

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM
VAZIRLIGI
Z.M.BOBUR NOMIDAGI ANDIJON DAVLAT UNIVERSITETI**

**Magistratura bo‘limi
“Fizika” kafedrası**

**“TASDIQLAYMAN”
Bo‘lim boshlig‘i
N.I. Asqarov**

“ ” _____ 2016 yil

**“HIMOYAGA QO‘YILDI”
Kafedra mudiri
Sh. Ermatov**

“ ” _____ 2016 yil

**«Spektroskopik usullar va ayrim suyuqliklarning termodinamik hossalari
o‘rganish»
MAVZUSIDA**

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASI

**Bajardi: Yusupova Madinabonu A‘zamjon qizi
Fizika (Lazer fizikasi) yo‘nalishi magistranti**

Ilmiy rahbar: f-m.f.n. dots. A. Ortiqov

MUNDARIJA

KIRISH.....	4
1-BOB. LAZERLAR VA ULARNING ZAMONAVIY KONSTRUKSIYALARI. ULARNING IMKONIYATLARI, QO‘LLANILISH SOHALARI	
1.1.Tarixiy ma’lumotlar. Xalq xo‘jaligining turli sohalarining rivojlanishida lazer texnikasi, spektroskopiyaning o‘rni, ahamiyati va qo‘llanish istiqbollari.....	8
1.2.Lazerli spektroskopiya metodlari va qurilmalari. Kvant qurilmalarining tasnifi.....	18
1.3.Elektromagnit to‘lqinlarning chiqarilishi va yutilishini kvant nazariyasi asosida izohlash.....	24
1.4.Spektral chiziqlar kengligi va shakllari.....	31
1-bob bo‘yicha xulosalar.....	36
2-BOB.SPEKROSKOPIK USULLAR VA MODDALAR TUZILISHINI, MODDALARDA SODIR BO‘LAYOTGAN JARAYONLARNING MEXANIZMLARI,KINETIKASI VA TERMODINAMIKASINI O‘RGANISH ISTIQBOLLARI	
2.1. Akustik spektroskopiya usuli va moddalarda sodir bo‘layotgan jarayonlarning mexanizmlari,kinetikasi va termodinamikasini o‘rganish istiqbollari haqida.....	38
2.2.Dielektrik spektroskopiya usuli va moddalarda sodir bo‘layotgan jarayonlarning mexanizmlari,kinetikasi va termodinamikasini o‘rganish istiqbollari haqida.....	40
2.3. Infraqizil nurlar spektroskopiya usuli va moddalarda sodir bo‘layotgan jarayonlarning mexanizmlari,kinetikasi va termodinamikasini o‘rganish istiqbollari haqida.....	44
2.4. Mandelshtamm-Brillyuen spektroskopiya usuli va suyuqliklarning giperakustik hossalarini o‘rganish istiqbollari.....	46

2-bob bo'yicha xulosalar.....	49
3-BOB. NOMUVOZONOTLI TERMODINAMIKA VA MODDALARDA SODIR BO'LAYOTGAN JARAYONLARNING MEXANIZMLARI, KINETIKASI VA TERMODINAMIKASINI O'RGANISH ISTIQBOLLARI XAQIDA	
3.1. Tez sodir bo'luvchi jarayonlar nazariyasining asoslari	50
3.2. Kinetik kompensatsion effekt nazariyasi. Izokinetik effekt.....	58
3.3. Transmission koeffitsientni hisoblash.....	65
3.4. Suyuqliklarda tebranma relaksatsiya	74
3.5. Relaksatsion jarayonlar issiqlik effektini hisoblash.....	78
3-bob bo'yicha xulosalar.....	81
4-BOB. SIKLOPROPANNING AYRIM BIRIKMALARIDA SODIR BO'LUVCHI JARAYONLARNING KINETIKASI VA TERMODINAMIK XOSSALARI	
4.1. Termodinamik parametrlarni bir sistemaga keltirib olish.....	82
4.2. Bir sistemaga keltirilgan termodinamik parametrlarni hisoblash.....	83
4.3. Siklopropan birikmalarida izokinetik bog'lanish yoki kinetik kompensatsion effekt.....	86
4-bob bo'yicha xulosalar.....	89
DISSERTATSIYA ISHI BO'YICHA UMUMIY XULOSALAR.....	90
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO'YXATI.....	92
ILOVALAR.....	94

KIRISH. MUAMMONING QO‘YILISHI. MAVZUNING DOLZARBLIGI. MAGISTRLIK DISSERTATSIYASINING ASOSIY MAQSADI. MAGISTRLIK DISSERTATSIYASINING YANGILIGI.

Muammoning qo‘yilishi. Avvalo spektroskopik metodlarga va ularning tadbiqlariga, hususan bu sohadagi fundamental fizik tadqiqotlarga bag‘ishlangan magistrlik dissertatsiyalari ilgari Andijon davlat universiteti miqyosida bajarilgan emasligini e’tirof etish joiz. Ayrim sohalarda fundamental fizik tadqiqotlarga bag‘ishlangan maqolalar va ilmiy jurnallar ko‘p nashr qilinayotgan bo‘lsada, sekin, tez va o‘ta tez sodir bo‘luvchi fizik jarayonlarni va kimyoviy reaksiyalarni o‘rganish metodlariga bag‘ishlangan o‘zbek tilidagi maqolalar, ishlanmalar deyarli yo‘q. Darsliklar va o‘quv qo‘llanmalarda esa bu masalalar yoritilmaydi. Ularni mukammal o‘rganish uchun yevropa yoki hech bo‘lmaganda Rossiya ilmiy markazlarida bo‘lajak mutaxassis bir necha yil shug‘ullanishi talab qilinadi. Bunday holat shunday jarayonlarni o‘rganish va tadqiq qilish imkonini chegaralaydi. Chet tillarni yaxshi bilmaydigan yosh, iqtidorli mutaxassislar ham bunday maqolalarni o‘z ona tilida o‘qishi esa ularni o‘rganish jarayonini ancha osonlashtiradi.

Ikkinchidan, spektroskopik metodlar, lazerlar va lazer fizikasi asoslariga bag‘ishlangan darslik va o‘quv qo‘llanmalari ham deyarli yo‘q.

Uchinchidan, spektroskopik metodlarning moddalar tuzulishini o‘rganishga bag‘ishlangan jihatlarini bayon qilingan o‘zbek tilidagi ma’lumotlar ham juda kam yoki deyarli yo‘q. Bu holatlar ushbu jarayonlarni va metodlarni o‘rganib, ularni o‘zbek tilida sodda bayon qilingan ishlarni ko‘proq olib borishni talab qilmoqda.

Mavzuning dolzarbligi. Shu nuqtai nazardan ushbu magistrlik dissertatsiyasi spektroskopik metodlar, lazerlar va lazer fizikasi asoslari, tez va o‘ta tez sodir bo‘luvchi fizik jarayonlarni va kimyoviy reaksiyalarni o‘rganish metodlari bilan tanishishda va bunday murakkab jarayonlarning termodinamik parametrlarini hisoblashni o‘rganishda juda katta ahamiyatga ega bo‘lgan ilmiy-metodik ish hisoblanadi.

Magistrlik dissertatsiyasining asosiy maqsadi: lazer fizikasi asoslarini o'rganish, spektroskopik metodlar bilan tanishish, ularning fizik asoslarini o'rganish, tez va o'ta tez sodir bo'luvchi fizik jarayonlar va kimyoviy reaksiyalarni o'rganish metodlari bilan tanishish va ularni yoritib berishdan iborat.

Shuningdek, bunday jarayonlarning termodinamik parametrlarini hisoblash yo'llarini o'rganib, asosiy formulalarini izohlari bilan o'zbek tilida bayon etishdan iboratdir.

Muallifning shaxsiy hissasi. Muallif tamonidan sekin, tez va o'ta tez sodir bo'luvchi fizik jarayonlarni va kimyoviy reaksiyalarni o'rganish metodlariga bag'ishlangan nazariyalarning asoslari, ularga doir maqolalar o'rganildi. Muallif mavzuga bag'ishlangan ilmiy monografiyalarni o'qish bilan bir vaqtda, internet ma'lumotlari asosida hozirgi o'quv qo'llanmalariga kirmagan ko'plab ilmiy ma'lumotlarni to'pladi va o'rgandi. Olgan bilimlarini 30 dan ortiq, siklopropaning ayrim birikmalarining termodinamik parametrlarini hisoblashga tadbiq qila bildi.

Magistrlik dissertatsiyasining yangiligi. Ushbu magistrlik dissertatsiyasida birinchi bor siklopropaning 30 dan ortiq birikmalarida tez va o'ta tez sodir bo'luvchi fizik jarayonlarni va kimyoviy reaksiyalarni o'rganish metodlari o'zbek tilida bayon qilindi. Bu holat ularni yosh mutaxassislar tamonidan o'rganilishini osonlashtiradi. Bunday turdagi moddalar uchun termodinamik parametrlarning birinchi bor aniqlanishi ham ishning ilmiy yangiligi hisoblanadi. O'rganilgan jarayonlarning termodinamik parametrlari, bu parametrlar orasidagi bog'lanishlar ham birinchi bor tahlil qilinmoqda. Bu mavzularga oid asosiy tushunchalar, qonunlar va formulalarni bayon etishning samarali usullari ustida uslubiy izlanishlar olib borildi. Ko'plab internet ma'lumotlari olindi va ulardan ayrimlari o'rganildi. Mavzuga oid elektron prezentatsiyalari tayyorlandi.

Magistrlik dissertatsiyasining o'rganilganlik darajasi. Kimyoviy reaksiyalarni sekin, tez va o'ta tez reaksiyalarga ajratilishi ilmiy adabiyotda

o'tgan asrning o'rtalarida paydo bo'lgan. Bunday bo'linish har qanday klassifikatsiya kabi shartlidir. Bitta reaksiya turli haroratlarda, bosimlarda reagentlar konsentratsiyasida turli tezliklarda sodir bo'lishi mumkin. XIX asrning o'rtalaridan boshlab tadqiqotchilar kimyoviy reaksiyaning xarakteristik vaqtlari kam bo'lganlarini o'rganish samaraliroq ekanligini tushinishdi. Davomiyligi bir sekunddan kam bo'lgan reaksiyalarni birinchi bo'lib E. Rezerford o'rgana boshlagan. Keyinchalik molekulalarning issiqlik harakatida sodir bo'ladigan tez va o'ta tez reaksiyalarni tadqiq etish jadallashdi. Eritmalarda sodir bo'luvchi sekin reaksiyalar bilan birgalikda ko'p sondagi tez va o'ta tez reaksiyalar sodir bo'ladi. Masalan sekin reaksiyaning har bir elementar hodisasi davomida millionlab tez reaksiyalar elementlari sodir bo'lishi mumkin.

Reaksiyalarning o'ta tez, tez va sekinlarga ajratilishining asosiy sababi ikkitadir. Birinchidan, tez va o'ta tez reaksiyalarni eksperimental o'rganish metodlari va eksperimental natijalarni nazariy tahlili umumiy hollarda, sekin boruvchi reaksiya o'rganish metodlaridan farq qilishi. Ikkinchidan, tez va o'ta tez reaksiyalar mexanizmlarini aniqlab berishi yoki unga ta'sir ko'rsatishi mumkin.

Sekin boruvchi reaksiyalarni tez va o'ta tez reaksiyalarga ta'sirini ko'pincha hisobga olmasa ham bo'ladi. Tez va ayniqsa, o'ta tez reaksiyalar o'zida shunday o'zaro ta'sirlarni namoyon qiladiki, ular tabiiy kimyoviy reaksiyalardan tubdan farq qiladi. Masalan, qo'zg'alish reaksiyasi va molekulalarning dezaktivlanishi, konformatsion burilishlar, zichlik fluktatsiyalarini hosil bo'lishi yoki yo'qolishini yurituvchi reaksiyalar, anizotropiya va hokazo.

Kimyoviy reaksiyalarni o'rganish ko'p yillik tarixga ega bo'lsada, eng sodda reaksiyalarning kinetika va mexanizmlarini o'rganish borasidagi eksperimental natijalar va ularning xulosalari orasida juda ko'p qarama-qarshiliklar mavjud. Ayniqsa tez sodir bo'luvchi reaksiyalar juda ko'p metodlar bilan yuz yillar davomida o'rganilishiga qaramay, ularning mexanizmlari

to'g'risida ko'p hollarda yagona fikrga kelingan emas. Keyingi yillarda kinetik kompensatsion effekt aktiv kompleks nazariyasining M.I.Shaxporonov va uning o'quvchilari tomonidan rivojlantirilishi bu boradagi ayrim muommalarni hal qilish imkonini berdi.

Magistrlik dissertatsiyasining tarkibiy qismlari. Magistrlik dissertatsiyasi kirish, to'rtta bobdan, asosiy hulosalar va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Magistrlik dissertatsiyasini bajarilishi davrida tez sodir bo'luvchi reaksiyalar nazariyasining elementlari va kinetik kompensatsion effekt nazariyasi o'rganildi va uchinchi bobda yoritildi. Ikkinchi bobda suyuqlikardagi issiqlik harakatida tez sodir bo'luvchi reaksiyalarni kinetikasi va mexanizmlarini tadqiq etishning eksperimental metodlari yoritilgan. To'rtinchi bobda siklopropaning ba'zi birikmalar uchun transmission koefitsientni va relaksatsion jarayonlar issiqlik effektini hisoblash natijalari, ularni ishchi formulalari va hisoblash dasturlari keltirilgan, kinetik kompensatsion effekt nazariyasi o'rganildi va sodir bo'luvchi reaksiyalardan termodinamik parametrlarning haqiqiy qiymatlari hisoblab topildi va bu reaksiyalarning turli eritmalaridagi kinetika va mexanizmlari to'g'risida fikrlar yuritildi.

Magistrlik dissertatsiyasining o'rganish ob'ekti. Lazerlar va lazerli spektroskopik metodlar fizik asoslari. Spektroskopik metodlarni modda tuzulishlarini va ularda sodir bo'layotgan jarayonlarni o'rganishga tadbiqlari. Termodinamik parametrlarni hisoblashni o'rganish.

Magistrlik dissertatsiyasining oprobatsiyasi. Magistrlik dissertatsiyasi mavzusi bo'yicha respublika ilmiy-uslubiy anjumanlarida qator ma'ruzalar e'lon qilindi. Ularning ayrimlari adabiyotlar ro'yxatiga kiritildi va matn oxirida keltirildi.

I-BOB. LAZERLAR VA ULARNING ZAMONAVIY KONSTRUKSIYALARI. ULARNING IMKONIYATLARI, QO‘LLANILISH SOHALARI.

1.1.TARIXIY MA‘LUMOTLAR. XALQ XO‘JALIGINING TURLI SOHALARINING RIVOJLANISHIDA LAZER TEXNIKASI, SPEKTROSKOPIYANING O‘RNI, AHAMIYATI VA QO‘LLANISH ISTIQBOLLARI.

Zamonaviy fizik tadqiqotlarni spektroskopik metodlarsiz, spektroskopik metodlarni esa, lazer qurilmalarisiz tasavvur qilib bo‘lmaydi. Moddalar tuzulishi, ularda molekulyar darajalarda sodir bo‘luvchi jarayonlarni, enegiyaning yutulishi va nurlantirilishining mexanizmlarini va boshqa shu kabi barcha jarayonlarni o‘rganishda spektroskopik metodlarning ahamiyati beqiyosdir. Lazerlar fizikasi, lazer texnikasi va texnologiyalari, ularning konstruksiyalari, yangi turdagi lazerlarning yaratilishi va rivojlanishida O‘zbekistonlik olimlarning ilmiy tadqiqotlari ham muhim o‘rin tutadi.

Hozirgi kunda lazer asosida ishlaydigan juda ko‘p turdagi kvant asboblari, uskunalari va sistemalari yaratilgan. Ammo ulardan samarali foydalana oladigan mutaxassislar juda kam. Ikkinchidan turli-tuman maishiy va ilmiy kvant qurilmalarini loyihalashtiraoladigan mutaxassislar ham yetishmaydi. Bu esa kvant elektronika buyumlarini loyihalashtirishda, ularni biladigan mutaxassislarni tayyorlashning samarali yo‘llarni va metodlarini yaratishni talab qiladi.

Kvant elektronikasi – qattiq jismlar tarkibiga kiruvchi elektronlar bilan elektromagnit nurlanishning o‘zaro ta’sirlashuvi natijasida sodir bo‘luvchi hodisalarni o‘rganuvchi fizikaning sohasidir. Bu sohadagi tadqiqotlardan olingan ma’lumotlar asosida turli sohalarda qo‘llanishga mo‘ljallangan kvant elektronika asboblari yaratilmoqda.

Shuni ta’kidlash kerakki, nurlanish manbai sifatida lazerlar asosida qo‘llaniladigan qurilmalar keng foydalanilmoqda. Bunday metod va qurilmalar moddalarning tuzulishini, ularda sodir bo‘layotgan jarayonlar mexanizmlarini va

kinetikasini o'rganishda eng samarali metodlar bo'lib qolmoqda. Spektroskopik, interferometrik va shular kabi ko'plab fiziko-kimyoviy metodlar shular jumlasidandir. Bu masalalar dissertatsiya ishining 4-bobida ancha batafsil bayon qilinadi.

Muhit hususiyatlarini ancha batafsil o'rganish borasidagi zamonaviy talablarga optik usullarga asoslangan barcha spektroskopik metodlar deyarli to'la javob beradi. Lazer nurlanishining monoxromatikligi, faza, amplituda, qutublanishi va tarqalish koeffitsientining kichikligi, apparat funksiyasining tor sohada bo'lishi, katta quvvatga egaligi kabi hususiyatlari ulardan foydalanishning sohalarini kengaytiradi va katta imkoniyatlarni yaratib bermoqda. Muhit bilan elektromagnit to'lqinlar o'zaro ta'sirlashganda qayd etilayotgan parametrlar shu ta'sir natijasida o'zgarishi mumkin. Masalan, qutublanish-anizotropiya hodisalari bilan ifodalansa, faza – tarqalish geometriyasi va ta'sirlashish natijasida sinish ko'rsatkichi orqali aniqlanadi. Shu yerda majburiy nurlanishning yuqori darajadagi kogorentligi, monoxromatikligi va yuqori darajadagi spektral energiya zichligiga ega bo'lgan yorug'lik manbai ekanligini e'tirof etish joizdir.

Golografiya bir qarashda biz tanlagan ilmiy tadqiqot yo'nalishidan biroz chetda qolib ketayotganga o'xshaydi, ya'ni ta'rifiga ko'ra bu elektromagnit to'lqinlar interferensiyasi asosida shakllangan hajmiy tasvir olishning usulidir. Ammo, lazerlarning kogorent nurlanishsiz golografiyani amalga oshirib bo'lmas edi. Bu sohada ham lazerlarning tadbiqisiz hech narsani amalga oshirib bo'lmas edi.

Umuman olganda, kvant elektronikasi va lazer texnikasining xalq xo'jaligining qaysi sohasida qo'llash chegaralarini aniqlash ancha qiyin ish. Mana shunday holat tezda rivojlanayotgan fanlarga xos deb hisoblasak hato bo'lmaydi. Shunga qaramasdan, lazer texnikasi predmetini ko'rib chiqsak o'rinli bo'lardi.

Lazer texnikasi – bu lazer nurlanishi asosida ishlaydigan kvant qurilma va sxemalarni optimal tarzida yaratishga qaratilgan ilmiy asoslangan hisoblashlar, muxandislik ixtirolari va kvanto-optik metodikalar majmuidir.

1964-yilda Stokgolmda Nobel mukofotini topshirish marosimida A.M.Proxorov shunday degandi: “Kvant elektronikasi 1954-yil oxiri va 1955-yil boshlarida paydo bo‘ldi, uning asosi 1917- yilda A.Eynshteyn tomonidan aytilgan induksion nurlanish hodisasi deb hisoblasak bo‘ladi”.

Qayd etilgan hodisaning ma’nosi shuki, tashqi ta’sir ostida faollashgan atomlar kichik energiyali holatga o‘tadi, o‘tish vaqtida elektromagnit to‘lqin chiqaradi. Ammo, uzoq vaqt bu mexanizmdan amaliy jihatdan foydalanish imkoni bo‘lmadi. V.A.Fabrikantga berilgan mualliflik guvoxnomasida (SSSR, 18.06.1951, №123209) shunday yozilgan: “Elektromagnit nurlanishni kuchaytirish usuli (ultrarabinafsha, ko‘rinuvchi, infraqizil va radiodiapazonidagi to‘lqinlar) qo‘shimcha nurlanish yoki boshqa usul bilan yuqori energetik sathda joylashgan atomlarga ko‘p miqdorda ega muhit orqali kuchaytirilayotgan nurlanish o‘tkaziladi, mana shu holat faollashgan holatga mos keladi”. Ular tomonidan berilgan sharx “kvant kuchaytirish” atamasiga mos keladi.

Majburiy nurlanish hodisasi zamonaviy kvant elektronikasi va lazer texnikasi asosi sifatida foydalanila boshlandi. Biroq keyinroq (1953yil) Dj.Veber tomonidan kvant kuchaytirgich taklif etildi.

1956-yilda N.Blombergen uch sathli qattiq jismli paramagnetik kuchaytirgichning nazariy asoslarini ishlab chiqadi va 1957-yili G.Skovil shunday kuchaytirgichni tayyorlab beradi. Ammo, 1960-yilgacha qurilgan hamma kvant asboblari radioto‘lqinlar o‘ta yuqori chastota (O‘YUCH) diapazonini qamrab olgandi va shuning uchun mazer deb nomlanardi.

Birinchi molekulyar generator(mazer) 1954-yil Moskvadagi P.N.Lebedev nomli sobiq SSSR FA Fizika institutida N.G.Basov, A.M.Proxorov va bir vaqtini o‘zida AQSHdagi Kolumbiya universitetida CH.Tauns, Dj.Gordon, va X.Sayger tomonidan ishlab chiqiladi. Bu hodisani rasmiy tarzda kvant

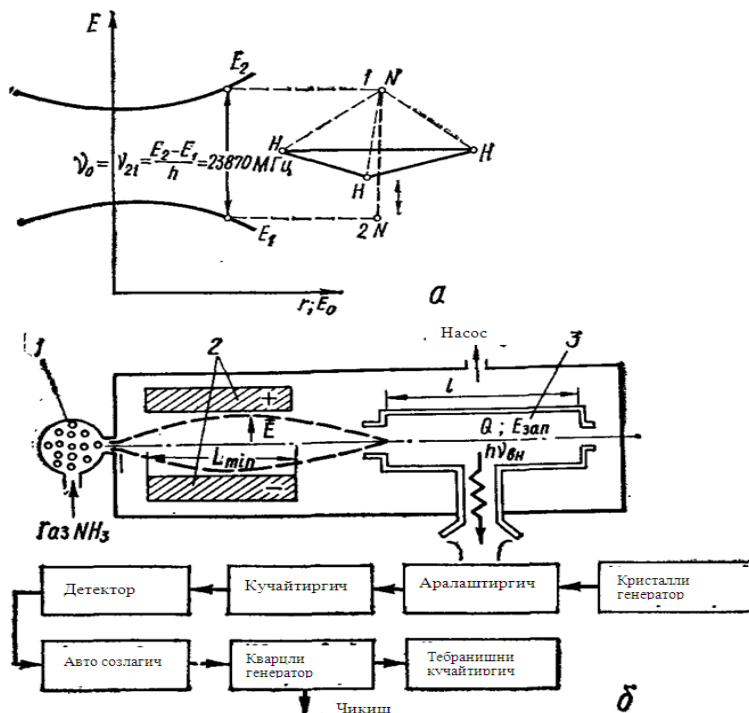
elektronikasini amaliy fan sifatida rivojlanishining boshlanishi deb hisoblasa bo‘ladi.

Mazerlar nazariyasi N.G.Basov, A.M.Proxorov tomonidan yana rivojlantirildi va shu sohadagi ishlarga katta ta‘sirini o‘tkazdi. Azot molekulasining tebranishi fizik hodisasini yoritish va zaryadlarning flyuktuatsiyasini o‘rganish uchun hamda ularning kompleks qabul qiluvchanligini χ , dielektrik doimiysi ε bilan bog‘liqligini tushuntirish maqsadida taklif etildi;

$$\frac{d^2 E}{dt^2} + \frac{\omega_0}{Q} \frac{dE}{dt} + \frac{\omega_0^2}{\varepsilon} E = 0 \quad (1.1)$$

bu yerda ular tomonidan quyidagi tenglama

ω_0 - ammiak (NH_3) molekulasida azot molekulasining doirasimon tebranish chastotasi (rezonatorda tebranish maydoni mavjudligida); Q - rezonator ishlash koeffitsienti.



1.1-rasm. Ammiak molekulasi (a) va standart kvant tebranishi uchun Shtark effekti

Ammiak (NH_3) ning molekulasini avtotebranishli sistema deb hisoblasa bo‘ladi, uning stabilligi tebranishini o‘zini-o‘zi sozlash jarayoni bilan belgilanadi. Azot atomi 1 va 2 holat orasida tebranadi. Shu nuqtadan o‘tgan sirt asosida vodorod (H) atomlari joylashgan (1.1.-rasm, a). Tebranishni chastotasi 23870 MGs ga teng. Chastotasi xuddi shu chastotaga teng chastotali radioto‘lqin shu tebranishdagi azot atomi bilan to‘la yutiladi. Yutilish jarayoni kvant sistemaning parametrlarini dielektrik o‘tkazuvchanlikka nochiqli bog‘lanishi bilan ifodalanadi. Uning ko‘rinishi quyida keltirilgan:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\omega, E, t) - j\varepsilon_2(\omega, E, t) \quad (1.2)$$

Dielektrik o‘tkazuvchanlik ε , elektr maydon kuchlanganligi E va qutblanishi P orasida bog‘lanish esa quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\varepsilon E = E + 4\pi P \quad (1.3)$$

Faol modda sifatida ammiak bekorga tanlanmagan. Radiospektroskopik tadqiqotlar natijasida NH_3 spektrida o‘ta yuqori to‘lqinlar(O‘YUT) diapozonida joylashgan energetik sathlar aniqlandi. Ularning energetik farqi $\lambda = 1,26\text{cm}$ to‘lqin chastotasiga mos keladi va eng katta tebranish intensivligi $\nu_0 = 23870\text{MG}$ chastotadagi kvant o‘tish chastotasiga to‘g‘ri keladi.

NH_3 molekulasini manba (1) (2-shakl)dan chiqib tartiblovchi sistema tomoniga qaratilgan (kvadrupol kondensator (2)) molekulyar oqimini hosil qiladi. Sistema past energetik holat (E_1) ga ega molekullarni bekor qiladi, faqatgina ammiak rezonator (3) da yuqori (E_2) holatga ega molekullarni qoldiradi. (1.1.rasm, a).

Tebranishlar sistemasida bir jinsli bo‘lmagan elektr maydon (E) o‘qda 0 ga teng, undan uzoqlashgan sari ortib boradi. Natijada NH_3 molekulasini yuqori energetik holatda bo‘lganida sistema o‘qi bo‘ylab harakatlanadi, past energetik (E_1) holatda bo‘lgan molekullar yoyilib ketadi.

(E_2) va (E_1) invertlangan sathlar NH_3 ning 2 ta qarama-qarshi yo‘nalgan dipol momentiga to‘g‘ri keladi. Tashqi elektr maydon E da tartiblanayotgan sistemada Shtark effekti sodir bo‘ladi, ya’ni elektr maydoni ta’sirida energetik

sath parchalanishi va siljishi ro'y beradi. Yuqori energetik sath dipol momenti vektori (E_2) elektr maydon E kuchlanganligiga qarshi yo'nalishga ega bo'lib, sath energiyasi pastdan kuchlanganligi E ga proporsional ravishda ortadi. Pastki energetik sath (E_1) energiyasi shuncha miqdorga kamayadi, chunki uning vektori yo'nalishiga mos keladi.

Tartiblangan molekulalar hajmiy rezonatoridan uchib o'tadi. Yarim majburiy nurlanishga uchraydi, u ham ν_0 ga mos keladi. Shu esa rezonator ichida elektromagnit maydon kuchayishiga olib keladi va shu bilan elektromagnit maydon kuchlanishiga o'zining ulushini beradi. Keyingi molekulalar shu holatdagi maydon bilan ta'sirlashadi. Shunday qilib musbat teskari bog'lanish ro'y beradi, ya'ni kvant generator ishlashi uchun zaruriy shartlar hosil qilinadi. Natijada to'liqin chastotasi quyidagi formula asosida topila digan stabillashgan elektromagnit nurlanish hosil bo'ladi.

$$\nu_0 = \nu \left(1 - \frac{\nu - \nu_p}{\nu} \frac{Q}{Q_s} \right) \quad (1.4)$$

bu yerda ν - spektral chiziq chastotasi, $\nu_0 = \nu_p$ - rezonatorning xususiy chastotasi.

Rezonator ishlash qobiliyati yoki aslliligi Q - yig'ilgan elektromagnit maydon energiyasining tebranish sistemasining bir tebranish davrida yo'qolayotgan o'rtacha energiyasiga nisbatan hisoblanadi.

Shu yerda kvant generatorining yana bir xarakteristikasi - Q_s spektral chiziqning ishlash qobiliyatini keltiramiz. Bu spektral chiziq ν_0 ning rezonans chastotasini yarim intensivlik holatida shu chiziqning kengligi $\Delta\nu_N$ ga nisbatan, ya'ni $Q_s = \frac{\nu_0}{\Delta\nu_N}$ ga teng bo'ladi.

