

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

**ALISHER NAVOIY NOMIDAGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI**

**MOLEKULALAR TUZILISHI
VA MOLEKULALARARO TA'SIRNI
ELEKTRON SPEKTRLAR
YORDAMIDA O'RGANISH**

*Oliy o'quv yurtlarining 5140200 – fizik–bakalavr ta'lim
yo'nalishi uchun o'quv qo'llanma*

*Samarqand davlat universiteti
o'quv–uslubiy kengashi tomonidan
nashrga tavsiya etilgan (2013 yil 20–
dekabrdagi 4–son bayonnomasi)*

“Navro'z” nashriyoti

Toshkent – 2016

UDK: 452.315.12
KBK: 54.10 (5Ў36)

M 80 Molekulalar tuzilishi va molekulalararo ta'sirni elektron spektrlar yordamida o'rganish: o'quv qo'llanma / N.Nizomov, E.N.Kurtaliyev, M.Z.Tilyayev, U.R.Arzibekov; O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi. – Toshkent: “Navro'z” nashriyoti. 2016 y. –200 bet

Ma'sul muharrir:

F.X.Tuxvatullin – fizika–matematika fanlari doktori,
Samarqand davlat universiteti «Optika va spektroskopiya»
kafedrası professori

Taqrizchilar:

B.Eshpulatov – fizika–matematika fanlari doktori, professor,
TATU Samarqand filiali etakchi ilmiy xodimi.

L.M.Sabirov – fizika–matematika fanlari doktori,
Samarqand davlat universiteti «Nazariy fizika va kvant elektronikasi»
kafedrası professori, A.Beruniy nomidagi Davlat mukofoti laureati

Ushbu o'quv qo'llanma O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining «Uzluksiz ta'lim tizimini darslik va o'quv adabiyotlari bilan ta'minlashni takomillashtirish to'g'risida»gi 2009 yil 5 yanvar 4–son qaroriga muvofiq O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi tomonidan tasdiqlangan fizik–bakalavr yo'nalishi uchun tuzilgan molekulyar fizika dasturi asosida tayyorlandi.

O'quv qo'llanmada moddaning molekulalar tuzilishi va tabiatda keng tarqalgan molekulalararo ta'sir hodisalarining asosiy qonun va qoidalari muxtasar yozilgan bo'lib, ularni bajarish shart–sharoitlari, ulardan chetlanish sabablari yoritilgan. Mavzularga doir keltirilgan amaliy mashg'ulotlarda kuzatiladigan jarayonlar tabiati bilan ularning elektron spektrlari orasidagi uzviy bog'liqlik borligi ilmiy–uslubiy jihatdan asoslangan.

Ushbu o'quv qo'llanmada yoritilgan muammolar ilk bor o'zbek tilida lotin alifbosida keltirilgan bo'lib, ular barcha tabiiy fanlar sohasidagi bakalavr, magistr, katta ilmiy tadqiqotchilar hamda molekulyar fizika va spektroskopiya yutuqlarini xalq xo'jaligining turli sohalarida qo'llayotgan amaliyotchilar uchun ham foydalidir.

ISBN:9789943382893

© N.Nizomov va boshkalar
© “Navro'z” nashriyoti.

Kirish

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I.A.Karimovning tashabbuslari bilan qabul qilingan «Ta'lim to'g'risida»gi qonun va «Kadrlar tayyorlash Milliy dasturi» har tomonlama barkamol, mustaqil erkin fikrlovchi, komil inson shaxsning shakllanishini ta'minlovchi uzluksiz ta'lim tizimining asosiy huquqiy hujjatidir [1]. Shuning uchun ham o'quv dasturlari asosida zarur o'quv adabiyotlarini yozish ushbu qonun va dasturni amalga oshirishda muhim ahamiyat kasb etadi.

Mazkur o'quv qo'llanmaning asosiy vazifalaridan biri – ta'lim tizimidagi amalga oshirilayotgan islohotlardan kelib chiqqan holda soha fanining yutuqlarini ishlab chiqarishga tatbiq etish, aniq laboratoriya ishlarini bajarish ko'nikmalarini, bo'lajak mutaxassislarining kelgusidagi amaliy faoliyatlarida qo'llanishda yordam berishdan iborat.

Qo'llanmada elektron spektrlar va ularning tarkibiy qismi bo'lgan tebranma va aylanma spektrlar to'g'risida nazariy ma'lumotlar berilgan bo'lib, ular bajariladigan laboratoriya ishlari uchun asos bo'lib xizmat qiladi. Har bir laboratoriya ishida mantiqan o'zaro bog'liq bo'lgan, algoritmik (oddiy), evristik (o'rta) va ijodiy (murakkab) o'zlashtirish faoliyat darajalarni talab etadigan amaliy ishlarni bajarish va ulardan mos ravishda tegishli xulosalar chiqarish talab etilgan.

Oddiylari bakalavriat, o'rta murakkablikdagilari iqtidorli talabalar, magistrant, akademik litsey, kasb-hunar kollej o'qituvchilari hamda malaka oshirishga kelgan tinglovchilar uchun, murakkablari esa yosh olimlar, katta ilmiy xodim-izlanuvchilar uchun mo'ljallangan. Ushbu o'quv qo'llanmada yoritilgan muammolar ilk bor o'zbek tilida lotin alifbosida keltirilgan bo'lib, ular barcha tabiiy fanlar va tibbiyot sohasidagi bakalavr, magistrant katta ilmiy tadqiqotchilar hamda molekulyar fizika va spektroskopiya

yutuqlarini xalq xo'jaligining turli sohalarida qo'llayotgan amaliyotchilar uchun ham foydali bo'ladi degan umiddamiz.

Qo'llanmaning elektron spektrlari va molekulalararo ta'siriga doir ma'lumotlar professor N.Nizomov, fizika–matematika fanlari nomzodi E.N.Kurtaliyev va ilmiy xodim M.Z.Tilyayev tomonidan, radioaktivlik va dozimetriya bo'yicha nazariy ma'lumotlar va shunga tegishli laboratoriya ishi fizika–matematika fanlari nomzodi U.R.Arzibekov tomonidan tayyorlangan.

Qo'llanma to'g'risidagi fikr va mulohazalarni mualliflar minnatdorchilik bilan qabul qiladilar.

I BOB. MOLEKULALAR TUZILISHI VA UNI TAVSIFLAYDIGAN ASOSIY FIZIK PARAMETRLAR

§1.1. Ikki va ko'p atomli molekularlar to'g'risida umumiy tushunchalar.

Malumki, fizika tabiat to'g'risidagi fandır. Tabiatda kuzatiladigan hodisalar gaz, suyuqlik, qattiq jism holatidagi moddalar ishtirokida sodir bo'ladi. Plazma holati (ionlashgan gaz holati) ham bor. Ana shu agregat holatlardagi moddalarning tarkibini, tuzilishini va ularning shu moddalar xususiyati bilan bog'liqligini o'rganish molekulyar fizika fanining asosiy maqsadi va vazifasidir.

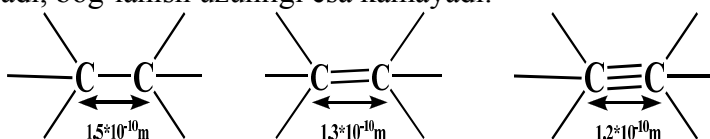
Kundalik turmushimizda moddalarni qismlarga bo'lish hodisasiga ko'p uchraymiz: qattiq, suyuq va gaz holatdagi moddalar qismlarga bo'linadilar. Masalan, bo'r parchasini yoki biror idishdagi suvni qismlarga bo'lish mumkin. Muhimi shundaki, bo'linish natijasida hosil bo'lgan har bir qism bo'linishdan oldingi moddaning to'liq xususiyatlariga ega bo'ladi. Masalan, bo'rning parchalari ham bo'r, kichik idishdagi suv ham katta idishdagi suv xususiyatlariga ega. Bunday misollarni juda ko'p keltirish mumkin. Endi savol tug'ilishi mumkinki, berilgan moddani qismlarga bo'linishini cheksiz davom ettirish mumkinmi? Yoki bo'linishning ham chegarasi bormi? Takidlab o'tish kerakki, jismning bo'linish natijasida hosil bo'lgan qismining xususiyati, bo'lingandan oldingi xususiyatidan farq qilmasligi kerak, faqat modda miqdori bilan farq qilishi mumkin. Ko'p usullar yordamida olib borilgan izlanishlar shuni ko'rsatadiki, berilgan moddani qaysi agregat holatda bo'lishdan qat'iy nazar ma'lum chegaragacha qismlarga, bo'laklarga bo'lish mumkin ekan. Bunda eng mayda qism shu moddaning katta bo'lagining xususiyatiga ega bo'ladi. Ana shu bo'lakni ham yana bo'lish mumkin, lekin bu

bo'lish natijasida hosil bo'lgan qismlar, ularning bo'linishdan oldingi xususiyatlaridan tubdan farq qiladi. Moddaning eng kichik bo'lakchasi, zarrachasi, qaysikim shu moddaning xususiyatlariga ega, molekula deb ataladi. Molekula – lotincha «**molekula**» so'zidan olingan bo'lib, kichraytirish demakdir, «**moles**» – esa massa, modda molekulasining massasidir. «Molekula» so'zini fanga birinchi bo'lib 1647 yilda Pyer Gassendi (1592–1655) kiritgan. Uning fikriga binoan, so'zlar harflardan iborat bo'lgani kabi, molekula ham xuddi shunday atomlardan tashkil topgan. Molekulaning mavjudligini tajribada 1906 yilda fransuz olimi Jan Perey Bagist (1870–1942) topgan. Yuqorida keltirilganlarga asoslanib, hozirgi vaqtda molekulaga quyidagicha ta'rif berish mumkin: Molekula berilgan modda xususiyatlariga ega bo'lgan, shu moddaning kichik zarrachasi bo'lib, ushbu zarrachalar o'zaro kimyoviy va fizikaviy bog'lanishlar orqali bog'langan atomlardan tuzilgan.

Molekulada atomlar soni ikkita, uchta, yuzta, mingta va undan ham ko'p bo'lishi mumkin. Agar molekula ikki atomdan tashkil topgan bo'lsa, bunga ikki atomli, qolganlari esa ko'p atomli molekula deyiladi. Ba'zan inert gazlarning atomlarini bir atomli molekula deb yuritadilar, bu esa uncha to'g'ri emas. Bularning sababini keyinroq ko'rib o'tamiz.

Agar molekulada ming yoki undan ko'proq bir xil takrorlanuvchi guruhlar bo'lsa, u holda bunday molekulaga makromolekula (katta molekula) deyiladi. Agar molekula bir xil atomlardan tashkil topgan bo'lsa (H_2 , O_2 , N_2 , Cl_2 , ...), bunday molekulalarga gomeopolyar, agar har xil atomlardan tuzilgan bo'lsa ($NaCl_2$, HF , CO_2 , C_6H_6 , CH_3OH , ...), geteropolyar molekula deyiladi. Molekulaning o'lchamlari nihoyatda kichik. Shuning uchun eng kuchli optik mikroskop bilan ham ko'pchilik modda molekulalarini kuzatib bo'lmaydi. Elektron mikroskop yordamida makromolekulalarni kuzatsa bo'ladi. Molekulaning naqadar kichikligini tasavvur qilish

maqsadida odatda, quyidagi taqqoslashdan foydalaniladi: bitta olma Yer shariga nisbatan qancha kichik bo'lsa, bitta molekula shu olmaga nisbatan shuncha marotaba kichikdir. Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, vodorod molekulasini tabiatda uchraydigan eng kichik molekula ekan. Uning diametri $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$, boshqa element molekulasi o'lchami bundan katta. Masalan, suv molekulasi o'lchami $3 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$. Molekuladagi atomlar soni osha borishi bilan molekulaning o'lchami ham kattalasha boradi. Molekulaning o'lchamini undagi atomlar soni, ularning o'zaro joylashishi, shu atomlar bir-biri bilan qanday bog'lanish orqali bog'langanligi belgilaydi. Misol uchun, bog'lanish karraligi qancha ko'p bo'lsa, molekula shuncha mustahkam bo'ladi, bog'lanish uzunligi esa kamayadi.



