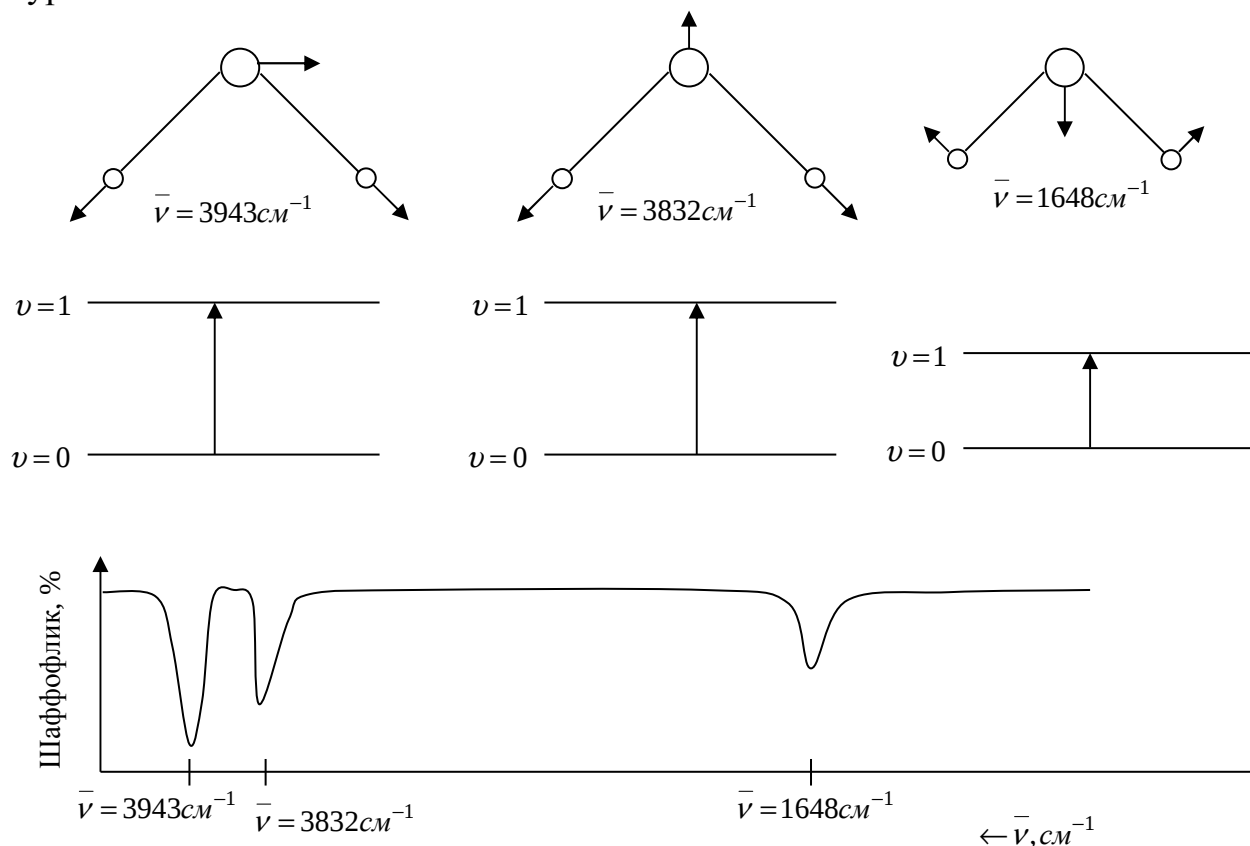
$$N = 3n - 6 \quad (4)$$

Агар молекула чизикли бўлса (атомлари бир чизикда ётса) бу формула қуйидагича бўлади:

$$N = 3n - 5 \quad (5)$$

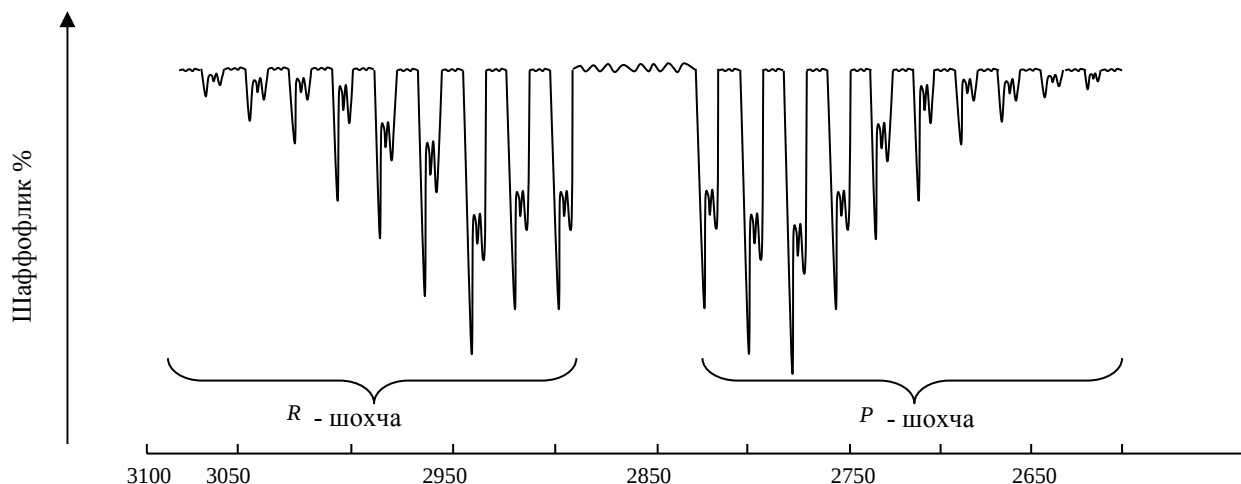
Шу нуқтаи назардан H_2O , SO_2 каби нозизиқий молекулалар $N = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ та тебраниш эркинлик даражасига эга бўладилар, бошқача айтганда улар 3 та тебраниш модасига (частотасига) эга бўладилар.