$\frac{\nu - \nu_0}{\nu} = \eta$ kattalikni, odatda, rezonator sozlanishining buzilishi deb nomlanadi. Ammiak molekulasida ishlashga mo'ljallangan generator uchun $\eta \approx 10^{-4}$ ga teng.

Rezonatorida ma'lum masofani molekulalar to'plami (puchogi) joylashish inversiyasini yo'qotadi va keyinroq rezonator energiyasini yuta boshlaydi.

Ishlangan ammiak nasos bilan soʻrib olinadi va maxsus adsorbent bilan toʻla yoʻq qilinadi.

Kvant elektronikasining keyingi bosqichi shu prinsiplarni elektromagnit toʻlqinlarning optik diapozoniga qoʻllanishi bilan uzviy bogʻliq. 1958-yilda CH.Tauns, A.L.SHavlov va A.M.Proxorov optik nurlanish diapozonida majburiy tebranish hodisasidan foydalanishning imkoni borligini toʻla isbotlab berdilar.

Oʻtkazilgan tadqiqotlarning natijasida bu kashfiyotchi olimlar quyidagicha taqdirlandilar: 1959-yilda N.G.Basov va A.M.Proxorovga Lenin mukofoti, 1964-yilda ular va CH.Tauns Nobel mukofotini oldilar (fizika va fundamental ishlar).

Yoqutli sterjen asosida ishlaydigan lazerlar 1960 yilda T.Mayman tomonidan yaratilgan boʻlsa, 13.06.1961 yilda esa unga №3353115 raqamli patent berildi. Bu ixtiro lazer texnikasining rivojlanishiga katta turtki boʻldi. Zamonaviy lazerlar asosida Mayman lazerining elementlari mavjud.

A.Djavan neon va geliy aralashmasida ishlaydigan birinchi gazli lazerni yaratdi. Unda neon atomlari infraqizil kogorent nurlanishni chiqaradi. 1960-yilda u muvaffaqiyatga erishdi va koʻrinadigan diapazonda toʻlqin uzunligi 6328 Å⁰ ga teng boʻlgan lazerni yaratilishiga muvaffaq boʻldi.

Lazerlarni yaratilishi fizikaning yangi sohasi, kuchli majburiy nurlanish yordamida muhitning nochiziqli optik effektlarini oʻrganuvchi – nochiziqli optikaning rivojlanishini tezlashtirdi. Bunga S.I.Vavilov, S.A.Axmanov, G.S.Gorelik, R.V.Xoxlov, N.Blombergen, D.Djordmeyn, R.Terxyun va boshqalarning xizmatlari juda katta boʻldi.

Koʻrinadigan optik diapozoni - $\lambda_0 = 0,6328 \mu\text{m}$ toʻlqin uzunligida nurlanish hosil qilingandan soʻng 34 ta kimyoviy elementlarning neytral atomlari sathlari orasida 460 turli oʻtishlar kuzatildi.

Birinchi molekulyar lazer 1964-yilda R.Patel tomonidan yaratildi. Bu lazer taxminan 10% FIK ga ega boʻlib, 10Vt ga yaqin quvvatga erishdi. Birinchi yarimoʻtkazgichli induksion galliy arsenid asosida ishlaydigan lazer yaratildi

(R.Xall, 1962 yil). N.G.Basov, B.M.Vul va YU.M.Papov tomonidan 1958-1961-yillarda yarimo'tkazgichli monokristallarga bag'ishlangan nazariy izlanishlar zamin yaratib berdi. Keyingi 2 yil davomida asosiy urinishlar lazerlarning uzoq vaqt ishlashi, ixchamligi, quvvatini oshirishga qaratildi.

Mana shu davrdan boshlab lazer nurlanishining amaliy qo'llanilishi boshlandi. Ko'p sonli amaliy foydalanish va uskunalarni ishlatishda lazer nurini ajoyib hususiyatga ega optik signal sifatida qarash o'rinli bo'ldi. Bu turdagi asboblarda qatoriga lazerli masofani o'lchash qurilmalari, spektrometrlar, interferometrlar, tezlanishni o'lchaydigan moslamalar, kvant giroskoplar, golografik qurilmalar va o'nlab fizik qurilmalarni kiritish mumkin.

Birinchi yorug'lik yordamida masofani o'lchash vositasini 1934-1936 yillarda akademik A.A.Lebedev tomonidan yaratilgan edi. U buning uchun yorug'lik to'lqinlari chekli masofani bosib o'tishidan foydalangan. Lazerlar paydo bo'lishi masofani o'lchaydigan yanada himoyalangan pretsizion sistemalarni yaratishga asos bo'ldi. Modulyatsilangan nurlanishli galliy arsenidda ishlaydigan yarimo'tkazgichli lazer birinchi masofani o'lchash moslamasida qo'llanildi.

1962-yilda A.Rozental, U.Manenlar yerning aylanish tezligini o'lchash uchun Sanyak effektiga(chastota o'zgarishi) asoslangan burchak tezligini o'lchaydigan datchikdan foydalanishni taklif qildilar. Bunda nurlanish manbai sifatida o'zgaruvchan to'lqinli lazerni yaratish mo'ljallangan. Qayd etilgan sxema kvant giroskop sxemasining asosini o'zgartirdi. Bu qurilmaning yaratilishiga turtki bo'ldi.

1948-yilda D.Gabor elektron mikroskopda tasvir sifatini yaxshilash bo'yicha ishlar olib borayotganda yorug'lik to'lqinlarining fazasi va amplitudasini tiklashning yangi usulini kashf qildi. Bu hajmiylik hissiyotini beruvchi uch o'lchamli tasvirlarni hosil qilish- golografiyaning ajoyib imkoniyatlarini ko'rsatdi. Keyingi bosqich 1962-1963-yillarda YU.N.Denisyuk (SSSR), E.Leyt va YU.Upatinekse (AQSH) lar golografiya hosil qilishda lazer texnika usullari hamda lazerlardan foydalandilar.

Lazer texnikasi va lazer fizikasining rivojiga O'zbek olimlaridan akademik P.Q.Xabibullaevning shogirdlari bilan qo'shgan hissasi ham salmoqlidir. O'zbekiston FA Issiqlik fizikasi institutining, Moskva DU, Fizika, elektronika institutlari olimlari R.V.Xoxlov, Gulyaev va boshqalar bilan hamkorlikdagi tadqiqotlari shular jumlasidandir.

P.Q.Xabibullaevning shogirdlari bilan akustik, dielektrik va reley spektroskopik metodlari bilan moddalar tuzulishini va moddalarda sodir bo'luvchi jarayonlar kinetikasi va mexanizmlarini o'rganish borasidagi eksperimental tadqiqotlari dunyo spektroskopist olimlari tamonidan xozirgacha yuqori baholanib kelinmoqda. Bunday tadqiqotlarning aktualligi bugungi kunda ham kamaygani yo'q.

Samarqand davlat universiteti olimlarining professor A.Q.Ataxo'jaev boshchiligidagi olib borgan tadqiqotlari ham spektroskopik metodlarning va xususan lazer spektroskopiyasining rivojlanishiga katta hissa qo'shganini e'tirof etmay bo'lmaydi.

O'zbekiston milliy universiteti fizika fakulteti olimlaridan Mirsodiq Mirinoyatov va boshqalar ishtirokida gaz razryadli va qattiq jisimli lazerlarning takomillashtirilishi va sinovlari ustida keng miqyosda ilmiy va amaliy tadqiqotlar olib borildi.

Andijon davlat universiteti olimlaridan professorlar O.S.Mergelyan, M.Qoraboev, Q.Parpievlar rahbarligida 1974-1985-yillari molekulyar akustika, akustik spektroskopiya, Reley spektroskopiyasi va kvant elektronikasi sohasidagi dastlabki ilmiy tadqiqotlar olib borildi.

Andijonda bu boradagi dastlabki tadqiqotlar 1962-yili atom va yadro fizikasi laboratoriyasiga monoxromatorlar, turli quvvatga ega bo'lgan radiatsion nurlanish manbalari va ISP-51 spektrometrlari keltirilishi va ishga solinishi bilan boshlangan edi. Optika sohasida yetuk mutaxassis M.Abinov tomonidan ilk bora optika va spektroskopiya laboratoriyasi, SH.R.Xo'jaev boshchiligidagi fotolaboratoriya dastlab shaxsiy jamg'armasiga tashkil etildi va keyinroq eng zamonaviy fotouvelichitel bilan jihozlandi. Katta o'qituvchilar SH.R.Xo'jaev va

M.Abinovlarning sa'yi harakatlari tufayli laboratoriyaga kuchli fotouvelichitel, fotometrlar va bitta interferometr(Jamen interferometri) sotib olinishiga erishildi. Yorug'likning sochilishi bo'yicha ilk tajribalar qo'yildi. Laboratoriya ishlarining tavsiflarini to'la o'zbek tiliga tarjima qilindi.

Andijon davlat universitetida yarimo'tkazgichlar fizikasi va kvant elektronikasining rivojlanishi dotsent M.A.Azizov, professorlar S.Zaynobidinov, A.Teshaboev, I.N.Karimov va R.Alievlarning ilmiy faoliyatlari bilan bog'liq bo'ldi. Lazer fizikasi magistraturasining ochilishi va unda lazer fizikasi sohasidagi yetuk mutaxassislarni tayyorlashda ham yuqoridagi professor olimlarning salmoqli hissalar bor.

1.1 Jadval. Kvant elektronikasi rivojlanishining xronologik jadvali

Yil	Rivojlanish bosqichlari	Mualliflar	Nobel mukofatiga sazovor bo'lganlar
1917	Majburiy (induksion) nurlanish tushunchasini kiritilishi	A.Eynshteyn	
1928	Majburiy nurlanishning tajribada aniqlanishi	R.Ladenburg, X.Kopferman	
1950	Bandlik inversiyasining tajribada aniqlanishi	E.Parsell, R.Paund	
1951-1955	Majburiy nurlanish hisobiga kuchayish takliflar berilishi	V.A.Fabrikant, Dj.Veber, N.G.Basov, A.M.Proxorov	N.G.Basov, A.M.Proxorov
1954	birinchi mazer yaratildi	Dj.Gordon, X.Sayger, CH.Tauns	CH.Tauns
1956-1957	Birinchi qattiq jisimli mazer yaratildi	N.Blombergen–nazariy, G.Skovil-amaliy	
1958	Optik diapazonda majburiy nurlanish hisobiga kuchayishi g'oyalari paydo bo'lishi	A.SHavlov, CH.Tauns	
1959	Gazli lazer yaratish to'g'risidagi taklif berildi	A.Djavan	
1959	Yarimo'tkazgichli lazer yaratish to'g'risidagi taklif berildi	N.G.Basov, B.M.Vul, YU.M.Papov	
1960	Birinchi qattiq jisimli (rubinli lazer) lazer yaratildi	T.Meyman	
1961	Birinchi He-Ne – gazli lazer yaratildi	A.Djavan, V.R.Bennet, D.Erriot	

1961	Nochiziqli optik effekt aniqlanishi (garmonik generatsiyasi): nochiziqli optika rivojlanishini boshlanishi	P.Franken, A.Xill, CH.Piters, G.Veynrayx	
1962	Yarimo'tkazgichli lazer yaratildi	M.Natan, V.Dumke, G.Byorns, F.Dil, G.Lasher	
1962-1963	Golografiyani kashf qilishdi	YU.N.Denisyuk, E.Leyt, YU.Upatinekse	
1965	Bo'yalish markazlarida ishlaydigan lazer yaratildi	B.Frits, ye.Menke	
1966	Bo'yoqlarda ishlaydigan birinchi lazer yaratildi	P.Sorokin, Dj.Lanakrd	
1969	Optika va elektron elementlar (integral optika) bilan (injeksion) kichkina lazerlarda birlashtirish	S.Miller	
1971	Taqsimlangan teskari bog'lanishli lazer yaratildi	K.SHenk, Dj.Byorkxolm, X.Kogelnik	
1977	Erkin elektronlar yordamida ishlaydigan birinchi lazer yaratildi	D.Dikon, L.Elayes, Dj.Meydi, G.Reymen, X.SHvettman, T.Smit	
1984	Birinchi solitonli lazer yaratildi	L.Mollenauer, R.SHtolen	
1984	O'z FA Issiqlik fizikasi institutida solitonli lazerlar ustidagi tadqiqotlar boshlandi	P.Q.Xabibullaev, M.Qosimjonov, M.Mirinoyatov, Va boshqalar	

1.2. LAZERLI SPEKTROSKOPIYA METODLARI VA QURULMALARI. KVANT QURILMALARINING TASNIFI.

1. Uzunlik, chastota va vaqtni o'lchashning kvant standartlari.
2. Optik diapozon (lazer kuchaytirgichlar) va O'YUCHT diapozonda (molekulyar, paramagnit va boshqalar) kvant kuchaytirgichlar.
3. Lazerlar.
4. Lazer nurlanish chastotasini o'zgartirgichlar.
5. Lazerli modulyatsion qurilmalar.
6. Lazer sistemalar (lidor, girometr, burchak tezligini o'lchaydigan lazer doipler o'lchagichlari, optik aloqa sistemasi, hisoblagichlar va shu kabilar).

7. Materiallarni qayta ishlash, ma'lumotlarni yozish va akslantirish, lazerli integral – optik qurilmalar, shu ishlarni bajara oladigan texnologik usul va asbob-uskunalar.
8. Lazerli spektroskopiya metodlari va qurilmalari. Akustik spektroskopiya, dielektrik radiospektroskopiya, Mandelshtamm-Brillyuen spektroskopiya, Infraqizil nurlar spektroskopiya, ultrabinafsha nurlar spektroskopiya, kombinatsion sochilish spektroskopiya, YAMR, EPR va boshqalar.

Kvant uskunalar sinfining eng katta qismini lazerlar tashkil etadi. Ularning uch xili mavjud: ishlash rejimi, faol muhit turi va damlash (nakachka) usuli bo'yicha klassifikatsiyalash.

Ishlash rejimi bo'yicha lazerlarni uzluksiz (bir modali, ko'p modali va bir chastotali) va impulsli (erkin generatsiya rejimi, rezonator ishlash qobiliyatini modulyatsiyalash va monoimpulsli) generatorlarga ajratish mumkin.

Lazerlar uchun faol elementlar sifatida hozirgi vaqtda juda ko'p moddalardan foydalaniladi. Lazerlar faol muhiti bo'yicha to'rt xil guruhga bo'linadi: qattiq jismli lazerlar (faollashgan oynada kristallarning ionlarida, kam uchraydigan faollashgan elementlar), gazli lazerlar (atomli, molekulyar, gazodinamik, ionli, metal bug'lanishli, kimyoviy, plazmali va shu kabilar), suyuqlikli lazerlar (noorganik va organik birikmalar aralashmasida), yarimo'tkazgichli lazerlar (injeksion, geterostrukturali, taqsimlangan teskari aloqali va boshqalar).

Faol muhitda joylashgan inversiyasini hosil qilish maqsadida turli xil faollashtirish usullari ishlatiladi. Mana shu belgi bo'yicha lazerlarni optik, kimyoviy, elektron, rentgen nurli, plazmali, yadroviy va boshqa turdagi damlashlilarga ajratish mumkin.

Har qanday nurlanish turi nurlanish chiqarayotgan va yutilayotgan sistemaga qarab ko'chish bilan xarakterlanadi. Harorati Kelvin shkalasi bo'yicha absolyut noldan katta bo'lgan haroratga ega hamma material jismlar energiyani nurlantiradi yoki yutadi. Demak, hayotda uchraydigan hamma jismlarda

uzluksiz tarzda energiya almashish jarayoni ro'y beradi. Shuning uchun nurlanish ob'ekti yoki manbai real modda hisoblanadi. Nurlanish ikki xil tabiatga hos hususiyatga ega – to'liq va korpuskulyar.

Yorug'likning zarrachalar oqimi to'g'risidagi tushunchani I.Nyuton (1643-1727) fanga kiritgan. U 1704-yilda chop etilgan "Yorug'likning rangi va burilishi, siljishi, qaytishlari haqida traktat yoki optika" (Optika ili traktat ob otrajeniya, prelomleniyax, izgibaniyax i svetax sveta) nomli ishida emission nazariya asoslarini tushuntiradi. Bu esa asrlar davomida turli ilmiy mulohazalarga turtki bo'ldi. Bir vaqtda Nyuton yorug'likning korpuskulyar va to'liq hususiyatlarini birlashtiruvchi nazariyasini taklif etdi. Nyuton nazariyasining atrofida uzoq vaqt bahslar bo'lib o'tdi. Nyuton yorug'likning barcha hodisalarini yorug'lik zarrachasi va muhit zarralarining o'zaro ta'siri bilan bog'lab tushuntirishga harakat qildi.

Nursimon energiya-to'liqning vaqt va fazoda tarqalish davriy jarayoni interferensiya, difraksiya va qutblanish kabi xususiyatlarni tushuntiradi. Shu hodisalarning ilmiy asoslariga G.Gyuygens (1629-1695), T.Yung (1773-1829), O.Frenel (1788-1827) larning fundamental tadqiqotlari asos bo'la oldi.

Yorug'likning elektromagnit tabiatini tushuntirishda D.Maksvellning mashhur nazariyasi (1831-1879) va tenglamalari katta muvaffaqiyat qozondi. Tenglamada biron-bir had o'zgarsa, boshqa maydon hosil bo'ladi. Xulosa sifatida, shuni ta'kidlash kerakki, optik shaffof muhitda to'liq tarqalishining fazaviy tezligi yorug'lik tezligiga mos keladi. Mana shunday tarzda yorug'likning elektromagnit tabiati kashf etildi.

Fazaviy tezlikni quyidagicha tushuntirish mumkin: fazoda monoxromatik to'liq ko'chish tezligi ϑ ,

$$\vartheta = \frac{dx}{dt} = \frac{\lambda}{T} = \frac{c}{n} \quad (1.5)$$

ga teng bo'lib, bu yerda T-tebranishlar davri, n-muhitni sindirish ko'rsatgichi, ϑ -yorug'lik tezligi.

G.Gersning (1857-1894) eksperimental tadqiqotlari D.Maksvell nazariyasini tasdiqladi. Ammo, XX asr boshlarida yorug‘likning klassik elektromagnit nazariyasi absalyut qora jismning nurlanish spektri bo‘yicha energiyaning taqsimlanish qonunini, fotoeffekt hodisasini, spektrlarning chiziqliligini tushuntirishda qiyinchilikka uchradi. Nazariyaga ko‘ra, to‘lqin uzunligi kamaygan sari spektral intensivlik ortishi kerak bo‘lgan, lekin, amalda bu kuzatilmadi. Mana shu tabiatning real hodisasi nazariya asosidagi tafovuti “ultrabinafsha falokat” deb nom oldi. Buning sababini tushuntirish uchun nemis fizigi M.Plank (1858-1947) nurlanish tabiati moddalardagi agregat holatdagi atom va molekulyar jarayonlar bilan uzviy bog‘liq degan fikrni yuritadi. So‘ng u mana shunday elementar nurlanish manbalari (gormonik ossillyator)ning energiyasi qayd etilgan nurlanishiga mos keladigan chastotaga mos ravishda davriy $h\nu$ ga teng holatda o‘zgarishi mumkin degan fikrni yuritadi. Aniqlangan doimiy kattalikni M.Plank kvant energiyasi deb nomladi va quyidagicha belgiladi:

$$E = h\nu \quad (1.6)$$

Yuqoridagi muammoni hal etish maqsadida M.Plank absolyut qora jism spektrida energiya nurlanish taqsimoti formulasini keltirib chiqardi:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT]} \quad (1.7)$$

bu yerda $h = 6,626 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{Гц}^{-1}$ -Plank doimiysi, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ -Bolsman doimiysi, $c = 2,9979 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ -yorug‘lik tezligi, T-absalyut harorat, K.

A.Eynshteyn 1905-yilda yig‘ilgan o‘sha davrdagi eksperimental ma’lumotlar va Plankning nazariy izlanishlari natijalarini tahlil qilib, fotoeffektning fotonli nazariyasini yaratdi, undagi nurlanish $h\nu$ energiyali zarrachalar oqimi deb qarashni taklif etdi. Shunday energiyaga teng zarrachalarni fotonlar deb nomlashdi. Ular energiyani diskret tartibda nurlantiradi va yutadi. Tarqalayotgan energiya P impuls bilan xarakterlanadi.

Agarda foton energiyasi $E = h\nu$ bilan ifodalansa, uning impulsi quyidagicha aniqlanadi:

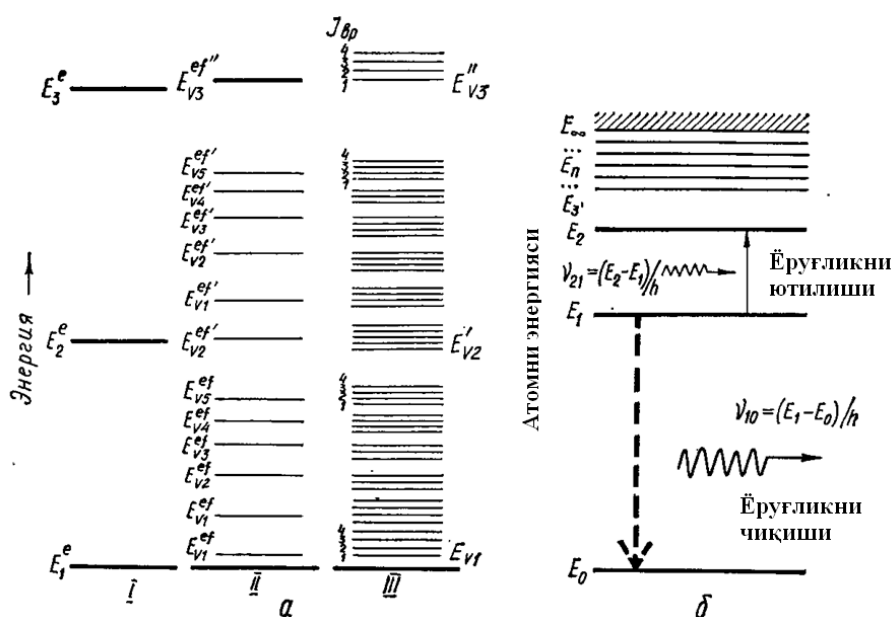
$$P = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (1.8)$$

Bundan $\lambda = \frac{h}{P}$ -de Broyl to'liqin uzunligi deb ataldi

R.Kirxgof (1824-1887) issiqlik nurlanishining asosiy qonunlarini o'rnatdi:

$$\rho_{\nu_1} / \alpha_1 = \rho_{\nu_2} / \alpha_2 = \dots = \rho_{\nu_n} / \alpha_n = \rho_{\nu_s} \quad (1.9)$$

bu yerda ρ_{ν_s} - absolyut qora jismning energiyasining spektral zichligi, ya'ni unga tushayotgan nurlanishni yutuvchi hamma jism, α_n -n chi jismning yutish koeffitsienti.



1.2-rasm. Ikki atomli molekula va vodorod atomining energetik spektrlari

I-elektronli, II-elektron-tebranishli, III-elektron-tebranishli-aylanishli sathlar, E_0 – eng kichik energiyali sathlar, qolgan $E_1, E_2, \dots, E_\infty$ - faollashgan sathlar hisoblanadi.

Plank formulasini quyidagicha ko'rinishda yozsak:

$$\rho(\lambda T) = \frac{c_1 T^5}{c_2^5} \frac{x^5}{e^x - 1} \quad (*)$$

bu yerda $x = \frac{c_2}{\lambda T}$, $c_1 = 2\pi h c^2$, $c_2 = \frac{hc}{k}$ unda (*)ni integrallasak,

$$\rho_{\lambda s} = \int_0^{\infty} \rho(\lambda T) d\lambda = 2,21 \frac{c_1}{c_2} T^4 \quad (1.10)$$

bu yerda $d\lambda = -\frac{c_2}{T^2} dx$. Bu absolyut qora jismning nurlanish energiyasining spektral zichligini beradi. I.Stefan (1835-1893) – L.Bolsman (1844-1906)lar qonunni quyidagicha ko‘rinishda keltirdilar:

$$\rho_{\lambda s} = \sigma T^4 \quad (**)$$

bu yerda $\sigma = 2,21 \frac{c_1}{c_2} = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Bm} \cdot \text{M}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ - Stefan-Bolsman doimiysi.

$\rho_{\lambda s}$ ning chegaraviy yechimini topib, V.Vin (1864-1928)ning siljish qonunining quyidagi ifodasini keltirib chiqaramiz:

$$\lambda_{\max} = \frac{2898}{T} \quad (1.11)$$

bu yerda $\lambda_{\max}$ - absolyut qora jismning belgilangan haroratdagi nurlanish energiyasining spektral zichligi maksimumiga mos keladigan to‘lqin uzunligi. Uning birligi *mkm* da beriladi.

Keltirilgan tenglamalar tahlili shuni ko‘rsatyaptiki, energiyani nurlantirayotgan jismning harorati ortishida nurlanish quvvatining intensiv ortib borishi kuzatiladi, ya’ni bunda o‘zgarishlar 4 – daraja bilan ifodalanadi. Bu holatda $\rho_{\lambda s}$ spektral xarakteristika maksimumi qisqa to‘lqin uzunlik sohasiga siljiydi, chunki fizik sistema zarrachalari to‘g‘ri, tebranishli va aylanma harakatlari energiyasi ortishi kuzatiladi. Natijada nurlanishning o‘rtacha kvant energiyasi va nurlanish oqimi kuchayadi.

O‘zining o‘qi atrofida molekulaning aylanishi infraqizil spektrning chet sohalarida qisqa to‘lqin uzunligidagi nurlanishni hosil qiladi. Ancha yuqori haroratga mos keladigan molekula yadrosining tebranishi qisqa to‘lqinli infraqizil va uzun to‘lqin uzunlikka ega ko‘rinadigan nurlanishni hosil qiladi.

Molekulalarning nurlanish spektr chastotasi diskret qiymatlar qatorini hosil qiladi. Bu qiymatlar, molekulalarning aylanma, tebranishli energiyasi va elektronlarning holat energiyasi hisoblanadi. (1.2-rasm, a):

$$E_{\text{МОЛ}} = h\nu_{\text{МОЛ}} = \Delta\varepsilon_{\text{aйл}} + \Delta\varepsilon_{\text{meб}} + \Delta\varepsilon_{\text{эл}} \quad (1.12)$$

Odatda, aylanma sathlar orasidagi farq $\Delta\varepsilon_{\text{aйл}} = 10^{-3} - 10^{-2} \text{ eV}$ bo'lib, bu $\nu_{\text{aйл}} \approx 10^4 - 10^{12} \text{ Гц}$ yoki infraqizil va millimetrlil to'liqin uzunlik sohasiga mos keladi. Tebranishli sathlar orasidagi farq esa, $\Delta\varepsilon_{\text{meб}} = 10^{-2} - 1 \text{ эВ}$ va $\nu = 10^{14} - 10^{15} \text{ Гц}$ ni tashkil qiladi, bu ko'rish va ultrabinafsha to'liqin uzunligiga to'g'ri keladi.

Oxirgi nurlanish spektrlari (ko'rish va ultrabinafsha) kvant sistemalar (ion, atom, elektron va x.k) faollashuvi natijasida hosil bo'ladi va mikroduyo uchun hos bo'lgan kvant qonunlariga bo'ysunadi. Boshqa tomondan, molekulalarning aylanma energiyasi tebranishdan ancha kam, u esa o'z navbatida elektronlar energiyasidan kichik bo'lishi nazariya va tajribada o'zining tasdig'ini topdi.

1.3.LAZERLARDA ELEKTROMAGNIT TO'LIQLARNING CHIQRILISHI VA YUTILISHINI KVANT NAZARIYASI ASOSIDA IZOXLASH.

Kvant mexanika qonunlariga ko'ra elektronning energiyasi ixtiyoriy qiymatlarni qabul qila olmaydi. Uning energatik holatlari energiyaning ma'lum diskret qiymatlari qatori bilan belgilanadi: $E_0, E_1, \dots, E_n$. Qatordagi har bir had energiya sathi deb nomlanadi va qator to'laligicha atomning energetik spektrini ifodalaydi. Xuddi shunday xarakter molekula, ion, qattiq jism yoki o'zaro ta'sirlashayotgan barcha kvant sistemalarga tegishlidir.

Eng kichik energiyali E_0 ga teng atomning sathi asosiy, qolgan $E_1, \dots, E_n$ - qiymatlarga ega sathlar esa, faollashgan sathlar deb nomlanadi. Ma'lumki, ta'sirlashish sharoitida elektron yoki elementar kvant zarracha boshqa sathga o'tishi kuzatiladi. Shu kabi o'tishlarda atom elektromagnit to'liqlarni chiqaradi yoki yutadi. Bu jarayon ma'lum miqdor-kvant (foton) yutulushi yoki chiqarilishi orqali ro'y beradi. Tebranish chastotalari N.Bor (1885-1962)ning ikkinchi postulatinig asosiy formulasi bilan aniqlanadi. (U 1913 yilda yaratilgan)

$$\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h} \quad (1.13)$$

yoki

$$h\nu_{nm} = E_n - E_m = \Delta E \quad (1.14)$$

Oxirgi tengliklar foton nurlanishining to'liqinsimon (ν_{nm}) va kvantli $h\nu_{nm} = \Delta E$ hususiyatlarni uzviy bog'lab beradi.

Foton energiyasi $h\nu_{nm}$ ni atom tomonidan yutilganda, uning energiyasi huddi shu energiya qiymaticha ortadi va quyi energetik E_n sathdan yuqoridagi E_m sathga o'tish ro'y beradi. Fotonni $h\nu_{nm}$ chiqarish holatida esa, aksincha jarayon sodir bo'ladi (1.2.-rasm, b).