**1.1.–rasm. Molekulaning bog'lanish karraligi
va bog'lanish uzunligi orasidagi munosabat.**

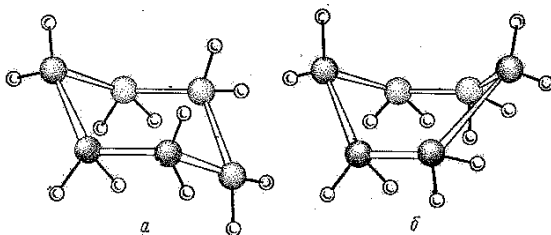
Molekulaning o'lchami kichik bo'lgani tufayli, juda kichik hajmda ham molekula nihoyatda ko'p miqdorda mavjud bo'ladi. Masalan, 0,1 millilitrli suv tomchisida 10^{15} dona molekula bor ekan. 1865 yilda avstraliyalik olim Loshmidt logani Yozif 1 sm^3 havoda $2,7 \cdot 10^{19}$ ta molekula borligini aniqlagan. Molekula o'lchamining aniqlash usullari ko'p: diffuziya, issiqlik o'tkazuvchanlik, gazlarning yopishqoqligi, rentgenografik, elektrografik va h.k. Shunga qaramasdan, olingan natijalar katta aniqlikka ega emas. Buning asosiy sababi shundaki, molekulalarda ham, xuddi atomlardagidek, ularni tashkil qiluvchi elektronlar bulutlarining qat'iy chegaraga ega emasligidir. Atomning radiusi deganda yadrodan to elektron bulutini 90%–98% ni o'z ichiga olgan masofa tushuniladi. Odatda, molekulaning o'lchami deganda uni tashkil qiluvchi atomlar o'lchamlarining additiv yig'indisi olib qoraladi. Additivlik

har doim ham bajarilmaydi, chunki molekulani tashkil qiluvchi atomlar orasidagi ta'sir har xil bo'lishi mumkin.

Turli modda molekularining shakli va o'lchami har xil. Agar modda molekulasini tashkil qiluvchi atomlar bir to'g'ri chiziqda joylashgan bo'lsa, bunday molekulalarga chiziqli molekulalar deyiladi. Agar molekulani tashkil etuvchi atomlar bir to'g'ri chiziqda yotmasa, bungay molekulalarga chiziqli bo'lmagan molekulalar deyiladi. Atomlarning joylashishiga qarab, molekulalar shar shaklida, ellips, piramida va ko'p boshqa shakllarda bo'lishi mumkin. Bular hammasi ko'p atomli molekulalarga tegishli, chunki barcha ikki atomli molekulalar chiziqli shaklda bo'ladi.



1.2.–rasm. Chiziqli va chiziqli bo'lmagan molekulalar.



1.3.–rasm. Siklogeksan molekulasining tuzilishlari: a–«kresloga» o'hshagan, b–«vanna»ga o'hshagan.

1.1.–jadval.

Molekulardagi atomlar orasidagi masofa (r).

Molekula	$r, 10^{-10} \text{ m}$	Molekula	$r, 10^{-10} \text{ m}$
N_2	1,09	P_2	1,88
O_2	1,20	Cl_2	1,98
C_2	1,31	Li_2	2,67
S_2	1,84	Na_2	3,07

Tabiiyki, molekuladagi atomlar soni oshib borishi bilan molekulaning o'lchami ham ortib boradi. Yuqorida ta'kidlaganimizdek, bog'lanish karraligi qancha ko'p bo'lsa, bog'lanish uzunligi shuncha kichik bo'lib, bog'lanish o'zi esa shuncha mustahkam bo'ladi.

§1.2. Molekulada elektronlar taqsimoti. σ va π elektronlar.

Atrofimizni o'rab turgan barcha jismlar kichik–kichik zarrachalardan tashkil topgan. Bu kichik zarrachalarni shartli ravishda ikki guruhga bo'lish mumkin. Birinchi guruh zarrachalari – hamma moddalar uchun o'zgarmas xususiyatga ega bo'lgan zarrachalar: proton, neytron, elektron va shunga o'xshagan zarrachalar bo'lib, barcha moddalar uchun bir xil zaryad va massaga egadirlar. Ikkinchi guruh zarrachalari – har bir modda uchun xos bo'lgan zarrachalar: atom, molekula, ion– har bir modda uchun xarakterli bo'lib, faqat shu moddaning xususiyatini ifodalaydilar. Tabiatda atomar holatda uchraydigan moddalar oz. Ko'pchilik moddalar molekulyar shaklda bo'ladi. Molekula atomlardan tashkil topganligi uchun atomning tuzilishi to'g'risida qisqacha ma'lumot berish maqsadga muvofiq.

Atomning markazida musbat zaryadli yadro bo'lib, unda atomning deyarli butun massasi mujassamlashgan. Yadro proton va neytronlardan iborat. Proton musbat zaryadli, neytron esa zaryadsiz zarrachadir. Odatda, yadrodagi protonlar soni neytronlar soniga teng. Agar ularning soni farq qilsa, u holda bunday yadrolar izotoplar deyiladi. Yadro atrofida aylanib yuruvchi elektronlar soni yadrodagi protonlar soniga teng. Yadro atrofida aylanib yuruvchi elektronlar o'ziga xos elektron qobiq hosil qiladi. Atom o'lchamlari elektron qobiqning o'lchamlari ($\approx 10^{-8}$ sm) ga bog'liq. Atomlar o'z elektronlarini berishi yoki o'zlariga chetdan elektron qabul qilib olishlari mumkin, bunda ular mos ravishda musbat yoki manfiy zaryadlangan ionlarga aylanadi. Atomning muhim xarakteristikasi uning energiyasi hisoblanadi. Bu energiya atomning barqaror holatlariga muvofiq keladigan

muayyan (diskret) qiymatlargagina ega bo'lishi mumkin va faqat kvant o'tish yo'li orqali sakrash simon o'zgaradi. Muayyan energiyani yutib, atom uyg'ongan holatga o'tadi. Uyg'ongan holatdan atom foton chiqarish yo'li orqali kamroq energiyali holatga qaytadi. Atomning minimal energiyasiga mos keladigan energiya qiymati atomning asosiy energiya darajasi (asosiy holat), qolganlari qo'zg'atilgan energiya darajalari (uyg'ongan holatlar) deb ataladi. Kvant o'tishlar atom spektrlari sababchisidir. Barcha kimyoviy elementlarning atomlari o'zlariga xos spektrlarga ega.

Qadimiy Gretsiya tabiatshunoslari yantar (qahrabo)ni olib junga ishqalaganda, yantar o'ziga yengil narsalarni tortish qobiliyatiga ega ekanlikligini kuzatganlar. Shuning uchun «**elektron**» so'zi grekcha bo'lib, o'ziga tortuvchi degan ma'noni bildiradi. 1897 yilda ingliz olimi Dj.Tomson elektronni elementar zarracha tariqasida mavjudligini tajribada aniqlaydi. 1924 yilda fransuz olimi de Broyl elektron ham, xuddi boshqa zarrachalar kabi to'lqin xususiyatiga ega degan farazni aytadi. Elektronni haqiqatan ham to'lqin xususiyatiga ega ekanligini 1927 yilda amerikalik olimlar K.Devisson va L.Djermerlar va ulardan xabarsiz ingliz olimi Dj.P.Tomson tajribada aniqlaydilar. Elektron – manfiy zaryadli eng kichik turg'un zarracha bo'lib, uning zaryadining absolyut qiymati $e = 1,6021892 \cdot 10^{-19} C$ yoki SGSE sistemasida $4,803242 \cdot 10^{-10}$ birlikka ega, massasi $m_e = 9,109534 \cdot 10^{-28} g$, o'lchami (radiusi) shartli ravishda ($r_0 = e^2 / (m_e c^2)$) ga teng deb olingan. Elektronning spini (1/2) ga teng. «**spin**» – inglizcha so'z bo'lib, kvant tabiatga ega bo'lgan elementar zarrachalarning harakat miqdorining xususiy momentini anglatadi, Plank doimiysi birliklarida o'lchanadi. Zarrachalarning spinlari butun son (0, 1, 2, ...) yoki yarim butun son, (1/2, 3/2) bo'lishi mumkin. Boshqa elementar zarralarning zaryadi, shu elektronning zaryadiga nisbatan aniqlanadi. Elektronlar manfiy μ -myuon bo'linishi vaqtida va boshqa ko'p reaksiyalarda vujudga keladi. O'z navbatida,

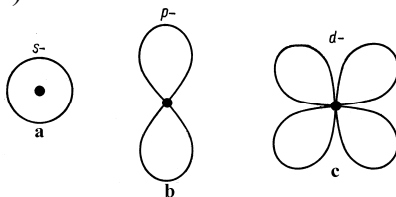
elektron o'zining antizarrachasi (pozitron) bilan qo'shilib ikkita kvantni hosil qilishi mumkin: $e^- + e^+ \rightarrow \gamma + \gamma$. Kimyoviy elementdagi musbat zaryadlar – protonlar soniga, manfiy zaryadlar elektronlar soniga teng bo'lib, ularning miqdori shu elementning Mendeleyev davriy sistemasida egallagan tartibi – o'rni bilan aniqlanadi. Protonning zaryadi musbat deb hisoblanadi va elektronning zaryadiga teng, massasi esa elektronning massasidan 1836 marta katta, ya'ni $m_p = 1836 \cdot m_e = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

Atomda mavjud bo'lgan neytronlar soni shu elementning massa sonidan davriy sistemada egallagan tartibining ayirmasiga teng. Masalan, kislorod atomining massa soni 16. Uning davriy sistemadagi tartib raqami esa 8. Demak, kislorod atomida 8 ta proton va $16 - 8 = 8$ ta neytron bor.

Elektronlar zarracha va to'lqin xususiyatlariga ega ekanligini doimo e'tiborga olish kerak. Chunki elektronlarning bu ikki xususiyati har xil hodisalarda yaqqol namoyon bo'ladi: interferensiya, diffraksiyada – to'lqin xususiyati namoyon bo'lsa, emission hodisalarda zarracha tariqasida namoyon bo'ladi. Elektronlarning tartibli harakati elektr tokini vujudga keltiradi. Elektronlar va ular to'plamining u yoki bu xususiyatlaridan lampalarda, kineskoplarda, umuman, radiotexnikada foydalaniladi. Elektronlar atomlar, molekulalar, kristallarni hosil qilishda hamda kimyoviy reaksiyalar jarayonlarida asosiy rol o'ynaydi. Kristallardagi elektronlarni ba'zan kvazi zarracha deb qaraydilar.

Biz asosan elektronlarni atom, ion, molekula hosil bo'lishidagi ishtirokini ko'rib o'tish bilan chegaralanamiz. Hozirgi vaqtda vodorod va vodorodga o'xshagan ionlarga, ya'ni tashqi orbitasida bitta elektroni bor ionlarga tegishli bo'lgan masala kvantmexanik hisoblashlar yordamida amaliyotda aniqlangan. Ko'rsatilganki, bu elektronlarning to'lqin funksiyalari bir-birovlaridan quyidagi doimiyliklar qiymatlari bilan farq qiladi:

1. Bosh kvant soni $n = 1, 2, 3, \dots$, uning qiymatiga qarab barcha orbitalar qator elektronlar qatlamlariga bo'linadi ($n = 1$ bo'lsa, birinchi qatlam, $n = 2$ bo'lsa, ikkinchi qatlam va hokazo...). Bir qatlamdan ikkinchisiga o'tish energetik sathlarning o'zgarishiga olib keladi.
2. Orbital kvant soni l – elektron bulutining geometrik konfiguratsiyasini (turli xilligini) ifodalaydi. n doimiy bo'lganda, l ning o'zgarishi bilan energetik sathlar o'zgaradi, ammo bu o'zgarish n ning o'zgarishidan kam. $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, qiymatlarni olishi mumkin. l ning qiymatiga qarab quyidagi elektron qobiqlar bo'lishi mumkin: $l = 0$ bo'lsa, *S*–orbital deyiladi va unda elektron bulut shar shaklida bo'lib, markaziy simmetriyaga ega bo'ladi (1.4a.–rasm), $l = 1$ bo'lsa, *P*–orbital deyiladi, elektronlar bulutining taqsimlanishi sakkizga o'xshagan bo'lib, markazida 0 ga teng (1.4b.–rasm). $l = 2$ bo'lsa, *D*–orbital deyiladi, elektron bulutining taqsimlanishi to'rtta qismdan (2 ta sakkizlarni o'zaro markazdan kesishgan holda bo'ladi) (1.4c.–rasm).