Расм 2 да сув молекуласининг тебраниш частоталари (модалари) кўрсатилган:



Расм 2. Сув молекуласи H_2O нинг учта тебраниш модаси (частотаси).

Одатда $v = 0 \rightarrow 1$ ўтиш бўлганда айланма ҳаракат ҳолатлари ўртасида ҳам ўтиш бўлади ва бунда ҳам танлаш қоида $\Delta J = \pm 1$ бажарилади. Расм 3 да газсимон HCl нинг спектри кўрсатилган:



Расм 3. Газсимон HCl нинг спектри. Ҳар бир дублетда интенсивлиги каттароқ чизик ^{35}Cl (75%)га, кучсизроқ чизик ^{37}Cl (25%) изотопларига тегишли.

Икки тебранма энергетик ҳолат ўртасида ўтиш бўлганда, бу ҳолатлар ўртасидаги энергия фарқи тенг:

$$\Delta E = \left(\nu' + \frac{1}{2} \right) h\nu + B\nu'(\nu' + 1)h - \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) h\nu - B\nu''(\nu'' + 1)h \quad (6)$$

бу ерда ν' ва ν'' лар юқори ва пастки тебранма ҳолатларга тегишли, ν' ва ν'' лар эса ν' ва ν'' ҳолатлардаги айланма ҳолатларга тегишли. $\nu' - \nu'' = 1$ ўтиш учун ҳосил қиламиз:

$$\Delta E = h\nu + Bh[\nu'(\nu' + 1) - \nu''(\nu'' + 1)]$$

Кўп ҳолда ИҚ спектрни икки қисмга бўлиш мумкин:

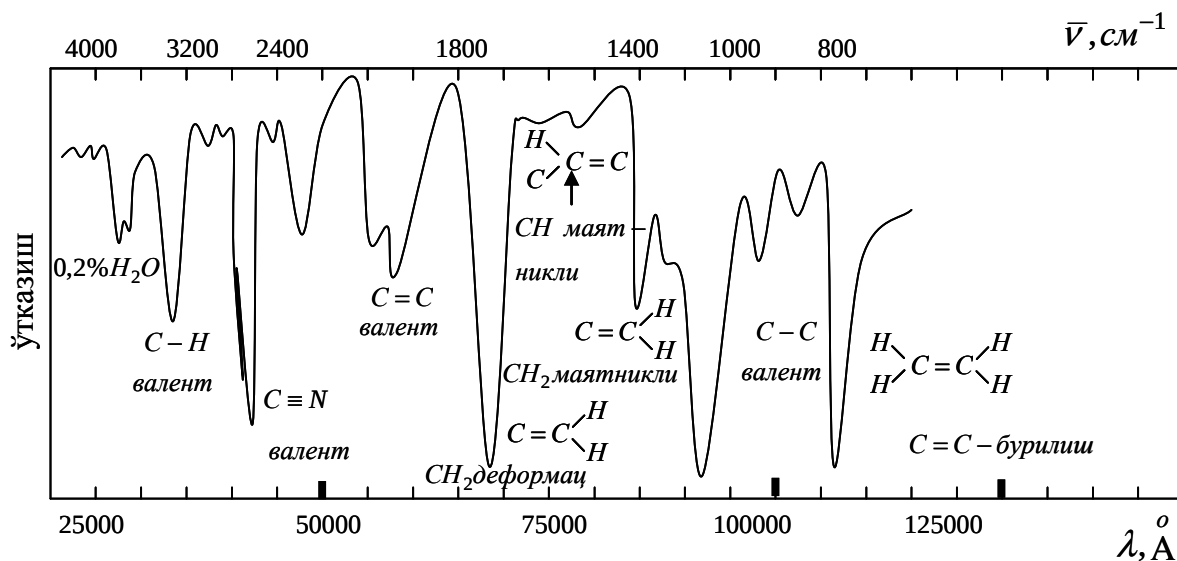
(шоҳча)

P - қисм: $\nu' = \nu'' - 1$ ва $\Delta E = h\nu - 2B\nu''$

(шоҳча)

R - қисм: $\nu' = \nu'' + 1$ ва $\Delta E = h\nu + 2B(\nu'' + 1)$

ИҚ – спектроскопия кимёвий анализда ката роль ўйнайди. Молекуляр тебранишларнинг ўзи мураккаб, бундан ташқари бир – бирига ўхшаш молекулалар деярли бўлмайди, шунинг учун икки ҳархил молекуланинг ИҚ спектрлари бир – биридан фарқ қилиши керак. Стандарт модданинг ИҚ спектри билан номаълум модданинг спектрини солиштиришнинг ўзини идентификация дейиш мумкин. Бунинг учун 100000 стандарт ИҚ спектрлар олинган. ИҚ спектр молекула структураси ва ундаги боғланишлар характери ҳақида кўп керакли информация беради. Мисол тариқасида расмда акрилонитрил $CH_2 = CHCN$ молекуласининг ИҚ спектри келтирилган.



Расм 4. Акрилонитрилнинг ИҚ спектри.

ИҚС методи молекулалар ичидаги ва молекулалараро водород боғланишларни тадқиқ қилишда катта аҳамиятга эга. $A-H \cdots B$ водород боғланиши $A-H$ нинг валент тебранишининг кенгайишига ва унинг кичик частоталар тарафига сурилишга олиб келади. Бундан ташқари $A-H$ га B ёпишса ($A-H \cdots B$ бўлса) кўшимча ҳолда торсион (чайқалиш) ва деформацион тебранишлар ҳосил бўлади.