Chastotalar spektri uzviy ravishda atomning energetik spektri bilan bog'liq, shuning uchun atomlar tomonidan elektromagnit to'lqinlarni yutilishi yoki chiqarish spektrlari chiziqli xarakter ega bo'ladi.

Shu kabi fizikaviy hodisalarni tushuntirishda bir vaqtning o'zida to'liqinsimon va kvant hodisalarga tayaniladi.

O'z-o'zidan (spontan) kvant o'tish – vaqt va fazodagi tasodifiy statistik kvant jarayonidir. Amalda, faqatgina bu hodisaning sodir bo'lishi ehtimolligi, ya'ni E_n holatidan E_m ga spontan kvant o'tish ehtimolligi A_{nm} haqidagina gapirish mumkin holos.

Tashqi elektromagnit maydon ta'sirida ro'y beradigan kvant o'tishlarni majburiy (induksiyalangan) o'tishlar deb atiladi. Majburiy o'tishlar faollashgan energetik sathida $h\nu_{nm}$ fotonlarni yutishi natijasida sodir bo'lishi mumkin. Spontan o'tish singari majburiy o'tishlar ham ehtimolli jarayonlar hisoblanadi. Majburiy nurlanishda 1m^3 hajmda 1sek vaqt davomida chiqarilgan Z_{nm} fotonlar soni N_n yuqori sath bandligi va nurlanishning ρ_ν spektral zichligiga proporsionaldir:

$$Z_{nm} = B_{nm}N_n\rho_\nu = W_{nm}N_n \quad (1.15)$$

bu yerda B_{nm} ko'effitsientini A.Eynshteyn kiritgan. U spontan va majburiy o'tishlarni xarakterlovchi A_{nm} va B_{nm} ko'effitsientlardan foydalanadi.

Kiritilgan ko'effitsientlar o'zaro quyidagi nisbiyatlar bilan bog'langan:

$$A_{nm} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \frac{g_m}{g_n} B_{mn} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{nm}; \quad (1.16)$$

$$B_{mn} = \frac{g_m}{g_n} B_{nm} \quad (1.17)$$

bu yerda g_n, g_m - sathlar soni (ma'lum energetik sathdagi sistemaning turli holatlar soni).

E_n va E_m energiyali sathlarni ko'rib chiqaylik, aynan $E_n > E_m$ ga teng bo'lsin. Har bir energetik sathdagi zarrachalar soni mos xolda N_n va N_m ga teng. Agar kvant sistema tashqi elektromagnit maydon ta'sirida bo'lsa, u holda unda eng kamida uch xil jarayonlar sodir bo'ladi: vaqt birligida W_{nm} ehtimollik bilan majburiy yutilish, W_{nm} ehtimollik bilan majburiy nurlanish, A_{nm} ehtimollik bilan sodir bo'ladigan spontan nurlanishlar. Bu mulohazalarni yuritayotganda shu energetik o'tishlarning fizik mexanizmlari va boshqalarga to'xtalmadik. Shuning uchun, induksiyalangan o'tish ehtimolligi nurlanish energiyasi spektral zichligiga proporsional ($W_{nm} = B_{nm}\rho_\nu$) bo'ladi deb muloxaza yuritiladi.

A.Eynshteyn tahlillar asosida quyidagini ko'rsatdi,

$$N_n A_{nm} + N_n B_{nm} \rho_\nu = N_m B_{mn} \rho_\nu \quad (1.18)$$

u holda energiyasi spektral zichligi

$$\rho_\nu = \frac{A_{nm}}{B_{nm}} \frac{N_m}{N_m - N_n} \quad (1.19)$$

bo'ladi.

Bu holdagi Bolsman taqsimoti quyidagicha ifodalanadi:

$$N_m = N_n \exp\left(\frac{h\nu}{RT}\right), \quad B_{mn} = B_{nm}, \quad A_{nm} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} B_{nm} \quad (1.20)$$

bu yerda B_{nm} - nurlanishning $\rho = 1$ zichligida vaqt birligida nurlanish chiqarishi (yutilish) ehtimolligi.

Agar $g_n = g_m = 1$ bo'lsa, u holda Plankning energiya spektral zichlik formulasi kelib chiqadi:

$$\rho_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp[h\nu/kT] - 1} \quad (1.21)$$

Mana shu formulada $\frac{8\pi\nu^2}{c^3}$ -koeffitsient, erkin fazoda birlik tebranish davri oralig'ida va birlik hajmda tebranishlar sonini aniqlaydi, to'g'rirog'i bu yerda gap berilgan sharoitda ossillyatorlar tebranishi haqida gap ketadi. $\{\exp[h\nu/kT] - 1\}^{-1}$ - kvazimonoxromatik nurlanishning bir tebranishiga to'g'ri keladigan fotonlarning o'rtacha soni; $h\nu$ - fotonning energiyasi.

Bundan ko'rinib turibdiki, chastota ortishi bilan spontan o'tish ehtimolligi keskin ortishi kuzatiladi. Masalan, santimetrli to'lqin ($\lambda = 5\text{cm}$) ko'rinadigan spektrga ($\lambda = 0,5\text{MKM}$) o'tilganda spontan nurlanish ehtimolligi 10^{15} marta ko'payadi. Shuni ta'kidlash kerakki, quyidagi shartlarda: $h\nu \gg RT$ da sistema kvantomexanik, $h\nu \ll RT$ da esa klassik mexanik sistemaga aylanib qoladi.

Aniqroq qilib aytganda, majburiy o'tishlar to'g'risida gapirilganda, E_m va E_n energetik sath orasida o'tish ehtimolligi matritalsali element $|D_{mn}|^2$ modulining elektr dipol momentiga proporsional bo'ladi. Kvantomexanik kattalik $\vec{D} = e\vec{r}$, nurlanish chiqarishi bilan sodir bo'lgan mikrozarining ruhsat etilgan o'tishidagi elektr hususiyatlarining o'zgarishini xarakterlaydi va dipol zarrachalar orasidagi o'rtacha masofa $\vec{r}$ ga bog'liq bo'ladi.

Agar matritalsali element 0 ga teng bo'lmasa, unda E_m va E_n orasidagi o'tish ruhsat etilgan, $D_{mn} \neq 0$ bo'lganda esa, o'tish man etilgan hisoblanadi.

Hamisha ham kvant o'tishlar sodir bo'lavermaydi. Ularning ayrimlariga o'tishga ruhsat beriladi, boshqalari esa man etiladi. Kvant mexanikada saralash qoidasi mavjud bo'lib, unga ko'ra kvant o'tishlar ajratiladi. Ruhsat etilgan va man etilgan kvant o'tishlar o'tish ehtimolligi bilan belgilanadi.

Saralash qoidasiga ko'ra biron bir energetik sathda o'tishlar man qilingan va bu sath qachondir faollashgan holatga kelsa, shunday holatda uzoq vaqt tura olsa, bu sathni metastabil sath yoki holat deb ataladi. Demak, saralash qoidasining boshqa ko'rinishi o'tish ehtimolligi bilan chambarchas bog'liq ekan.

$D_{mn}=0$ shart E_m va E_n sathlar orasida hech qanday o'tishlar sodir bo'lmayapti degan xulosa bermaydi. Ehtimollikni hisoblash formulasida $\cos(\omega t - Rr)$ ni $\lambda \gg a$ da $\cos \omega t$ bilan almashtirishi mumkin, ya'ni bunda uzun to'lqin uzunliklar diapozonidagi hodisa nazarda tutiladi. Haqiqatda ham, $R_a = \frac{2\pi a}{\lambda} \approx 10^{-3}$ ($a = 10^{-8} \text{ cm}$) ga teng. Bu esa ko'rish spektri uchun ancha kam, sistema va magnit maydon orasida ta'sirni hisobga olmasa ham bo'ladi.

Magnit maydon bilan ta'sirlashishi va ancha keng hisoblashlar $D_{mn}=0$ da ham o'tish ehtimolligi 0 ga teng bo'lmashligini ko'rsatadi. Shunday qilib, agar $D_{mn}=0$ bo'lsa, faqatgina elektr dipolga nisbatan energetik o'tishlarni man etilishini ta'kidlashimiz mumkin, holos.

Molekulalarning tebranish spektrida saralash qoidasi buzilish holatda kvant o'tishlar kuzatiladi. Ammo, bunday o'tishlar ehtimolligi juda ham kichik.

Ruhsat etilgan kvant o'tishlarning yana boshqa yaqinlashishlari ham mavjud: kvadratsion, magnitli, nurlanish chiqarishsiz va shu kabilar.

Lazerlarning ishlash mexanizmini tushuntirish uchun eng muhimi nurlanishsiz o'tishlar hisoblanadi. Bunda kvant zarrachalar energiyani berishadi yoki olishadi – boshqa sistema bilan ta'sirlashish natijasida, ya'ni zarrachalar bilan to'qnashuv, bir nechtasining to'qnashuvi va boshqalar. Bunday jarayonlar ham ehtimollik kattaliklari bilan xarakterlanadi.

Nurlanishsiz sodir etiladigan o'tish ehtimolligi S_{nm} kattalikda, bir vaqt birligida bitta zarra tomonidan berilgan yoki olingan o'rtacha kvant sonning aktlar miqdori tushuniladi.

Agarda nurlanishli va nurlanishsiz o'tishlar mumkin bo'lsa, u holda kvant o'tishlarning to'la ehtimolligi quyidagicha aniqlanadi:

$$P_{nm} = A_{nm} + W_{nm} + S_{nm}$$

bu yerda $W_{nm} = B_{nm}\rho_\nu$ ga teng.

Endi lazerli faol muhitga o'tsak. Unda ikkita faollashgan E_n va E_m sathlar bor, har birida holatlar bandligi N_n va N_m bilan xarakterlanadi. Bir muhim tushunchani kiritib ketish joiz deb o'ylayman.

Agar E_n ning bandligi N_n boshqa E_m bandligi N_m dan katta bo'lsa, shu yerda $N_n > N_m$ shart bajarilganda, shunday muhit faol deb aytiladi.

Boshqa tashqi elektromagnit maydon ta'sirida faol muhit orqali foton uchib o'tishi yangi va yangi fotonlarning majburiy nurlanishini vujudga keltiradi. Mabodo, nurlangan hodisalar soni yutilish hodisasidan ortiq bo'lsa, u holda lavinasimon fotonlarning oqimi paydo bo'ladi. Oqim intensivligining faol muhit uzunligiga qarab ortib borishi eksponensial qonunga bo'ysunadi:

$$I_z = I_0 \exp(G_z)$$

bunda majburiy nurlanish intensivligi faol muhitda $z = \frac{1}{G} (sm^{-1})$ da o'rganadi)

masofada y e marta ortadi. $G \approx \frac{16\pi^2}{hc} \frac{\nu_0}{\Delta\nu} (N_n - N_m) |D_{mn}|^2$ - kvant kuchayish koeffitsienti deyiladi.

$N_n - N_m = \Delta N$ - kattalik sathlarning bandlik inversiyasi (faol muhitning sathlardagi bandlik nisbati), ya'ni ko'rib chiqilayotgan faol muhitning energetik sathlarida bandlikni o'rganishda yuqori sathda quyiga qaraganda kvant zarrachalar soni ko'pligini ko'rish mumkin.

Tabiiy sharoitda Bolsman qonuniga ko'ra quyi sathlar yuqoridagi sathlarga qaraganda ancha zich bandlikka ega bo'lishi shart, ya'ni termodinamik muvozanat sharoitida har qanday haroratda past energiyali holatda yuqori energiyali holatga qaraganda bandligi kattaroq bo'lishi kerakligi kelib chiqadi:

$$N_n = N_m \frac{g_m}{g_n} e^{-(E_n - E_m)/(RT)} \quad (1.22)$$

Shuning uchun majburiy nurlanishning kuchayishiga erishish uchun sun'iy ravishda yuqori energetik sath bandligini oshirish yoki quyi sathning bandligini kamaytirish lozim bo'ladi, ya'ni bandlikni inversiyalash kerak.

Sistemaning nomuvozanat holati uchun adabiyotlarda ko‘pincha manfiy haroratli holat deb nomlanadigan tushunchadan foydalaniladi. Bu atama sistemaning “bandlik inversiyasi” ga ekvivalentdir. Agarda tashqaridan energiya kirish kuzatilmasa, sistema muvozanatli holatga o‘tib qoladi –spontan nurlanish sababli musbat holatga. Manfiy harorat sharoitida sistema energiyaga ega bo‘lib, uni elektromagnit to‘lqinlar shaklida nurlantirishi mumkin. Aynan shu hodisa asosida kvant uskunalar ishlash prinsipini ishlab chiqiladi.

Moddaning inversiyali holatini hosil qilish 50-yillargacha asosiy muammo bo‘lgandi. Uning yechimi quyidagida mujassamlangandi. Faol moddada, ya’ni bandlik inversiyali muhitda, relaksatsiya hodisasi ro‘y beradi. Relaksatsiya issiqlik muvozanat o‘rnatilish jarayonidir(agarda muhitning holati shungacha buzilgan bo‘lsa). Muvozanatni buzilishi har qanday urinishlar shunga mos qarama – qarshi harakatni vujudga keltiradi, chunki moddalarning issiqlik harakati sistemani boshlang‘ich holatga olib kelishga urinadi, ya’ni Bolsman taqsimotini tiklashga harakat qiladi. Boshqa shunday omil sifatida to‘yinish effektini aytish mumkin, ya’ni yutilish spektral chizig‘ining intensivligi kamayishi va faol muhitda turli xilda elektromagnit energiya yo‘qotishlar mavjudligi.

Tashqi elektromagnit maydon quvvatining borishini majburiy kvant o‘tishlar ehtimolligi $W_{nm} = B_{nm}\rho_\nu$ relaksatsion o‘tishlar ehtimolligidan ancha katta bo‘lib ketadi, natijada Bolsman taqsimoti buzilib ketadi.

Bandlik inversiyasi 0 ga teng bo‘lmaydi, ya’ni

$$\Delta N = N_n - N_m \neq 0$$

Energiya yutilishi ma’lum chegaraviy qiymatga intiladi. U relaksatsiya tezligi bilan ifodalanib, faollashgan kvant zarralar o‘rab turgan atrof muhitga o‘zining energiyasini berishi jarayonini anglatadi. Bu yerda, shuni gumon qilish mumkinki, energiya uzatish kanali chegaralangan o‘tkazuvchanlikka egadir va yutilish spektral chiziq intensivligining o‘zgarish jarayonida (kamayganda) – shu chiziq to‘yinadi.

Qayd etilgan jarayon kvant elektronikada muhim rol o'ynaydi, chunki u optik kvant kuchaytirgichlarda kvant kuchaytirish koeffitsientini chegaralaydi va kvant generatorlarda tebranish amplitudasini ma'lum doirada ushlab turadi. Mana shu holatda faol muhit uzunligi bo'yicha fotonlar oqimining intensivligi quyidagiga teng bo'ladi:

$$I_z = I_0 \exp[(G - \beta_z)z] \quad (1.23)$$

bu yerda β_z - muhitda energiyaning umumiy yo'qolish miqdori.

Umumiy holatda majburiy tebranishni hosil qilish uchun quyidagi shartlar bajarilishi lozim:

1. Bo'lingan energiya sathlarga ega modda mavjudligi:

$$\Delta E = E_n - E_m = h\nu_{nm},$$
2. Shu moddada bandlik inversiyasini va ikkita qo'shni energetik sathlar orasida kvant o'tishni hosil qilishga erishish (invertlangan muhitni paydo qilish): $\Delta N = N_n - N_m > 0,$
3. Faol muhitda kvant kuchaytirish koeffitsienti shu muhitdagi barcha energiya yo'qotilishlardan ortiq bo'lishini ta'minlash: $G \geq \beta_z$

1.4.SPEKTRAL CHIZIQLAR KENGLIGI VA SHAKLLARI.

Nurlanishning eng muhim xarakteristikasi uning spektri hisoblanadi, ya'ni nurlanishni hosil qilayotgan elektromagnit maydonni tashkil etuvchi monoxramatik to'lqinlar to'plami tushuniladi. Monoxramatik to'lqin – qat'iy monoxramatik tebranish yo'q, ideallashtirilgan hodisa hisoblanadi. Har bir real lazer manbai nurlanishi to'lqinlarning kvazimonoxramatik turiga mansub bo'ladi, ya'ni $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ o'rtacha tebranish chastotasi va spektr kengligi $\Delta\nu_N$ bilan xarakterlanadigan elektromagnit to'lqinlar turini ifodalaydi. Bu kabi to'lqinlar kichik chegarali spektr bilan chegaralangan spektrga ega bo'lib, ayrim holatda bir necha monoxramatik tashkil etuvchilardan iborat bo'lishi mumkin.

Xuddi shunday monoxromatik lazer nuri, yani yorug'lik to'lqinining apparat funksiyasi ma'lum $\delta\nu$ kenglikka ega bo'ladi. Moddaga tushgach undan sochilayotgan to'lqinning apparat funksiyasi modda bilan to'lqinning o'zaro

ta'sirlashuvi tufayli kengayadi va $\delta\nu''$ qiymatga ega bo'lib qoladi. Bu funksiyalar uchun $\delta\nu < \delta\nu''$ shart bajariladi. Sochilayotgan Mandelshtamm-Brillyuen yoki har qanday spektrda yutulishga mos komponentalar ham paydo bo'ladi. Ularni o'qish orqali modda tuzulishi, ularda sodir bo'layotgan jarayonlar mexanizmlari va kinetikasi haqida qimmatli ma'lumotlarni olish mumkin bo'ladi.

Bor postulati bo'yicha $\nu_{nm} = \frac{E_n - E_m}{h}$ ideal garmonik ossillyator nurlanish spektri cheksiz ingichka chiziqqa o'xshaydi, chunki mana shu nisbatda energetik sathlar kengligi aniq ifodalangan emas, balki uning kengligi cheksiz holatda tushuniladi. Umuman, energiya sathlari cheklangan kenglikka egadir. Shuning uchun nurlanish ma'lum ν_0 atrofidagi chastotalar oralig'ida ro'y beradi. Belgilangan ν_0 chastotasida energiya nurlanishi eng katta qiymatga ega bo'lib, undan chetlashgan tarzda kamayib boradi.

Endi o'tishlar sodir bo'ladigan chastotalarni ko'rib chiqsak.

Belgilangan chastota intervalida nurlanish intensivligi yoki uning yutilishi maksimal qiymatga qaraganda teng yarimiga o'zgarsa, bu oraliq spektral chiziq $\Delta\nu_N$ kengligi deb aytiladi. Spontan o'tishlar orqali aniqlanadigan spektral chiziq kengligi tabiiy kenglik(shirina) deb nomlanib, quyidagicha topiladi:

$$\Delta\nu_N = A_{nm} / (2\pi)$$

bu yerda $A_{nm} = \frac{1}{\tau_{nm}}$ - spontan o'tish ehtimolligi, ya'ni zarralarning faollashgan energetik holatdagi o'rtacha vaqtiga teskari proporsional bo'lgan kattalik. Boshqacha aytganda, tanlangan energetik sath bandligi $e=2,7$ marta kamaygan holat tushuniladi.

Spektral chiziqning tabiiy kengligi bilan boshqa kvant mexanika muhim tushunchasi τ_{nm} - faollashgan sathda zarrachaning yashash vaqtiga bog'liqdir. Faollashgan energetik sathni dt vaqt oralig'ida spontan tarzida tanlangan sathni tark etayotgan zarralar soni quyida keltirilgan formula bilan aniqlanadi:

$$dN_n(t) = -A_{nm}N_n(0)dt$$

yoki

$$\frac{dN_n(t)}{N_n(0)} = -A_{nm}dt$$

Bundan kelib chiqadiki,

$$N_n(t) = N_n(0)e^{-A_{nm}t} = N_n(0)e^{-\frac{t}{\tau_{nm}}} \quad (1.24)$$

bu yerda $N_n(0)$ - boshlang'ich $t=0$ vaqtidagi n – chi faollashgan energetik sath bandligi. Shunday qilib, kvant zarraning o'rtacha yashash vaqti

$$\tau_{nm} = \frac{1}{A_{nm}} = \frac{1}{2\pi\Delta\nu_n} \quad (1.25)$$

bilan belgilanadi.

Odatda, chiziqning tabiiy kengligi kichik bo'ladi. U hech qanday tashqi omil bilan bog'liqmas va sun'iy ravishda uning intervalini kamaytirish mumkin emas. Ko'rinadigan nurlanish diapazonning holatida shunday chiziq kengligi bir nechta o'n kGs, santimetrli to'liqlarlarda – 1Gs dan ham kam qiymatga tengdir.

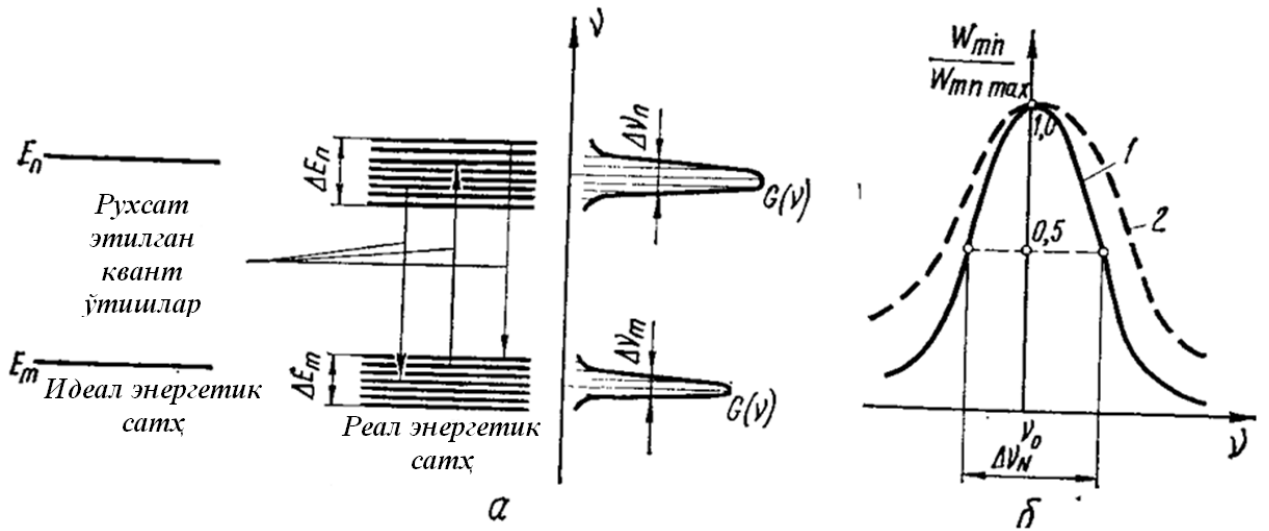
Yana shu yerda ta'kidlash kerakki, spektral chiziq kengligi ΔE_m va ΔE_n sathlar orasida kvant o'tishlar sodir etilayotgandagi umumiy shu sathlar kengligi bilan aniqlanadi, ya'ni biz buni quyidagi formula shaklida ifodalashimiz mumkin:

$$\Delta\nu_{mn} = \frac{\Delta E_m + \Delta E_n}{h}$$

Chiziqlar shakli nurlanish chiqarilish va yutilish uchun bir xil bo'lib, $F(\nu)$ spektral chiziqning kontur tenglamasi bilan ifodalanadi. Bu spektral chiziqni Lorens chizig'i shakli yoki form – omil deb nomlanadi va quyidagicha aniqlanadi:

$$F(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_N}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_N^2} \quad (1.26)$$

Grafik ko'rinishda 1.3-rasmda bu holat keltirilgan.



1.3-rasm. Lorens chizig'i shakli yoki form – omil

Agar Lorens shakldagi chiziqni normallashtirish kerak bo'lsa, u holda

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) d\nu = 1 \quad (1.27)$$

Real vaziyatda faol muhitlarda spektral chiziq ke'ayishiga (1.3-rasm, b, 2-chiziq) deb nomlangan holatga olib keladigan bir qancha sabablar mavjud, ya'ni real kvant ossillyator nurlanish spektri chastotalar qatoriga o'xshab ketadi.

Mana shunday hodisaning asosiy sabablaridan biri sifatida elektromagnit maydon bir xil tuzilgan emasligi tufayli faollashgan holatda kvant zarrachalarning yashash vaqtining kamayishini ko'rsatish mumkin.

Energetik sath kengligi noaniqlik prinsipi bilan belgilanadi. Bu prinsipga ko'ra, holat va impulsi qat'iy tarzda aniq bo'lgan fizik jinsdan farqli kvant zarrachaning inersiya markazi va impulsi aniq qiymatlarni qabul qila olmaydi [1]. Agarda biron-bir faollashgan energetik sathda kvant zarraning yashash vaqti τ_{nm} ga teng bo'lsa, u holda noaniqlik prinsipiga asosan bu energetik sath kengligi aniq emas (1.3-rasm, a) [1]:

$$\Delta E_{nm} \approx \frac{\hbar}{\tau_{nm}}$$

bu yerda $\hbar = \frac{h}{2\pi} = (1,0545887 \pm 0,0000054) \cdot 10^{-34}$ Дж.с - Plank doimiysi.

Bulardan kelib chiqadiki, ΔE_{mn} energetik sath kengligi muayyan energetik holatda zarraning yashash vaqtiga bog'liq ekan. Kam yashash vaqtiga ega zarralar nisbatan katta bo'lgan, keng bo'lgan sathlarga ega bo'ladi. A_{nm} kattalik ortgan sari, yashash vaqti kamayib boradi.

Kvant elektronikada ishlatilayotgan faol muhitlar elektromagnit maydon bilan uzoq vaqt ta'sirlashishni ta'minlash uchun metastabil sathga ega bo'lishi shart. Metastabil sathlar kichik kenglikka ega bo'ladi. Asosiy energetik sathda unda joylashgan cheksiz yashash vaqtiga ega zarrachalar bo'lsa, unda bu sath shuncha cheksiz kichik energetik sathni tashkil etadi. Mabodo energetik sath kengayishi ro'y bersa, demak, u holda chastota bo'yicha quvvat taqsimlanishi ro'y beradi va bu holat yutilish yoki nurlanish chiqarishining chiziqli shakli bilan xarakterlanadi.

Amalda spektral chiziq kengligi tabiiy chiziq kengligiga qaraganda ancha katta bo'ladi. Masalan, lyuminitensiya kondensirlangan faol muhitda chiziq kengligi 10 sm^{-1} , unga nisbatan tabiiy kengligi 10^{-8} sm^{-1} ga tengdir. Bunday bo'lishining sabab deb, real jarayonlarda chiziqlarning kengayishiga olib keladigan omillarni ko'rsatish mumkin. Chiziq shakli saqlangan holda kengligi ortishi bir jinsli kengayish deb nomlanadi. Spektral chiziqning bir xilda kengaymasligi, har bir o'tish atomi o'zining chastotasiga ega bo'lganda ro'y beradi. Unga hos gazli faol muhitlardagi Doppler kengayishini misol sifatida ko'rsatish mumkin.

Atomlar har xil yo'nalishda va turli $\vec{g}$ tezlik bilan xarakatlanishi tufayli nurlanish spektrida yoki yutilishining spektral chizig'i chastotalarning Doppler siljishi $\nu - \nu_0 = \pm \frac{\nu_0 g}{c}$ bilan aniqlanadigan chastotalar paydo bo'lib qoladi. Termodinamik muvozanat holatida spektral chiziq shakli Gauus qonuni [1] bilan yoritish mumkin:

$$G_0(\nu) = \sqrt{\ln \frac{2}{\pi}} \frac{1}{\Delta \nu_0} \exp \left[-\ln 2 (\nu - \nu_0)^2 / \Delta \nu_0^2 \right] \quad (1.28)$$

tezlik bo'yicha zarralar taqsimotini hisobga olingan holatda Doppler spektral chiziqli kengayishi quyida keltirilgan formula asosida topiladi:

$$\Delta \nu_0 = 2\nu_0 \sqrt{\frac{2RT}{Mc^2}} \ln 2 \quad (1.29)$$

bu yerda T – harorat (K), $M = 0,911 \cdot 10^{-30}$ kg - elektron massasi.

Gazli faol muhitlarda doppler kengayishi 1000 MGs – gacha borishi kuzatiladi. Ammo, qattiq jismlarda bunday o'zgarish juda kichik, chunki gazli muhitdan farqli ravishda aktivator ionlari kristal bog'lar bilan qattiq bog'langan va birinchi yaqinlashish uchun harakatsiz deb hisoblash xato bo'lmaydi. 1.2-rasmdagi b – holatda tabiiy (1) va doppler (2) spektral chiziqlari ko'rsatilgan.

Agarda kvant sistema tashqi magnit maydon ta'siriga tushib qolsa, birlamchi holatga nisbatan ΔE_m qiymatga E_m energetik sath siljishi tasdiqlanadi. Bunday yagona E_m sath bir nechta kichik sathlarga parchalanadi.

Parchalanish, tashqi magnit maydon ta'sirida energetik sath kengayishi Shtark effekti, bir xil energiyali g_m holatlar soni – sath qayta shakillanish darajasi (soni) deb aytiladi. Huddi shunday parchalanish va spektral chiziqli kengayishi elektromagnit maydon ta'sirida kuzatilsa, u holda bunday hodisa Shtark effekti deb nomlanadi.

Ikkala hodisa – Shtark va Zeeman effekti spektral chiziqli kengayishiga o'zining hissasini qo'shadi.