1.4.–rasm. Elektron bulutining geometrik konfiguratsiyalari.

3. Magnit kvant soni m – elektron bulutining fazodagi oriyentatsiyasi yo'nalishini ifodalaydi. Berilgan l ning qiymatida elektron bulutining fazoda necha xil yo'nalishga ega bo'lishligini (oriyentatsiyasini) ifodalaydi. Berilgan n va l qiymatlarida m ning o'zgarishi energetik sathlarning o'zgarishiga olib kelmaydi (magnit maydoni bo'lmagan paytda) $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$.
4. Elektronning spini $+(1/2)$ ga yoki $-(1/2)$ ga tengdir.

Elektronlarni qobiqlar bo'yicha joylashishida Pauli prinsipi muhim rol o'ynaydi. Pauli prinsipiga ko'ra har bir elektron qobig'ida 4 ta kvant soni bir xil bo'lgan 2 tadan ortiq elektron bo'lishi mumkin emas. Ular hech bo'lmaganda elektronlarning spinlari yo'nalishi bilan farq qilishlari kerak.

Shunga asosan *S*-qobiq'ida ikkita elektron (H_2 , He_2), *P*-qobig'ida (Li , Be , B , C , N , O , F , Ne) oltitagacha elektron ($1S^2 2S^2 2P^6$) bo'lishi mumkin, Na elementida o'n bitta elektron ($1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$) va hokazo. Neytral atomning tashqi orbitasidagi elektronga valent elektron deyiladi. Unga mos keluvchi qobiqqa – valent qobiq deyiladi.

Ixtiyoriy elektron qobig'i, shu jumladan, valent qobiq ham, uch holatda bo'lishi mumkin. 1–holat bo'sh vakant qobiq, 1 ta elektroni bo'lgan holat, spini kompensatsiya qilinmagan holat $\left[\uparrow\right]$ va 2 ta elektronlarning spinlari o'zaro kompensatsiya qilingan holat $\left[\uparrow\downarrow\right]$, bunga elektron juftlik holat ham deyiladi. Misol tariqasida 1.2.–jadvalda Mendeleyev davriy sistemasida boshlang'ich 11 ta element uchun elektron qobiqlarida elektronlarning taqsimlanishi keltirilgan.

Ba'zan ixchamlik uchun ko'rilayotgan qobiq yozilib, undan oldinigisi yozilmaydi, undan oldingi qobiqlar to'ldirilgan deb qaraladi, masalan, $2S$ desak, undan oldingi $1S^2$, yoki $3S$ desak, undan oldingi $1S^2 2S^2 2P^6$ bor deb qaraladi. *R*-qobiqda elektronlarning taqsimlanishi o'zaro perpendikulyar bo'lgan R_x R_y R_z o'qlardan iborat bo'lib, ularda 1 ta yoki 2 ta elektron bo'lib, valentlik shu elektron spinlarining yig'indisi bilan aniqlanadi, masalan, azotda har bir yo'nalishda bittadan elektron, shuning uchun azot uch valentli. Berilliy, bor va uglerodda $2S$ –holatdagi elektronlarning spinlari o'zaro parallel bo'lganda, ular mos ravishda 2, 3 va 4 valentli bo'ladilar. Neonda *R*-qobig'ining har bir o'qi (R_x R_y R_z) bo'yicha 2 ta elektronlarning spinlari antiparallel bo'lgani uchun, yig'indi spin 0 ga teng, shuning uchun Ne inert bo'lib reaksiyaga kirishmaydi.

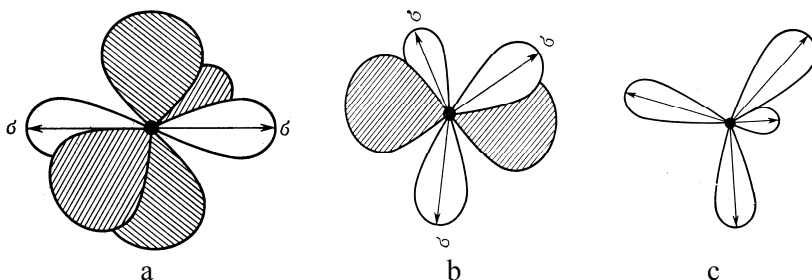
1.2.–jadval.

**Mendeleyev davriy sistemasidagi
ba'zi bir elementlarning elektron qobiqlari va valentliklari**

t/r	ele- ment	elektron qobig'ining tuzilishi								valentlik	misol
1	H	1S ¹	↑							1	H₂
2	He	1S ²	↑↓							0	–
3	Li	1S ² 2S ¹	↑↓	↑						1	Li H
4	Be	1S ² 2S ²	↑↓	↑↓						0 (2)	B₂H₂
5	B	1S ² 2S ² 2P ¹	↑↓	↑↓	↑					1 (3)	BH, B₂H₂
6	C	1S ² 2S ² 2P ²	↑↓	↑↓	↑	↑				2 (4)	CH₄
7	N	1S ² 2S ² 2P ³	↑↓	↑↓	↑	↑	↑			3	NH₃
8	O	1S ² 2S ² 2P ⁴	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑			2	OH₂
9	F	1S ² 2S ² 2P ⁵	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑			1	F H
10	Ne	1S ² 2S ² 2P ⁶	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓			0	–
11	Na	1S ² 2S ² 2P ⁶ 3S ¹	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑		1	Na H
			1S	2S	P _x	P _y	P _z	3S			

§1.3. Gibridizatsiya va elektron o'tish tiplari.

Elektronning «pastki» orbitaldan, «yuqori» orbitalga o'tkazish yo'li bilan atomning uyg'ongan holati uchun energetik sathlarni aniqlash mumkin. Masalan, uglerod uchun 2S holatdagi elektronlarning bittasini **2P**–orbitalga o'tkazish mumkin. Shunday qilib, har bir valent orbitalariga bittadan spinlari kompensatsiya qilinmagan elektron mos keladi. Bu jarayonga gibridizatsiya (chatishtirish) deyiladi. **S**– va **P**–orbitalar bo'yicha uch xil gibridizatsiya bo'lishi mumkin, ularning har biri uchun atomning valent holatlari mos keladi.



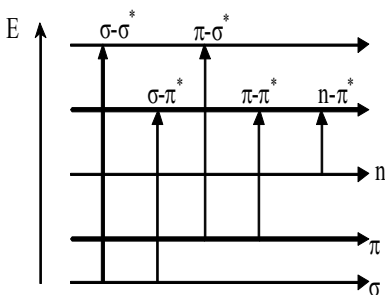
1.5.–rasm. Gibridizatsiya jarayonlari
a) SP –gibridizatsiya, b) SP^2 –gibridizatsiya, c) SP^3 –gibridizatsiya

1. Gibridizatsiya **SP** (uchinchi valent holat) – bu yerda bitta **S** –orbital va bitta **P** –orbitalni ikkita shunga mos gibrid orbitallar bilan almashtirish mumkin (qarang, 1.5a.–rasm). Bu gibrid orbitalga **σ** –orbitallari deyiladi. Misol: suv molekulasida bitta $1S$ dagi vodorod elektroni kislorodning **P** –qobig'iga o'tishi natijasida **SP** –gibridizatsiya **σ** –bog'lanish kimyoviy bog'lanish vujudga keladi. **σ** –orbitallarning ko'rinishi xuddi **P** –orbitallari 8 ning yarmiga o'xshagan bo'ladi, bu orbitallar **S** –va **P** –orbitallardan farq qiladi. Har bir **σ** –orbitallar simmetriya o'qiga ega bo'lib, shu o'qqa nisbatan cho'zilgan bo'ladi va yadroga nisbatan u yoki bu tomonga yo'nalgan bo'ladi, ya'ni fazoviy yo'nalishga ega. Ko'rilayotgan holda (**SP** –gibridizatsiya holida) 2 ta **σ** –orbitallar o'qlari o'zaro mos tushadi, ularning yo'nalishlari orasidagi burchak 180^0 ni tashkil etadi. Shuning uchun bu **SP** –gibridizatsiyaga chiziqli yoki diagonal gibridizatsiya deyiladi. Ko'rilayotgan holda **σ** –gibridizatsiya bitta **S** – va bitta **P** –orbitallardan hosil bo'lganligi uchun, bu gibridizatsiya xarakteri 0,5 (yarim)ga teng deyiladi.

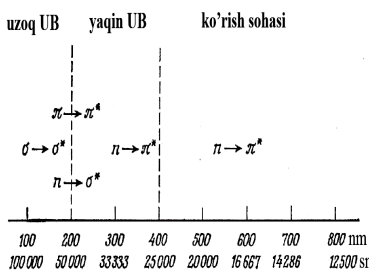
2. Gibridizatsiya **SP^2** (ikkinchi valent holat) – bu yerda bitta **S** – va 2 ta **P** –orbitallar gibridizatsiyasi natijasida hosil bo'lgan 3 ta **σ** –orbitallari bilan ifodalanadi (qarang, 1.5b.–rasm). Bu **σ** –orbitallarning simmetriya o'qlari bir tekislikda joylashgan bo'lib, o'zaro 120^0 tashkil qilgan to'g'ri burchakli

uchburchakning cho'qqisiga qarab yo'naltirilgan bo'ladi. Bu gibridizatsiyaga ishtirok etmagan bitta P -orbital σ -orbitallariga perpendikulyar yo'naltirilgan bo'ladi. SP^2 -gibridizatsiya, trigonal gibridizatsiya deyiladi. Bu SP^2 -gibritizasiya xarakteri 1/3 ga teng.

3. Gibridizatsiya SP^3 (birinchi valent holat) – bu yerda bitta S - va 3 ta P - orbitalar gibridizatsiyasi natijasida hosil bo'lgan 4 ta σ -orbitallar bilan almashtiriladi (qarang, 1.5c.-rasm). Bu σ -orbitallarning simmetriya o'qlari o'zaro $109^\circ 24'$ ni tashkil qilib, tetraedrning markazidan uning uchiga yo'nalgan bo'ladi. Shuning uchun bu gibridizatsiyaga tetraedrik gibridizatsiya deyiladi va gibridizatsiya xarakteri 0,25 ga teng. Valent S - va P -orbitallarni gibridizatsiyalari natijasida yuqorida ko'rilgan hollardan tashqari, yana qator o'zaro har xil joylashgan σ -orbitallar hosil bo'lishi mumkin.



1.6.–rasm. Molekula energetik holatining joylashish sxemasi va elektron o'tishlar tiplari.



1.7.–rasm. Molekulalarda elektron o'tish tiplari va ularga mos keluvchi spektral sohalari.