Молекуляр спектрларга физикавий нуқтаи назар. Молекулалар атомларга қараганда анча мураккаб тузилган, шу сабабли уларнинг спектрлари ҳам мураккабдир. Ҳар қандай молекуланинг энергетик ҳолатлари биринчи навбатда унинг тузилиши билан белгиланади. Шу сабабли биз молекулаларнинг тузилиши ва уларнинг энергетик ҳолатлари ўртасидаги боғлиқликнинг хусусиятларини яхши тушунишимиз керак.

Молекулаларнинг тузилиши. Ҳар қандай жисмда молекулалар ичидаги атомлар ўзаро ион ёки ковалент боғлар билан боғланган бўлади. Ион боғланишда битта ёки бирнечта электрон бир атомдан бошқа кўшни атомга ўтган бўлади. Ҳосил бўлган мусбат ва манфий ионлар кўпинча турғун электрон булутларига эга бўладилар ва улар бир – бирини ўзаро тортиб туради. Агар молекула сувга туширилса ионлар ўртасидаги боғланиш осонгина узилиши мумкин. Шунинг учун ион боғланишга эга бўлган жисмларнинг спектрлари ўзгармас хусусиятларга эга бўлмайди.

Ковалент боғланишларга эга жисмларда боғланишлар кўшни атомлар электронларининг умумлаштирилиши ҳисобига бўлади. Одатда ҳар бир атомдан биттадан электрон иштирок этиб, икки кўшни атом ўртасидаги боғланиш спинлари қарама – қарши йўналган икки электрон иштирокида юз беради. Бу икки электрон мураккаб орбиталарда ҳаракатланиб ўзларининг кўп вақтларини атомларнинг ўртасида ўтказадилар ва натижада уларни маълум масофада ушлаб турадилар. Айтилганларни тўлароқ тушунтириш учун икки моддани кўриб чиқамиз: ион боғланишга эга натрий хлор ($NaCl$) ва ковалент боғланишли водород молекуласи.

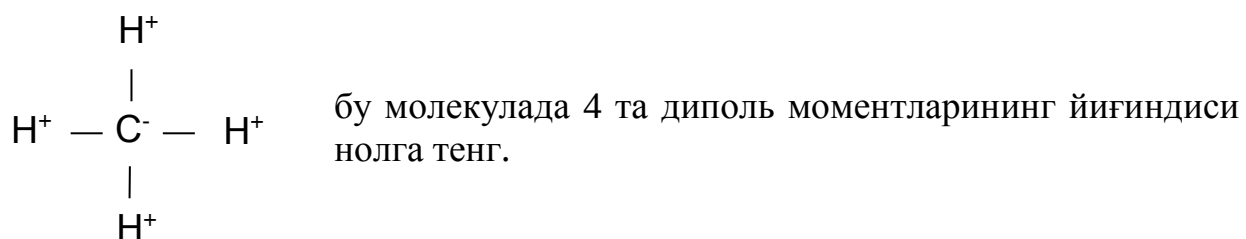
Натрий билан хлор кимёвий реакцияга киришганда натрийнинг ташқи валент электрони ўз ядросидан ажралиб хлор атомига ўтади. Натижада натрий атоми мусбат ионга (Na^+) ва хлор атоми манфий ионга (Cl^-) айланади. Бу ионларнинг электрон булутлари худди инерт газларига ўхшаб турғун бўлиб қоладилар.

Водород молекуласида эса электронлар бир хил куч билан ушлаб туриладилар, шунинг учун улар атомларнинг бирига ўтиб кетаолмайдилар. Электрон булути икки атомга нисбатан симметрик тақсимланади, электронлар кўпроқ ўз вақтларини икки атом ўртасида ўтказадилар, шунинг учун H_2 турғун молекулдир.

Агар ковалент боғланиш икки ҳар хил атомлар ўртасида вжудга келган бўлса, электрон жуфтлик электрманфийлиги каттароқ атом тарафига силжийди. Масалан, HCl молекуласида электронлар хлор атомига қараб кўпроқ тортилади, натижада водород кўпроқ мусбат зарядланиб, хлор эса кўпроқ манфий зарядланиб қолади. Бу эса HCl молекуласининг дипол

моментига эга бўлишига олиб келади. Зарядлар қанчалик кўп тортилса дипол моменти ҳам шунчалик катта бўлади.

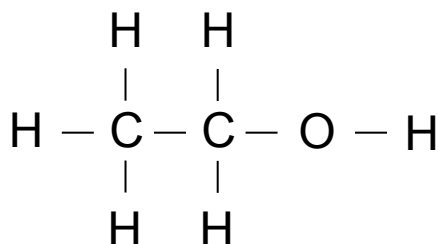
Кўпинча мураккаб молекулалар дипол моментига эга бўладилар. Бунда катта молекуланинг кичик бўлакчалари алоҳида дипол моментчаларига эга бўлади, молекуланинг дипол моменти ана шу моментчаларнинг вектор йиғиндисидан келиб чиқади. Бир хил атомлардан ташкил топган икки атомли молекулалар (H_2 , N_2 , Cl_2 ларга ўхшаш) диполь моментига эга эмаслар. Молекула каттароқ, лекин метанга ўхшаш симметрик бўлса, ҳосил бўлиши мумкин бўлган моментчалар бир – бирини компенсация қилади. Молекулада дипол моменти бўлсагина у электромагнит тўлқинини ютиши ва нурлатиши мумкин. Атомлар ўртасидаги боғланиш табиатига атроф муҳит таъсир қилиши мумкин. Масалан HCl нинг сувли эритмасида ковалент боғланиш ион боғланишига айланади: дипол моментли сув молекулалари таъсирида HCl молекуласи икки ионга ажралиб кетади – H^+ ва Cl^- .



Баъзи молекулаларда бир пайтда ҳам ион, ҳам ковалент боғланишлар бўлиши мумкин.