1-BOB BO'YICHA XULOSALAR.

1. Lazerlarning yaratilish tarixi o'rganildi. Uning A. Eynshteyn tamonidan bashorot qilinishi, kashf etilishi Basov, Proxorov, Tauns va boshqalarning faoliyati bilan bevosita bog'liq ekanligi o'rganildi.

2. Lazerlarning ishlash prinsiplari va fizik asoslari o'rganildi. Kvant elektronikasi – qattiq jismlar tarkibiga kiruvchi elektronlar bilan elektromagnit nurlanishning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida sodir bo'luvchi hodisalarni o'rganuvchi fizikaning sohasi ekanligi o'rganildi.

3. Lazer texnikasi va lazer fizikasining rivojiga O'zbek olimlaridan akademik P.Q.Xabibullaevning shogirdlari bilan qo'shgan hissasi ham salmoqli bo'lgani ham o'rganildi.

4.O'zbekiston FA Issiqlik fizikasi institutining Moskva DU, Fizika institutlari olimlari R.V.Xoxlov,Gulyaev va boshqalar bilan xamkorlikdagi tadqiqotlari akademik P.Q.Xabibullaevning shijoati va sa'y harakatlari natijasidir.

5. Hamisha ham kvant o'tishlar sodir bo'lavermaydi. Ularning ayrimlariga o'tishga ruhsat beriladi, boshqalari esa man etiladi. Kvant mexanikada saralash qoidasi mavjud bo'lib, unga ko'ra kvant o'tishlar ajratiladi. Ruhsat etilgan va man etilgan kvant o'tishlar o'tish ehtimolligi bilan belgilanadi.

6. Nurlanishning eng muhim xarakteristikasi uning spektri hisoblanadi, ya'ni nurlanishni hosil qilayotgan elektromagnit maydonni tashkil etuvchi monoxramatik to'lqinlar to'plami tushuniladi.

7.Energiya yutilishi ma'lum chegaraviy qiymatga intiladi. U relaksatsiya tezligi bilan ifodalanib, faollashgan kvant zarralar o'rab turgan atrof muhitga o'zining energiyasini berishi jarayonini anglatadi.

2-BOB. TEZ SODIR BO'LUVCHI JARAYONLARNI TADQIQ ETISHNING AYRIM EKSPERIMENTAL METODLARI.

2.1. AKUSTIK SPEKTROSKOPIYA USULI VA MODDALARDA SODIR BO'LAYOTGAN JARAYONLARNING MEXANIZMLARI, KINETIKASI VA TERMODINAMIKASINI O'RGANISH ISTIQBOLLARI HAQIDA.

Suyuqliklarning akustik spektroskopiyasi suyuqliklarda tovushning tarqalish tezligi va yutilishini tovush tebranishlar chastotasiga bog'liqligini o'rganadi. Suyuqliklarning akustik spektrlarining laboratoriya tadqiqotlari 20 kGs dan 10 GGs chastotalar intervalida amalga oshiriladi. Tovushning suyuqliklardagi tezligi 1000 m/s atrofidagi qiymatga ega va 20 kGs dan kichik bo'lgan chastotalarda tovush to'liqlarining uzunligi $\lambda \geq 5$ sm. Bundan past chastotalarda mavjud tadqiqot metodlari yordamida akustik o'lchashlarni amalga oshirish uchun juda katta hajmdagi suyuqliklar kerak bo'ladi, bu esa tadqiqot chegaralarini kamaytiradi.

Faraz qilaylik c yassi bo'ylama tovush to'liqining faza tarqalish tezligi bo'lsin. Bo'ylama tovush to'liqlari bu muhitda tarqalayotgan ketma-ket, bir-biri bilan almashinib turuvchi zichlashish va siyraklashishlardir. Tajibalar shuni ko'rsatdiki, tovush tebranishlarining chastotasi ortgan sari suyuqliklarda tovush tezligi ortib boradi va o'ta yuqori chastotalarda qandaydir chegaraviy qiymat c_∞ ga yaqinlashib boradi.

Ma'lumki bo'ylama tovush to'liqlarida suyuqlik zarrachalari to'liq tarqalish yo'nalishida oldiga va orqaga qarab tebranadi. Bo'ylama to'liqlardan tashqari suyuqliklarda ko'ndalang to'liqlar ham bo'lishi mumkin. Zichlashish va siyraklashishlar suyuqlik deformatsiyalanishini bildiradi. Ularni siljish va hajmiy deformatsiyalar birikmasi sifatida ko'rish mumkin. Siljish deformatsiyalarida suyuqlikning qo'shni qatlamlarining o'zaro tangensial siljishi yuzaga keladi. Hajmiy deformatsiyalarda esa suyuqlik hajm elementlarining har tomonlama siqilishi va kengayishi yuzaga keladi. Deformatsiyani yuzaga keltirish uchun energiyaning sarflanishi tovush yutilishining asosiy sababidir.

Bundan tashqari siqilish va kengayish sohalari orasida temperaturalar farqi yuzaga keladi, bu esa suyuqlik hajmining issiqroq elementlaridan sovuqroq elementlariga issiqlikning oqishini yuzaga keltiradi. Haroratlar farqi va issiqlik oqimi kichik, lekin ular sababli yuzaga kelgan issiqlik almashinishi qaytmas jarayondir.

Suyuqliklarning adiabatik siqiluvchanligini chastotaga bog'liqligi, bu kattalik o'lchashlar olib borilish vaqti oralig'iga bog'liqligini ko'rsatadi. Yuqori tovush chastotalarida suyuqlik hajm elementlarining kengayishi yoki siqilishi tez yo'qoladi. Siqiluvchanlik o'lchanayotgan vaqt oralig'i kamayadi va suyuqlik siqiluvchanligi ham kamayishiga olib keladi. Yuqori tovush chastotalarida suyuqlikning siqiluvchanligi qattiq jismlarnikiga yaqinlashadi. Bunga sabab shuki, kichik vaqt oralig'larida molekulalar vaziyatini qayta taqsimlaydigan tez reaksiyalar sodir bo'lishga ulgurmaydi. Molekulalar qattiq jismlardagidek deyarli o'zaro joylashish vaziyatini o'zgartirmaydi va zichlashishga ulgurmaydi. Eng sodda holatda kompleks adiabatik siqiluvchanlikning chastotaga bog'liqligi quyidagi munosabat bilan tavsiflanadi:

$$\frac{\beta_s - \beta_{s\infty}}{\beta_{s0} - \beta_{s\infty}} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_{ps}} \quad (2.1)$$

bu erda τ_{ps} - akustik relaksatsiya vaqti. Akustik relaksatsiya jarayoni doimiy entropiya S va tashqi bosim P da sodir bo'ladi.

Siljish to'lqinlari deb ataluvchi ko'ndalang to'lqinlarga to'xtalib o'taylik. Yassi siljish to'lqinlarida suyuqlik zarrachalari to'lqin tarqalish yo'nalishiga perpendikulyar ravishda tebranadi. Ko'ndalang sinusoidal tovush to'lqinlarning suyuqliklarda tarqalish tezligi quyidagi tenglamadan aniqlanadi:

$$c_i^2 = \mu / \rho \quad (2.2)$$

bu erda ρ – zichlik; μ – siljish moduli. Suyuqliklar uchun μ ning qiymati kam o'rganilgan.

Demak, akustik dispersiya hodisasini mavjud bo'lishi, suyuqliklardagi issiqlik harakatida sodir bo'ladigan reaksiyalar mexanizmi haqida ma'lumot berar ekan. Reaksiyalar issiqlik yoki hajmiy effektlar bilan sodir bo'lishadi.

Masalan, assotsiatsiya reaksiyasi tizimning entalpiyasi va hajmini o'zgarishiga olib keladi. Assotsiatlarni qayta taqsimlanish bimolekulyar reaksiyalari akustik spektrda faol emas, chunki bunday reaksiyalarning issiqlik va hajmiy effektlari mavjud emas. Shuning uchun akustik spektroskopiya suyuq fazadagi tez reaksiyalarning kinetika va mexanizmlarini tadqiq etish imkoniyatlarini ko'p marotaba ortirib beradi.

2.2. DIELEKTRIK RADIOSPEKTROSKOPIYA USULI VA MODDALARDA SODIR BO'LAYOTGAN JARAYONLARNING MEXANIZMLARI, KINETIKASI VA TERMODINAMIKASINI O'RGANISH ISTIQBOLLARI HAQIDA.

Suyuqliklarning dielektrik radiospektroskopiyasi 0 dan 10^{11} Gs gacha chastotalar diapazonida suyuq dielektrlarni ε^* kompleks dielektrik singdiruvchanligini tadqiq etadi:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.3)$$

Bu erda ε' – kompleks dielektrik kirituvchanlikni haqiqiy qismi; ε'' – dielektrik yo'qotishlar koeffisienti. Bu kattaliklar radioto'lqinlarning chastotasiga bog'liq. Chastota 0 bo'lgan holatda, yani doimiy maydonda $\varepsilon'' = 0$ va ε' statistik dielektrik kirituvchanlikka teng.

Biz ushbu ishda izotrop suyuqliklarni dielektrik radiospektroskopiyasi metodlarining fizik prinsiplarini ko'rib chiqamiz. Berilgan harorat T va tashqi bosim P dagi izotrop suyuq dielektrikka E_0 elektr maydoni ta'sir qiladi. Maydon o'zgaruvchan yoki o'zgarmas bo'lishi mumkin. Dielektrik radiospektroskopiya masalalari uchun dielektrikni magnit singdiruvchanligini birga teng deb olish etarlidir.

Fazoning etarlicha katta sohasini to'ldirib turuvchi bir jinsli izotrop suyuq dielektrikni ko'rib chiqaylik. Dielektrikdagi hajm elementlarining vaziyatlarini laboratoriya koordinatalar tizimi yordamida aniqlaymiz. Faraz qilaylik X o'qi yo'nalishida chastotasi $\nu = \omega / 2\pi$ bo'lgan yassi sinusoidal to'lqinlar tarqalsin. Muhitda erkin elektr zaryadlari va o'tkazuvchanlik toki mavjud bo'lmagan

holda ushbu yassi to‘lqinlarning elektr vektori ε_y Y o‘qi yonalishida tebranadi. Dielektrik elektromagnit to‘lqinlar energiyasini yutishi sababli elektr vektorining tebranishlar amplitudasi quyidagi qonunga asosan so‘nib boradi:

$$\varepsilon_{0y} = \varepsilon_{00Y} e^{-\alpha x} \quad (2.4)$$

Bu yerda α – yutilish koefitsienti, ε_{00Y} - koordinatalar boshidagi amplituda. Elektromagnit to‘lqinlarning tarqalish nazariyasidan ma’lumki, ko‘rsatilgan sharoitlarda yassi elektromagnit to‘lqinlarning tarqalish tezligi va yutilish koefitsienti ε' va ε'' lar bilan quyidagi munosabatlar bilan bog‘langan:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left[\frac{1}{2} \varepsilon' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} + 1 \right) \right]^{-1/2} \quad (2.5)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{c_0} \left[\frac{1}{2} \varepsilon' \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right)^2} - 1 \right) \right]^{1/2} \quad (2.6)$$

Bu yerda c_0 – yorug‘likning vakuumdagi tezligi, $\varepsilon'' / \varepsilon'$ nisbat radiotexnikada dielektrik yo‘qotishlarning burchak tangensi deb ataladi. Elektromagnit to‘lqinlarning tezligi va yutilish koefitsienti o‘zaro bog‘liq.

Agarda dielektrikga tashqi elektr maydon ε_0 ta’sir etsa u qutblanadi. Birinchidan tashqi maydon elektron va atom yadrolarining harakatiga shunday ta’sir ko‘rsatadiki, bunda barcha molekulalarda induksiyalangan elektr momentlar paydo bo‘ladi. Bunda molekulalarning elektron va atom qutblanishi sodir bo‘ladi. Elektron qutblanishning shakllanishi $10^{-14} - 10^{-15}$ sekund, atom qutblanish esa $10^{-12} - 10^{-13}$ sekund mobaynida sodir bo‘ladi. Ikkinchidan, agarda dielektrikda qutblangan molekulalar mavjud bo‘lsa dipol qutblanish yuzaga keladi. Izotrop suyuqliklarda tashqi elektr maydon bo‘lmaganda biror bir molekulaning ixtiyoriy yo‘naltirilishi laborator sanoq tizimiga nisbatan teng ehtimollikdir. Tashqi maydon ta’sir etganda qutblandan molekulalarning yo‘nalganligi teng ehtimollik bo‘lmaydi. Molekulaning dipol momentini

maydonga qarshi yo'nalish ehtimoli kamayib, maydon bo'yicha yo'nalish ehtimoli ortadi. Agarda tashqi maydon kuchlanganligi 1 V/sek atrofidagi qiymatga ega bo'lsa, maydon bo'ylab yo'nalgan qutblangan molekulalar soni juda kam bo'ladi va suyuqlik molekulalari sonining milliondan bir qismini tashkil qiladi. Maydon kuchlanganligi 100 kV/sek bo'lganda ham maydon bo'yicha faqat 2% dipollar qutblanadi. Shuning uchun kuchsiz maydonlarda suyuqlikning hususiyatlari deyarli o'zgarmaydi.

Shuni ta'kidlash kerakki, molekulalarning aylanishi ularning issiqlik harakati tufayli yuzaga keladi. Maydon dipolning bir muvozanat holatdan boshqasiga o'tishi ehtimolini biroz o'zgartirdi. Suyuqlikning birlik hajmidagi molekulalar soni juda ko'p bo'lganligi uchun, dipollar burilishining ehtimolligini oz miqdorda o'zgarishi dielektrikning sezilarli qutblanishiga olib keladi. Dielektrik radiospektroskopiya metodlari yordamida olingan eksperimental ma'lumotlarni nazariy tahlilida molekula dipollarining qutblanishi va elektr momentlari haqida ma'lumotlarga ega bo'lish shart.

Bir komponentali qutblanmagan suyuqliklar uchun Klauzius-Mosotti formulasi qo'llaniladi:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A \langle \alpha \rangle}{3} \quad (2.7)$$

bu yerda ε_s - statistik dielektrik singdiruvchanlik; $\langle \alpha \rangle$ - suyuqlikning bitta molekulasining o'rtacha statistik qutblanishi; ρ – zichlik; M – molyar massa; N_A – Avagadro soni.

Qutblangan suyuqliklar uchun Lorens-Lorens tenglamasi qo'llaniladi:

$$\frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi N_A \langle \alpha \rangle}{3} \quad (2.8)$$

bu yerda n_∞ - bir komponentali suyuqlikning optik va infraqizil diapazondagi sindirish ko'rsatgichini cheksiz katta to'lqin uzunliklar diapazoniga ekstropolatsiya natijasidir.

Suyuqliklarning kompleks dielektrik singdiruvchanligini tadqiq etish uchun mahsus diagrammalardan foydalaniladi. Suyuqlikning qo'shni dispersiya sohalaridagi relaksatsiya kuchlari kattalik jihatdan bir-biriga yaqin bo'lsa simmetrik diagrammalar hosil bo'ladi. Ular Koul-Koul diagrammalari deb ataladi va quyidagi empirik tenglama yordamida tavsiflanadi:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.9)$$

bu yerda τ va α – chastotaga bog'liq bo'lmagan empirik parametrlar.

Agar past chastotali oddiy dispersiya sohasining relaksatsion kuchi qo'shni yuqori chastotali sohaning relaksatsion kuchidan bir necha marotaba kattaroq bo'lsa, relaksatsiya vaqtlari esa bir-biriga yaqin bo'lsa, kompleks dielektrik singdiruvchanlik diagrammasi simmetriyasi buziladi. Bunday nosimmetrik diagrammalar Davidson – Koul diagrammalari deb ataladi va quyidagi empirik tenglama yordamida tavsiflanadi:

$$\frac{\varepsilon^* - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (2.10)$$

bu erda τ va β – chastotaga bog'liq bo'lmagan empirik parametrlar. Relaksatsion kuchlar va relaksatsion chastotalarning ma'lum nisbatida Davidson – Koul diagrammasi uch va undan ko'p oddiy dispersiya sohalar uchun ham to'g'ri bo'ladi. Lekin, shuni hisobga olish kerakki, birinchi, yani past chastotali sohaning relaksatsion kuchi boshqa dispersiya sohalarining relaksatsion kuchlaridan ancha katta bo'lishi kerak.

Shuni ta'kidlash kerakki, Koul-Koul, Davidson – Koul va ε' va ε'' larning eksperimental ma'lumotlarini tavsiflovchi shu kabi munosabatlar tajriba natijalarini harakterlashni faqat empirik usulidir. Dielektrik radiospektroskopiyaning ketma-ket nazariy tahlili uchun spektrni oddiy dispersiya sohalariga ajratish kerak boladi. Bu esa o'z navbatida qo'shimcha tadqiqotlar olib borishini talab qiladi. Agarda bunday tadqiqotlar bajarilgan bo'lsa relaksatsion kuchlar va relaksatsiya vaqti haqidagi ma'lumotlar suyuq

fazalarda sodir bo'ladigan tez reaksiyalar mexanizmi haqida ko'p ma'lumotlar beradi.

2.3. MAGNIT VA INFRAQIZIL NURLAR SPEKTROSKOPIYASI USULI VA MODDALARDA SODIR BO'LAYOTGAN JARAYONLARNING MEXANIZMLARI, KINETIKASI VA TERMODINAMIKASINI O'RGANISH ISTIQBOLLARI HAQIDA.

Magnit spektroskopiyasi 1944 yili E.K. Zavoyskiy tomonidan kashf etilgan. U tarkibida paramagnit zarrachalari bo'lgan moddalarga doimiy magnit maydon ta'sir etilganda radioto'lqinlar energiyasining rezonans yutilishi hodisasini kashf etgan. Zavoyskiy tajribalarida zarrachalarning paramagnitligi elektronlarning hususiy magnit momenti tufayli yuzaga kelgan. Bu hodisa elektronli paramagnet rezonans (EPR) yoki elektronli spin rezonansi (ESR) deb ataladi. Keyinchalik bu hodisaga o'xshash effektlar – yadroviy magnit rezonans (YMR), yadroviy kvadrupol rezonans (YKR) va boshqalar kashf etilgan.

Atom, molekula, erkin radikallar va boshqa murakkab zarrachalarning magnit momentlari mos keluvchi elektron va atom yadrolarining spin va orbital momentlariga bog'liq. Yadroning spinlari doimo o'zining atrofidagi “panjara” bilan ta'sirlashadi. Odatda bunday o'zaro ta'sir kichik va ma'lum aniqlikda spin va panjara haroratlarini ajratish mumkin. Panjara va yadro spinlari orasidagi kuchsiz o'zaro ta'sir tufayli ikkala tizim bir-biriga nisbatan termodinamik muvozanat holatda bo'ladi. Spin tizimimimg issiqlik sig'imi panjaranikiga nisbatan ancha kichik. Shuning uchun panjara va yadro spini orasidagi issiqlik muvozanat harorati panjara haroratiga juda yaqin. Radiochastotali tebranishlarning energiyasini yutilishi past energiyali sathdagi zarrachalar sonini kamayishiga olib keladi. Bunga yadrodan panjaraga energiyaning o'tishi to'sqinlik qiladi. Quyi sathga o'tishlar atrofdagi zarrachalarning magnit maydoni ta'sirida amalga oshiriladi. Yadro spinlari tizimi va panjara orasidagi muvozanatni qayta tiklanish jarayoni spin-panjara relaksatsiyasi deb ataladi.

Elektron paramagnit rezonans elektronlarining fazodagi yo'naltirilishi turlicha bo'lgan sathlar orasidagi o'tishlar o'zgaruvchan elektromagnit maydon

tomonidan yuzaga keltirganda kuzatiladi. EPR metodlari paramagnit zarrachalarining suyultirilgan eritmalarini tadqiq etishda samaradorligi eng katta.

Suyuqliklarning infraqizil (IQ) spektri odatda tebranish spektrlaridir. Ular monoo'lchamli molekulalar va ularning assotsiat va komplekslarining tebranma holatlarining o'zgarishlari tufayli yuzaga keladi. Aksariyat holatlarda molekulalarning erkin aylanishlari kuzatilmaydi. Shuning uchun IQ spektrlarda aylanish o'tishlari ham kuzatilmaydi. Ba'zi murakkab molekulalarning qo'shni elektron holatlarining energiyasi yaqin qiymatlarga ega. Bunday molekulalar eritmalarining IQ spektrida elektron o'tishlar tufayli yuzaga kelgan chiziqlar kuzatiladi.

Infraqizil spektrdagi har qanday alohida o'tishga rezonans chiziq mos keladi, uning intensivligi Lorensning empirik funksiyasi yordamida tavsiflanadi:

$$\ln \left[\frac{I(\nu)}{I(\nu_0)} \right] = \frac{b^2}{b^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (2.11)$$

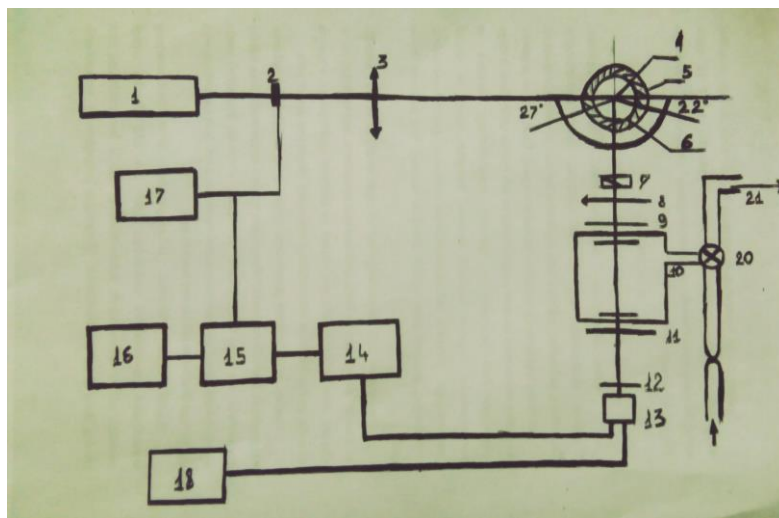
bu yerda ν_0 va $I(\nu_0)$ – chiziq maksimumiga mos keluvchi chastota va intensivlik; b – yutilish chizig'i yarim kengligining yarmi.

IQ spektroskopiya suyultirilgan eritmalaridagi moddaning konsentratsiyasi va holatini tadqiq etish uchun qo'llaniladi. Erituvchi sifatida odatda tadqiq etilayotgan spektrda yutilish chiziqlari bo'lmagan kimyoviy inert suyuqliklar qo'llaniladi. Eritilgan moddaning yutilish spektrining intensivligi uning konsentratsiyasiga bog'liq. Bu bog'lanish va yutilish chizig'i shaklini o'rganib, kinetik tadqiqotlar uchun muhim bo'lgan eritilgan moddaning holati va konsentratsiyasi haqida ma'lumotlar olish mumkin. Eritilgan moddaning konsentratsiyasi ortgan sari IQ spektrdagi ma'lumotlarni ajratib olish murakkablashib boradi. Molekulalar assotsiatsiyalari chiziqlarning holati va shakliga ta'sir ko'rsatadi, yangi chiziqlar paydo bo'ladi. Shu sabablarga ko'ra toza suyuqliklar va konsentirlangan suyuqliklarni tuzilishini o'rganishda IQ spektroskopiya metodlarini imkoniyatlari cheklangan. Ular faqat suyuq fazalar tuzilishi haqida qo'shimcha sifatliy ahborot olish uchun qo'llaniladi. Bu

yo'nalishda radiodiapazonga yaqin bo'lgan $10^{12} - 10^{13}$ Gs chastotalar diapazonidagi IQ spektroskopiyasi katta qiziqish uyg'otmoqda. Agarda bu sohadagi metodlar va texnika yordamida konsentrlangan eritmalarda turg'unmas assotsiat va komplekslarni tebranish spektrlarini o'rganish imkonlari paydo bo'lsa, IQ spektroskopiya suyuq fazadagi tez reaksiyalarni tadqiq etuvchi asosiy usullarga tayanib qoladi.

2.4.RELEY SPEKTROSKOPIYASI VA SUYUQLIKLARNING GIPERAKUSTIK XOSSALARINI O'RGANISH ISTIQBOLLARI.

Suqliklar va suyuqliklar aralashmalarida sodir bo'luvchi jarayonlar mexanizmlarini, ularning kinetikasi, termodinamik xossalari va ularning tuzulishlarini o'rganishda reley spektroskopiyasining ahamiyati juda kattadir. Garchi bu spektroskopik metod juda nozik o'lchashlarni bajarishni talab qilsada, undan olinadigan ma'lumotlar moddalar tuzulishini va ularda sodir bo'layotgan fizikaviy, kimyoviy va ko'plab kvant xodisalarini o'rganish imkonini beradi. Mandelshtamm-Brillyuen spektrlarini o'rganish asosida kondensirlangan moddalarda tarqaluvchi keng chastota diapazonidagi Debay to'liqlarining tarqalish tezliklari va gipertovushning yutulish koefitsienti aniqlanadi. Gipertovushning tarqalish tezliklari va yutulish koefitsientining chastotaga bog'liqligi esa, akustik spektrni hosil qiladi. Yorug'lik manbai sifatida foydalaniladigan zamonaviy lazerlar bunday spektrometrlarning apparat funksiyasining nisbatan ancha kichik bo'lishiga imkoniyat beradi va o'lchash aniqligi ortadi. Bunday spektrometrlar uchun quvvati $0.04-0.5 \text{ Vt/sm}^2$ bo'lgan oddiylazerni foydalanish yetarlidir. Quyidagi rasmda reley spektrometrining blok sxemasi berilgan.



Mandelshtamm-Brillyuen spektrlarini o'rganish(reley) spektrometrining blok sxemasi

Blok sxemadagi elementlar:

- 1.GeNe lazer
- 2.Lazer nurini modullovchi tebranma to'siq
3. Lazer nurini yig'ib beruvchi linza, $F=300$ mm
- 4.Suyuqlik quyilgan idish(kyuveta)
- 5.Termostatlovchi qobiq(termostatnaya rubashka)
- 6.Termoqarshilik-termometr
- 7.Qutblovchi prizma-polyarizator
- 8.Yig'uvchi linza, $F=200$ mm
- 9.Apertura diafragmasi
- 10.Fabri-Pero intrnferometri(skanerlanadigan)
11. Sochilayotgan lazer nurini yig'ib beruvchi linza, $F=300$ mm
- 12.FEK(Fotoelektron ko'paytirgich)ning kirish diafragmasi
13. Qizil nur uchun FEK(Fotoelektron ko'paytirgich)-FEU-79
- 14.Selektiv kuchaytirgich(U-2-6)
- 15.Sinxronlovchi detektor
- 16.Yozib oluvchi qurulma(Samopises)
- 17.Tovush generatori(Gz-33)
- 18.Tok manbai-to'g'rilagich(VS-22)
- 19.Shisha kapillyar

20.Krannik(Shisha jo'mrak)

21.Kamovskiy nasosi

Lazerdan(1) chiquvchi yorug'lik nuri Gz-33(17) tovush generatori vositasida prerivatelda(2) modullashtiriladi.Uzun fokusli linza(3) yordamida yorug'lik nuri kyuveta(4)da joylashgan sochuvchi suyuqlikka kelib tushadi.Termostatlovchi qobiq(5) kyuvetada kerakli temperaturani ushlab turish imkonini beradi. Termostatlovchi qobiq(5) ultratermostat U-10 ga ulangan bo'ladi. Ultratermostat U-10, 0.01° aniqligida temperaturani ushlab tura oladi.Temperaturaning qiymati 0.01° - 0.001° aniqligida (6)termodatchikda nazorat qilib turiladi. Kyuvetadagi suyuqlikdan sochilayotgan lazer nuri intensivligi juda kichik bo'ladi va shuning uchun uni dastlab(7) qutblagichdan o'tkazib,(8) linza yordamida (10) Fabri-Pero interferometri(skanerlanadigan)ga tushuriladi. Skanerlangan sochiluvchi yorug'lik (13) FEK da elektr signallariga aylantiriladi va kuchaytirilib,samopises yordamida yozib olinadi.

Mandelstamm-Brillyuen spektrlarining Stoks va antistoks komponentalarining siljish masofasi sochilishni xosil qiluvchi gipertovushning tezligini, Stoks va antistoks komponentalarining apparat funksiyasining kengayishlari esa, sochilishni xosil qiluvchi gipertovushning yutulish koefitsientiningqiymatini belgilaydi(o'zaro bog'liq bo'ladi).Gipertovushning tezligini

$$V_r = \frac{c\lambda_0\Delta\nu_{MB}}{2nsin\theta/2}$$

formuladan, yutulish koefitsientining qiymatini esa,quyidagi formuladan aniqlanadi:

$$\lambda_r = \frac{\pi c\delta\nu_{MB}}{V_r}$$

Bu ifodalarda V_g -gipertovushning tezligi, α_g -gipertovushning yutulish koefitsienti, S_s –yorug'likning vakuumdagi tezligi, $\Delta\nu_{mb}$ - Mandelshtamm-Brillyuen komponentalarining siljishi, $\delta\nu_{mb}$ - Mandelshtamm-Brillyuen spektrining Stoks va antistoks komponentalarining kengayishi(ushirenje), θ -

kuzatish burchagi, λ_0 -yorug'likning vakuumlagi to'liq uzunligi(6328 Å), n-sochuvchi muhitning sindirish ko'rsatkichi.SHuni ta'kidlash kerakki,ushbu ifodalar yorug'likning adiabatik fluktuatsiyalardagi sochilishini eng sodda modellashtirish va ayrim chegirmalar(shartlar)dagina keltirib chiqarilgan.chuqurroq taxlillar esa,bu ifodalarning ancha murakkabroq ekanligini tasdiqlaydi.Ammo birinchi yaqinlashishda shu ifodalar bilan chegaralanish mumkin ekan.