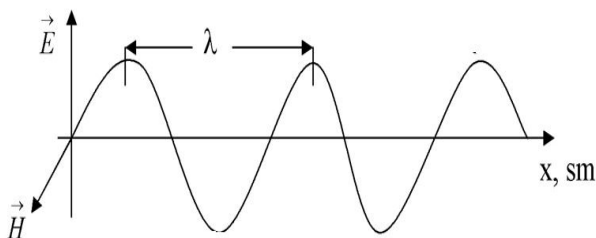
Shuni alohida ta'kidlash kerakki, ko'rib o'tilgan 1-, 2- va 3-gibridizatsiya holatlariga mos keluvchi energetik sathlar, ularni hosil qilishda ishtirok etuvchi boshlang'ich valent S - va P -orbitallarga mos keluvchi energetik sathlardan yuqori turadi. Molekula energiyani yutgandan keyin uyg'ongan holatga

keladi (agar energiya yetarli bo'lsa). Bu yutilgan energiya molekulaning uyg'ongan holatidagi atomlari orasidagi bog'lanishni kuchsizlantiradi, hatto molekulani dissosiasiyaga olib kelishi mumkin. Odatda, uyg'ongan holat (*) bilan belgilanadi, demak, molekulada quyidagi elektron o'tishlar bo'lishi mumkin: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$

§1.4. Elektromagnit¹ nurlanish asoslari va uning xarakteristikalarini.

Tabiatda vaqt o'tishi bo'yicha takrorlanib turuvchi jarayonlar ko'p uchraydi. Masalan, biror jismning muvozanat holati atrofida u yoki bu tomonga o'tib turishi, matematik mayatnik, molekuladagi yadrolarning muvozanat holat atrofida tebranib turishi va h.k. Tebranishning tarqalishiga to'lqin deyiladi. To'lqinning tarqalish yo'nalishiga nur deyiladi. Nurlar dastasi esa yorug'likni tashkil qiladi.

To'lqinning bir to'la tebranish vaqtida bosib o'tgan yo'lga to'lqin uzunligi deyiladi va odatda, λ -harfi bilan belgilanadi. To'lqin uzunligi metr va uning ulushlarida hamda angstromda ($\text{\AA}$) o'lchanadi ($1 \text{\AA} = 10^{-8} \text{sm}$).



1.8.-rasm. To'lqin uzunligiga doir.

¹ Elektromagnit nurlanish dualizm – to'lqinlar harakati hamda zarrachalar to'plami tabiatiga ega. Yorug'likning to'lqin tabiati interferensiya hodisalarini o'rganishda Tomas Yung tomonidan tajribada tasdiqlangan. Elektromagnit nurlanishning kvant nazariyasining isboti sifatida Kompton effektini ko'rsatish mumkin.

Spektrning ko'rish va ultrabinafsha (UB) sohasida to'liq uzunligi (nm) da o'lchanadi. $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ sm}$. Infraqizil (IQ) sohada to'liq uzunligi mikrometrdan o'lchanadi ($1 \text{ mkm} = 10^{-3} \text{ nm}$).

1.3.-jadvalda molekulyar spektroskopiya uchun muhim bo'lgan ko'rish va UB sohada joylashgan to'liq uzunliklari keltirilgan.

1.3.-jadval.

Elektromagnit nurlanish spektrining optik qismi.

<i>Spektral soha</i>	<i>To'liq uzunligi λ, nm</i>	<i>To'liq soni $\bar{\nu}$, sm^{-1}</i>	<i>Energiya E, eV</i>	<i>Yorug'likning molekullarga ta'siri natijasida vujudga keladigan jarayonlar</i>
UB: vakuum uzoq yaqin	< 200 200–400	$>5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4$ – $2,5 \cdot 10^4$	10^2 –10	Elektron o'tishlar
ko'rish	400–700	$2,5 \cdot 10^4$ – $1,3 \cdot 10^2$	10 – 1	Elektron o'tishlar
IQ: yaqin uzoq	700– $7,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$ – $1,3 \cdot 10^2$ $1,3 \cdot 10^2$ – 10		Molekulaning tebranishi. Molekulaning aylanishi

Birlik vaqt ichida magnit va elektr maydon kuchlanganliklarining amplitudalari necha marotaba o'zlarining eng katta qiymatiga erishuvlarini ko'rsatadigan kattalikka elektromagnit to'liqning chastotasi deyiladi va ν bilan belgilanadi yoki soddaroq qilib aytilsa, bir sekund ichida bo'ladigan tebranishlar soniga chastota deyiladi. Chastota Gerslarda o'lchanadi ($1 \text{ Hz} = \text{s}^{-1}$). λ va ν o'zaro quyidagicha bog'langan $\nu\lambda = c$, bu yerda c – yorug'likning bo'shliqdagi

tezligi $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ sm} \cdot \text{s}^{-1}$. To'liq soni – birlik uzunlikda qancha to'liq uzunligi joylashishi mumkinligini ifodalaydigan fizik kattalik bo'lib, $\bar{\nu}$ orqali belgilanadi. Demak, $\bar{\nu} = 1/\lambda$, $\bar{\nu}$ odatda, sm^{-1} da o'lchanadi, $\text{sm}^{-1} = (1 \text{ mkm}) \cdot 10^4$.

Nurlanish energiyasi $E = h\nu$, bu yerda h – Plank doimiysi bo'lib, $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ga teng. Plank doimiysi elektronvoltlarda (eV), yoki sm^{-1} da, yoki kaloriyalarda (kal) o'lchanishi mumkin. 1.4.–jadvalda turli o'lchov birliklari orasidagi bog'lanish keltirilgan. Bitta zarrachaga mos keluvchi energiya erg va eV larda, bir gramm molekulaga (mol) mos keluvchi energiya esa kaloriyalarda keltirilgan.

1.4.–jadval.

Elektromagnit to'liqlarni ifodalaydigan turli o'lchov birliklari orasidagi bog'lanish.

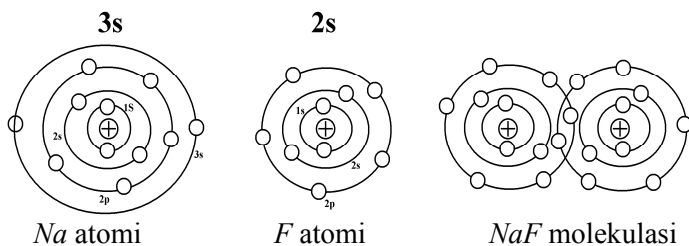
<i>Birlik-lar</i>	sm^{-1}	sek^{-1} (Hz)	<i>erg</i>	<i>eV</i>	$^{\circ}K$	<i>kal/mol</i>
1 sm^{-1}	1	$2,99793 \cdot 10^{10}$	$1,98618 \cdot 10^{-16}$	$1,23977 \cdot 10^{-4}$	1,4388	2,8584
1 sek^{-1} $= 1 \text{ Hz}$	$3,33563 \cdot 10^{-11}$	1	$6,6252 \cdot 10^{-27}$	$4,13541 \cdot 10^{-15}$	$4,7994 \cdot 10^{-11}$	$0,95447 \cdot 10^{-10}$
1 erg	$5,0348 \cdot 10^{15}$	$1,5094 \cdot 10^{26}$	1	$6,2414 \cdot 10^{11}$	$7,2440 \cdot 10^{15}$	$1,4407 \cdot 10^{10}$
1 eV	8066,0	$2,41814 \cdot 10^{14}$	$1,60221 \cdot 10^{-12}$	1	11605,4	23082
$1^{\circ} K$	0,69502	$2,0836 \cdot 10^{10}$	$1,38044 \cdot 10^{-16}$	$0,86167 \cdot 10^{-4}$	1	1,9888
1 kal/mol	0,34947	$1,0477 \cdot 10^{10}$	$6,9412 \cdot 10^{-17}$	$4,3323 \cdot 10^{-5}$	0,50282	1

§1.5. Atomlardan molekulaning hosil bo'lishi.

Quyidagi ikki guruh elementlar misolida atomlardan molekulaning hosil bo'lishini qarab chiqamiz.

- Birinchi guruh bu shunday elementlar guruhiki, ulardagi atomlarning tashqi elektron qobig'ida faqat bitta elektron bor (*Li, Na, K, Pb, Cs, Fr...*). Bu elementlarda tashqi orbitadagi elektron atom bilan uncha mustahkam bog'lanmagan (ionizatsiya potentsiali kichik), natijada atom bu elektronni osonlik bilan yo'qotishi mumkin.
- Ikkinchi guruh bu shunday elementlar guruhiki, ulardagi atomlarning tashqi elektron qobig'ida 7 tadan elektron bor (*F, Cl, Br, I...*). Bu guruh elementlari katta ionizatsiya potentsialiga ega bo'lib, tashqaridan elektronni qabul qilib olish imkoniyatiga ega.

Agar birinchi guruh atomlari ikkinchi guruh atomlariga yaqinlashsa, masalan, *Na* atomi *F* atomiga yaqinlashsa, u holda *Na* atomi o'zining tashqi orbitasidagi bitta elektronini *F* atomiga berib, o'zining tashqi elektron qobig'ida 8 ta elektroni bo'lgan musbat ionga aylanadi. *F* atomi esa o'zining tashqi orbitasiga bitta elektronni qabul qiladi va uning ham tashqi elektron qobig'ida 8 ta elektron bo'lib, manfiy ionga aylanadi. Bu turli zaryadga ega bo'lib qolgan ionlar o'rtasida elektrostatik tortishish kuchi vujudga keladi va bu kuch ionlarni molekulaga birlashtiradi.

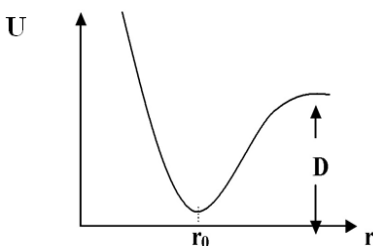


1.9.–rasm. NaF molekulasi hosil bo'lishi.

Shunday yo'l bilan hosil bo'lgan molekulalarga ionli molekulalar deyiladi va ular asosan geteropolyar molekulalarga tegishli. Fizik nuqtai nazardan ionli bog'lanishda ta'sir etuvchi ionlar o'rtasida to'liq zaryad almashinish vujudga keladi (ko'rilayotgan holda elektron almashinish). Ionlarning bir-biriga tortish potentsial energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$U(r) = -e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_0, \quad (1.1.)$$

bu yerda r_0 – ionlar orasidagi masofa. Zaryad almashinish natijasida hosil bo'lgan ionlar o'rtasida itarish kuchlari ham mavjud. Agar ionlar o'rtasida itarish kuchlari bo'lmaganda edi, bu ionlar bir-birlarining ichlariga kirib borishlari mumkin edi.



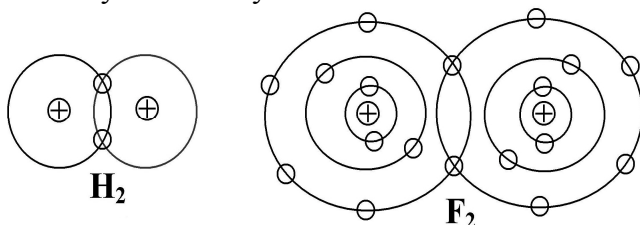
1.10.–rasm. Ionlar o'zaro ta'sir potentsial energiyasining yadrolar orasidagi masofaga bog'liqligi.

Ana shu itarish kuchlari ionlar orasidagi masofa juda kichik bo'lganda katta qiymat oladi va masofa oshishi bilan juda tez kamayadi. Ma'lum masofada ana shu ionlar o'rtasidagi tortishish va itarish kuchlari tenglashadi, natijada $r = r_0$ bo'lganda (1.10.–rasm) potentsial energiya minimum qiymatga ega bo'ladi va shunda turg'un molekula vujudga keladi.

§1.6. Kovalent bog'lanish orqali molekulaning hosil bo'lishi.

Gomeopolyar molekulalarda atomlarni molekulada ushlab turuvchi kuchlarni ionli bog'lanish asosida tushuntirib bo'lmaydi ($H_2, O_2, N_2, \dots$), bu yerdagi har bir atom o'zaro teng.