Ковалент боғланишли молекулалар ўзгармас структурага эга бўлади. Уларда ҳар бир атомнинг ўрни бошқа атомларга нисбатан аниқ бўлади. Бунинг сабаби шуки, атомларaro кимёвий боғланишни амалга оширадиган электронлар аниқ фазовий шаклга эга бўлган ташқи орбиталларда бўладилар. Бундай молекулаларда атомларнинг ўзаро боғланиш тартиби кимёвий формуладан кўриниб туради.

Масалан:



формула этил спирти молекуласидаги атомларнинг ўзаро боғланиш тартибини билдиради. Атомлар ўзаро ковалент боғланганлар, ҳар бир чизик ўзаро боғланган икки электронни англатади.

Ҳар қандай модданинг молекуласи, шу модда сақланар экан, ҳар қандай шароитда ҳам ўзгармай қолаверади. Бу молекула бошқа модданинг молекулалари билан боғланиш ҳосил қилиши мумкин, лекин бу молекуламиздаги атомларнинг орасидаги масофани ёки боғланишлар ўртасидаги валент бурчакларни биров ўзгартириши мумкин, бироқ ундаги

атомларнинг бир – бири билан боғланиш тартиби ўзгармайди. Шунинг учун ковалент бирикмаларнинг спектрлари уларнинг ўзгармас характеристикаси бўлиб қолаверади. Умуман спектрлар икки турли бўлади: ютилиш спектри ва нурлатиш (люминесценция) спектри. Бу спектрлар молекулаларнинг кўзгалган (юқори энергетик) ҳолатларга ўтиши билан боғланган. Биламизки, худди атомдаги каби, ҳар қандай молекуланинг ички энергияси дискрет кийматларга эга бўлади (бошқача айтганда квантланган бўлади). Энергиянинг бу кийматлари электрон (ёки энергетик) ҳолатлар деб аталади. Бу ҳолатлар ташқи (валент) электронларнинг ядродан узоқроқ жойлашган орбиталарга ўтиши билан боғланган. Албатта, атом ва молекулаларнинг энергетик ҳолатлари келиб чиқиш табиати бир хилдир, лекин уларнинг сони молекулаларда анча кўп ва хоссалари мураккабдир. Сабаби – улар кимёвий боғланишда катнашадиган электронларнинг кўзғалиши билан боғлангандир. Шунинг учун молекуладаги валент электронларнинг ҳаракати уларнинг атомдаги ҳаракатидан фарқ қилади.

Шуни айтиш керак-ки, молекулада яна шундай ҳаракатлар борки, улар атомда умуман йўқ. Биринчиси – атомларнинг ўзаро тебранма ҳаракати бўлса, иккинчиси молекуланинг ўз ўқи атрофида айланма ҳаракатидир. Бу икки ҳаракат юз берганда молекуланинг оғирлик маркази бир жойда туради. Демак, бу икки ҳаракат молекуланинг илгарилама ҳаракат кинетик энергиясини ўзгартирмайди, фақат ички энергия ўзгаради. Ички энергия тебранма ва айланма ҳаракат энергияларидан иборат ва улар квантланган бўлади. Айланма ҳаракат энергияси тебранма ҳаракат энергиясидан, тебранма ҳаракат электрон ҳаракати энергиясидан анча кам бўлади.

Айланма ҳаракат энергиясини ўзгартириш учун жуда кичик энергия керак, лекин бу энергия бир пайтнинг ўзида тебранма ҳаракат энергиясини ўзгартиришга етмайди. Бошқача айтганда, тоза айланма ҳаракат билан иш кўриш мумкин (тебранма ҳаракатни ўзгартирмасдан), лекин, тебранма ҳаракатни ўзгартирсак албатта айланма ҳаракат энергияси ҳам ўзгариб кетади. Демак, амалда айланма – тебранма ҳаракат спектри билан иш кўрилади.

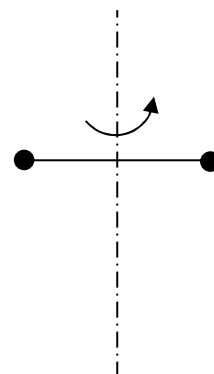
Бу нуқтаи назардан тоза электрон спектрини олишнинг умуман иложи йўқ. Электрон ҳолатлари ўртасида ўтиш бўлганда молекуланинг ҳам тебранма, ҳам айланма ҳаракатлари ўзгаради.

Айланма ҳаракат спектрлари Икки атомли молекуланинг унинг марказидан ўтган ўқ атрофида айланишини кўриб чиқамиз. (4.17) формулага биноан айланишнинг квантланган энергияси тенг:

$$E_{\text{айл}} = \frac{\mathfrak{Z}(\mathfrak{Z}+1)h^2}{8\pi^2 I} = B\mathfrak{Z}(\mathfrak{Z}+1)h$$

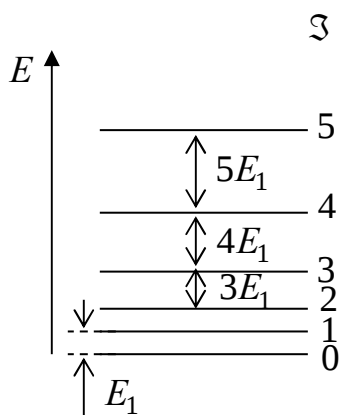
Бу ерда $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ - айланма ҳаракат доимийси,

$\mathfrak{Z} = 0, 1, 2, 3, \dots$ - айланма квант сони, I – молекуланинг инерция моменти.