2-BOB BO'YICHA XULOSALAR.

- 1.Spektroskopik metodlarning ayrimlarining fizik asoslari va qo'llanilish sohalari o'rganildi.Ularning fizik mohiyati va ahamiyatlar bo'yicha qisqacha matnlari bayon qilindi.
2. Akustik spektroskopiya usuli va moddalarda sodir bo'layotgan jarayonlarning mexanizmlari,kinetikasi va termodinamikasini o'rganish istiqbollari xaqidagi masalalar o'rganildi va matnda bayon qilindi.
3. Dielektrik radiospektroskopiya usuli va moddalarda sodir bo'layotgan jarayonlarning mexanizmlari,kinetikasi va termodinamikasini o'rganish istiqbollari xaqidagi tadqiqotlarga bag'ishlangan masalalar o'rganildi va matnda bayon qilindi.
4. Infraqizil nurlar spektroskopiya usuli va moddalarda sodir bo'layotgan jarayonlarning mexanizmlari,kinetikasi va termodinamikasini o'rganish istiqbollari xaqidagi tadqiqotlarga bag'ishlangan masalalar o'rganildi va matnda bayon qilindi.
5. Akustik spektroskopiya usulida lazer nurlaridan foydalanish natijasida uning qurilmalarining apparat funksiyasi juda yaxshilanganligi va spektr diapazonining esa keskin kengayishiga olib kelganligi o'rganildi.

3-BOB.TEZ SODIR BO‘LUVCHI JARAYONLAR NAZARIYASI. KINETIK KOMPENSATSION EFFEKT NAZARIYASI. IZOKINETIK EFFEKT.

3.1.TEZ SODIR BO‘LUVCHI JARAYONLAR NAZARIYASINING ASOSLARI.

Ma'lumki, tabiatda sodir bo'luvchi jarayonlar va reaksiyalar sodir bo'lish vaqtiga qarab turlarga ajratiladi. "Tez" sodir bo'luvchi jarayonlar sanoatda, ximiya texnologiyasida, oziq-ovqat texnologiyasida va parfyumeriyada ko'plab qo'llaniladi. Ko'p hollarda bu jarayonlarning barcha bosqichlarini – mexanizmlarini batafsil bilish talab qilinadi. Shu yo'l bilan ularni boshqariladi va kerakli yo'nalishlarda borishiga erishiladi. Har qanday "sekin" sodir bo'luvchi ximiyaviy jarayonlar "o'ta tez" va "tez" sodir bo'luvchi bosqichlardan iborat bo'ladi. Ba'zan bu "tez" sodir bo'luvchi bosqichlar butun jarayon-reaksiya taqdirini belgilaydi va reaksiyaning "limitlovchi bosqichi" deb ataladi. Shuning uchun ham "o'ta tez" va "tez" jarayonlarni o'rganish "sekin" sodir bo'luvchi jarayonlar mexanizmini o'rganishda muhim ahamiyatga ega bo'ladi.

"O'ta tez" reaksiyalar termini birinchi bo'lib 1966-yil N.M Emanuel tomonidan E.Koldin kitobiga yozilgan kirish so'zida ishlatilgan. "O'ta-tez" reaksiyalar quyidagi vaqt intervalida $10^{-6}\text{C} > \Delta t > 10^{-12}\text{C}$, "tez" reaksiyalar $10\text{c} > \Delta t > 10^{-6}\text{C}$ oralig'ida sodir bo'ladi. "Sekin" reaksiyalar esa $\Delta t > 1\text{C}$ ichida sodir bo'ldi. Reaksiyalarning: "o'ta-tez", "tez" va "sekin" larga ajratilishi shartlidir, xuddi boshqa klassifikatsiyalar singari. U yoki bu reaksiya har xil temperaturalarda, turli bosimlarda, turli reagent konsentratsiyalarida ham "o'ta-tez", "tez" va "sekin" sodir bo'lishi mumkin. Ikkinchi tartibli reaksiyada, agar uning tezlik doimiysi katta bo'lsa, "o'ta-tez" yoki "tez" bo'lishi mumkin, garchi reagentning konsentratsiyasi katta bo'lsa ham. Aksincha, boshqaruvchi mahsulot konsentratsiyasi yetarlicha kichik bo'lsa, bu reaksiya sekin sodir bo'ladi. Masalan, $(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})_p$ (propanol spirti) assotsiatida vodorod bog'lanishda $\text{O}-\text{H} \dots - \text{OH}$ – propanol molekulalari parchalanish reaksiyalari xona temperaturasida "o'ta tez". Lekin, temperatura 120 K ga pasaytirilsa,

propanoldagi reaksiya tez boradi. Taxminan 98 K da esa reaksiya sekin sodir bo‘lar ekan [1]. 85 K temperaturada suyuq argonda argon atomlari bilan zaif ximiyaviy bog‘lanishlarning parchalanish reaksiyasi “o‘ta tez”. Lekin, 0 K ga yaqin temperaturalarda shu reaksiya qattiq argonda “sekin” sodir bo‘ladi. Grafitda ximiyaviy bog‘lanishlarni uglerod atomlari bilan ajralish reaksiyasi juda sekin yuz beradi. Lekin, 10,3 GPa bosim ostida va 4100 K temperaturada shu reaksiya “o‘ta-tez” sodir bo‘ladi. Atmosfera bosimida zarralarning parchalanish reaksiyasi suyuqliklarda qo‘yiqlashish nuqtai nazaridan, o‘zida suyuqlikni asosiy elementlarini namoyon qiluvchilarda (ROH molekulalari suyuq spirtida, suyuq argon atomlari, suyuq uglerodda uglerod atomlari va hokazo) reaksiya “o‘ta-tez” sodir bo‘ladi. Bu reaksiyalar-suyuqliklarning issiqlik harakatlari lokal struktura tuzilishidagi asosiy yo‘llardan biridir. Bu asostsiat va komplekslarning o‘rtacha yashash vaqti muhitning xossalari bog‘liq bo‘ladi.

Reaksiyalarning “o‘ta-tez”, “tez” va “sekin”larga ajratilishining asosiy sababi ikkitadir. Birinchidan, “tez” va “o‘ta-tez” reaksiyalarni eksperimental o‘rganish metodlari va eksperimental natijalarni nazariy taxlili umumiy hollarda, “sekin” boruvchi reaksiya o‘rganish metodlaridan farq qilishi. Ikkinchidan, “tez” va “o‘ta-tez” reaksiyalar mexanizmlarini aniqlab berish yoki unga ta’sir ko‘rsatishi mumkin.

Sekin boruvchi reaksiyalarni “tez” va “o‘ta-tez” reaksiyalarga ta’sirini ko‘pincha xisobga olmasa ham bo‘ladi. Tez va ayniqsa, “o‘ta-tez” reaksiyalar o‘zida shunday o‘zaro ta’sirlarni namoyon qiladiki, ular tabiiy kimyoviy reaksiyalardan tubdan farq qiladi. Masalan, qo‘zg‘alish reaksiyasi va molekulalarning dezaktivlanishi, konformatsion burilishlar, zichlik fluktatsiyalarini hosil bo‘lishi yoki yo‘qolishini yurituvchi reaksiyalar, anizotropiya va hokazo.

E.Rezerford birinchi bo‘lib “tez” reaksiyalarni o‘rganishga qo‘l urdi. Reaksiyaning borish vaqti sekundning ulushlarini tashkil qildi. U bunda uzluksiz tor usulidan foydalandi. Keyinchalik bu usul takomillashishi tufayli, yangi usullar paydo bo‘ldi. Keyingi o‘n yillikda bu usullar qo‘llanishi ko‘paydi.

Dastlab quyidagi ximiyaviy reaksiyalar kuzatildi. Masalan: Gemoglobinni uglerod oksidi bilan boruvchi reaksiyani kinetikasi. Bunda ximiyaviy bog'larning soni va ko'rinishi o'zgarishi kuzatilgan va avvalgilardan reaksiya tezligi kattaligi bilan farq qilgan. Shundan so'ng molekulalarning issiqlik harakati bilan o'tuvchi reaksiyalarda "tez" va "o'ta-tez" reaksiyalar o'lchash ob'ektiga aylandi. Bu sohada birinchi ishlar P.A.Bajulin tomonidan qilindi. Unga parallel ravishda "tez" reaksiyalar nazariyalari vujudga kela boshladi. Buni esa A.Enshteynning gazsimon N_2O_4 dagi dissotsiya reaksiyalarini akustik metod bilan o'rganganda bergan birinchi nazariy asosidan bilish mumkin. Keyinchalik Gersfeld va uning shogirdlari Knezer-Mandelshtamm va Leontovich, Mayksnerlar tomonidan yangi nazariy asoslariga ta'rif berildi. Bu ishlarni keyinchalik E.Lemb, I.G.Mixaylov va uning o'quvchilari M.Xaygenlar tomonidan davom ettirildi. Suyuq fazalarda "tez" reaksiyalarning dialektrik radioskopiya asoslari P.Debay, L.Onzager, D.Kirkvud va bir qator fiziklarning ishlarida ko'rindi. Suyuqliklarda keng ko'lamda dielektrik spektrlarni o'lchash Ch.Smays tomonidan bajarildi. "Tez" jarayonlarni lyumentsent metod asoslari yordamida o'rganishda S.I.Stepanov va ularning izdoshlarining xizmatlari katta bo'ldi.

Avval aytilgandek reaksiya tezligi doimiyligini tenglamasini keltirib chiqarish uchun termodinamik muvozanat statistik nazariyasi qo'llaniladi. Haqiqatdan ham reaksiyalar sodir bo'lishi uchun avvalo to'qnashuvlar sodir bo'lib turishi kerak, bu esa tasodifiy hodisadir. Ikkinchidan, oldindan ma'lumki reaksiya sodir bo'lishida energiya ajraladi. Bu esa termodinamik muvozanatga ta'sir etadi. Ma'lumki to'g'ri reaksiyalar uchun termodinamik muvozanat doimiy xarakatlanuvchi massalar qonuniga bo'ysunadi va reaksiyaga kiruvchi moddalar holatiga Q_i ga va aktiv kompleks holati $Q_\ddagger$ larga bog'liq:

$$k_1^\ddagger = \frac{c^\ddagger}{\prod_i c_i^{v_i}} = \frac{Q_\ddagger e^{-E_0/RT}}{\prod_i Q_i^{v_i}} = e^{-\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}} [R_1] \quad (3.1)$$

(bu yerda ta'rifga asosan

$$C^\ddagger = k P C_i^{v_i} \quad (3.2)$$

Masalan reaksiyada ikkita molekula qatnashsa $C=kC_1C_2$, yani tezlik doimiysi moddalarining konsentratsiyalarini bog'lovchi koeffitsientdir.) Bu yerda E_0 – reaksiyaga kiruvchi moddalarining bir tomondan va ikkinchi tomonda aktiv kompleks moddalarini bir mol uchun nol sathdagi energiyalarining farqi. Yuqorida aytganimizdek aktiv kompleks m massali bir o'q yo'nalishida harakat qiloyotgan zarracha xisobida kuzatiladi va bu zarracha ma'lum vaqt davomida potensial to'siqning zich, yuqori, issiqroq cho'qqisida bo'ladi (Birinchi bo'lib reaksiyalarda muvozanat bosimga yoki massalarga bog'liq ekanligini Bexagov kuzatgan) Masalan : $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$, aytaylik v_1 tog'ri reaksiya tezligi, $v_1 = k_1 C_{H_2} \cdot C_{J_2}$, v_2 teskari reaksiya tezligi, $v_2 = k_2 C_2 H$. Muvozanatda $v_1 = v_2$ munosabat o'rinli bo'ladi. Shuning uchun $k_1 C_{H_2} C_{J_2} = k_2 C_2 H$ ya'ni

$$\frac{k_1}{k_2} = k_c = \frac{C_2 H}{C_{H_2} C_{J_2}} \quad (3.3)$$

Bu yerda k_c deb belgilangan kattalik muvozanat doimiysi deyiladi va uning qiymati massalarga bog'liqligi ko'rinib turibdi. Aytaylik potensial to'siq devorlari orsidagi masofa S ga teng bo'ladi. U holda zarrachaning to'g'ri chiziqli harakat energiyasi diskret qiymatlar qabul qiladi va quyidagiga teng bo'ladi:

$$E_2 = h^2 n^2 / 8m^* \delta^2$$

Shuning uchun statistik yig'indi quyidagiga teng bo'ladi:

$$Q_t^0 = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / k_b T} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-h^2 n^2 / 8m^* \delta^2 k_b T} \quad (3.4)$$

Agar $h^2 n^2 / 8m^* \delta^2 k_b T$ bo'lsa (3.4) ni integrallash mumkin

$$Q_t^0 = \frac{(2\pi m^* k_b T)^{1/2}}{h} \delta \quad (3.5)$$

Aytaylik biron bir fazali sistemada ikkita elementar reaksiyalar kuzatilmoqda. Ular quyidagi stexiometrik tenglamalarga amal qilsin:

$$\sum_i v_i M_i \rightleftharpoons \sum_i v'_i M_i$$

$\mathbf{M}_i - \mathbf{i}$ tipdagi molekularlar , v_i va v_i^{-1} - reaksiyaning stexiometrik koeffitsientlari . $v_1, v_i^{-1} = 0, 1, 2, \dots$

Kimyo kinetikasining asaasiy postulatiga ko'ra, to'g'ri reaksiyaning tezligi, $\mathcal{G}_1$ yuqoridagilarga asosan , quyidagi formuladan aniqlanadi:

$$\mathcal{G}_1 = -k_1 \prod_i [M_i]^{v_i}$$

Teskari reaksiyaning tezligi $\mathcal{G}_2$ esa quyidagi formuladan topiladi

$$\mathcal{G}_2 = -k_2 \prod_i [M_i]^{v_i}$$

Bu yerda $\{M_i\} - i -$ tipdagi molekularlarning konsentratsiyasi; k_1 va k_2 - mos reaksiyalarning doimiylari, aniqrog'i solishtirma tezliklari. Ayteylik $[M_i]$ [tajribadan ma'lum bo'lsin, u holda k-larni hisoblashga yo'l ko'rsatuvchi usulga reaksiya doimiylarini tezliklarini hisoblash nazariyasi deyiladi.

Bu nazariya o'z navbatida ideal gazlarda ikki qismga bo'linadi, aktiv qarshiliklar nazariyasi va absolut tezlik nazariyasi.

Aktiv to'qnashuvlar nazariyasida molekular elastik sharchalar deb hisoblanadi. Bu sharlarning to'qnashuvlarini ehtimolligi statistik mehanika usullari orqali topiladi. Lekin absolut tezliklar nazariyasi juda katta ahamiyatga ega va odatda katta qiziqish uyg'otadi.

Bu nazariya quyida keltirilgan postulatlarga tayanadi:

1. Aktivatsiya energiyasi yetarli bo'lganda sodir bo'ladigan reaksiyalar, ya'ni Arrenius formulasiga bo'ysunadigan reaksiyalar avvaliga aktiv kompleks hosil qilish bosqichidan o'tishi zarur.
2. Aktiv kompleks bu reaksiyaga kirishuvchi atomlarning qandaydir to'plami, o'zaro ta'sir mavjud bo'lganligi uchun energetik nuqtai nazardan olinganda u potensial to'siqning eng yuqorisida joylashadi.
3. Potensial to'siq nisbatan yassi sirtga ega.
4. Aktiv kompleks deyarli molekulaning xususiyatlariga ega. U molekularining bitta yo'nalishidan tashqari barcha yo'nalishlarda sodir qiladigan harakatlariga nisbatan turg'un, lekin reaksiya yo'nalishi deb ataluvchi yuqorida aytilgan

yoʻnalishda harakatlanishsa u holda reaksiyalar sodir boʻladi va reaksiya mahsullari ajraladi.

5. Reaksiya yoʻnalishiga toʻgʻri keluvchi erkinlik darajasi bilan taqqoslash mumkin.

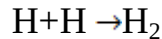
6. Aktiv kompleks potensial toʻsiq choʻqqisidan oʻtish tezligi reaksiya tezligini aniqlaydi.

7. Moddalar muvozanatda boʻladi.

8. Aktiv kompleks tezligi Maksvell taqsimotining taʼsirida muvozanatlashuvdan ancha sekin boradi. Haqiqatda, masalan 300° Kda, muvozanatlashuv 10^{-13} sekundlarda sodir boʻladi.

9. Aktiv kompleks tarkibidagi barcha moddalar ham reaksiyaga kirishib reaksiya mahsulotlarini hosil qilishavermaydi. Reaksiya mahsullari transmissiya koeffitsienti α orqali aniqlanadi, qolgan molekulalar avvalgi holiga qaytadilar.

Bu koeffitsient juda kichik boʻlishi mumkin. Masalan, agar uchinchi tashib chiquvchi modda boʻlmasa

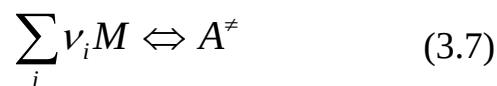


Reaksiya uchun $\alpha \sim 10^{-14}$ lar chamasida boʻladi. Reaksiyalar absolut tezligi nazariyasining asosiy tenglamasi

$$k = \alpha_0 \frac{k_B T}{n} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (3.6)$$

α - transmission koeffitsienti, k_B – Bolsmon doimiysi, $G^\ddagger$ - reaksiya eptalpiyasi. Bu tenglamada reagentlar konsentrasiyasi keltirilgan boʻlib 1 ga teng.

ʻAktiv kompleks xosil boʻlish reaksiyasi quyidagi koʻrinishga ega:



Aktivatsiya entalpiyasi $\Delta G^\ddagger$ standart entalpiya $\Delta H^\ddagger$ va entropiya $\Delta S^\ddagger$ bilan quyidagicha bogʻliq:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$$

Bundan (3.6) tenglamani quyidagicha yozish mumkin

$$k = \alpha_0 \frac{k_B T}{n} e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (3.8)$$

Bu tenglamaga ma'lum temperaturalar intervali uchun Arrenius tenglamasi mos keladi, chunki

bu holatlarda $\exp\left(\frac{k_b T}{n}\right) e^{\Delta S^\ddagger / R}$ deyarli temperaturaga bog'liq emas desak bo'ladi, albatta $e^{-\Delta H^\ddagger / RT}$ hadga nisbatan.

Bu holda (3.8) tenglamadan:

$$\Delta H^\ddagger = RT^2 \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_p - RT - RT^2 (\sum \Delta V_i) \left(\frac{\Delta \ln p}{\partial T} \right)_p \quad (3.9)$$

tenglama kelib chiqadi, bu yerda k – quyidagi reaksiya tezligi doimiysi:

$$\sum_i \nu_i M_i \Leftrightarrow \sum_i \nu_i M_i \quad (3.10)$$

$\Delta \nu_i = \nu_i - \nu_i$; ρ - (2.10) reaksiya bo'layotgan gomogen muhit zichligi. (3.9) tenglamadan ko'rinib turibdiki eptalpiya ΔH transmission koefitdientga bog'liq emas.

Agar tajribadan k -lar ma'lum bo'lsa (3.9) tenglamadan ΔH ni hisoblash mumkin.

$$\sum_i \Delta \nu_i = 0 \quad \text{bo'lsa (4) tenglamada } (\partial \rho / \partial T)_p \text{ juda kichik bo'ladi va uni}$$

hisobga olmasa bo'ladi. Lekin $\Delta G^\ddagger$ yoki $\Delta S^\ddagger$ larni hisoblash uchun transmission koefitsient α to'g'risida ma'lumotlar bo'lishi kerak. Reaksiyalar absolyut tezligi nazariyasi(RAT) transmission koefitsientni hisoblashga imkon bermaydi. Ko'pinsha $\alpha=1$ deb olinadi. Bu holda topilgan $\Delta G^\ddagger$ va $\Delta S^\ddagger$ lar haqiqiy qiymatlardan juda katta farq qilishi mumkin, chunki ko'pincha $\alpha \ll 1$ bo'ladi.

Aktiv komplekslarni eksperimental o'rganish usullari yaqin orada ham ma'lum emas edi.

Kvantmexanik hisoblashlar esa juda murakkab. RAT asosiy tenglamasini keltirib chiqarish (3.8) tenglamani keltirib chiqarish yo'llari o'quv kitoblarida yaxshi yoritilgan. Keltirilgan postulatlarga asosan aktiv kompleks A muhitda termodinamik muvozanatda bo'ladi deb qabul qilinadi. Aktiv kompleks ishtirok etayotgan reaksiya quyidagicha bo'lsa ya'ni:

$$\sum_i \nu_i M_i \Leftrightarrow A \quad (3.11)$$

$$A \Leftrightarrow \sum \nu_i M_i \quad (3.12)$$

U holda to'g'ri reaksiya tezligining doimiysi k va teskari reaksiya doimiysi K lar uchun tengliklarni aniqlashda statistik usullar qo'llaniladi. Hisoblashlar ideal gaz uchun amalga oshirilgan.

Ikkita ixtiyoriy holatlarining ehtimolliklarining nisbatlari teng:

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{(S_1 - S_2)/k_B} \quad (3.13)$$

Agar sistemaning entalpiyasi berilgan bo'lsa ($H = \int G_p dT$) u holda

$G = H - TS$ – erkin entalpiya bo'ladi. Natijada:

$$\frac{W_1}{W_2} = e^{-(G_1 - G_2)/k_B T} \quad (3.14)$$

ni olamiz.

Tashqi muhit bilan modda almashmaydigan, lekin energiya yoki ish bilan almashadigan makrosistemani ko'rib chiqamiz. Aytaylik sistemaning holati vaqt bo'yicha o'zgarmoqda va energiyasi ham ΔE ga o'zgardi. Bu sistemani kvant mehanik sistemasi deb, quyidagini yozishimiz mumkin:

$$|\Delta E| \tau = \frac{\hbar}{2} \quad (3.15)$$

Bu yerda τ sistemaning to'la energiyasi ΔE ni o'zgarishiga ketgan eng kichik vaqt. Aytaylik $\Delta E = k_B T$ gat eng bo'lsin. U holda :

$$\tau = \frac{\hbar}{2k_B T} = \frac{1}{\nu_i} \quad (3.16)$$

bu yerda ν_i - o'zgarishning maksimal chastotasi. Yopiq sistemada $\Delta E = \Delta G$ ga. Shuning uchun τ -ni kuzatilgan holatining yashash vaqti desak ham bo'ladi.

Shu sababli ν_i ixtiyoriy T temperaturadagi termostat uchun o'lchov sifatida ishlatishimiz mumkin. Bu chastota o'rtacha fluktuatsiyalar hosil bo'lish chastotasi desak adashmaymiz. Aytaylik x qandaydir umumlashgan koordinata, u holda uning fluktuatsiyasi $\langle |\Delta x| \rangle = \sqrt{\langle \Delta x^2 \rangle}$. Bu esa taxminan $k_B T$ ga teng. Haqiqatdan:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \langle |\Delta x|^2 \rangle = -k_b T \frac{\partial x}{\partial X} \quad (3.17)$$

Bu yerda x- ga to'g'ri keluvchi umumlashgan kuch . Masalan x=V bo'lsa x= P -bosim.

Unda

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = \langle |\Delta V|^2 \rangle = -k_b T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.18)$$

Hisoblashlar uchun

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -k_b T \frac{\langle |\Delta V| \rangle}{\Delta p} \quad (3.19)$$

dan foydalanish mumkin. Yuqoridagi tengliklarni $\langle |\Delta X| \rangle$ ga qisqartitrib, quyidagini olamiz:

$$\langle |\Delta X| \rangle \cdot \Delta X = -k_b T, \quad \langle |\Delta V| \rangle \cdot \Delta p = -k_b T \quad (3.20)$$

ko'rinib turibdiki sistemaning koordinatasi , Δx ga o'zgarishi uchun $k_b \cdot T$ ish bajarish kerak, yana shuni eslatib ko'ramiz bu

$$\tau = \frac{\hbar}{2k_b T} \quad (3.21)$$

o'rtacha foydalanuvchilalar hosil bo'lish vaqti. Mikroskopik kvant sistemasi uchun Gamilton operatori H diskret yoki uzluksiz spektrlarga ega.

3.2.KINETIK KOMPENSATSION EFFEKT NAZARIYASI.

IZOKINETIK EFFEKT.

Ma'lumki, q ko'rinishdagi bir xil tipli jarayonlarda, ko'p xollarda $\Delta H_q^\#$ va $\Delta S_q^\#$ orasidagi chiziqli bog'lanish kuzatiladi. Shu bilan bir vaqtda $\Delta H_q^\#$ va $\Delta S_{qk}^\#$ va $\Delta H_{qk}^\#$ va $\Delta S_{qk}^\#$) orasidagi bog'lanishlar ham kuzatiladi. Bunga Gammetning kitobida juda ko'p misollar berilgan. Ular izokinetik bog'lanishlar, kinetik kompensatsion effektlar deb ataladi. Kompensatsion effekt aktivlashish-erkin entalpiyasi va entropiyasining haqiqiy qiymatlari uchun emas, balki eksperimental $\Delta H_q^\#$ va $\Delta S_{qk}^\#$ kattaliklar uchun kuzatiladi. Ya'ni, bu kattaliklar $\alpha=1$ shartni hisobga olib aniqlanadi. Aslida esa deyarli barcha reaksiyalar uchun $\alpha \neq 1$ bo'ladi. $\Delta H_q^\#$, $\Delta G_{qk}^\#$ va $\Delta S_{qk}^\#$ larni xisoblashda quyidagi tenglama kiritiladi. Ya'ni:

$$\Delta G_{qk}^{\#} = \Delta H_q^{\#} - T\Delta S_{qk}^{\#} \quad (3.22)$$

q reaksiya aktivlanish, haqiqiy entalpiya esa quyidagi tenglikdan topiladi:

$$\Delta H^{\#} = RT^2 \left(\frac{d \ln \chi}{dT} \right)_p - RT^2 \left(\sum_i \Delta V_i \right) \left(\frac{d \ln \bar{\sigma}}{dT} \right)_p \quad (3.23)$$

Ko'p molekulali reaksiyalarda bu tenglama nolga teng bo'ladi. $A + B \rightleftharpoons C$ ko'rinishdagi reaksiyalar uchun $\sum_i V_i = 1$ bo'ladi. $A + B \rightleftharpoons C + D$ lar uchun esa $\sum_i V_i = 0$. Tenglamamizda $\chi_{\infty} = 4\pi\epsilon\chi$ ko'paytmani ta'siri yo'q.

U holda $\Delta H_{qk}^{\#} = \Delta H_q^{\#}$ bo'ladi. Endi erkin entalpiya uchun yozsak:

$$\Delta G_q^{\#} = -RT \ln k + RT \ln \chi_{\infty} + RT \ln \frac{k_B T}{h} \quad (3.24)$$

U holda:

$$\Delta G_q^{\#} = \Delta G_q^{\#} + RT \ln \chi_{\infty} \quad (3.25)$$

Bu esa aktivlashishda haqiqiy erkin entalpiyasini tuyuladiganidan farqli ekanini ko'rsatadi. q reaksiyada quyidagi bog'lanishdan

$$\Delta S_q^{\#} = \left(\frac{dRT \ln k}{dT} \right) - R \ln \frac{k_B T}{h} - R \ln \chi_{\infty} + RTx \quad (3.26)$$

$$x = \left(\sum_i \Delta V_i \right) \left(\frac{d \ln s}{dT} \right)_p \quad (3.27)$$

dan topiladi.