Bu molekullarning hosil bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin. Bizga ma'lumki, ikkita bir xil zaryad bir-birini itaradi $\leftarrow \oplus \oplus \rightarrow$. Agar ana shu bir-birini itarib turuvchi zaryadlar o'rtasiga teskari zaryadli zarrachani joylashtirsak, ko'rilayotgan holda elektronni, u holda zaryadlarni bir-biriga yaqinlashtiruvchi kuch paydo bo'ladi $\oplus \rightarrow - \leftarrow \oplus$. Manfiy zaryadga musbat zaryadlar tomonidan ta'sir qiluvchi kuchlar o'zaro tenglashadi. Ana shunda atomlarni molekulada ushlab turuvchi kuchlar, ya'ni kovalent bog'lanish vujudga keladi. Agar buni H_2 va F_2 molekullari misolida olib qarasaq, u holda quyidagi ko'rinishda bo'ladi. Bu yerda atomlardan molekula hosil bo'lganida har bir atomdagi ichki elektron o'zlariga tegishli bo'lib qolib, atomlarning tashqi orbitasidagi elektronlari har ikkala atom atrofida aylana boshlaydi.



1.11.–rasm. H_2 va F_2 molekullar misolida kovalent bog'lanishning vujudga kelishi.

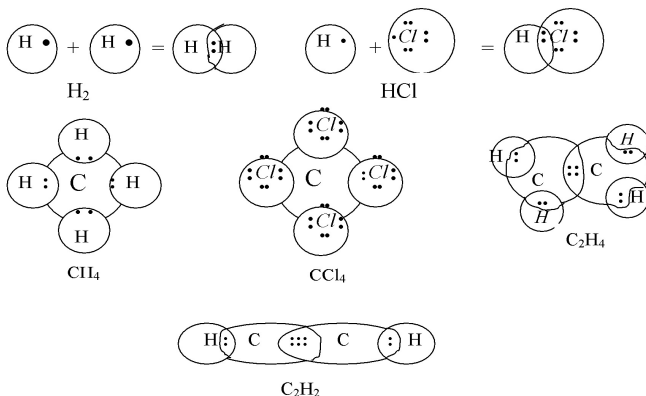
Atomlarning tashqi orbitasidagi elektronlar teng huquqli bo'lib, bu atomlar o'zlarining elektronlari bilan almashgandek bo'lib qoladi. Shuning uchun bunday ta'sirga almashinish ta'siri deyiladi va shu elektronlar atomlarning molekulada birlashtirib turadi. H_2 molekulasi ionlashganda ham (H_2^+), ya'ni orbitasidagi bitta elektronni yo'qotganda ham, qolgan bitta elektron har ikkala yadroga tegishli bo'lib, shu yadrolarni molekulada saqlab qolishga sababchi bo'ladi.

1916 yilda Lyuis atom va molekullarning elektron tuzilishini solishtirib quyidagi xulosaga keldi: atomlardan kimyoviy yo'l bilan molekula hosil bo'lishda asosan 2 ta

elektron ishtirok etadi. Hosil bo'lgan bir juft elektron har ikkala ta'sir qiluvchi atomlarga tegishli bo'lib qoladi. Bunday bog'lanishga kovalent bog'lanish deyiladi. Agar har bir valent elektronni nuqta (•) bilan belgilasak, u holda kovalent bog'lanishni 1.12.–rasmda ko'rsatilgandek ifodalash mumkin. Ikki karrali bog'lanishga 4 ta elektron, uch karrali bog'lanishga 6 ta elektron ishtirok etadi. ...C₂H₄... bu yerda bitta ikkilamchi bog'lanish (C = C) va 4 ta birlamchi bog'lanish (C–H) ishtirok etadi; (C₂H₂) da bitta uchlamchi C ≡ C va 2 ta birlamchi C – H bog'lanish ishtirok etadi.

Kovalent bog'lanish nazariyasi. Ikkita atom orasida kovalent bog'lanish hosil bo'lishi uchun:

1. Bu atomlarning valent elektron bulutlarining fazoda qisman bo'lsa ham o'zaro ustma–ust tushishi kerak. Shu o'zaro ustma–ust tushish sohasi qancha katta bo'lsa, bog'lanish shuncha mustahkam bo'ladi.

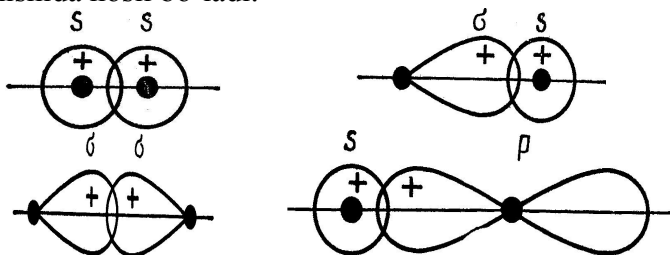


1.12.–rasm. Kovalent bog'lanish.

2. Agar shu o'zaro ustma–ust tushuvchi orbitalarda ikkita spinlari o'zaro antiparallel bo'lgan elektronlar joylashsa, o'sha vaqtda bog'lanish hosil bo'ladi. Agar spinlari o'zaro parallel bo'lsa, elektronlar o'rtasida itarish kuchlari vujudga keladi va bog'lanish hosil bo'lmaydi.

3. Kovalent bog'lanish elektronlarning yadrolar bilan o'ziga xos ta'siri natijasida vujudga keladi. Aytilganlarga muvofiq vodorod atomi uchun kovalent bog'lanish ikkita $1S$ -orbitalarning o'zaro qisman bo'lsa ham ustma-ust tushishidir, bunda ikkita elektronlarning spinlarini o'zaro kompensatsiyalaydilar, ya'ni spinlar anti paralleldirlar.

Shunday molekular borki, ularda ionli va kovalent bog'lanish ishtirok etadi. 1.13.-rasmda keltirilgan SS , σS , $\sigma\sigma$, $S\pi$ – bu paytlarda σ -bog'lanish vujudga keladi. Bu bog'lanishlarda bitta bosh simmetriya o'qi bo'lib, u yadrolar markazidan o'tadi. Biror bir atomni shu o'q atrofida aylantirganimizda orbitallarning o'zaro ustma-ust tushish maydoni va unga mos ravishda bog'lanish energiyasi o'zgarmaydi. P -orbitallarning o'zaro maksimal ustma-ust tushishi shu sakkizlarning o'zaro parallel joylashishida hosil bo'ladi.

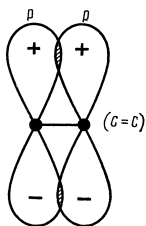


1.13.-rasm. Ionli va kovalent bog'lanish.

Bunday o'zaro ustma-ust tushish π -bog'lanishga mos keladi. π -bog'lanish atomlarni valent P -orbitallariga mos kelganligi uchun, unga π -orbitallari deyiladi. π -bog'lanish simmetriya tekisligiga ega.

Ikkita atom orasidagi birlamchi bog'lanish σ -bog'lanish, ikkilamchi bog'lanish ham σ – bog'lanish bilan, birga π -bog'lanish ham yordamchi (dublyor) bog'lanish sifatida ishtirok etadi. Uchlamchi bog'lanishda bitta σ -bog'lanish va ikkita o'zaro perpendikulyar bo'lgan π -

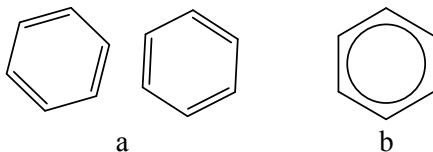
bog'lanish ham ishtirok etadi. O, S, N kabi atomlarda n elektron bo'lib ular bog'lanishda ishtiroq etmaydilar. Ba'zan kimyoviy bog'lanishlarda $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ ko'rsatkichlar yoziladi, bu ko'rsatkich ko'rilayotgan holda ikkilamchi π -bog'lanishdagi spinlar paralelligining buzilishini va kelib qo'shilayotgan birlamchi bog'lanishdagi spinlarning qisman kompensatsiyasini hamda qisman π -bog'lanish hosil bo'lganini ifodalaydi. Shunga o'xshash hollarda ya'ni: $\overset{\delta+}{\text{CH}_2} = \text{CH} - \overset{\delta+}{\text{CH}_2}$ va $\overset{\delta-}{\text{CH}_2} = \text{CH} - \overset{\delta-}{\text{CH}_2}$ π -bog'lanishdagi elektron bulutlarning qisman qayta taqsimlanishi va bu yerda kasrli π -bog'lanish birlamchi bog'lanishga yordamchi bog'lanish sifatida vujudga keladi (1.14.-rasm).



1.14.-rasm. π -bog'lanish.

Benzol (C_6H_6) – aromatik uglevodlarning eng oddiy vakillaridan biri (ham uglerod, ham vodorod atomlari ishtirok etganligi uchun uglevodorod deyiladi). 1825 yilda M.Faradey tomonidan ajratib olingan, 1865 yilda A.Kekule benzolning strukturasini bir-biri bilan navbat bilan almashib keladigan birlamchi va ikkilamchi bog'lanishlardan iborat xalqani tavsiya etgan. Hozirgacha mana shu sikllar Kekule nomi bilan yuritilib kelinayapti. Kekulening bu modeli notug'ri, chunki u bo'yicha birlamchi $\text{C} - \text{C}$ bog'lanishlar uzunligi $1,54 \text{ \AA}$, ikkilamchi bog'lanishlarniki esa $\text{C} = \text{C}$ $1,32 \text{ \AA}$ bo'lishi kerak, ammo tajriba ko'rsatadiki, benzol xalkasining bog'lanish uzunliklari bir xil, mustahkamligi ham bir xil. Kekule modeli bo'yicha ikkilamchi bog'lanish, birlamchi bog'lanishga nisbatan

mustahkam bo'lishi kerak, uni buzish uchun ko'proq energiya kerak. Bundan tashqari boshqa olimlar tomonidan ham benzol molekulasiga uchun har xil tuzilishlar taklif etilgan.



1.15.–rasm. Benzol strukturasi doir.

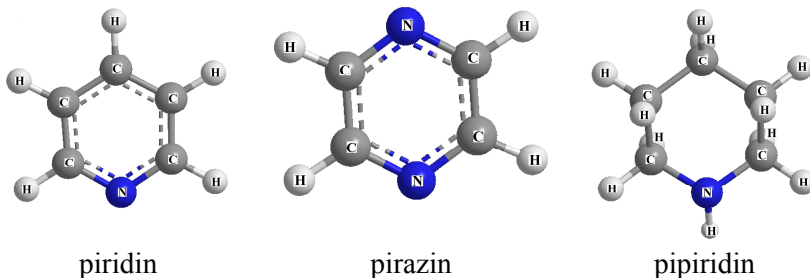
Hozirgi vaqtda benzol molekulasining strukturasi barcha bog'lanishlar o'zaro teng bo'lib, unda π -elektronlar buluti xalqa bo'yicha harakat qiladi. Shuning uchun ba'zan aytadilarki, benzol xalqasi 1,5 boglanishga ega deb (mustahkam birlamchi σ -bog'lanishlar va yarim bog'lanish π -elektronlar, bu yerda yarim, bog'lanish uzunligining yarimi emas, ammo mustahkamligining yarmi ma'nosida tushuniladi: Espander ikkita prujinasi: bitta qattiqroq, ikkinchisi unga nisbatan 1,5 marta kuchsizroq prujinaga o'xshab. Xulosa qilib aytganda, benzol xalqasida bir yarim karrali bog'lanish mavjud deb qabul qilingan (1.15b.–rasm).

Elektromanfiylik. Elektromanfiylik deb, molekuladagi atomning elektronlarni o'ziga torta olish qobiliyatiga aytiladi. Elektromanfiylikni bilgan holda elementlar molekulasidagi atomlarda elektronlar zichligining taqsimlanishini oldindan tasavvur qilish mumkin. Umuman olganda, ikkita bir xil valentli atomlar A va B orasida ion bog'lanish A^+B^- yoki A^-B^+ va A–B kovalent bog'lanish bo'lishi mumkin. Agar ikkita ionli bog'lanishning hissasi bir xil bo'lsa, u holda ko'rilayotgan bog'lanish asosan kovalent bog'lanish (A–B) dan iborat bo'lib, A va B atomlarning elektromanfiyliklari bir xil bo'ladi. Agar ana shu ionli bog'lanishlarning birontasi kattaroq bo'lsa, (masalan, A^+B^-) unda atomlardan bittasi (masalan, B) ko'proq elektromanfiylik qobiliyatiga ega ekanligidan dalolat beradi.