Энг кичик айланма ҳаракат энергиясига молекула айланмай турганда эга бўлади: $\mathcal{Z}=0$ ва $E_{айл}=0$ Биринчи қўзғалган ҳолат энергияси $E_1=2Bh$ ($\mathcal{Z}=1$). Молекулани $\mathcal{Z}=0$ ҳолатдан $\mathcal{Z}=1$ ҳолатга ўтказиш учун $E_1=2Bh$ энергияни сарфлаш керак. Молекула квант сони $\mathcal{Z}=2,3,4\dots$ ларга тенг бўлган янада юқори $E_2, E_3, E_4\dots$ ҳолатларда бўлиши мумкин. Бу ҳолатларда унинг айланиш тезлиги янада ортади. Молекулани $\mathcal{Z}=1$ ҳолатдан $\mathcal{Z}=2$ ҳолатга ўтказиш учун $2E_1$ энергия, $\mathcal{Z}=2$ ҳолатдан $\mathcal{Z}=3$ ҳолатга ўтказиш учун $3E_1$ ва ҳ.к. энергия керак бўлади. Демак, қўшни ҳолатлар энергияларининг айирмаси $\mathcal{Z}$ ошган сари ортаверар экан (расмга қаранг).

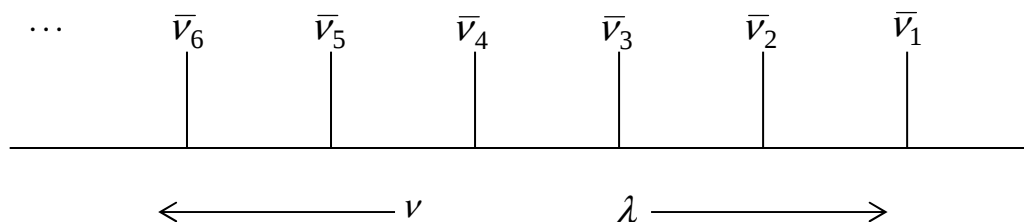
Атомларнинг электрон ҳолатлари учун манзара тескари $-E_n \sim \frac{1}{n^2}$ бўлгани учун бош квант сон n ошган сари қўшни ҳолатлар энергиялари айирмаси камаёверади.



Айланма ҳаракат ҳолатлари энергияларининг айирмаси жуда кичик бўлгани учун, ҳаттоки хона ҳароратидаги молекулаларнинг кинетик энергияси ҳам бундай ҳолатларни қўзғатишга етарлидир. Шунинг учун бундай ҳароратларда молекулаларнинг кўп қисми ҳар хил тезликларда айланаётган бўлиши мумкин.

Юқорида айтганимиз буйича, айланма ҳаракатдаги ҳолатлар ўртасидаги ўтишлар $\Delta\mathcal{Z} = \pm 1$ шартига бўйсундилар, бошқача айтганда фақат қўшни ҳолатлар ўртасида ўтишлар бўлиши мумкин. Лекин айланиб турган молекулада ўз – ўзидан (спонтан равишда), юқори ҳолатдан пастки ҳолатга фотонни нурлатиб ўтиш кам юз берадиган воқеадир. Одатда айланиш тезлигининг ўзгариши молекулалар ўзаро тўқнашганда юз беради. Лекин молекула фотон ютса, у юқори ҳолатга ўтиши мумкин.

Қўшни ҳолатлар ўртасидаги энергиялар фарқи $\mathcal{Z}$ ортгани сари бир хил $E=2Bh$ қийматга ортиб боради. Ана шунинг учун молекулаларнинг айланма ҳаракат спектри алоҳида чизиқлардан иборат: $\bar{\nu}_1 = \frac{E_1}{hc}$, $2\bar{\nu}_1$, $3\bar{\nu}_1\dots$ (расмга қаранг)



Дипол моменти бўлган ҳар қандай молекула ана шундай спектрга эга бўлади. E_1 молекуланинг массасига ва унинг ўлчамларига боғлиқ. Шунинг учун бу параметрлар ошганда ҳолатлар орасидаги масофа камаяди ва бутун спектр катта тўлқин узунликлар томонига қараб сурилади. Масалан, HF учун $\bar{\nu}_1 = 41,9 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 239 \text{ мкм}$), HCl учун $\bar{\nu} = 20,8 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 481 \text{ мкм}$) ва HBr учун $\bar{\nu} = 16,9 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 592 \text{ мкм}$). Энг енгил молекулаларнинг айланма ҳаракат спектри қисман яқин инфрақизил диапазонга ёндашади. Лекин кўп моддалар учун уларнинг спектрлари узоқ инфрақизил диапазонда ётади.

Агар молекула носимметрик бўлса уларнинг оғирлик марказидан ўтувчи ҳар хил ўқлар атрофида айланиши мураккаб айланиш спектрига олиб келади.

Айланиш спектрини модда газ ҳолатда бўлганда кузатиш мумкин, суюқ ва газ ҳолатда жисмларда айланма ҳаракат каттиқ тормозланади ва уларда аниқ айланма спектрини олишнинг деярли иложи йўқ.

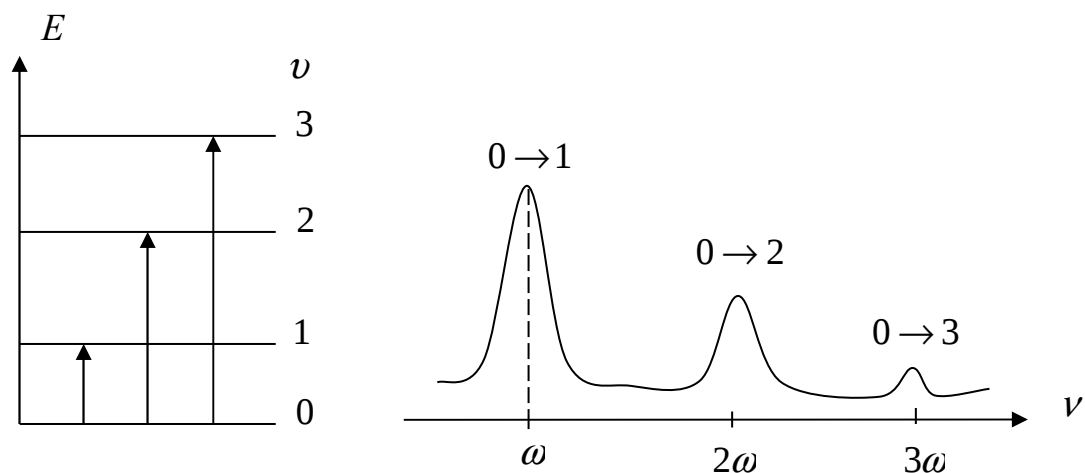
Тебранма ҳаракат спектрлари. Молекулаларни ташкил этувчи атомлар муттасил равишда бир – бирига нисбатан тебраниб туради. Тебранма ҳаракатнинг асосий қоидаларини ўрганиш учун иккита бир хил бўлмаган атомдан ташкил топган молекулани кўриб чиқамиз. Агар бу молекулага қўшимча энергия берилса, атомлари мувозанат ҳолати атрофида тебранабошлайдилар. Бу тебранишлар атомларни бирлаштирувчи чизик бўйича юз берадиган бўлганлиги учун валент тебранишлар деб аталади. Икки атомли молекулаларда фақат валент тебранишлар бўлади. Тебранишлар частотаси тахминан бир хиллигича қолаверади. У атомлар массасига ва улар орасидаги кимёвий боғланишнинг кучига боғлиқ. Тебранишлар амплитудаси берилган қўшимча энергия ошган сари ошаборади. Аввал кўрганимиз бўйича, осциллятор тебранма энергияси $E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \Omega$ формула билан