U holda haqiqiy va tuyuladigon entropiya orasidagi farq:

$$\Delta S_q^{\#} = \Delta S_{kq}^{\#} + RT \ln \chi_{\infty} \quad (3.28)$$

Aytaylik, qaysidir $1, 2, 3, \dots, f$ tenglamalarda T-temperatura, P-bosimda bir tipli q reaksiyasi bormoqda. U holda nomuvozanat sistemani xarakterlovchi ichki va tashqi o'zgarishlar T, P, ξ , ..., ξ_{β} ko'rinishdagi normal reaksiyalar terminidagi taxlili masalani oydinlashtiradi. Har bir sistema ichidan berk V sohani ko'raylik. Barcha f sistemalarda aktiv holatga o'tish bir normal E, β reaksiya bilan shartlangan, ya'ni:

$$x_{\beta} = \sum_{\alpha} \omega'_{\beta} \alpha \xi_{\alpha} \quad (\alpha = 1, 2, 3, \dots, G) \quad (3.29)$$

Ko‘rinib turibdiki, bunda $\omega'\beta\alpha$ chiziqli almashtirish sistemaning L nomeriga bog‘liq bo‘lmas ekan. (ξ) ko‘rinishda tabiiy reaksiyalar to‘plami barcha f sistemalar uchun bir xil emas ekan. Normal reaksiyalarni qolgan barcha to‘lalik darajalarida $\xi_0=\xi_{01}=0$ va hokazo. Bular $T-T_0$ va $P-P_0$ larga javobgardirlar. Shunday qilib, erkin, entalpiya va boshqa termodinamik parametrlar funksiyalari V soxada faqat $\xi\beta$ ga bog‘liq ekanligini ko‘ramiz, ya’ni

$$G_{iv} = G_{\beta V}(\xi_{\beta}) ; \quad H_{iv} = H(\xi_{\beta}) ; \quad S_{iv} = S(\xi_{\beta}) \quad (3.30)$$

Bu funksiyalar barcha f sistemalar uchun o‘rinli. Aktiv kompleksning V soxasida hosil bo‘luvchi reaksiyani to‘lalik darajalari $\xi_{\beta i}^{\neq}$ yu U umumiy, f to‘plamdagi sistemalarda turlicha bo‘ladi. Sistemani shunday nomerlaylikki, $1,2,3,\dots, f$ ketma-ketlik $\xi^{\#}_{\beta} - \xi^{\neq}_{\beta 0} = \xi^{\neq}_{\beta i}$ farq monoton o‘sib borsin. V soxadagi 1-chi sistema erkin entalpiya o‘zgarishi aktiv holat xosil bo‘lganda

$$\Delta G_{iv}^{\#} = G_{iv}^{\#} - G_{0iv} = \int_0^{\xi^{\#}_{\beta 1}} \frac{\partial G_{iv}}{\partial \xi_{\beta}} d\xi_{\beta} \quad (3.31)$$

Shuningdek,

$$H_{iv}^{\neq} = \int_0^{\xi^{\#}_{\beta 1}} \frac{\partial H_{iv}}{\partial \xi_{\beta}} d\xi_{\beta} ; \quad \Delta S_{iv}^{\#} = \int_0^{\xi^{\#}_{\beta 1}} \frac{\partial S_{iv}}{\partial \xi_{\beta}} d\xi_{\beta} \quad (3.32)$$

Qachon $\xi^{\neq}_{\beta i} = 0$ bo‘lsa, $\Delta G_{iv} / \xi_{\beta}$ ham nolga teng bo‘ladi. Agar standart holatda termodinamik muvozanatda bo‘lsa $T=T_0$ va $P=P_0$ da termodinamik potensial $G^{\#}EB_i=0$ nuqtada minimumga erishadi. $\Delta G_{iv} / \xi_{\beta}$ hosilani biz o‘zida $\xi_{\beta i}$ uzluksiz funksiyani $(0, \xi_{\beta i})$ oraliqda namoyon qilyapti deb hisoblaylik. Bu oraliqda sistema fazaviy o‘tishlar qilmaydi va boshqa muhim o‘zgarishlar yuz bermaydi.

Shunday qilib,

$$\left(\frac{\partial G_{iv}}{\partial \xi_{\beta}} \right)_{\xi_{\beta} - \xi_{\beta 0}} \leq \frac{\partial G_{iv}}{\partial \xi_{\beta}} \leq \left(\frac{\partial G_{iv}}{\partial \xi_{\beta}} \right)_{\xi_{\beta} - \xi_{\beta i}} \quad (3.33) \quad \text{yoki}$$

$$\left(\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}} \right)_{\xi_{\beta} - \xi_{\beta i}^{\#}} \leq \frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}} \leq \left(\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}} \right)_{\xi_{\beta} - \xi_{\beta i0}^{\#}} \quad (3.34)$$

(3.30) tenglamadagi ξ_{β} qiymati $[\xi_{0\beta i}^{\#}; \xi_{\beta}^{\#}]$ oraliqda o'zgarmaydi, u holda o'rtacha qiymat haqidagi teorema

$$\Delta G_{iV}^{\#} = \left(\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}} \right)_{\xi_{\beta} - \xi_{\beta i}^{\#}} \Delta \xi_{\beta i}^{\#} \quad (3.35)$$

qayerda $\xi_{\beta i}^{\#}$ - to'lalik darajasi ξ_p bo'lsa $\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}}$ hosilani qanoatlantiradi.

Shuning uchun

$$\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}} = \left(\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}} \right)_{\xi_{\beta} - \xi_{\beta i}^{\#}} \neq 0 \quad (3.36)$$

$\frac{\partial G_{iV}}{\partial \xi_{\beta}^{\#}}$ hosila $\xi_{\beta} - \xi_{\beta i}^{\#} = G_{\beta iV} - \xi_{\beta i}^{\#}$ ga bog'liq bo'ladi. Bu bog'liqlik barcha f sistemalar uchun zaif bo'ladi. $G_{\beta iV} = G_{j\beta}$ ($1, j=1,2,\dots,f$) – tenglamani (3.36) ga qo'yib anglaymizki, q aktivlanish reaksiyasining erkin entalpiyasi aktiv komplekslar $\Delta C_{qi}^{\#}$ lar va $C_{\beta iV}^{\#}$ larga qaraganda moddaning bir molida N_A marta katta ekan. $\Delta C_{qi}^{\#} = G_q C_{\beta i}^{\#} \cdot \Delta G_{qi}^{\#}$ – normal, ξ_{β} normal reaksiyasi bir birlikka o'zgarganda istalgan f sistema ichidagi erkin entalpiya o'zgarishi;
 $\Delta H_{qi}^{\#}$ - aktivlashgan reaksiyadagi i-sistemadagi erkin entalpiya;
 $\Delta \xi_{\beta i}^{\#}$ -i-sistema aktivlangan holatga o'tish uchun zarur bo'lgan normal q reaksiyaning to'lalik darajasi. $\Delta C_{qi}^{\#}$ aktivlanish entalpiyasi $\Delta H_{qi}^{\#}$ va aktivlashish entalpiyasi $\Delta H_{qi}^{\#}$ bilan quyidagicha bog'langan

$$\Delta C_{qi}^{\#} = \Delta H_{qi}^{\#} - T \Delta S_{qi}^{\#} \quad (3.37)$$

$$G_{\beta iV} = \Delta H_{\beta iV}^{\#} - T S_{\beta iV}^{\#} \quad (i = 1,2,\dots,f) \quad (3.38)$$

$\Delta H_{\beta iV}^{\#}$ va $S_{\beta iV}^{\#}$ lar $G_{\beta iV}^{\#}$ ga o'xshash barcha f sistemalar uchun bir xil.

Bir qator almashtirishlardan keyin

$$\Delta H_{qik}^{\#} = \Delta H_{qi}^{\#} - H_q^{\#} \Delta S_{\beta i}^{\#} \quad (3.39)$$

$$\Delta G_{qik}^{\#} = RT \ln 4\pi\chi_{qi} = G_q \Delta \xi_{\beta i} \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (3.40)$$

$$\Delta S_{qik}^{\#} = RT \ln 4\pi\chi_{qi} = S_q^{\#} \Delta \xi_{\beta i} \quad (3.41)$$

Bu yerda χ_{qi} -q reaksiyadagi 1-sistema transmission koeffitsienti.

Oxirgi tenglamani bir xil tiplab q reaksiya borayotgan muhitda ixtiyoriy ikki i va j sistemalar uchun yozaylik, u holda

$$\frac{\Delta H_{qi}^{\#}}{\Delta H_{qj}^{\#}} = \frac{\Delta \xi_{\beta i}^{\#}}{\Delta \xi_{\beta j}^{\#}} = \frac{\Delta G_{qik}^{\#} + RT \ln 4\pi\chi_{qi}}{\Delta G_{qjk}^{\#} + RT \ln 4\pi\chi_{qj}} = \frac{\Delta S_{qik}^{\#} + RT \ln 4\pi\chi_{qi}}{\Delta S_{qjk}^{\#} + RT \ln 4\pi\chi_{qj}} \quad (3.40) \quad q \text{ tipli}$$

reaksiyada f sistemada $\chi_{qi} - \chi$ ($i = 1, 2, \dots, f$) shart bajariladi. U holda tenglamamizda quyidagicha bog'lanish yuzaga keladi:

$$\Delta H_{qi}^{\#} = A + B \Delta S_{qik}^{\#} \quad (3.42)$$

A va B lar reaksiya doimiylari.

$$A = \frac{\Delta H_{qik}^{\#} + RT \ln 4\pi\chi}{\Delta S_{qj}^{\#} + RT \ln 4\pi\chi} = \frac{\Delta H_i^{\#} + RT \ln 4\pi\chi}{\Delta S_{qj}^{\#}} \quad (3.43)$$

$$B = -\frac{A}{RT \ln 4\pi\chi} = \frac{\Delta H_{qi}^{\#}}{\Delta S_{qj}^{\#}} \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (3.44)$$

$$\Delta C_{qi}^{\#} = A + B \Delta C_{qi}^{\#} \quad (3.45)$$

chiziqli bog'lanish izlanayotgan izokinetik bog'lanish yoki kinetik kompensatsion effekt. Lefler kuzatishlariga ko'ra B koeffitsient temperaturaga juda oz bog'liq ekan. Bundan kelib chiqadigan xulosa $\Delta H_{qi}^{\#}$ va $\Delta S_{qj}^{\#}$ temperaturaga bog'liq emas ekan. Empirik A va B doimiylar q reaksiya tipidagi f seriyali bir tipli reaksiyalardagi eksperimental natijalarida hisoblangan tezlik doimiylari. B kattalikni o'lchami temperatura birligidadir. U holda yana

$$\Delta H_{qi}^{\#} = B \Delta S_{qi}^{\#} \quad (3.46)$$

tenglamani yozaylik. Q reaksiya tipidagi i-aktivlashish reaksiyasi shu reaksiya haqiqiy entropiyasiga tog'ri proparsionaldir. $\Delta H_{qi}^{\#}$ va B larni bilgan holda aktivlashishning haqiqiy entropiyasini aniqlash mumkin. Bunda B parametr tog'ri chiziqning burchak tangensi bo'ladi. Ko'pincha bu parametr musbat bo'ladi. Musbat temperaturalarda $\Delta H_{qi}^{\#} = B \Delta S_{qi}^{\#}$ tenglamamiz issiqlik effektlari bilan bog'liq bog'lanishlarni ko'rsatadi.

$$\Delta H = \left(\frac{\delta H}{\delta \xi} \right)_{PT} \quad (3.47)$$

yoki entropiyali effekt

$$\Delta S_p = \left(\frac{\delta p}{\delta \xi} \right)_{PT} \quad (3.48)$$

Agar reaksiya qaytuvchi bo‘lib, termodinamik parametrlar P va T lar berilsa, sistema erkin entalpiyasi o‘zgarishi, reaksiya to‘lalik darajasining birlik o‘zgarishi bilan nolga teng bo‘ladi:

$$\Delta G = \left(\frac{\delta H}{\delta \xi} \right)_{PT} = \Delta H - T\Delta S_p = 0 \quad (3.49)$$

shuning uchun

$$\Delta H = T\Delta S_p \quad (3.50)$$

Aktivlik komplekslarning muvozanatli qaytuvchi reaksiyadan farqi, izokinetik temperatura B sistema temperaturasi ga teng bo‘lmaydi. Agar sistema temperaturasi T izokinetik temperaturaga teng bo‘lsa, T-B, shu temperaturada $\Delta H_{qi}^{\#} = T\Delta S_{qi}^{\#}$ va q seriyadagi har bir i reaksiya aktivatsiya tabiiy erkin entalpiyasi nolga teng bo‘ladi. $\Delta C_{qi}^{\#} = 0$, reaksiya erkin entalpiyasi shu seriyadagi barcha reaksiyalarda $\Delta H = R B \ln 4\pi e x$ ga teng bo‘ladi. Izokinetik temperatura q seriyadagi barcha f reaksiyalarda bir xil tezlikda o‘tadi. Bunga sabab $A^{\#}$ aktiv kompleksda o‘tayotgan normal reaksiya q reaksiyadagi barcha bir tipli f reaksiyalarda izokinetika temperaturada qaytuvchanligidir. Izokinetika temperaturaning fizikaviy mohiyati ham shundadir. B haqiqatan ham turli sabablarga ko‘ra, sistema tabiatiga bog‘liq. q tipdagi reaksiya seriyalarida har doim ham B izokinetik temperaturaga teng bo‘lmaydi. Agar bir tipli (seriyali) reaksiyalar transimission koefitsienti

$\alpha = (4\pi e)^{-1}$ bo‘lsa, u holda $\ln 4\pi e \alpha \Leftrightarrow 0$ va

$$B = \frac{\Delta H_{qi}}{\Delta H_{qj}^{\#}} \quad (3.51)$$

tenglamaga ko‘ra $B \rightarrow \infty$ U holda

$$\Delta S_q^{\#} = \Delta S_{qk}^{\#} - R \ln \alpha_e \quad \text{va} \quad \Delta H_{qi}^{\#} = A + B \Delta S_{qik}^{\#} \quad (3.52)$$

tenglamalardan $\Delta S^{\#}_{qik} = \Delta S^{\#}_{qik} = \text{const}$ ($i = 1, 2, \dots, f$), q tipdagi shunday seriyali reaksiyalar izoentropiyali reaksiyalar deyiladi. B ning kichik qiymatlarida aktivlanish entropiyasi ham juda kichik, qachonki $\Delta H^{\#}_{qi}$ musbat bo'lsa. Reaksiyaning transmission koeffitsienti yuqorida aytilgan maksimal qiymatlarda $1/2$ ga teng bo'ladi. Bunda $A^{\#}$ kompleksning reaksiyada mahsulotga aylanishi katta bo'ladi. Aktiv kompleksning o'tish energiyasi kichik bo'lishi mumkin. Aktivlashish entropiyasida asosiy rolni yadroni $A^{\#}$ aktivlashishga olib o'tuvchi va uning solvatsiyasi yaqin bo'lgan jarayonlar o'ynaydi. Agar jarayon sistemaning lokal tartiblanishida kuzatilsa, ular butunligicha sistema entropiyasini pasayishiga olib keladi, shuningdek, aktivlashish tabiiy entropiyasini ham. Nafaqat B parametr, balki A parametrning nolga teng bo'lgan holatlarini ko'rish mumkin.

$\Delta G^{\#}_{qik} = \Delta H^{\#}_{qi} - T\Delta S^{\#}_{qik}$ formulani $\Delta H^{\#}_{qi}$ va $\Delta S^{\#}_{qi}$, $\Delta C^{\#}_{qik}$ va $\Delta S^{\#}_{qik}$ shuningdek $\Delta G^{\#}_{qik}$ va $\Delta H^{\#}_{qi}$ lar uchun ham yozish mumkin. Bir qator almashtirishlardan so'ng

$$\Delta G^{\#}_{qik} = A' + (1 - \frac{T}{B})\Delta H^{\#}_{qi} \quad (3.53)$$

$$\Delta G^{\#}_{qik} = A + (B - T)\Delta H^{\#}_{qi}$$

larni olamiz. Bunda

$$A' = T \frac{A}{B} \quad (3.54)$$

Agar, formulalardan ham $T_{iz}=B$ bo'lsa, $\Delta G^{\#}_{qik} - A' - \text{const}$ ($i=1, 2, \dots, f$), avval aytib o'tganimizdek $\Delta G^{\#}_{qik}$ transmission koeffitsienti $\propto (4\pi e)^{-1}$ holatda hisoblangan. Shuning uchun, reaksiya tezligi doimiylar nazariyasiga ko'ra tenglamalarda $\Delta G^{\#}_{qik}$ bir xil kattaliklarga bir tipli reaksiyani bir xil tezlik kontaktlari mos kelishi kerak. F izokinetika temperaturada barcha $\Delta G^{\#}_{qi} = 0$; agar q ko'rinishidagi sistemada reaksiya $T=B$ temperaturada o'tayotgan bo'lsa, q ko'rinishdagi reaksiya tezligi doimiylari bir ko'rinishda bo'lishi va $\propto 4\pi e K_B / h$ ga teng bo'lishi kerak. Faraz qilaylik, $T < B$ da reaksiya tezligi doimiy $1, 2, \dots, f$ reaksiyalarida izokinetik effekt kuzatilayotganda, monoton o'suvchi kattaliklar

ketma-ketligini yoki 1,2,...,f qatorda kamayuvchini tashkil etadi. $T > B$ da esa $T < B$ shartdagi ketma-ketlikka teskari bo'lishi kerak. Agar $T < B$ da bir tipli q reaksiya seriyalari tezlik doimiylari 1,2,...,f ketma-ketlikda sekin o'ssa, $T > B$ da esa shu ketma-ketlikda kamayadi. Shuni aytish kerakki, izokinetik effekt $\alpha_{qi} = \alpha$ shart buzilsa ham kuzatiladi. Agar (3.45) tenglama $\alpha_{qi} = \alpha$ shart buzilsa ham o'z kuchini yo'qotmasa, gap faraziy izokinetik effekt haqida bo'ladi. $\alpha_{qi} = \alpha$ (1-2,...,f) shart Leffler tomonidan ko'rsatib berilgan bir tipli q reaksiya o'ziga xosligini miqdoriy shaklini tasavvur etadi.

3.3. TRANSMISSION KOEFFITSIENTNI HISOBLASH.

Ma'lumki, kimyoviy reaksiya sodir bo'lib o'tgandan so'ng, reagentni hamma qismi ham yangi mahsulotga aylanavermaydi. Yani bir qismi avvalgi holatda qoladi. Yangi mahsulotga aylangan qismini xarakterlash uchun "Transmission koefitsient" α kattaligi kiritiladi. U o'lchamsiz kattalik bo'lib α deb belgilanadi. U holda reagentning qolgan qismi $1 - \alpha$ dan topiladi. Transmission koefitsientini xisoblash imkoniyatiga qiziqish, nafaqat uning qiymati relaksatsiya mexanizmi uchun ahamiyatliligida, balki, $\Delta S^\#_{qi}$, $\Delta G^\#_{qi}$ larni haqiqiy qiymatlarini hisoblash uchun ham muhimdir.

Agar eksperimental ravishda $\Delta G^\#_{qik}$, $\Delta S^\#_{qi}$ va $\Delta H^\#_{qi}$ larning chiziqli bog'lanishlari belgilangan bo'lsa u holda A va B doimiylar yordamida transmission koefitsienti aniqlanadi. Shu maqsadda 1,2,...,f qatordan i va j sistemalarni tanlab olaylik. Keyingi ifodalarda $\alpha = \chi$ keladi

$$\ln 4\pi\chi = -\frac{A}{BR} = \frac{\Delta G^\#_{qik} - a_{ij}\Delta G^\#_{qik}}{RT(a_{ij} - 1)} = \frac{\Delta S^\#_{qik} - a_{ij}\Delta S^\#_{qik}}{R(1 - a_{ij})} \quad (3.55)$$

$$\chi = \frac{1}{4\pi e} e^{-A/BR} = \frac{1}{2} e^{A/(BR)^2} \quad (3.56)$$

$$A' = BR[A + BR(1 + \ln 2\pi)] \quad (3.57)$$

$$a_{ij} - \Delta H^\#_{qi} / \Delta H^\#_{qj} - \frac{\Delta \xi^\# B_i}{\Delta \xi^\# B_j}; \quad (3.58)$$

To'g'ri va qaytuvchi reaksiyalarning reaksiya doimiylari

$$R_1 = \chi_1 \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta G^\# / RT} \quad [R_1] \text{ to'g'ri} \quad (3.59)$$

$$R_2 = \chi_2 \frac{K_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT} [R_2] \text{ qaytuvchi.} \quad (3.60)$$

Bu yerda $[R_1]$ va $[R_2]$ lar o'lchamli ko'paytuvchilar, u holda

$$\frac{R_1}{R_2} = (R_0) \frac{\chi_1}{\chi_2} e^{-\frac{\Delta C_1^\ddagger - \Delta C_2^\ddagger}{RT}} = \frac{\chi_1}{\chi_2} e^{-\frac{\Delta C_0}{RT}} (R_0) \quad (3.61)$$

$$[R_0] - [R_1] / [R_2] \quad (3.62)$$

ΔG_0 - to'g'ri reaksiya ozod entalpiyasi.

$$\sum_i \nu_1 M_i \Leftrightarrow \sum_i \nu_2 M_i \quad (3.63)$$

K_0 -shu reaksiya muvozanat doimiysi.

$$\frac{R_1}{R_2} = K_0 = e^{-\frac{\Delta C_0}{RT}} [R_0] \quad (3.64)$$

Shunday qilib qaysidir reaksiyada izokinetik effekt kuzatilsa quyidagi shartlar yetarli bo'ladi:

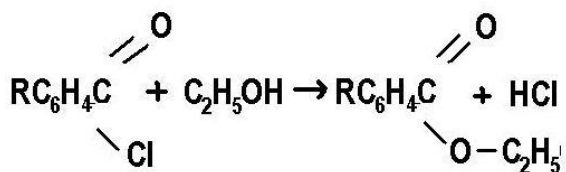
a) aktivlashgan holat biroq normal β reaksiya yoki biron tabiiy α reaksiya q reaksiyadan farq qilgan holatda sodir bo'lishi kerak.

b) q reaksiya borayotgan entalpiya, entropiya va erkin entalpiya o'zgarishi to'lalik darajasi B yoki α o'zgarishiga barcha sistemalar uchun bir xil bo'lishi kerak.

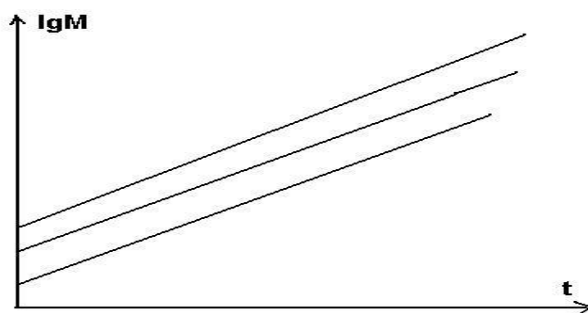
v) q reaksiyaning transmission koeffitsienti barcha yuqoridagi sistemalar uchun bir xil bo'lishi shart va aksincha agar izokinetik effekt kuzatilayotgan bo'lsa aytish mumkinki reaksiyada a, b va v shartlar bajarilyapti. Aktivlashgan holatni termodinamik funksiyasi va transmission koeffitsientni hisoblash kerak. Bu masalani yechish uchun quyidagi shartni topish yetarli ya'ni q reaksiya reagentlar kontsentratsiya intervalida izokinetik effekt bajarilishi kerak. Shuni aytish kerakki izokinetik effekt yordamida hisoblangan transmission koeffitsient q gruppadagi reaksiyalar uchun nafaqat

o'sha konsentratsiya intervallarida , temperaturalarda, bosimlarda emas, balki, belgilangan reagent konsentratsiyasi va temperaturasida izokinetik effektlardir.

Bunda misol tariqasida biz Branch va Niksonlar o'tkazgan tajribanimi ko'raylik. Tajriba reaksiyasi quyidagi ko'rinishda



Bu yerdagi R radikal o'rnida NO_2 , J, R_2 , CH, H, F, CH_2 va CH_3 lar bo'lishi mumkin. Relaksatsiya $0^\circ - 25^\circ$ oralig'ida eritmada (60% etil efiri, 40% etil spirit) o'tkaziladi, hosil bo'lgan eritma o'rganiladi. Ishqorli benzol xlorid konsentratsiyasi eritmaning 1 litrga 0.01 solini tashkil qiladi. Reaksiya qaytmas jarayon. HCl ning konsentratsiyasini vaqt ichida o'zgarishini tasvirlovchi kritik chiziq xosil bo'ladi. U ikkita to'g'ri chiziqlardan iborat bo'ldi. Ular orasidagi burchak konsentratsiyasi HCl konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.



3.1-rasm.

3.1-rasmdan ko'rinib turibdiki qattiq egilishning 1-to'g'ri chizig'idagi jarayonning boshlang'ich bosqichini, 2-si asosiy bosqichini tasvirlagan. Grafikdan ko'rinib turibdiki boshlang'ich va asosiy bosqichlarda jarayon alkogaliz psevdomonomolekulyar xarakteriga ega. Reagentlardan birinchining konsentratsiyasi etil spirtida reaksiya davomida amaliy o'zgarmaydi. Reaksiya tezlik doimiylari K_i va F_f larni nuklon orasidagi burchaklardan boshlang'ich to'g'ri chiziq yoki asosiga nisbatan aniqlanadi.

Kattaliklar va xatoliklar chegarasi ishqorli benzolxloridning konsentratsiyasiga bog‘liq bo‘lmaydi. Ishqorli benzolxlorid uchun $(14-21) \cdot 10^{-4}$ konsentratsiyasi intervalida K_i va K_F lar doimiyligicha qoladi. $K_i - 1100 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ o‘rtacha og‘ish $\pm 2, -3.6\%$ va max og‘ish 4.8% . $K_F - 1223 \cdot 10^{-4 \text{ min}^{-1}} \text{ min}^{-1}$ o‘rtacha og‘ish $725-3.6\%$ ishqorli benzolxloridning konsentratsiyasi ortishi bilan vaqt ichida reaksiyaning boshlang‘ichga o‘tishi 78% dan 31% ga kamayadi. Tuz kislotasi quyilganda K_i reaksiya bosh bosqichga sekinlashadi. Lekin asosiy bosqich tez boshlanadi va K_F bir necha marta otadi. Masalan: Agar benzolxloridning bosh konsentratsiyasi $493 \cdot 10$ ga teng bo‘lsa Tuz kislotasining boshlang‘ich konsentratsiyasi n_0 $K_i - 0.114 \text{ min}^{-1}$, $K_F - 0.119 \text{ min}^{-1}$ reaksiya boshlang‘ich bosqichda umumiy vaqtning 44% ga teng bo‘ldi. 3- egri chiziq uchun ham xuddi shu konsentratsiyada $n - 493 \cdot 10 \text{ mol/l}$ $K_i - 0.89 \text{ min}^{-1}$ va boshlang‘ich bosqich umumiy vaqtning 29% ni tashkil qildi. 4- egri chiziq uchun esa benzolxlorid konsentratsiyasi va tuz kislotasi konsentratsiyasi $H_B - 388 \cdot 10 \text{ mol/l}$, $16 \cdot 36 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ da $K_i - 0.69 \text{ min}^{-1}$ $K_F - 0.127 \text{ min}^{-1}$ boshlang‘ich bosqich vaqtining atiga 15% ni tashkil qildi. Branch va Niksonning ta’kidlashicha tuzli kislotasi reaksiyaga kichik darajada bo‘lsa ham tasir qilar ekan. HCl yoki ishqorli benzolxloridning konsentratsiyasi ortishi bilan tezlik doimiysi K_F bir ortar ekan 5-egrida paranitrabenzol xlorid 25°C temperaturada konsentratsiyasi $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ da K_i ning o‘rtacha qiymati $K_F - 1205 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ni tashkil qildi. Endi izokinetik bog‘liqlik grafigini ko‘raylik. Bu bog‘lanish $\Delta H^\#_{qi} - a + B\Delta S^\#_{qik}$ dan iborat q indeks. Aktivlashish entropiyasi $4\pi a e - 1$ shartidan topilgan.

Izokinetik effektda $\Delta H^\#_{qi} - a + B\Delta S^\#_{qik}$ orasidagi bog‘lanish formulasi $\Delta H^\#_{qi} - a + B\Delta S^\#_{qik}$. Agar buni $B=400\text{K}$, $A=0,5\text{KJ.mol/l}$ ishqorli benzolxlorid uchun kuzatsak quyidagi natijalar kelib chiqar ekan:

$\ln 4\pi e = 105000 / 400R = 31.6$ bundanae $-5.4 \cdot 10^{-16}$ tablitsada tabiiy entropiyasi quyidagi tenglik orqali ifodalangan.

$$\Delta G^{\#} qi - C^{\#} qik + RT \ln \pi e - \Delta G^{\#} qik - 2.48 \cdot 31.6 - \Delta C^{\#} qik - 78 qj mol / l \Delta S^{\# -2.48 J / mol}.$$

$$\Delta S^{\#} qi - \Delta S qik - RT \ln \pi e - \Delta S^{\#} qik + 263 j / mol$$

3.1-rasmda shu reaksiyaning $\Delta H^{\#} qi$ va $\Delta S^{\#} qi$ orasidagi bog'lanish grafigi berilgan Arrenius tenglamasiga ko'ra

$$K = ze^{-E/RT} \quad (3.65)$$

Bu yerda logz ni muallif quyidagicha hisoblaydi:

$$\log z = \ln k^{25} + \frac{E}{2.3RT}. \quad (3.66)$$

Endi quyidagi tenglamalar kiritiladi:

$$\Delta H = \Delta E - RT \quad (3.67)$$

$$\Delta S = R(2.3 \log z) - 1 - \ln \frac{K_B T}{h} \quad (3.68)$$

$\Delta G^{\#} = \Delta H - T \Delta S^{\#}$ bu kattalik kam o'zgarishi kuzatiladi.

Tajribalar $25^{\circ}C$ temperaturada o'tkazildi, bunda nitrobenzolxlorid uchun 20 min vaqt talab qildi. Tuz kislotasi konsentratsiyasining boshlang'ich fazasi o'tishi vaqtni egalladi. Absolyut etonolda spirotoefir eritmalaridan ko'ra tezroq o'tdi, ishqorli benzolxlorid reaksiyasi deyarli kuchli tezlashdi.

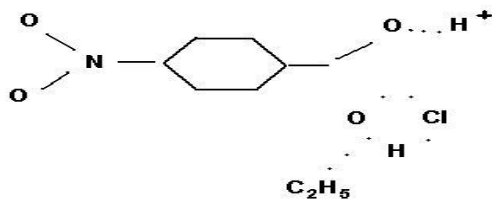
Tajribalar natijalaridan kelib chiqqan holda Nisson quyidagilarni ko'rstib o'tdi:

1. Ishqorli benzolxloridda alkogoliz reaksiyalari ikki bosqichda o'tdi a) boshlang'ich bosqich b) oraliq mahsulotlar bosqichi, bu bosqichda mahsulotlar konsentratsiyasi statsionar holatga keladi.