Shu ionlarning strukturasi to'g'ridan-to'g'ri tajribada o'lchash murakkab. Buni aniqlash uchun odatda, biron-bir kattaliklarni o'lchab, shunga solishtirib fikr yuritish mumkin (hodisalar: atomlardagi masofani yoki dipol momentini o'lchab, yoki refraksiyasini o'rganib elektromanfiylik to'g'risida mulohaza yuritish mumkin). Ammo, bu yo'llar bilan aniqlangan elektromanfiylik bir xil element uchun, har xil shkalalarda bir xil emas, har xil bo'lib chiqadi.

π -komplekslar. Shunday moddalar borki, ular elektronlarni qabul qilib olishi mumkin (elektronoakseptor deyiladi, masalan: kationlar, metallar va ularning tuzlari). Shunday moddalar borki, ular elektronlarni berish qobiliyatiga ega, ularga elektronodonor deyiladi (masalan: aromatik moddalar). Elektronodonor va elektronoakseptorlar o'zaro π -elektron yordamida komplekslar hosil qiladilar (vodorod bog'lanish). Ba'zan bitta molekulada ham elektronodonor, ham elektronoakseptor guruhlari bo'lishi mumkin.

Agar benzol xalqasidagi uglerod o'rniga boshqa atom qo'yilsa, masalan, azot, u holda hosil bo'lgan moddaga geterotsiklli modda deyiladi (masalan: piridin, C_5H_5N , bitta **CH** o'rniga azot kelayapti). Bu benzolga nisbatan butunlay boshqa xususiyatlarga ega.



1.16.–rasm. Geterotsiklli moddalar.

Agar piridinga bitta vodorod qo'shilsa pipiridin hosil bo'ladi. Pipiridinda azot to'rt valentli, demak, u yana bog'lanishga ishtrok etishi mumkin. Shuning uchun ham pipiridin asosli modda ya'ni protonni qabul qilishi mumkin.

§1.7. Izomeriya hodisasi va turlari.

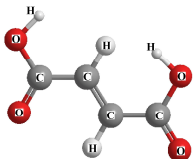
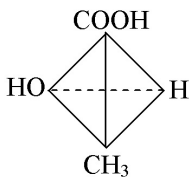
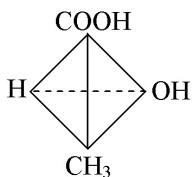
Izomerlar deb, tarkibi va molekulyar massasi bir xil, biroq tuzilishi va xossalari har xil moddalarga aytiladi. Izomeriya hodisasini 1823 yilda Yu.Libix kashf etgan. U kumush filminati $A_g - O - N = C$ bilan kumush izosianati $A_g - N = C = O$ ning tarkibi bir xil, lekin xossalari har xilligini ko'rsatgan. «Izomeriya» (yun) terminini 1830 yilda I.Berselius taklif etgan.

Izomeriyaning asosiy turlari: strukturaviy va fazoviy. Strukturaviy izomeriyada molekula tarkibidagi atomlarning har xil bog'lanishlari orqali vujudga keladi (yuqoridagi misol). Atomlar yoki atom guruhining fazoda har xil joylashishiga fazoviy izomeriya deyiladi.

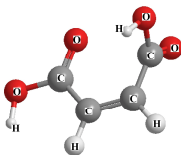
Strukturaviy izomeriyaga hatto har xil sinfga kiruvchi moddalar misol bo'ladi. Masalan: C_2H_6O – etil spirti ham bo'lishi mumkin: CH_3CH_2OH va dimetilefir CH_3OCH_3 , izomeriyaning asosiy turlaridan biri bu, toutomeriya yoki dinamik izomeriya ham deyiladi. Modda ikki yoki undan ortiq izomer shakllarda bo'lib, ular osonlik bilan bir shakldan boshqa shaklga o'tib turadilar.

Fazoviy izomeriyadan biri – bu optik izomeriyadir. Bunda berilgan modda ikkita o'zaro ko'zguli assimetrik izomer tuzilishda bo'ladi. Bu izomerlar yorug'lik qutblanish tekisligini o'zaro qarama-qarshi tomonga aylantiradi.

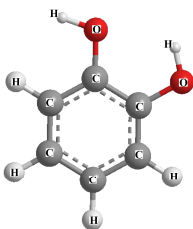
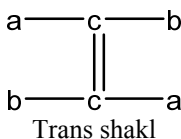
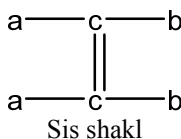
Geometrik izomeriya – bu ikkilamchi bog'lanish (a) tekisligiga yoki xalqa tekisligiga nisbatan atomlar guruhi har xil joylashadi.



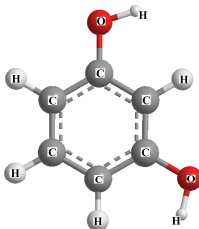
Fumar kislotalasi (trans-izomer)



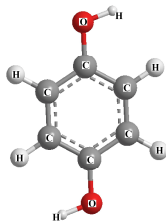
Malein kislotalasi (sis-izomer)



Pirokatexin kristall,
rangsiz

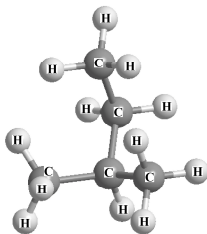


Rezorsin

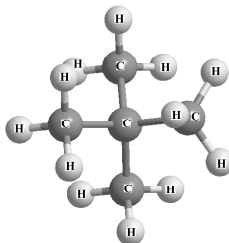


Gidroxinon kristall,
rangsiz

Strukturaviy izomeriyaning yana bir turi sifatida fenomni ko'rsatish mumkin. To'yingan uglevodorod qatorida, bog'lanishning to'rtinchi qiymatidan boshlab ($n = 4$) izomer hodisalar yaqqol namoyon bo'la boshlaydi. Masalan, $n = 5$ bo'lganida C_5H_{12} da uchta izomer bo'lishi mumkin. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ – penton.



Izopentan



Tetrametilmetan

Qatorning uzayishi bilan izomerlar soni juda tez ko'payib ketadi, masalan, $C_{13}H_{28}$ da 802 ta izomer, $C_{20}H_{42}$ da 366000 ta izomer bo'lishi mumkin ekan.

§1.8. Molekulani tavsiflovchi asosiy fizik kattaliklar.

Massa – moddani tashkil qilgan materiya miqdori bo'lib, materiyaning inersion va gravitatsion xususiyatlarini tavsiflaydi. Berilgan moddaning molekulasi qaysi yo'l bilan hosil qilinishidan qat'iyl nazar, bir xil massaga ega. Massaning o'lchov birligi gramm (g).

Atom va molekularning massalari nihoyatda kichik bo'lganligi uchun odatda, atom va molekularning nisbiy massalari bilan ish ko'riladi. 1963 yildagi xalqaro kelishuvga asosan moddalarning atom va molekularining massalarini uglerod 12 (^{12}C) izotopining massasi bilan taqqoslash qabul qilingan. Standart sifatida ^{12}C massasi 12 ga teng deb olingan. Berilgan kimyoviy elementning molekulyar massasi deb, shu element massasining uglerod ^{12}C izotopining molekulyar massasiga bo'lgan nisbatiga aytiladi va u o'lchovsiz kattalikdir.

Modda miqdori. Xalqaro birliklar (SI) sistemasida modda miqdori sifatida shu moddani tashkil qiluvchi strukturali elementlar, qismlar qabul qilingan va mollarda o'lchanadi. Birlik sifatida 1 mol, ya'ni 0,012 kg uglerod ^{12}C izotopidagi strukturali elementlar miqdoriga teng bo'lgan strukturali elementlar miqdori qabul qilingan. Bu shuni

anglatadiki, barcha moddalarning bir molida shuncha miqdorda (bir xil sonda) strukturali elementlar mavjud. Bu songa Avogadro soni deyiladi va u $N_A = 6,32 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ga teng. Strukturali elementni atom, molekula, ion, boshqa zarrachalar yoki zarrachalar to'plami tashkil etishi mumkin. Ixtiyoriy moddaning bir molida Avogadro soniga teng bo'lgan zarrachalar mavjuddir. 10 g suvda qancha modda miqdori borligini aniqlash uchun shu massani suv molekulasi-ning nisbiy molekulyar massasiga bo'lish kerak. Suv molekulasi-ning nisbiy molekulyar massasi 18 ga teng bo'lganligi uchun 10 g suvdagi modda miqdori $10/18 \text{ mol}$ ga teng bo'ladi. Agar suvdan 18 g olinsa, shuncha suvda Avogadro soniga teng miqdorda molekula bo'lar edi. Shuncha suv miqdoriga 1 *mol* suv moddasi bor deyiladi. Agar 1 *mol* miqdordagi modda massasini μ va berilgan modda molekulasi-ning massasini m bilan belgilasak, unda $\mu / m = N_A$ – Avogadro sonini beradi. Bu yerdan $\mu = N_A \cdot m$ – moddaning molyar massasi. Bir *mol* modda massasiga molyar massa deyiladi. Molyar massa *kg/mol* birligida o'lchanadi. Modda miqdori *kilomol* = 1000 *mol* yoki *millimol* = 10^{-3} mol kabi birliklarda ham berilishi mumkin.

Inersiya momenti. Ikki atomli molekulaning inersiya momenti deb, quyidagi ifodaga aytiladi:

$$I = M \cdot r^2, (1.2.)$$

bu yerda r – molekulani tashkil qiluvchi atomlar yadrolari orasidagi masofa, $M = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$ ga keltirilgan massa deyiladi. m_1 va m_2 – molekulani tashkil qiluvchi atomlarning massalari.

Vodorod molekulasi (H_2) uchun:

$$M = 0,84 \cdot 10^{-24} \text{ g}, r = 0,74 \text{ \AA} = 0,74 \cdot 10^{-8} \text{ sm},$$

$$I = 0,84 \cdot 10^{-24} \text{ g} \cdot (0,74)^2 \cdot 10^{-16} = 0,46 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2.$$

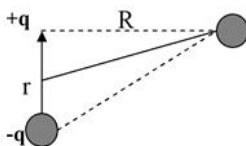
Yod molekulasi uchun (I_2):

$$M = 1,06 \cdot 10^{-22} \text{ g}, r = 2,667 \cdot 10^{-8} \text{ sm},$$

$$I = 1,06 \cdot 10^{-22} \text{ g} \cdot (2,667)^2 \cdot 10^{-16} = 0,75 \cdot 10^{-37} \text{ g} \cdot \text{sm}^2.$$

Bu misollardan ko'rinadiki, yod molekulasining inersiya momenti vodorod molekulasiga nisbatan uch tartibga kattadir.

Dipol momenti. Eng oddiy holda molekulani dipol deb qarash mumkin. Zaryadlarning absolyut qiymatlari o'zaro teng bo'lgan teskari ishorali va bir-biriga nisbatan r – masofada joylashgan ikkita nuqtaviy zaryadlar sistemasiga dipol deyiladi.



1.17.–rasm. Dipol.

Dipollarni tavsiflovchi asosiy fizik kattalik uning dipol momentidir (P).

$$P = qr, \quad (1.3.)$$

bu yerda q – zaryad, P – vektor kattalik bo'lib, manfiy zaryadlarning markazidan musbat zaryadli zarrachalar markaziga yo'nalgan deb qabul qilingan². Dipol momentining fizik ma'nosi: dipol tomonidan katta masofalarda ($R \gg r$) hosil qilingan elektr maydoni hamda tashqi elektr maydonlarning dipolga ta'sirini ifodalaydi. Dipol tomonidan hosil qilingan maydon dipoldan uzoqlashgan sari $1/R^3$ qonunga muvofiq juda tez kamayadi. Ko'p zaryadli elektroneytral sistemaning dipol momenti quyidagicha aniqlanadi:

$$P = \sum_{i=1}^n q_i r_i, \dots, \quad (1.4.)$$

bu yerda q_i – i inchi zarrachaning zaryadi, r_i – uning radius vektori. Sistemaning dipol momenti koordinata boshini tanlashga bog'liq bo'lmay, unda zarralarning o'zaro qanday joylashishi hamda zaryadlarning kattaligi bilan aniqlanadi. Dipol momenti kattaligi jihatidan elektron zaryadining

²Ba'zi bir kitoblarda, dipol momentining yo'nalishi musbat zaryadlardan manfiy zaryadlar markaziga yo'nalgan deb qabul qilingan [2].