ифодаланади. Демак, тебранма ҳаракат ҳолат энергиялари бир – биридан бир хил масофада бўлади - $\Delta E = \hbar \Omega$. (Ω - тебраниш частотаси). Тебранма ҳаракат энергетик ҳолатлари орасидаги масофа айланма ҳаракатникидан юз марталарча катта. Молекуланинг энг паст тебранма ҳаракат ҳолатига кўзғотиш учун керак бўладиган энергия унинг хона ҳароратидаги кинетик энергиясидан анча каттадир. Шунинг оддий ҳолда молекулаларнинг кўпчилиги энг пастки нолинчи ($v=0$) ҳолатда бўлади.

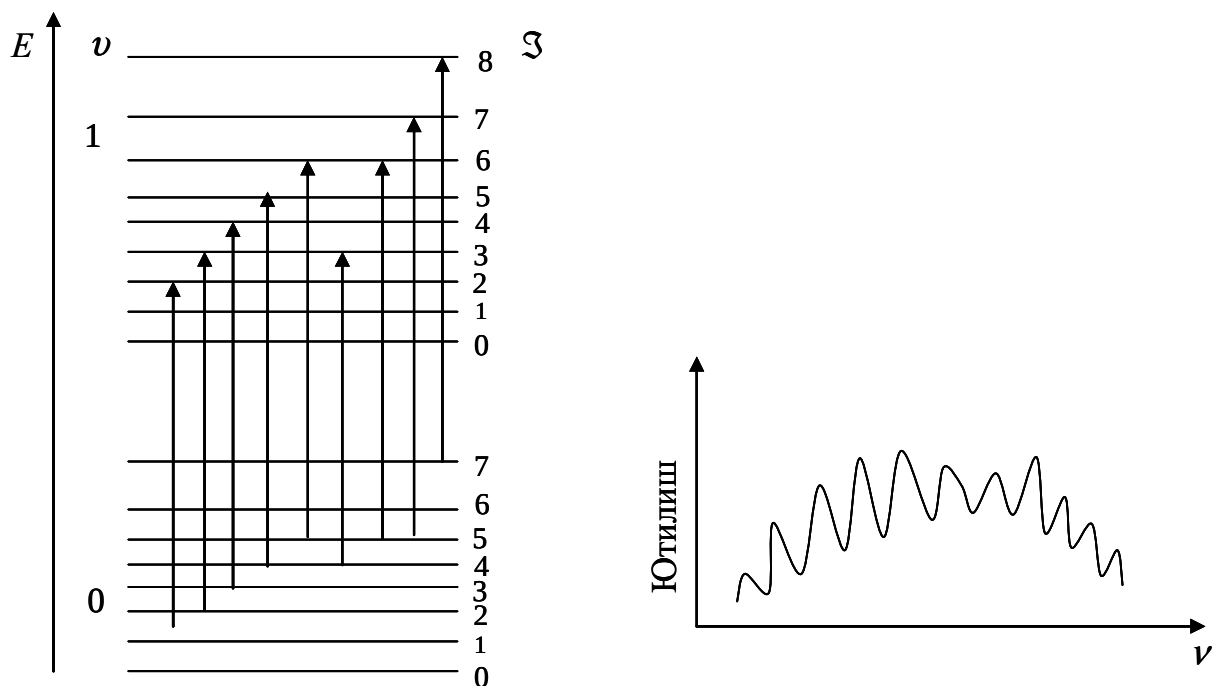
Симметрик бўлмаган молекулада дипол моменти бўлади. Бундай молекула фотон ютса, у юқори тебранма ҳолатга ўтади.

Икки атомли молекулаларда фақат битта тебраниш типи бўлади, шунинг учун уларнинг ютиш спектрларида фақат битта полоса бўлади ($v=0 \rightarrow v=1$ ўтиш). Лекин баъзан танлаш қоида-сига ($\Delta v=1$) зид равишда

нолинчи ҳолатдан иккинчи, учинчи, ҳаттоки ундан ҳам юқори ҳолатларга ўтиш кузатилади, лекин бундай ўтишларнинг интенсивлиги анча кам. Расмда икки атомли молекуланинг энергетик ҳолатлари ва ютиш спектри кўрсатилган:



Нима учун тебранма ҳаракат спектрларида алоҳида чизиқлар эмас, аксинча полосалар кузатилади? Молекуланинг ички энергияси унинг айланишига ва тебранишларига боғлиқ. Ҳар бир тебранма ҳаракат ҳолати мураккаб бўлиб, бирқанча «ҳолатчаларга» бўлиниб кетади. Шунинг учун молекула электромагнит тўлқинини ютганда ютиш процессида бир қанча ҳолатлар қатнашиши мумкин, натижада ютиш полосаси юзага келади. Айтилганларни қуйида келтирилган расмдан тушуниб олса бўлади.