2. Reaksiyaga umumiy va asosiy boshlang'ich tuz kislotasi kuchli ta'sir ko'rsatdi.

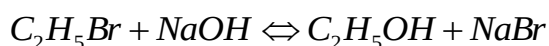
3. Radikallar tartibiga ko'ra $R \text{ NO}_2$ dan CH_3O gacha elektronlar ortib boradi, bu bilan reaksiyaning entropiya va entalpiyasi ortib boradi.

Kompensatsion effekt kuzatiladigan eritmalar kimyoviy reaksiyalar mexanizimlaridan kelib chiqqan holda aytilniki dastlabki reagent yoki quyidagi strukturaga ega ya'ni yadrolari aktivlashgan komplekslardan A dan iborat.



Bu yerda kuchsiz kimyoviy bog'lanishlar punktir chiziqlar bilan berildi, to'g'ri chiziq bilan esa kuchli bog'lanishlar berilgan. Ularning o'zaro farqi kuchsiz bog'lanishlarda entalpiya 10-15 Kal/mol dan ortmaydi. Quyidagi holda R radikal rolini $C = Cl$ o'rniga NO_2 o'ynayapti.

Aktivlashgan komplekslar yadrosi ayni shunday tuzilishga ega bo'lsa o'zida musbat zaryadli ion namoyon qiladi, bu esa yadroda ikkita elementar reaksiyada hosil bo'ladi. Boshlang'ich bosqichda aktivlash-kompleksda muhim voqealar yuz beradi. $A^\#$ molekulalar xosil qilish uchun $H^\#$ ionlari kerak. $A^\#$ molekulalar konsentratsiyasi statsionar holatga yetmaguncha tuz kislotasi konsentratsiyasi ortishi bilan boshlang'ich bosqichda alkogoliz sekin boradi. Shundan so'ng reaksiya asosiy bosqichga o'tadi. Bunda $A^\#$ molekulalar konsentratsiyasi statsionar qoladi va shu sababli tuz kislotasi konsentratsiyasi vaqt birligi ichida ortadi. Qachonki benzolxlorid boshqarilsagina yana tezlik o'sishi, tuz kislotasi konsentratsiyasi ortishi kuzatiladi. Agar eritmaga tuz kislotasi qo'shilsa $A^\#$ molekulalar konsentratsiyasi ortadi, statsionar holat tezroq qaror topadi va reaksiya oxirida tezlikning ortishi yaqqol namoyon bo'ladi. Etil bromidning turli aralashmalaridagi ishqorli gidrolizi reaksiyalari quyidagicha ko'rinishda bo'ladi:



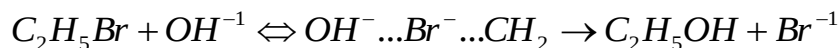
Bu reaksiya tezligi etilbromid va ishqor konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib quyidagi ko'rinishda ifodalaniladi:

$$V-K [CHBr] [NaOH]; \quad R = \frac{1}{t} \frac{X}{a(a-x)} \quad (3.69)$$

a-dastlabki konsentratsiya, x-keyingi konsentratsiya, t-reaksiya o'tish vaqti. Dastlabki bu reaksiya kinetik tadqiqotlari Xinshevlud va uning xodimlari tomonidan olib borildi, bu ishlarda Arrenius va aktivlashish energiyasi doimiylari turli aralashmalarda boshqa bir tip reaksiyalari qatori etil bromidning ishqorli gidroliz reaksiyalari uchun topildi.

Etil bromidning ishqorli gidrolizlanish reaksiyasiyasi kinetikasi va tadqiqotlari keyinroq Grant va Xinshevlud tomonidan olib borildi. Ikki mos aralashmalar 100% atseton va 100% li spirtida tezlik doimiylari temperatura ortishi bilan ortganligi kuzatiladi. Aktivlashish energiyasi $\Delta E^\#$ ham aralashma tarkibini o'zgarishi bilan o'zgarib boradi. Ishqorli gidrolizlanish reaksiyasi mexanizmining SN2 simvolli belgilanishi Ingold tomonidan taklif etilgan. Ingoldning ta'kidlashicha reaksiya o'tish holati orqali sodir bo'ladi.

$A + B \rightleftharpoons A^\# \rightarrow C + D$ bunda zarracha tuzilishi hujum qiluvchi va boshqaruvchi OH va uglerod atomi orasidagi bog'lanishlar to'la brom ajralganidan ko'ra tezroq o'tadilar.



Professor Shaxponovning ishlarida yangi reaksiyalar absalyut tezliklar nazaryasini yaratishda Vrach-Niksonlar va Ingoldlarning ishlarini taxlilidan foydalaniladi. Reaksiya tezliklari doimiylari nazariyasi kompensatsion effekt bo'shlig'ini to'ldirishga va aktivlashish parametrlarining haqiqiy qiymatlarini hisoblash imkonini yaratadi. Va yana bir tipli reaksiyalar kinetika va mexanizmlari ustida ishlar olib borish imkonini beradi.

Yuqorida ta'kidlab o'tilgan ishlarda Arrenius doimiylari aktivlashish energiyalari va bir qator limitlovchi bosqichdagi tezlik doimiylari va shu bilan birga ishqorli etilbromid gidrolizlanish reaksiyasi uchun hisoblab topildi. Aktivlashish parametrlarini hisoblablash quyidagi tengliklar orqali hisoblanadi. Reaksiya tezliklari doimiylari K va t, E parametrlari uchun Arenius tenglamasi

$$k = e^{\Delta E^\# / RT} \quad (3.70)$$

lgz – kattalik Norris tomonidan aniqlangan:

$$\lg z - \lg k^{2\beta} = \frac{\Delta E}{2,3RT} \quad (3.71)$$

Bunda æ-1 holatda $\Delta H^\#$ va $\Delta S^\#$ lar uchun quyidagilarni olamiz :

$$\Delta H^\# = \Delta E^\# - RT \quad (3.72)$$

$$\Delta S_y^\# - R(2.3 \log z - 1 - \ln \frac{kbT}{h}) \quad (3.73)$$

Gibbs potentsiali

$$\Delta G_T^\# = \Delta H^\# - T\Delta S \quad (3.74)$$

ifodasidan aniqlanadi. Reaksiya tezliklari doimiylari yangi nazariyasi asosi quyidagi tenglamalardan

$$\Delta G_i = RT + RT \ln \chi + RT \ln \frac{K_b T}{h} \quad (3.74)$$

$$\Delta G_i = \Delta G_{yi} + RT \ln \chi \quad (3.75)$$

$$\Delta S_i = \Delta S_{yi} - R \ln \chi \quad (3.76)$$

kelib chiqadi. Kompensatsion effekt nazariyasidan esa quyidagi ifodalarni olamiz:

$$\Delta H^\# = A + B\Delta S_y^\# \quad (3.77)$$

$$A = \frac{\Delta H^\# \ln \chi}{\Delta S_y^\# - R \ln \chi} \quad (3.78)$$

$$B = \frac{A}{B \ln \chi} \quad (3.79)$$

$$\ln \chi = -\frac{A}{BR} \quad (3.80)$$

Bu yerda χ - transmission koefitsient. Shu nazariyaga ko'ra reaksiya aktivlashgan kompleksni quyidagi ko'rinishda yozish mumkin.



k-aktivlashgan kompleksning limitlanuvchi bosqichdagi reaksiya tezligi doimiysi.

Reaksiya tezliklari uchun quyidagi tenglamalarni tuzamiz:

$$\left(\frac{\delta G^\ddagger}{\delta t}\right)_{\text{to'g'ri}} = -kG_A C_B \quad (3.82)$$

$$\left(\frac{\delta G_A^\ddagger}{\delta t}\right)_{\text{qaytuv}} = -k^\ddagger G_A^\ddagger \quad (3.83)$$

$$\left(\frac{\delta G_A^\ddagger}{\delta t}\right)_{\text{to'g'ri}} = -k^\ddagger G_A^\ddagger \quad (3.84)$$

Bu yerdagi k quyidagiga teng:

$$k = 4\pi e \chi \frac{K_B T}{h} e^{\Delta G/R} \quad (3.85)$$

U holda χ uchun

$$\chi = \frac{\left(\frac{\delta G_A}{\delta t}\right)_{\text{to'g'ri}}}{\left(\frac{\delta G_A}{\delta t}\right)_{\text{to'g'ri}} + \left(\frac{\delta G_A^\ddagger}{\delta t}\right)_{\text{to'g'ri}}} = \frac{-k^\ddagger G_A^\ddagger}{-k^\ddagger G_A^\ddagger - kG_A} \quad (3.86)$$

$$\chi = \frac{k^\ddagger}{k + k'} : k' + k^\ddagger - \frac{k}{\chi} \Rightarrow k' = \frac{k + (1 - \chi)}{\chi} \quad (3.87)$$

$$\chi \ll 1 \Rightarrow 1 - \chi \approx 1. \text{ Shunda } k' = \frac{k^\ddagger}{\chi} \Rightarrow k^\ddagger = \chi k' \quad (3.88)$$

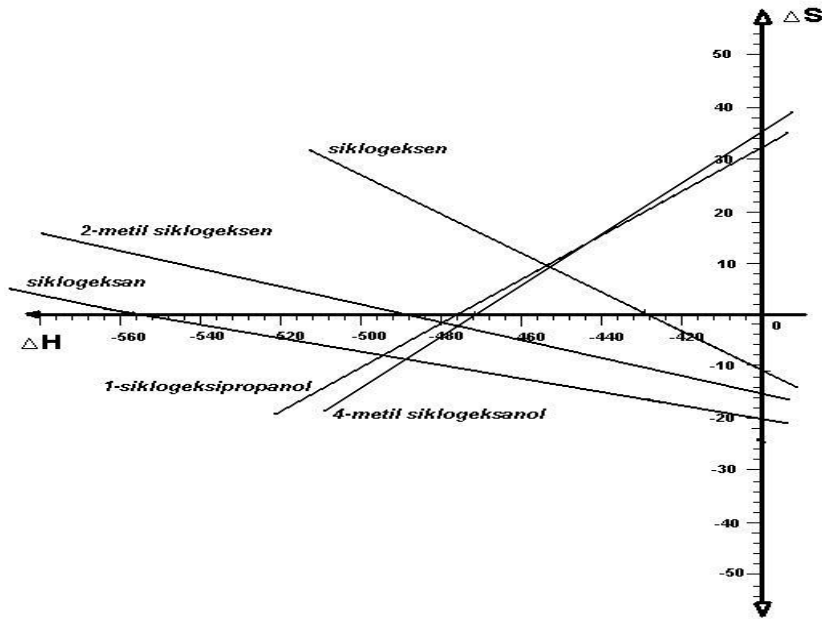
Kinetik parametrlar bu reaksiyalar uchun EKK metodi yordamida EHM da amalga oshiriladi.

Siklogeksanning ayrim birikmalari uchun hisoblash natijalari

3.1-jadval

№	Modda turi	η_s	T, K	1/T, K ⁻¹	B, K	E, kkal	$-\Delta H^*$	$-\Delta S^*$	ΔG^* Kkal	α
1	Siklogeksan	1.19	283	3.5	295	8.05	557	20	5141	$7 \cdot 10^{-3}$
2	Siklogeksen	10.9	236	4.2	310	4.75	424.5	11.6	2310	$7 \cdot 10^{-3}$
3	2-metil Siklogeksen	5.8	253	4	390	18.6	487	14.9	3281	$7 \cdot 10^{-3}$
4	4-metil Siklogeksanol	34.7	293	3.4	290	11.4	471	35.9	2710	$7 \cdot 10^{-3}$
5	1-siklogeksi-propanol	22.8	263	3.8	300	50	475	32	2460	$7 \cdot 10^{-3}$

O'tkazilgan barcha tajribalarda kinetik kompensatsion effekt kuzatiladi.



3.4.SUYUQLIKLARDA TEBRANMA RELAKSATSIYA.

Dissertatsiyada ba'zi bir kam yopishqoq va sust assossatsiyalangan suyuqliklarda tebranma relaksatsiya mexanizmini sharxlashga xarakat qildik.

Gersfeld taklif etgan tebranma relaksatsiyaning fenaminalogik nazariyasi ichki temperaturalar metodiga asoslangan. Bu metod faqat malekulaning barcha ichki erkinlik darajalari to'liq energiyasining bitta relaksatsiya vaqti bilan muvozanatga keltirgan hol uchun to'g'ridir.

Agarda muhitda tovush tarqalishining faqat bitta akustik relaksatsiyasi sodir bo'lsa u holda kuzatiladigan akustik relaksatsiya uchun quyidagi tenglamalar o'rinli bo'ladi:

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^2 = 1 - E \frac{(wr_{ps})^2}{1 + (wr_{ps})^2} \quad (3.89)$$

$$a = \frac{ev}{2v_0} \frac{w^2 r_{ps}}{1 + (wt)_{ps}^2} \quad (3.90)$$

bu yerda, v_0 va v , $v = 2\pi f$ da tovush tezligi; ϵ – relaksatsion kuch; r_{ps} – adibatik relaksatsiya vaqti.

ε – relaksatsion kuch kattaligi relaksatsiya jarayonini asosida yotuvchi relaksatsiyaning issiqlik va hajmiy effektiga bog‘liq. Tebranma relaksatsiyada hajmiy effektini xisobga olmasa ham bo‘ladi, u holda

$$\varepsilon = \frac{(C_p^0 - C_v^0)C_{ak}^*}{C_v^0(C_p^0 - C_{ak}^*)} \quad (3.91)$$

bu yerda, C_p^0 va C_v^0 - izobarik va izoxorik issiqlik sig‘imlarining muvozanatli qiymatlari, C_{ak}^* - akustik tebranma issiqlik sig‘imining relaksatsiyalanuvchi qismi.

Demak, akustik tadqiqotlar yordamida ε relaksatsion qiymatini bilgan holda va doimiy bosimdagi termodinamik muvozanatli issiqlik sig‘imi, hamda

$$\gamma = C_p^0 / C_v^0 \quad (3.92)$$

munosabatdan foydalanib issiqlik sig‘imining relaksatsiyalanuvchi qismini akustik usulda topish mumkin.

Agar molekulaning ichki normal tebranishlari spektri ma’lum bo‘lsa Plank – Enshteyn formulasi

$$C_{opt}^* = \sum_i C_{i,opt}^* = \sum_i q_i R \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)}{[1 - \exp(-h\nu_i/kT)]^2} \quad (3.93)$$

yordamida optik issiqlik sig‘imining relaksatsiyalanuvchi qismi C_{opt}^* ni aniqlash mumkin. (2.93) formuladan ko‘rinib turibdiki, temperatura ortishi bilan tebranma issiqlik sig‘imiga istalgan normal tebranishlarning qo‘shgan xissasi ortib boradi. Shuning uchun C_{opt}^* va C_{ak}^* lar ham ortadi. Demak, (2.93) tenglamaga asosan mos holda relaksatsion kuch ε ham ortadi. $\varepsilon_i \eta_v$ va η_v / η_s nisbatlarning (η_s va η_v – siljima va hajmiy yopishqoqlik koeffitsientlari) temperaturaga bog‘liq ortishi, tovush dispersiyasining kuzatilgan soxasi, tebranma relaksatsiya sodir bo‘ladigan sistemalarning xarakterli hususiyatlaridir.

C_{opt}^* va C_{ak}^* larni solishtirish yordamida tebranma relaksatsiyaning xarakteri haqida muhim ma’lumotlar olish mumkin. Tebranma relaksatsiya

nazariyasi gazlar uchun rivojlantirilgan. Bu nazariyani suyuqliklarga ham mos kelishligi haqida bir qator fikrlar mavjud.

Svansig fikricha suyuq fazalarda binar to'qnashishlar sodir bo'lmaydi. Suyuqlik molekullari atrofdagi molekullarning kuch maydonida joylashgan bo'lib, bir-biri bilan doimiy kontaktda hamda ular da molekullarning to'qnashish chastotasiga yaqin bo'ladi. To'qnashishlar chastotasi ostsillyator chastotasidan ancha kichik bo'lganidan suyuqliklardagi molekullarning dezaktivatsiya (aktivlashishga teskari jarayon) ehtimolligi gaznikiga yaqin turadi. Lekin suyuq fazada bunday shart bajarilmaydi. Svansig o'zdiffuziya koeffitsientining funksiyasi bo'lmish dezaktivatsiya ehtimolligi uchun ifodani olgan. Ammo bu ifoda o'ta murakkab va tajriba bilan solishtirishga imkon bo'lmaydi.

Fiksmanga ko'ra, suyuq fazada molekullar ichki tebranishlari energiyasining ko'chish ehtimolligi gazlarnikidan yuqoriroq bo'ladi. Suyuqliklarda to'qnashishda harakat qiluvchi kuchlarga boshqa molekullarning o'zaro joylashishi va xarakatiga bog'liq bo'lgan kuch ham ta'sir qiladi.

Tebranma relaksatsiyaning suyuqliklarga ham ta'luqliligini Gersfeld quyidagilar bilan asoslab berdi:

A) Suyuqliklarda issiqlik harakatini Debay to'lqinlarining superpozitsiyasi sifatida qarash mumkin. Unda bu Debay to'lqinlarining interferensiyasi natijasida Broun harakatini yuzaga keltiruvchi kuchlar Van – der – Vaals kuchlariga yaqin bo'ladi. Binar to'qnashishlarda itarilish kuchlarining ta'sir vaqti 10^{-14} c dan kam bo'lmaydi. To'qnashish natijasida paydo bo'luvchi molekullar ichki tebranish energiyasini uzatish uchun bu tebranish davrida tashqi kuchning o'zgarishi muhim ro'l o'ynaydi. Suyuq fazaning gazlardan farqi faqat vaqt bo'yicha sekin o'zgaradigan kuch komponentasi bo'lgani uchun, suyuqliklarda tebranma reaksiyasining mexanizimi deyarli gazlarniki bilan bir xil bo'ladi.

a) $\gamma = (pr_{PT})_c / (pr_{PT})_r$ kattalik suyuqlik molekulalarining gazga nisbatan energiya almashinuvidagi noadibatik o'tishlarning amalga oshishi bilan to'qnashishlari effektivlikni ko'rsatadi.

b) tebranma reaksiya jarayoni uchun faqat to'qnashuvchi darajalarning kinetik energiyasi kT dan ancha katta bo'lgan to'qnashuvlar ahamiyatga ega. Bu to'qnashishlar kam sodir bo'ladi, ya'ni to'qnashishlar orasidagi vaqt molekulalar ichki tebranishlar davridan ancha katta bo'ladi.

Landau – Teller – Shvars – Slavskiy – Gersfeld (LTShSG) nazariyasini suyuqliklarga tatbiq qilishni Shaxparonov va uning xodimlari ishlarida ko'rib chiqilgan va tajribalarga asoslanib quyidagi xulosalar qilingan:

1. Kam yopishqoq suyuqliklarda molekulalar ichki tebranishlar energiyasini uzatish jarayoni gazlarniki bilan bir xil. "Issiq" molekulalarning juft to'qnashishlarida energiya almashinishi asosan qo'zg'alishning ketma-ket uzatish mexanizimi yordamida kuzatiladi. Bunda asosiy ro'lni molekulalar aro itarilish kuchlari o'ynaydi. (LTShSG) nazariyasi gazlarga va assosatsiyalanmagan quyi molekulalar suyuqliklariga ta'luqli bo'ladi.

2. Agar tebranma reaksiya ketma-ket uzatish holida bitta τ vaqt bilan sodir bo'lsa, τ – tebranma reaksiya vaqti, M – molekulyar massa va doimiy temperaturadagi normal tebranishlarning minimal chastotasi ν_i o'zaro quyidagi tenglik orqali bog'lanadi. Bu yerda, A va B – doimiylar (2.93) ifoda tebranma reaksiya vaqti kattaligini baholashga imkon beradi.

3. Bu xolda struktura relaktsiyasi suyuqliklarning akustik xossalariga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Xattoki tebranma relaktsatsiya vaqti strukturaviy relaktsatsiya vaqti kattaligi bilan mos kelganda ham $\ln(r_{PT} \cdot p/M)$ ning $(\nu_i^2 M)^{1/3}$ ga bog'liqligi zichligicha qoladi. Bu esa assosatsiyalanmagan suyuqliklar molekulalarining turli xil arientatsiyalarida energiyaning o'zgarishi ham bo'lishligidan dalolat beradi.

Shaxparonov va uning xodimlari o'z tadqiqotlari asosida V_i ning ketma-ket qo'zg'alish xolida τ – tebranma relaksatsiya vaqti uchun (2.93) tenglamani quyidagi shaklini o'rinli xisoblaydi:

$$\ln\left(\frac{rp}{m}\right) = A + B(l, T)(v^2 m)^{1/3} \quad (3.94)$$

Bu yerda, p – gazning zichligi, M – molekular hajmi, T – temperatura, A – va B – modda turiga kam bog'liq bo'lgan parametrlar, l – to'qnashuvchi atomlar markazlari o'rtasini r masofaning ortishi bilan itarilishi kuchlari kamayishi tezligi. Itarilish kuchlari energiyasi

$$u = u_0 \exp(-r/l) \quad (3.95)$$

tajribalarga asosan, odatda $l \approx 0.2 A$ ga teng bo'ladi.

Aslini olganda gaz va suyuqliklarda tebranma relaksatsiya mexanizimi bir xil deb qat'iyon aytilmaymiz. Bunga faqat tajriba javob berishi mumkin.

Agar gaz yoki suyuqlik molekular normal tebranishlarning o'zgarishi parallel bo'lganda edi, unda har xil normal tebranish relaksatsiyaning ta'siri uchun (3.93) ifodadan foydalanish mumkin bo'lar edi. Ya'ni relaksatsiya vaqtini katta yoki kichik spektrori kuzatilishi kerak edi, bu xolat kuzatilmadi. Demak, bu xolda normal tebranishlarning qo'zg'alishi paralel bo'lmaydi yoki (3.94) ifoda bu xolda qo'llanilmaydi.

Tajribalar shuni ko'rsatadiki suyuqlik va gazlarda tebranma relaksatsiya mexanizimi ketma-ket sodir bo'ladi va umumiy holda (3.94) ifoda bilan yakunlanishi mumkin. τ – relaksatsiya vaqti V_i ga kuchli bog'liq bo'ladi, V_i esa o'z navbatida molekular tuzilishiga bog'liq. Ichki aylanishga ega bo'lmagan “kattalik” molekulalardan iborat bo'lgan suyuqliklar uchun V_i ga nisbatan katta va $\tau \geq 10^{-10}$ c, ichki aylanishlarga ega bo'lgan “elastik” molekular uchun V_i odatda 100 dan 200 sm^{-1} gacha intervalda yotadi va bunda $\tau \approx 10^{-10} - 10^{-11}$ c bo'ladi.

Agar suyuqlik molekullari assotsatsiyalanmagan bo'lsa va barcha normal tebranishlar bitta τ relaksatsiya vaqti bilan ketma-ket relaksatsiyalansa, relaksatsiyalanuvchi tebranma issiqlik sig'imini (3.92) formula yordamida topish mumkin. V_i qiymatlarining spektorini optik spektraskopiya usullari yordamida aniqlash mumkin. Bunda ma'lumotlarni to'liq va zamonaviy obrazi [1] da keltirilgan.

3.5. RELAKSATION JARAYONLAR ISSIQLIK EFFEKTINI HISOBLASH.

Magistrlik dissertatsiyasida biz asosan, tebranma va termik reaksiyalarda kuzatiladigan issiqlik effektlarini ko'rib chiqdik. Bu xil reaksiyalarning qisqartirilgan xolda fenomenologik nazariyalari bilan quyida tanishamiz.

A) suyuqliklarda termik relaksiyalar.

Odatda tovush to'liqlari muhitda adiabatik tarzda tarqaladi, ammo, butun hajmda tashqi muhit bilan issiqlik almashishi bo'lmagani holda, siqilish va siyraklashish soxalari bosim va temperatura ΔP va ΔT mavjud bo'ladi. Shuning uchun ham $\gamma = C_p / C_v > 1$ kuzatiladi. C_p va C_v lar, mos holda o'zgaras bosimdagi va o'zgaras hajmdagi solishtirma issiqlik sig'implari.

Ma'lumki, to'liqin energiyasi dissipatsiyasining turli xil mexanizmlari mavjud, ya'ni muhitda tarqalayotgan yassi to'liqinning energiyasi yopishqoqlik hamda issiqlik o'tkazuvchanlik tufayli sochiladi. Yopishqoqlik va issiqlik o'tkazuvchanlik effektlari tufayli yutilishlar "klassika" deb ataladi va uning eksperimental qiymati quyidagi Stoks-Kirxgof empirik formula bilan xisoblanadi:

$$\left(\frac{a}{f^2}\right)_{k_n} = \frac{2\pi^2}{pc^3} \left[\frac{1}{3} \eta_s + \frac{k}{C_p} (\gamma - 1) \right] \quad (3.96)$$

Bu yerda p – muhitning zichligi; C_p 0- dagi tovush tezligi; η_s - muhitning dinamik yopishqoqligi; k – muhitning issiqlik o'tkazuvchanlik koeffitsienti.

(3.96) ning o'rta qavsdagi k – qatnashgan xad past temperaturalarda biridan ko'p marta kichik. Shuning uchun uni

$$\left(\frac{a}{f^2} \right)_{k \wedge} = \frac{2\pi^2}{3pc^3} \eta_s \quad (3.97)$$

shu ko'rinishda yozish qulay. (2.96) ning o'ng tomondagi parametrlar ko'rinishidan f ga bog'liq emasdek tuyuladi. Shu nuqtai nazardan Stoks (3.96) ni

$$a_{kl} \frac{2w^2}{3pc^3} \eta_s = const \quad (3.98)$$

ko'rinishda bayon etgan. Ammo $c=\varphi(f)$ demak, ΔC – tezlik dispersiyasi mavjud bo'lsa Δa yoki $a=\varphi(\eta)$ dan qo'shimcha yutilish sodir bo'lsa (3.98) ishlamaydi.

Darhaqiqat, shunday bo'lishi tajribadan aniqlandi va bu nomoslik Mandelshtam-Leontovichlar tomonidan qaytmas jarayonlar termodinamikasi asosidagi relaksion nazariya bilan tushuntirildi.

Nazariya va eksperiment orasidagi farq tovushning qo'shimcha yutilishidan deb xisoblanib, uning qiymati quyidagi tenglamadan topildi:

$$a_{ort} = a_{tajr} - a_{klass} = \frac{2w^2}{3pc^3} \eta_v \quad (3.99)$$

yoki (3.96) va (3.97) dan

$$\eta_v = \frac{4}{3} \eta_s \left(\frac{a - a_{klass}}{a_{klass}} \right) \quad (3.100)$$

Bu yerda, η_v – tovushning qo'shimcha yutilishiga sabab bo'lgan hajmiy yopishqoqlikdir.

Bu yopishqoqlikni aniqlashning yagona usuli – akustik usuldir. Suyuqliklarda hajmiy yopishqoqlik η_v -relaksatsion xarakterga ega.

Termik relaksatsiya kuzatiladigan suyuqliklarda η_v va η_s lar orasida muayyan temperaturaviy bog'lanish kuzatilmaydi, odatda, η_v/η_s nisbat katta bo'ladi (20 dan ortiq).

Termik relaksatsiyaning boshqa bir xarakterli tomoni - bu jarayonni borishida issiqlik sig'imining relaksatsiyalanishidir. Gaz va bug'larda ultratovush relaksatsiyasi va unga bog'liq bo'lgan tovush tezligi dispersiyasi

ko‘p tajribalarda o‘rganib chiqilgan. Lekin suyuqliklarda termik relaksatsiyaning faqat bir necha misollari mavjud. Bunga sabab o‘ta yuqori chastotalarga mos keluvchi relaksatsiyaning sohasi hozircha yetarlicha o‘rganilmagan.

Termik relaksatsiya tufayli yuzaga keladigan to‘lqin uzunligiga mos keluvchi yutilish:

$$\mu_r = a_r \frac{c}{f} = A_c f_c \frac{f/f_c}{1+(f/f_c)} = 2\mu_{\max} \frac{f/f_c}{1+(f/f_c)} \quad (3.101)$$

ko‘rinishida ifodalanadi. Bu yerda,

$$\mu_{\max} = \frac{A_c f_c}{2} + \omega t = 1 \quad (3.102)$$

shartga mos keluvchi f / f_c chastotadagi to‘lqin uzunligiga tog‘ri keluvchi yutilishning maksimal qiymati, u temperatura o‘zgarishiga juda sezgir bo‘lib temperatura ortishi bilan quyi chastota tomon siljiydi. Shuning uchun qiymatlaridan turli temperaturalarni aniqlashda foydalaniladi.

(3.97) va (3.100) ifodaga kiruvchi $\frac{a}{f^2}$ va μ_r kattaliklarni nazariy xisoblash asosida chizilgan grafiklarni bitta τ li relaksatsion jarayonlar uchun birinchi shaklga keltirilgan.

Termik relaksatsiya mexanizmini o‘rganish bo‘yicha bir qator nazariy va eksperimental ishlar qilingan . Bu tadqiqotlarda murakkab efirlar, aldegid , keton va vinil spirtlari , siklogeksan birikmalari, karbon kislotalari xossalari o‘rganilgan.

Shuningdek Lemb tomonidan termik relaksatsiya mexanizimini sharxlashda kombinatsion sochilish va infraqizil spektrlari, issiqlik sig‘imi, EPR va YaMR, elektronlar difraksiyasi usullarida olingan materiallardan foydalanilgan .Termik relaksatsiya o‘rganish usullari (akustikadan boshqa) va normal chastotalarning xosil bo‘lishi haqida tahlil Midzusima tomonidan berilgan.

3-BOB BO‘YICHA XULOSALAR.