($e=4,8 \cdot 10^{-10}$ el.o'l.birl.) $1\text{\AA}$ (10^{-8} sm) bo'lgan ko'paytmasiga teng, ya'ni $4,8 \cdot 10^{-18}$ el.o'l.birl. Odatda, molekulalarning dipol momentini Debaylarda ifodalash qabul qilingan: $1D=4,8 \cdot 10^{-18}$ el.o'l.birl. Dipol momenti bo'yicha molekula-larni quyidagi ikki guruhga bo'lish qabul qilingan: $P \neq 0$ va $P = 0$. Agar molekulaning markaziga nisbatan zaryadlar tekis taqsimlangan bo'lsa, ya'ni sferik-simmetrik bo'lsa, u holda ularning yig'indi dipol momenti nolga teng bo'ladi va bunday molekulalarga qutbsiz molekulalar deyiladi. Bu shart bajarilmaganda, ya'ni molekulaning markaziga nisbatan zaryadlar tekis taqsimlanmagan bo'lsa, u holda bunday molekulaning yig'indi dipol momenti noldan farqli bo'ladi va bunday molekulalarga qutbli molekulalar deyiladi. Qutbli molekulalarga geteropolyar va qutbsiz molekulalarga gomeopolyar molekulalarni misol qilib ko'rsatish mumkin.

1.5.-jadval.

Ba'zi molekulalarning dipol momentlari.

<i>Molekula</i>	<i>P, D</i>	<i>Molekula</i>	<i>P, D</i>
<i>HJ</i>	0.38	<i>CH₃OH</i>	1.71
<i>HBr</i>	0.79	<i>H₂O</i>	1.84
<i>HCl</i>	1.08	<i>HF</i>	1.91
<i>NH₃</i>	1.48	<i>KJ</i>	6.8
<i>C₂H₅OH</i>	1.67	<i>NaCl</i>	10

Qutblanuvchanlik. Elektr maydoni ta'sirida molekulaning tashqi orbitasidagi elektroni maydonga qarab oriyentasiyalana boshlaydi, natijada molekulaning elektron qobig'i deformatsiyalanadi. Shu o'zgarishni ufodalaydigan fizik kattalikka qutblanuvchanlik deyiladi va odatda, α harfi bilan belgilanadi. Bir xil maydon ta'sirida har xil modda molekulalari o'zlariga xos qutblanuvchanlikka ega, shuning uchun ham α ni aniqlash muhimdir. Nisbatan kichik maydonlar uchun $\vec{P}$ va $\vec{E}$ orasida quyidagi bog'lanish bor:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E}, \quad (1.5.)$$

(1.3.)– va (1.5.)–ifodalardan $q \cdot r = \alpha \vec{E}$ deb, yozish mumkin, bundan esa

$$\alpha = qr / E, \quad (1.6.)$$

kelib chiqadi. Elektr maydoni kuchlanganligi quyidagi o'lchov birligiga ega: $E = \frac{[zaryad] sm \cdot sm^2}{[zaryad]} = sm^3$. Demak, $[\alpha]$ –

hajmga o'xshab sm^3 larda o'lchanadi. Kattaligi jihatidan α molekula elektron qobig'ining hajmiy tartibida bo'ladi. Atomlarning radiusi taxminan $10^{-8} sm$ ga teng bo'lsa, unda elektron qobig'ining hajmi $\approx 10^{-24} sm^3$ bo'ladi.

Qutbsiz molekulalar qutblanuvchanlikka ko'proq moyil bo'lib, tashqi maydon ta'sirida, «majburiy» dipol momentiga ega bo'ladilar. Tashqi maydonning olinishi bilan molekuladagi boshlang'ich elektronlar taqsimlanishi qaytadan tiklanadi va vujudga kelgan dipol momenti yo'qoladi. Tashqi maydon ta'sirida qutbli molekulalarning elektron qobiqlari qutbsiz molekulalarnikiga nisbatan sezilarli o'zgarmaydi, deyarli doimiy qoladi.

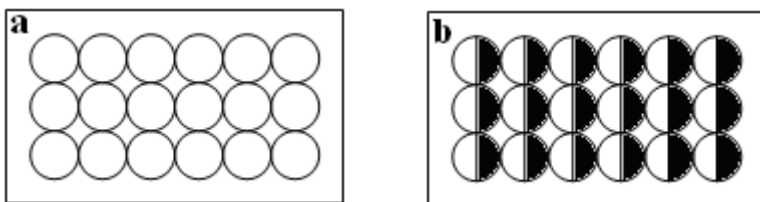
§1.9. Molekulalarning elektrik xususiyatlari.

Molekulalarning optik, elektrik va magnit xususiyatlari orasida bog'lanish mavjud. Masalan, molekulalarning kombinatsion sochilish spektrlarining intensivligi, qutblanuvchanlik koeffitsiyenti α ularning infraqizil spektrlarining intensivligi esa, molekulalarning dipol momenti P ga bog'liq. Molekulalarning elektrik xususiyatlari ularning tuzilishiga bog'liq. Molekulalararo ta'sir esa molekulalarning elektrik xususiyatlariga bog'liq. Qutblanish atom va molekulalarning muhim xususiyatlaridan biri. Qutblanish deganda, eng avvalo, dielektriklarni ko'z oldimizga keltiramiz. Dielektriklarning elektr maydonidagi xususiyati asosan

ularning dielektrik singdiruvchanligi ε orqali aniqlanadi. Elektrodinamika kursidan ma'lumki, kondensatorning sig'imi uning plastinkalari qaysi materialdan yasalganligiga bog'liq. Kondensatorning vakuum sig'imini S_0 desak, uning muhitdagi qiymati quyidagicha aniqlanadi:

$$S = \varepsilon S_0, (1.7.)$$

bu yerda ε – dielektrik singdiruvchanlik. (1.7.)–formuladan ko'rinadiki, dielektrik plastinkalari tayyorlangan materialning singdiruvchanligi qancha katta bo'lsa, kondensatorning sig'imi shuncha ko'p bo'ladi. Bu hodisa dielektrikning qutblanishi bilan tushuntiriladi. Elektr maydoni ta'sirida molekulani tashkil qiluvchi musbat va manfiy zaryadlar o'zaro teskari tomonga siljiydi (1.18a.–rasm). Bunday o'zgarishlar modda molekulasini deformatsion qutblanishi deyiladi. Bu hodisa bilan birga elektr maydon ta'sirida dielektrikning molekulari fazoda o'z yo'nalishlarini o'zgartiradi, ya'ni maydon yo'nalishi bo'yicha o'zgartiradi (1.18b.–rasm).



1.18.–rasm. Qutblanmagan (a) va qutblangan (b) dielektrik modellari

Dielektriklarning qutblanishi kondensator plastinkalari orasidagi elektr maydonini kamaytiradi va kondensator sig'imining oshishiga olib keladi. Demak ε elektr maydonini kamaytiradi va kondensator sig'imining oshishiga olib keladi. Shuning uchun ham ε dielektrikning qutblanishi natijasida kondensator sig'imining qanchaga o'zgarganligini ifodalaydi deyish mumkin. Ko'rilgan har ikkala qutblanish holatida dipol momenti vujudga keladi va uning qiymati maydon kuchlanganligiga bog'liq, ya'ni

$$\mathbf{P} = \alpha \mathbf{E}, (1.8.)$$

bu yerda α – tashqi maydon ta'sirida molekuladagi zaryadlarni qaysi darajada ko'chganligini tavsiflaydi va qutblanish ko'effitsiyenti deb ataladi. Bu kattalik $\mathbf{E} = 1 \text{ V/m}$ bo'lganda hosil bo'lgan dipol momentini ifodalaydi. Klauzius–Mosotti tenglamasi asosida ϵ va α bog'lanish quyidagicha yoziladi:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_I \alpha = P, (1.9.)$$

bu yerdagi $\mathbf{P}$ – xos qutblanuvchanlik deb aytiladi, ya'ni u har bir moddaga tegishli qutblanuvchanlikdir, N_I esa 1 sm^3 hajmdagi molekulalar soni. 1 mol modda uchun (1.9.) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = P, (1.10.)$$

bu yerda $\mathbf{M}$ – moddaning molyar massasi, d – moddaning zichligi, N_A – Avogadro soni, $\mathbf{P}$ ga molyar qutblanish deyiladi. (1.9.)– va (1.10.)–formuladan ko'rinadiki, ϵ ni o'lchab qutblanish ko'effitsiyenti α ni hisoblab topish mumkin. Yorug'lik maydoni ta'sirida ham qutblanish vujudga keladi, agar ko'rish sohasidagi yorug'lik chastotasini 10^{16} Hz (*Gers*) desak, u holda shu maydon ta'sirida elektron bulutlari ko'chishi mumkin, yadrolar joylarini o'zgartirmaydilar. Hosil bo'lgan qutblanishga elektron qutblanish deyiladi. Maksvell nazariyasiga asosan $\epsilon = n^2$, bu yerda n – sindirish ko'rsatkichi. Unda (1.10.)–formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = P, (1.11.)$$

(1.11.)–formula Lorens–Lorens formulasi deyiladi. Odatda, ushbu formuladan ko'rish sohasidagi nurlar uchun foydalaniladi, shuning uchun (1.11.)–formulani quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = R, (1.12.)$$

R ga molyar refraksiya deyiladi. (1.10.)– va (1.11.)– formuladan payqash mumkinki, α taqriban molekula radiusining kubiga teng, ya'ni $\alpha \approx (10^{-8})^3 \text{ sm}^3$. Haqiqatan ham, (273 K, 10^5 Pa) da gazlar uchun $\alpha \approx 10^{-24} \text{ sm}^3$ ga teng. (1.10.)– va (1.11.)– formuladan foydalanib α ni aniqlash mumkin hamda molekulalarning hajmi yoki radiusini hisoblash mumkin. (1.10.)–formula qutbsiz molekulalar uchun, ya'ni dipol momenti bo'lmagan molekulalar uchun o'rinli. Debay qutbli molekulalar uchun Klauzius–Mosotti tenglamasini quyidagicha yozishni taklif etadi:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha + \frac{P^2}{3KT} \right), \quad (1.13)$$

bu yerda P –dipol momenti, K –Bolsman doimiysi, T –absolyut temperatura. (1.9.–1.13.)–formulalarni, muhim tomoni shundan iboratki, makroskopik parametrlar (ϵ , n) ni o'lchab, mikroskopik kattaliklar (α , r , p) ni hisoblab topish mumkin.

§1.10. Molekulaning muvozanat holatdagi konfiguratsiyasining simmetriyasi.

Molekulani tashkil etuvchi atomlar biron bir o'qqa, tekislikka yoki molekulaning markaziga nisbatan o'zaro simmetrik joylashgan bo'lsa, u holda molekula simmetriyaga ega deyiladi. Simmetriya sharti bajarilishi uchun molekulani tashkil qiluvchi atomlar simmetriya amallariga nisbatan o'zaro ekvivalent bo'lishlari kerak.

Molekula simmetriyasining asosiy sharti shundan iboratki, simmetriya amalidan keyin (ya'ni, ma'lum burchakka burganda, qaytish va boshqa amallarni bajarganda) tekshirilayotgan molekulaning konfiguratsiyasi o'zgarmasligi kerak. Shuning uchun ham faqat bir xil atomlar ekvivalent bo'lishlari mumkin. Lekin bundan molekuladagi barcha bir xil atomlar o'zaro ekvivalent ekan degan ma'no chiqmasligi kerak, chunki bu yerda simmetriya amallarini hisobga olish kerak.