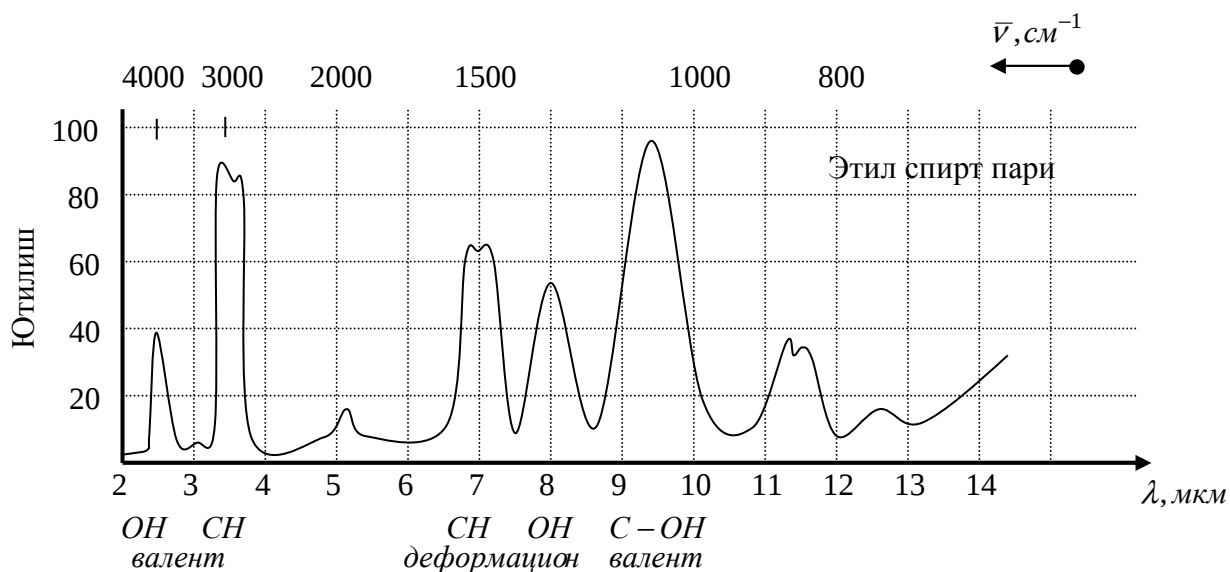


Асосий тебранма ҳаракат ҳолатида ($v=0$) турганда молекулаларнинг айланиш тезликлари ҳар хил бўлиши мумкин, $v=0$ ҳолат бир қанча айланма

ҳаракат ҳолатларига бўлиниб кетади. Худди шу нарса кўзгалган тебранма ҳаракат ҳолатида ҳам юз бериши мумкин, $\nu = 0, 1, 2 \dots$ бўлгани учун $\nu = 1$ ҳолат ҳам ўз навбатида кенг полосага айланди. Шунинг учун $\nu = 0$ ва $\nu = 1$ ҳолатлар ўртасида ютиш содир бўлса, ўтиш вариантлари кўп бўлади ва натижада кенг полоса ҳосил бўлади ($\Delta J = \pm 1$ шарт бажарилган ҳолда). Ютиш полосасидаги қўшни линиялар орасидаги энергиялар фарқи айланма ҳолатлар эргияларининг айирмасига тенг.

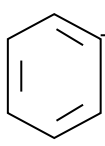
Агар модда газ бўлса, унинг тебранма ҳаракат спектрида айланма ҳаракатнинг структураси кўриниши мумкин (юқорида расмга қаранг). Лекин суюқлик ва қаттиқ жисмлар спектрида айланма ҳаракат ҳолатлари кўринмайди. Уларнинг ўрнига битта кенг полоса кузатилади. Қўшни молекулалар атомларнинг молекула ичидаги тебранишига кичкина таъсир қилишлиги туфайли тебранма ҳаракат спектрини жисмнинг ҳар қандай агрегат ҳолатида ҳам олса бўлади (газ, суюқ ва қаттиқ ҳолатда). Тебранма ҳаракат ҳолатлари ўртасида ўтиш бўлганда деярли ҳар доим молекуланинг айланиш тезлиги ўзгаради. Агар молекула иккита бир хил атомдан тузилган бўлса (O_2 , $H_2 \dots$ каби) унинг на айланиш, на тебраниш спектри бўлади.

Кўпатомли молекулаларда кўшатомли гуруҳларнинг валент тебранишлари кузатилади, икки атомли молекулаларга ўхшаб. Масалан, этил спирти молекуласида $C - H$, $C - O$, $O - H$, $C - C$ гуруҳларнинг. Этил спиртининг молекуласи носимметрик бўлгани учун иккала углерод атомига қўшни атомлар ҳар хил таъсир кўрсатадилар. Икки углерод атоми ўртасидаги электрон булути ҳам носимметрик бўлиб қолади, бу эса дипол моментининг пайдо бўлишига олиб келади. Шунинг учун ютилиш спектрида $C - H$, $C - O$, $O - H$ ва $C - C$ гуруҳларнинг валент тебранишларига тегишли полосалар бор (расм).



Валент тебранишлардан ташқари кўпатомли молекулаларда деформацион тебранишлар бўлади, улар валент бурчакларнинг ўзгариши билан боғлиқ. Деформацион тебранишлар энергияси валент

тебранишларникидан камроқ бўлади, шунинг учун уларга тегишли полосалар тўлқин узунлиги узунроқ диапазонда жойлашадилар (расмга қаранг). Битта атом ҳам деформацион тебраниши мумкин ва атомларнинг гуруҳлари ҳам бир – бирига нисбатан шундай тебранишлари мумкин (расм).