1. Tez sodir bo‘luvchi fizik va kimyoviy jarayonlar nazariyasining elementlariga bag‘ishlangan masalalar o‘rganildi va matnda bayon qilindi.

2. Kinetik kompensatsion effekt nazariyasi asoslari, Izokinetik effektning mohiyati va Transmission koeffitsientni hisoblash yo'llari o'rganildi va ayrim moddalar uchun tadbiq qilindi.
3. Suyuqliklarda tebranma relaksatsiya jarayonlari o'rganildi va uning mazmuni qisqa matnda bayon qilindi.
4. Relaksatsion jarayonlar issiqlik effektini hisoblash yo'llari o'rganildi va ayrim moddalar uchun tadbiq qilindi.
5. Suyuqliklarda ko'chish jarayonlari va ularning termodinamik xossalariga bag'ishlangan masalalar o'rganildi va matnda bayon qilindi.

4-BOB. SIKLOPROPANNING AYRIM GALOGENLI BIRIKMALARIDA SODIR BO'LUVCHI JARAYONLARNING KINETIKASI VA TERMODINAMIK XOSSALARI.

4.1.TERMODINAMIK PARAMETRLARNI BIR SISTEMAGAKELTIRIB OLISH.

Termodinamik parametrlarni o'lchash va o'rganishga bag'ishlangan deyarli barcha maqolalar va adabiyotlarda termodinamik parametrlarning qiymatlari aralash sistemalarda yoki deyarli ko'p xollarda sistemadan tashqari birliklarda keltiriladi. Shuning uchun termodinamik parametrlarni hisoblashdan oldin energiya, entalpiya, entropiya va Gibbs potentsiallarining qiymatlarini va hisoblash formulalarini bir sistemaga keltirib olish zarurdir. Biz bu ishda asosan siklopropanning qator birikmalarida sodir bo'luvchi jarayonlarning kinetikasi va termodinamik xossalarini o'rganishni maqsad qilib oldik.

Siklopropanning ayrim galogenli birikmalarida sodir bo'luvchi jarayonlarning kinetikasi va termodinamik xossalarini o'rganish uchun avval termodinamik parametrlarni bir sistemaga keltirib olish kerak bo'ladi. Buning uchun biz quyidagi ifodalardan foydalanamiz:

$$4.1. \quad \Delta H^{\ddagger} = A + B\Delta S^{\ddagger}$$

$$4.2. \quad B = \Delta H_{1y}^{\ddagger} - \Delta H_{2y}^{\ddagger} / \Delta S_{1y}^{\ddagger} - \Delta S_{2y}^{\ddagger}$$

$$4.3. \quad \ln \alpha = -A/BR \quad R=2\text{kal/mol}\cdot\text{grad}$$

$$4.4. \quad A \text{ grafikni } \Delta H_y^{\ddagger} = A + B\Delta S_y^{\ddagger} \text{ ifodaning } \Delta S_y^{\ddagger} = 0 \text{ bo'lgan nuqtasida}$$

$$\text{joylashadi } 4.5. \quad \Delta S_1^{\ddagger} = \Delta S_{1y}^{\ddagger} - R \ln \alpha$$

$$4.6. \quad \Delta G_{1y}^{\ddagger} = \Delta H_{1y}^{\ddagger} - T\Delta S_{1y}^{\ddagger} \quad \Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

$$4.7. \quad \Delta G_1^{\ddagger} = \Delta G_{1y}^{\ddagger} + RT \ln \alpha \quad \Delta G_1^{\ddagger} = \Delta H_{1y}^{\ddagger} - T\Delta S_1^{\ddagger}$$

$$4.8. \quad \alpha = e^{-\frac{A}{BR}} \quad e=2.718, T=298\text{K}$$

Bu yerda: $\Delta H^{\ddagger}$ - sistema entalpiyasi; $\Delta S^{\ddagger}$ - sistema entropiyasi; $\Delta G^{\ddagger}$ - Gibbs potentsiali; A – aktiv kompleks; B – izokinetika temperaturasi; T - sistema temperaturasi; α - transmission koefitsient

4.2. BIR SISTEMAGA KELTIRILGAN TERMODINAMIK PARAMETRLARNI HISOBLASH.

Siklopropaning ayrim galogenli birikmalarida sodir bo'luvchi jarayonlarning kinetikasi va termodinamikasini xarakterlovchi parametrlarni hisoblashda quyida keltirilgan formulalardan foydalanildi:

$$4.9. \quad \Delta H_1^\ddagger = E_1 - RT \quad R=0.002\text{kcal/mol}\cdot\text{grad}$$

$$4.10. \quad \Delta S_{1y}^\ddagger = R \left[\ln(PZ)_1 - \ln \frac{kT}{h} - 1 \right]$$

$$4.11. \quad \ln(PZ) = 2.3 \log(PZ)$$

$$4.12. \quad h = 6.62 \cdot 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sek} \quad \text{SGSda}$$

$$4.13. \quad k = 1.38 \cdot 10^{-16} \text{erg} \cdot \text{grad}^{-1} \quad \frac{k}{h} = 2.1 \cdot 10^{10}$$

Bu yerda **R**, **h** va **k** lar doimiy kattaliklar bo'lib, **h**-Plank doimiysi, **k**-Bolsman doimiysi deb nomlanadi, **E**-aktivatsiya energiyasi.

Yuqoridagi formulalar yordamida sistemaning entalpiyasi va entropiyasi hisoblab chiqildi va quyida keltirilga jadvalga hisoblash natijalari kiritilda. Hisoblash natijalari asosida jadvalda keltirilgan moddalar orasidagi bog'lanish grafigi chizildi, hamda, keyingi hisoblashlar qulay bo'lishi uchun maxsus hisoblash dasturi tuzildi.

Siklopropaning birikmalarini geometrik izomerlanishining yuqori bosimlardagi Arrenius parametrlari[14-25]. 3-jadval

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar	Hosil bo'luvchi maxsulotlar	$\lg A_{\infty(c-1)}$	E_{∞} Kkal/mol	$\Delta H_1^\ddagger$	$\Delta S_1^\ddagger$	Ada biyo t
Siklopropan sis-	Propen	15.5	65.6	65.004	31.039	A
Siklopropan- d_2	Propen- d_2	15.1	65.4	64.804	67.918	81
Metilsiklopropan	Buten-1	14.4	62.8	62.204	71.138	B
	Sis-buten -2	14.2	62.7	62.104	72.058	
	Trans-buten 2	14.6	65.2	64.604	70.218	
	Izobuten	14.3	65.1	64.504	71.598	
	Brutto-reaksiya	14.8	63.2	62.604	69.298	
1,2-Diteyro-3-metilsiklopropan	Diteyrobuten(k)	14.4	62.3	61.704	71.138	87
Etilsiklopropan	Pentini	15.1	61.6	61.004	67.918	86
1,1- Dimetilsiklopropan	Metilbuteni		62.6	62.004		C
Sis-1,2-dimetilsiklopropan	sis-Pentin-2	13.9	61.4	60.804	73.438	D
	trans-pentin-2	14.0	61.2	60.604	72.978	
	2-metilbuten-1	13.9	61.9	61.304	73.438	
	2- metilbuten -2	14.1	62.3	61.704	72.518	
Trans-1,2-dimetilsiklopropan	sis-Pentin-2	14.4	63.6	63.004	71.138	D
	trans-Pentin2	14.3	62.9	62.304	71.598	
	2- metilbuten -1	13.9	61.9	61.304	73.438	
	2- metilbuten -2	14.1	62.3	61.704	72.518	
1,1,2,2-tetrametilsiklopropan	2,4-Dimetilpentin-2	15.5{e}	64.7{e}	64.104	66.078	E
1,1- dietilsiklopropan	3-Etilpenten-1	15.0	63.8	63.204	68.378	F
	3- Etilpenten -2	14.8	63.4	62.804	69.298	
	2-etilbutadiyen-	15.4	65.9	65.304	66.538	
	1,3++ CH_4 Brutto-reaksiya	15.7	64.9	64.304	65.158	
Triftoimetilsiklopropan	4,4,4-Triflorbuten-1 sis-	14.4	67.3	66.704	71.138	G
	1,1,1- Triflorbuten -2	14.2	65.2	64.604	72.058	
	Trans-1,1,1-Triflorbuten -2	14.0	65.0	64.404	72.978	
	Triflorizobuten	13.9	69.5	68.904	73.438	
	Brutto-reaksiya	14.6	65.6	65.004	70.218	
2,2,2- Triftoetilsiklopropan	5,5,5-Triflorpenten-1	13.9	63.4	62.804	73.438	G
	sis-5,5,5+ Triflorpenten -2	13.8	63.3	62.704	73.898	
	trans-5,5,5-Triflorpenten -2	13.7	63.1	62.504	74.358	
	Brutto-reaksiya	14.4	63.6	63.004	71.138	
Ftorsiklopropan	Ftorpropen	14.6	61.0	60.404	70.218	H

Xlorsiklopropan	3-Xlorpropen	14.8	56.2	55.604	69.298	13
Bromsiklopropan	Brompropen	13.5	47.3	46.704	75.278	13
1,1-dixlorsiklopropan	2,3- Dixlorpropen	15.1	57.8	57.204	67.918	14
sis-1,1-dixlor2,3-dimetilsiklopropan	Trans-3,4-Dixlorpentin-2	13.7	44.6	44.004	74.358	15
(2-metilpropenil) siklopropan	5-Metilgesadiyen-1,4	14.6	56.7	56.104	70.218	I
	sis-2-	13.3	53.0	52.404	76.198	
	Metilgesadiyen -	13.3	52.1	51.504	76.198	
	2.4 ,Brutto reaksiya	14.3	53.8	53.204	71.598	
Siklopropan	Propin	12.1{j}	35.2{j}	34.604	81.718	J
1-metilsiklopropan	Butin-2	11.4{j}	34.7{j}	34.104	84.938	J

Izox: Jadvalda quyidagi mualliflarning o‘lchash natijalaridan foydalanildi:

- Sm. {5},a tekje (78); Corner E. S., Pease R. N., J. Am. Chem. Soc., 67, 2067(1945); Johnson D.W, Ph. D. Thesis, University of Oklahoma, 1969 cf. Diss. Abs. (B) 30. 1658 (1969-70); Tabbutt F. D., U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech, Imform. Report AD 660591 (1967).
- Parametri rasschitani Plachekom I Rabinovichem g po dannim Setsera I Rabinovicha (87),vazmojna s paprovkoy na k_{∞} .Podobniye je rezultati bili rasschitani g po dannim Chezika (85).
- Flowers M. C., Frey H M., J. Chem. Soc., 1959. 3953; st. takje(88).
- Flowers M. C. Frey H. M. Pros. Roy. Soc. (A) 260. 424. (1961)
- Frey H. M., Marshal D. C., J. Chem. Soc. 1962. 3052. Pereschitano Freem I Uolshem (2): Blumstein C. Henfling D. Sharts C. M., O’Neal H E. Internat. J. Chem. Kinetiks, 2.1 (1970); obsujdalis slojniye reaksi raspada I dlya izomerizatsiyii predlojeno virajeniye $\lg k(c^{-1}) = 14.8 - 62.3/\theta$.
- Frey H.M, Marshall D. C., J. Phus. Chem Soc., 1965 , 191.
- Plaszek D. W., Rabinovitch B. S. J Phys. Chem. 69. 2141. (1965)
- Casas F. Kerr J. A., Trotman-Diskenson A. F., J. Chem. Soc., 1964. 3655 .

- i. Elliott C. S. Frey H. M. J. Chem. Soc. 1965. 345 .
 j. Srinivason R. J. Am. Chem. Soc., 91. 6250. (1969) rezultati pri 60 torr.

Siklopropaning birikmalarini geometrik izomerlanishining yuqori bosimlardagi Arrenius parametrlari[14-25]. 4.2-jadval

Jadvalda quyidagi mualliflarning o'lchash natijalaridan foydalanildi:

a.Flovers M.C.,Frey,H.M.,Pros,Roy,Soc.(A),257,122(1960).

b.Elliott C.S., Frey H.M., J.Chem. Soc., 1964, 900.

c. Frey H.M., Marshall D,C., J. Chem. Soc., 1963, 5717.

d.Izmerenniye konstanti skorosti vkluchayut konstanti skorosti vzaimnovo

Reaksiyaga kirishuvchi moddalar	Hosil bo'luvchi mahsulotlar	Lg $a_{\infty (c-1)}$	kkal/mol	$\Delta H_1^\ddagger$	$-\Delta S_1^\ddagger$	Adabi-yotlar.
Trans-1.2-Dideyterosiklopropan	Sis-birikmali	16.1 (81)	65.1	64.504	63.318	81
Sis-1.2-Dimetilsiklopropan	Trans-birikmali	15.3	59.4	58.804	66.998	A
Sis-1-Etil-2-metilsiklopropan	Trans - birikmali	15.1	58.9	58.304	67.918	B
Sis-1.2.3-Trimetilsiklopropan	Trans - birikmali	15.8	61.0	60.404	64.918	C
Sis,trans-1.2-Dideytero-3-metilsiklopropan	Sis,Sis-va trans,trans-birikmali	15.4(d)	60.5(d)	59.904	66.538	87
trans-1-Metil-2-vinilsiklopropan	Sis-birikmali	14.7	48.6	48.004	69.758	E
Metiloviy efir xrizantemovoy kislota (f)	Trans - birikmali	12.5	43.1	42.504	79.878	f

prevresheniya dvux produktov[87].

e.St.takje tabl. 7.3;trans→sis-izmerizatsiya opredelyayet skorost obrozovaniya sis-gaksadiyena-1,4(sr. s reaksiyey sis-soedineniya, tabl. 7.4)[18].

f.Hanafusa T. Ohnishi M., Yukava Y., Chem. Ind,(Lond), 1050 (1970); soedineniyem yavlyayetsiyasis-1-karbometoksi-2,2-dimetil-3-(2-metilpropenil) siklopropan.

4.3. SIKLOPROPAN BIRIKMALARIDA IZOKINETIK BOG‘LANISH YOKI KINETIK KOMPENSATSION EFFEKT.

Keyingi yillarda fizikaviy va ximiyaviy jarayonlarning kinetikasini va termodinamik parametrlarini aniqlash orqali o‘rganishga bag‘ishlangan tatqiqotlar soni ortib bormoqda.

Fizikaviy va ximiyaviy jarayonlarni o‘rganishning klassik usullarida, ko‘pincha, turli model yondashuvlardan foydalaniladi. Modda tuzilishini o‘rganish, ximiyaviy va fizikaviy jarayonlarning bosqichlari, mexanizmlari va kinetikasini o‘rganishda ham shunday klassik modellardan foydalanish ko‘pincha nazariy va eksperimental natijalarning yaxshigina mosligiga erishish imkonini beradi. Moddaning gaz va suyuq holatida sodir bo‘luvchi fizikaviy va ximiyaviy jarayonlar bir-biriga shunday bog‘liqlik, ularni ajratib o‘rganish va hatto izohlash ham umuman mumkin emas. Masalan siklopropaning ko‘pgina birikmalarida optik izomerlanish hodisasi, siklning uzilishi va boshqa ximiyaviy reaksiyalar bilan uzviy bog‘langan. Eng soda siklik molekula hisoblangan siklopropan molekulasini va uning alkili, galogenli va boshqa birikmalari turli metodlar bilan ko‘p o‘rganilgan bo‘lishiga qaramay, ularning termodinamik xususiyatlari: entalpiya, entropiya, Gibbs potentsiali va shuningdek, boshqa kinetik xossalari ham, afsuski judakam o‘rganilgan va matbuotda deyarli yoritilmagan. Bunday ma‘lumotlar maxsus adabiyotlarda xam deyarli yo‘q. Shuning uchun ham biz o‘z oldimizga siklopropaning oddiy birikmalarida sodir bo‘luvchi jarayonlarning termodinamik xossalarini batafsilroq o‘rganishni maqsad qilib qo‘ydik. Siklopropan birikmalarini tanlashimizning ikkinchi tomoni shundaki, bu moddani o‘rganish ancha murakkab bo‘lgan siklik birikmalar: siklogeksan, aromatic uglevodorodlar, suyuq kristallar, oqsillar va aminokislotalarning xossalarini o‘rganish, ularda sodir bo‘luvchi jarayonlarni chuqurroq tahlil qilish imkonini ham beradi.

Siklik molekularlar murakkab birikmalarni hosil qila borib, aminokislotalar va hatto murakkab polimer moddalargacha bo‘lgan sistemalarni hosil qiladi.

Molekulalarning murakkablashib borishi bilan ularda sodir bo'luvchi jarayonlar ham ko'payib ,yanada murakkablashib boradi.Shuning uchun ularni o'rganishni eng soddasidan boshlash maqsadga muvofiqdir. Ushbu natijalar biz olib borayotgan shu yo'nalishdagi tatqiqotlarning davomi hisoblanadi.Shu tizimdagi eksperimental va nazariy tatqiqotlar siklopropaning alkili ,gologenli va boshqa murakkab birikmalarida olib boriladi. Ushbu maqola siklopropaning galogenli birikmalari:ftorsiklopropan, xlorsiklopropan, bromsiklopropan, triftorsiklopropan, triftoretilsiklopropan, dixlorsiklopropan v.b birikmalarning termodinamik xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Bu moddalar yuqori bosim ostida spektraskopik va oqimli usullar bilan o'rganilib, Arrenius tenglamasi

$$k = A \exp(-\Delta E_s^\ddagger / RT) \quad (4.14)$$

asosida kuzatilayotgan jarayonlarning aktivatsiya energiyasi: $\Delta E^\ddagger$ aniqlandi.Aktiv kompleks nazariyasi tenglamalaridan halqaning uzilishi va geometrik izomerlanish jarayonlarining aktivatsiya entalpiyasi:

$$\Delta H_s^\ddagger = \Delta E_s^\ddagger - RT \quad (4.15)$$

entropiyasi:

$$\Delta S^\ddagger = R(2.30 \lg A - 1 - \ln \frac{k_b T}{h}) \quad (4.16)$$

va Gibbs potentsiali:

$$\Delta G_s^\ddagger = \Delta H_s^\ddagger - T\Delta S_s^\ddagger \quad (4.17)$$

kabi kattaliklar hisoblandi.Ma'lumki bu kattaliklar transmission koeffitsient deb ataluvchi α kattalikning $\alpha=1$ qiymatida aniqlanadi.Klassik nazariyalar har doim shu shart bajarilgandagina yuqoridagi tenglamalar o'rinli bo'lishini tasdiqlaydi.Lekin amalda ($\alpha=1$) bu kattalik hech qachon birga teng bo'lmaydi. Bu hol ($\alpha=1$) faqatgina o'tgan asrning 90-yillariga kelib ,professor M.I.Shaxparonov va uning shogirtlari tomonidan o'rganila boshlandi. Bunday tatqiqotlar natijasida reaksiyalar tezliklari doimiysining yangi nazariyasi yaratildi va yuqoridagi termodinamik parametrlarni ($\alpha=1$) hol uchun hisoblash

imkoniyati tug'ildi. Bu esa qator nazariy xulosalarni chiqarish imkonini berdi. Nazariyaning asosiy tenglamasi:

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (4.18)$$

bu yerda κ - Eyring transmission koeffitsienti bo'lib, amalda uni 1 ga teng deb olinib kelingan. Yangi nazariyaning tenglamalari asosida o'rganilayotgan transmission koeffitsienti κ ning qiymati, izokinetik temperaturasi va termodinamik kattaliklarining haqiqiy qiymatlari aniqlandi.

4-BOB BO'YICHA XULOSALAR

1. O'rganilgan jarayonlarning termodinamik parametrlarini hisoblashdan oldin ularni bir sistemaga keltirib olish tartibi o'rganildi va barcha parametrlar qoidalar asosida bir sistemaga keltirib olindi va hisoblashlar bajarildi
2. Siklopropaning bir necha birikmalari uchun entropiya, entalpiya va Gibbs potensialining qiymatlari hisoblab topildi va jadvallari keltirildi.
3. Siklopropaning o'rganilgan barcha birikmalarida izokinetik bog'lanish yoki kinetik kompensatsion effekt aniqlandi.

DISSERTATSIYA ISHI BO'YICHA UMUMIY XULOSALAR

1. Lazerlarning yaratilish tarixi o'rganildi. Uning A.Eynshteyn tamonidan bashorot qilinishi, kashf etilishi Basov, Proxorov, Tauns va boshqalarning faoliyati bilan bevosita bog'liq ekanlig o'rganildi.
2. Lazerlarning ishlash prinsiplari va fizik asoslari o'rganildi. Kvant elektronikasi – qattiq jismlar tarkibiga kiruvchi elektronlar bilan elektromagnit nurlanishning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida sodir bo'luvchi hodisalarni o'rganuvchi fizikaning sohasi ekanlig o'rganildi.
3. Ushbu magistrlik dissertatsiyasini bajarish davomida sekin, tez va o'ta tez sodir bo'luvchi fizik jarayonlarni va kimyoviy reaksiyalarni o'rganishning ayrim eksperimental metodlariga bag'ishlangan nazariyalarning asoslari, ularga doir maqolalar va mavzular o'rganildi.
4. Akustik spektroskopiya, dielektrik radiospektroskopiya va infraqizil nurlar spektroskopiyasi (IKS) usullarining mazmuni va mohiyati o'rganildi va o'zbek tilidagi tavsiflari matni magistrlik dissertatsiyasida bayon qilindi.
5. Muallif mavzuga bag'ishlangan ilmiy monografiyalarni o'qish bilan bir vaqtda, internet ma'lumotlari asosida hozirgi o'quv qo'llanmalariga kirmagan ko'plab ilmiy ma'lumotlarni to'pladi va o'rgandi.
6. Kinetik kompensatsion effekt nazariyasi asoslari, izokinetik effektning mohiyati va transmission koeffitsientni hisoblash yo'llari o'rganildi va ayrim moddalar uchun tadbiq qilindi.
7. Olgan bilimlarini siklopropaning ayrim galogenli birikmalarining termodinamik parametrlarini hisoblashga tadbiq qildi va bunday birikmalarda sodir bo'luvchi jarayonlarning aktivatsiya energiyasi, entalpiyasi, entropiyasi va Gibbs potentsiallari birinchi bor aniqlandi.
8. Magistrlik dissertatsiyasi da birinchi bor tez va o'ta tez sodir bo'luvchi fizik jarayonlarni va kimyoviy reaksiyalarni o'rganish metodlari o'zbek tilida to'la va izchil bayon qilindi.
9. O'rganilgan jarayonlarning termodinamik parametrlari, bu parametrlar orasidagi bog'lanishlar ham birinchi bor izchil tahlil qilindi.

10. Bu mavzularga oid asosiy tushunchalar, qonunlar va formulalarni bayon etishning samarali usullari ustida uslubiy izlanishlar olib borildi.

11. Ko'plab internet ma'lumotlari olindi va ular ham o'rganildi. Internet ma'lumotlari va markaziy jurnallarning shu kungacha chiqarilgan habarlarida siklopropanning termodinamik parametrlari haqidagi ma'lumotlar aniqlandi.

12. Mavzuga oid elektron prezentatsiyalari tayorlandi. Ulardan zamonaviy fizikaning dolzarb muammolari kabi maxsus kurslarni o'qishda foydalanish mumkin.

13. Hisoblab topilgan termodinamik parametrlarning qiymatlari alohida jadvallarda keltirildi va ularning bog'lanishlari tahlil qilindi.

14. O'rganilgan birikmalarning ko'pchiligida izokinetik bog'lanish mavjudligi kuzatildi. Bu bog'lanishlar o'xshash moddalarda sodir bo'layotgan jarayonlarning mexanizmlari bir xil bo'lishini tasdiqlovchi dalil bo'la oladi.

15. Magistrlik dissertatsiyasi mavzusi bo'yicha maqolalar va respublika ilmiy-uslubiy anjumanlarida qator ma'ruzalar e'lon qilindi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘XATI

1. Shaxparonov M.I. Mexanizmi bistrix protsessov v jidkostyax. M. Visshaya shkola, 1981.s.109.
2. Artikov A. i dr. Akusticheskaya spektroskopiya metod issledovaniya «obich-nix» medlennix ximicheskix reaksiy.// Vestnik Moskovskogo Universiteta ser2. Ximiya 1973. t19. №4 s-423
3. Artikov A. i dr. Akusticheskaya spektroskopiya -metod izucheniya aktivnogo kompleksa reaksi eteri-fikatsiya uksusnoy kisloti izobutilovim spirtom.// Jurnal fiz. ximii. 1973. 52. №7 s.1610-1613
4. Artikov A. i dr. O kinetike i mexanizmax akusticheskoy relaksatsii v jidkix shestichlennix alitsiklicheskix ketonax. // Jurnal fiz. xim. 1988, t 62, №2. s. 451-471.
5. Artikov A. i dr. Sekin sodir bo‘luvchi reaksiyalar bosqichlarini o‘rganish maqida// Ulug‘bek va zamonamiz» Resp. ilmiy-uslubiy anjumani. And. 1994
6. Artikov A. i dr. Siklopropan birikmalarda sodir bo‘luvchi jarayonlar termodinamikasi// Tezisi dok. mej. kon. «Istoriya, kultura i ekanomika yuga Kirgizii». 19-20 maya. 2000g. Osh. s 322-324
7. Artikov A. i dr. Izokinetik bog‘lanish va tez sodir bo‘luvchi jarayonlar kinetikasi//«Istiqlol va ilmiy-texnik tarraqqiyot» mint. anj. ma’ruzalari. And. 2001. 23-24 may
8. Artikov A. i dr. Siklopropaning ayrim birikmalarida sodir bo‘luvchi jarayonlar termodinamikasi//“Fan va amaliyot” OO‘MT muassasalari yosh olimlari va iqtidorli talabalari anjumani. And. 2004 , 96-97 bet
9. Artikov A. i dr. Siklopropaning ikki atomli birikmalarida sodir bo‘luvchi jarayonlar termodinamikasi va kinetikasi// Yarimo‘tkazgichlar fizikasining dolzarb muammolari” ilmiy anjuman materiallari And. 2004 y. 80-81 bet
10. Artikov A. i dr. Siklopropaning galogenli birikmalarida sodir bo‘luvchi jaroyonlar va nomuvozonotli termodinamika usullari// ADU ilmiy xabarnomasi.”№3.2009.19-20

11. Artikov A. i dr. Spektroskopicheskie issledovaniya stroeniya siklogeksana i yego zameщennix// ADU ilmiy xabarnomasi.”№2.2011. 9-13
12. Artikov A. i dr. O stroenii kondensirovannix faz siklogeksana i dinamika yee perestroyki v xode teplovogo dvijeniya// ADU ilmiy xabarnomasi.”№3.2011. 17-
13. Robinson P., Xolbruk K. Monomolekulyarnie reaksi. -M. Mir, 1975
14. Corner E. S., Pease R. N., // J. Am. Chem. Soc., 67, 2067(1945); [13] dan olindi
15. Johnson D.W, Ph. D. Thesis, University of Oklahoma, 1969 cf. Diss. Abs. (B) 30. 1658 (1969-70); [13] dan olindi
16. Tabbutt F. D., // U. S. Clearinghouse Fed. Sci. Tech, Inform. Report AD 660591 (1967). [13] dan olindi
17. Flowers M. C., Frey H M., // J. Chem. Soc., 1959. 3953; st. takje (88).
18. Flowers M. C. Frey H. M. // Pros. Roy. Soc. (A) 260. 424. (1961)
19. Frey H. M., Marshal D. C., // J. Chem. Soc. 1962. 3052.
20. Blumstein C. Henfling D. Sharts C. M., O’Neal H E. // Internat. J. Chem. Kinetiks, 2.1 (1970);
21. Frey H.M, Marshall D. C., // J. Phus. Chem Soc., 1965 , 191.
22. Plaszek D. W., Rabinovitch B. S. // J Phys. Chem. 69. 2141. (1965)
23. Casas F. Kerr J. A., Trotman-Diskenson A. F., // J. Chem. Soc., 1964. 3655 .
24. Elliott C. S. Frey H. M. // J. Chem. Soc. 1965. 345 .
25. Srinivason R. // J. Am. Chem. Soc., 91. 6250. (1969) rezultati pri 60 torr.

MUALLIF TAMONIDAN E’LON QILINGAN MAQOLALAR VA TEZISLAR

1. Korpuskulyar to’lqin dualizmi tushunchasini o’rgatishdagi ayrim muammolar// Kondensirlangan muhitlar fizikasi va fizika o’qitishning dolzarb muammolari. Res.ilmiy-amaliy seminari. Namangan. 13.06. 2015.
2. Umumta’lim maktablarida fizikadan ayrim mavzularni o’qitishda samarali usullardan foydalanish// Kondensirlangan muhitlar fizikasi va fizika o’qitishning dolzarb muammolari. Res.ilmiy-amaliy seminari. Namangan. 13.06. 2015.

3. Ta'lim tizimida fizikadan ayrim mavzularga doir laboratoriya mashg'ulotlarini o'tkazish muammolari// Kondensirlangan muhitlar fizikasi va fizika o'qitishning dolzarb muammolari. Res. ilmiy-amaliy seminari. Namangan. 13.06. 2015.

4. Ayrim organik suyuqliklarning termodinamik xossalarini spektroskopik metodlar yordamida tadqiq qilish// Kondensirlangan muhitlar fizikasi va fizika o'qitishning dolzarb muammolari. Res. ilmiy-amaliy seminari. Namangan. 13.06. 2015.

5. Lazerlar, kvant elektronikasining tarixi va ularning qo'llanilish istiqbollari. Ilmiy –uslubiy maqolalar to'plami. Andijon 2016.