Атомлар гуруҳи	С – Н нинг валент ва деформацион тебранишларига тегишли ютиш максимумлари частоталари. Полоса частотаси, см ⁻¹		Бирикма номи
	Валент	деформацион	
— CH ₃	2962 ва 2872	1460 ва 1379	н – гексан
> CH ₂	2926 ва 2853	1467	н – гексан
— CH = CH —	3106	1443	Этилен
 C — H	3099	1485	Бензол
 — CH ₃	2924 ва 274	1460 (~750 ва ~700)	Толуол
CH ≡ CH	3374 ва 3287	-	Ацетилен

Кўпатомли молекулаларнинг спектрида шундай полосалар бўлиши мумкин-ки, уларни маълум атом гуруҳларининг тебраниши билан боғлаб бўлмайди. Улар одатда молекуланинг катта бўлагининг тебраниши билан боғланган бўлади. Бу тебранишлар шу молекулага хос бўлади ва бошқа молекулаларда учрамайди.

Валент ва деформацион тебранишлар полосалари ҳар бир атомлар гуруҳига мос бўлади ва умуман молекуланинг тузилишига боғлиқ бўлмайди. Биз ҳар қандай исталган кимёвий бирикманинг спектрини ёзишимиз мумкин, лекин бу бирикмада берилган атомлар гуруҳи бўлса, у ҳолда шу гуруҳга мос келувчи полоса албатта ёзилган спектрда пайдо бўлади. Масалан, кўпгина органик ва ноорганик бирикмаларда карбонил группа >C=O учрайди, шунинг учун бу бирикмаларнинг ютиш спектрида максимум 1600 ÷ 1900 см⁻¹ диапазонда жойлашган интенсив полоса бўлади.

Ўша молекулада қўшни атомлар валент боғланишга таъсир кўрсатадилар, бу эса ютиш полосаларининг тўлқин узунлигини маълум чегарада ўзгартиради. Юқоридаги таблицада С–Н боғланишнинг ютиш тўлқин узунлигининг углерод атоми билан боғланган радикалнинг табиатига қараб ўзгариши кўрсатилган. Демак, ютиш тўлқин узунлигини аниқланса, молекулада қандай атом гуруҳлари борлигини айтиш мумкин. Масалан, С – Н гуруҳнинг валент ва деформацион тебранишларига қараб шу гуруҳнинг борлигини тасдиқлаш ва яна углерод атоми билан боғланган «заместителлар»

хақида ҳам айтиш мумкин, бошқача айтганда $-\text{CH}_3$, $>\text{CH}_2$, гуруҳларнинг бор – йўқлигини ҳам аниқлаш мумкин.

**Ҳархил атомлар гуруҳларининг тебраниш спектридаги ютилиш
полосаларининг ўрни.**

Гуруҳлар	Валент $\nu, \text{см}^{-1}$ тебранишлар	Деформацион тебранишлар $\nu, \text{см}^{-1}$
$C-H$	2800 – 3200	780 – 930, 1375 – 1450
$N-H$	3100 – 3500	1625 – 1750
$O-H$	3550 – 3650	1300 – 1350
$F-H$	3890 – 3910	
$Si-H$	2190 – 2210	
$C-C$	990 – 1030	
$C=C$	1520 – 1530	
$C\equiv C$	2225	
$C-N$	1120 – 1140	
$C=N$	1660	
$C\equiv N$	2220	
$C-O$	1200	
$C=O$	1700 – 1800	
$C-Cl$	625 – 775	
$Si-O$	1000 – 1060	
$-O-N \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	1625	
$-Si \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	1230 – 1270	
$-(CH_2)_n-$		715 – 735
CO_3	1375 – 1440	

Тебранма спектрдаги ютилиш полосаларининг интенсивлиги асосан боғнинг дипол моментига боғлиқ. Масалан, предельный углеводородларда

фақат C – C ва C – H боғлар бўлади, бу боғларнинг диполь моментлари кичик интенсивликка эга бўлади. лекин кислородга эга органик бирикмаларда катта диполь моментлар бўлади. агар молекулада ўзига электронларни қаттиқ тортадиган атомлар бўлса (O, F, Cl ... ларга ўхшаш), бу атомлар қўшни боғларнинг диполь моментларини ўзгартириб юборадилар ва ютилиш ошиб кетади.

АДАБИЁТЛАР

1. Т. Гилсон, П. Хендра. «Лазерная спектроскопия КР в химии». Издательство «Мир», Москва. 1973 г.
2. Г. Грей «Электроны и химическая связь». Издательство «Мир», Москва. 1967 г.
3. И. И. Кондиленко, П.А. Коротков «Введение в атомную спектроскопию». Издательство «Высшая школа», Киев. 1976 г.
4. В.Е. Эскин «Рассеяние света растворами полимеров». Издательство «Наука», Москва. 1973 г.
5. Г. Эйринг, Дж. Уолтер «Квантовая химия». Издательство «Мир», Москва. 1978 г.
6. М.А. Ельяшевич «Атомная и молекулярная спектроскопия». Москва. Физматиз, 1962 г.
7. А.Л. Букаченко, А.М. Вассерман «Стабильные радикалы». Москва. Химия 1973 г.
8. Т.И. Лихтенштейн «Метод спиновых меток в молекулярной биологии». Издательство «Наука», Москва. 1974 г.
9. Г. Чанг «Физическая химия с приложениями в биология». Издательство «Мир», Москва. 1980 г.
10. Я. Рабек «Экспериментальные методы в химии полимеров». Издательство «Мир», Москва. 1983 г.
11. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан «Оптический круговой дихроизм». Издательство «Мир», Москва. 1967 г.
12. С.Н. Андреев, М.Ф. Смирнова «Строения электронных оболочек атомов, теория химической связи». Издательство Ленинградского Университета, 1974 г.