Bundan tashqari, molekuladagi bir xil bog'lanishlar va bir xil burchaklar simmetriya amallariga nisbatan o'zaro ekvivalent bo'lishlari mumkin. Molekulaning qaysi simmetriya elementlariga ega ekanligini va u qaysi simmetriya gruppasiga kirishini bilish katta ahamiyatga ega. Buning uchun simmetriya elementlarini bilish kerak. Quyidagilar simmetriya elementlariga kiradi:

- Simmetriya tekisligi – σ bilan belgilanadi
- Simmetriya markazi – i bilan belgilanadi
- Simmetriya o'qi – C_n bilan belgilanadi
- Ko'zguli burilish simmetriya o'qi – S_n bilan belgilanadi

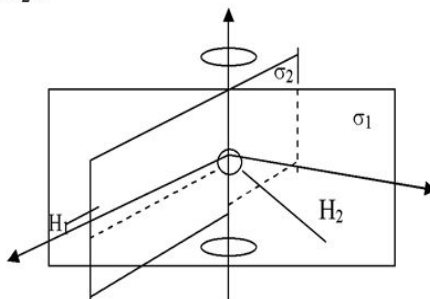
Simmetriya elementlarining fizik ma'nosi shundan iboratki, molekula biron bir tekislikka yoki o'zining markaziga nisbatan simmetrik bo'lishi mumkin. Xuddi shunday molekula biron bir o'qqa nisbatan simmetrik bo'lishi mumkin, ya'ni molekulani shu o'q atrofida ma'lum burchakka burganda u shunday holatga keladiki, uning bu holatini molekulani shu o'q atrofida aylantirmagan vaqtdagi holatidan hech qanday farq qilib bo'lmaydi [3].

Simmetriya o'qining tartibi, molekulaning shu o'q atrofida qanchaga burganda u o'zining avvalgi holatiga kelishi bilan aniqlanadi va quyidagicha topiladi: $C_n = 2\pi/n$. Agar $n = 1$ bo'lsa, bu holda molekula birinchi tartibli simmetriya o'qiga ega bo'ladi. Bu shuni ifodalaydiki, molekulani 360° ga burganda faqatgina bir marotaba o'ziga keladi. Agar $n = 2$ bo'lsa, u holda molekula ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga ega bo'ladi, ya'ni har bir 180° ga aylantirganda u o'ziga keladi. Simmetriya o'qining tartibini simmetriya o'qining simvolida indeks tariqasida yozish qabul qilingan (C_n). Agar $n = 3$ bo'lsa, u holda molekula uchunchi tartibli simmetriya o'qiga ega bo'ladi (C_3), ya'ni 360° ga burganimizda molekula uch marotaba o'ziga keladi. Xuddi shunday molekula 4, 5, 6 tartibli simmetriya o'qlariga ega bo'lishi mumkin (C_4 , C_5 , C_6). Ayrim molekulalar cheksiz (∞) tartibli simmetriya o'qiga ega. Bu

shuni ifodalaydiki, molekulani ixtiyoriy burchakka burganda, u shunday holatga keladiki, uning bu holatini ilgarigi holatidan farq qilib bo'lmaydi. Bunga shar shaklidagi hamda chiziqli molekulalarni misol qilib ko'rsatish mumkin. Odatda, simmetriya o'qining tartibi yozilmasdan quyidagi belgilashlar qabul qilingan:



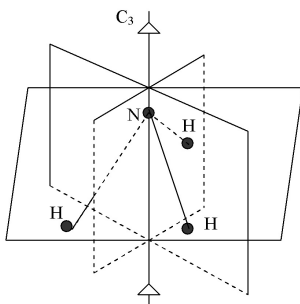
Ko'zguli burilish simmetriya o'qi: ikkita simmetriya operatsiyasi birin–ketin bajarilganda molekula o'zining avvalgi holatiga keladi. Masalan, tekislikdan qaytarganda va $2\pi/n$ burchakka burganda yoki avval $2\pi/n$ burchakka burib, so'ng tekislikdan qaytarganda molekula o'ziga keladi. Ayrim hollarda molekulaning simmetriyasi murakkab bo'ladi, berilgan molekula birdaniga bir nechta simmetriya o'qiga va bir nechta simmetriya tekisliklariga ega bo'lishi mumkin. Misol tariqasida quyidagi molekulalarni ko'rib o'tamiz: (suv – H_2O , ammiak – NH_3 , benzol – C_6H_6). Suv molekulasidagi H_1 va H_2 lar o'zaro ekvivalent, OH_1 uzunligi OH_2 uzunligiga teng.



1.19.–rasm. Suv molekulasining simmetriyasiga doir

Suv molekulasini simmetriya o'qi atrofida 180^0 ga aylantirganda yoki simmetriya tekisligidan qaytarganimizda molekula o'ziga keladi. Shunday qilib, suv molekulasi ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga (C_2), o'zaro perpendikulyar bo'lgan σ_1 va σ_2 – simmetriya tekisliklariga ega.

Bundan tashqari, suv molekulasini xuddi boshqa molekulalar singari birinchi tartibli simmetriya o'qiga ega, ya'ni molekulani 0° da yoki 360° burganimizda o'z-o'ziga qaytadi. Shunday qilib, suv molekulasini to'rtta simmetriya elementiga ega: $\sigma_1, \sigma_2, C_1, C_2$. Simmetriya elementlarining soniga simmetriya tartibi deyiladi va r harfi bilan belgilanadi. Demak, suv uchun $r=4$.

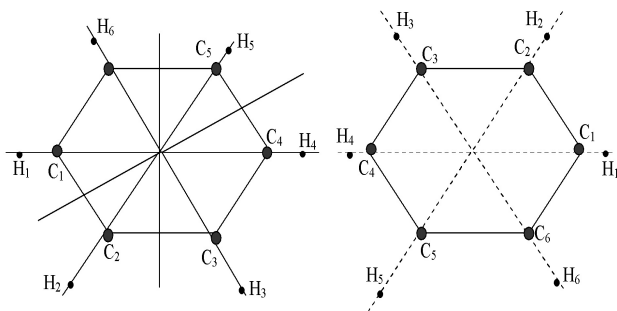


1.20.–rasm. Suv molekulasining simmetriyasiga doir

Muhimi shundaki, har qanday molekulada ixtiyoriy simmetriya operatsiyalarini bajarganda bitta atom (nuqta) o'z holatini o'zgartirmaydi. Shunday gruppalar, ya'ni simmetriya operatsiyalari bajarayotgan vaqtda bitta nuqtasi o'zgarmaydigan gruppalar nuqtaviy (tochechniy) gruppalar deyiladi.

Suv molekulasining simvoli C_{2v} ga teng (v indeksi vertikal tekisliklar mavjudligini ifodalaydi va bu tekisliklar simmetriya o'qidan o'tadi degan ma'noni bildiradi). Ammiak molekulasida muvozanat konfiguratsiya o'z-o'ziga 120° ga aylantirganda keladi C_3 yoki $C_3^2 = C_3^{-1}$ (240° ga burganda yoki 120° ga burganda). Uchunchi tartibli simmetriya o'qi atrofida va uchta tekislikdan qaytganda $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$. Bu tekisliklar C_3 o'qidan o'tadi. Shunday qilib, ammiak molekulasining simmetriya elementlari C_{3v} , bunga ikkita operatsiya mos keladi,

C_3 , C_3^2 va uchta simmetriya tekisligi $\sigma_g^{(1)}, \sigma_g^{(2)}, \sigma_g^{(3)}$. Nuqtaviy gruppada olti simmetriya operatsiyasidan iborat C_1 , C_3 , $C_3^2 = C_3^{-1}$, $\sigma_g^{(1)}, \sigma_g^{(2)}, \sigma_g^{(3)}$. Bu oltinchi darajali simmetriya gruppasini C_{3g} bilan belgilaydilar. C_3 atrofida burganimizda $H^{(1)} - H^{(2)}$ ning o'rniga, $H^{(2)} - H^{(3)}$ ning o'rniga va $H^{(3)} - H^{(1)}$ ning o'rniga keladi. Xuddi shunday uchta masofa $N - H$ va uchta burchak $H - N - H$ ham o'zaro bir-birlariga almashinib turadilar. Har bir simmetriya operatsiyasini bajarganda azot atomi N tinch turadi, holatini o'zgartirmaydi. H_2O va NH_3 molekulalariga nisbatan C_6H_6 molekulasining muvozanat holatdagi konfiguratsiyasi yuqori simmetriyaga ega (1.21.–rasm). Bu molekula 6–darajali simmetriya o'qi bilan birgalikda simmetriya markaziga ham ega (i). Markazga nisbatan qaytish operatsiyasini bajarganda markazga nisbatan teng masofada turgan (qarama–qarshi yo'nalishdagi) atomlar o'zaro joylarini almashtiradilar. C_1 atomi C_4 bilan, $C_2 - C_5$ bilan, $C_3 - C_6$ bilan.



1.21.–rasm. C_6H_6 molekulasining muvozanat holatdagi konfiguratsiyasi

Benzol molekulasini yana qator simmetriya elementlariga ega: gorizontal simmetriya tekisligiga σ_h (molekula tekisligi). Bu tekislik 6–darajali simmetriya o'qiga perpendikulyar, ya'ni shu o'qdan o'tuvchi 6 ta vertikal tekislikka ega, 6 ta 2–tartibli simmetriya o'qiga, bu o'qlar gorizontal va vertikal

tekisliklarning kesishish chizig'i (rasmda bu elementlarning bir qismi ko'rsatilgan). Bunga mos keluvchi nuqtaviy gruppaga D_{6h} . Yuqorida ko'rib o'tilgan C_{2v} va C_{3h} bu D_{6h} gruppaning podgruppasini tashkil qiladilar. Simmetriya podgruppasi deb, berilgan gruppaning bir qism elementlari to'plamiga aytiladi. Benzol molekulasida C_6H_6 uchun hamma 6 – uglerod va 6 – vodorod atomlari o'zaro ekvivalent bo'lib hisoblanadilar. Mos ravishda 6 ta ekvivalent C – C bog'lanish va 6 ta ekvivalent C – H bog'lanishga ega bo'lamiz. Xuddi shunday 6 ta ekvivalent C – C – C burchak va 12 ta C – C – H burchak mavjud.

Biz uchta har xil simmetriya elementlari bilan ifodalanadigan molekullarni ko'rib chiqdik. Ushbu uchala molekula nuqtaviy gruppaga kiradi. Bularning har birida ma'lum miqdorda simmetriya elementlari mavjud.

Umuman olganda, molekula simmetriya elementlarining soni chegaralangan va chegaralanmagan bo'lishi mumkin. Barcha chegaralangan simmetriya elementlariga ega bo'lgan molekullar chegaralangan nuqtaviy gruppani tashkil qiladi. Barcha chegaralanmagan simmetriya elementlariga ega bo'lgan molekullar chegaralanmagan nuqtaviy gruppani tashkil qiladi. Bunday gruppaga hech bo'lmaganda bitta simmetriya elementi ∞ qiymat olishi mumkin. Masalan, barcha chiziqli molekullar ∞ tartibli simmetriya o'qiga ega. Shuning uchun bunday molekullarning simmetriya elementlari soni ∞ ga teng.

Mumkin bo'lgan simmetriya tiplariga qarab, nuqtaviy gruppalar o'z navbatida yana uchta gruppalariga bo'linadi:

1. Pastki nuqtaviy simmetriya gruppasi – bu yerda ikkinchi tartibli simmetriya o'qidan yuqori simmetriya o'qiga ega bo'lmagan molekullar kiradi. Bunga juda ham sodda simmetriya elementlariga ega bo'lgan molekullar misol bo'ladi σ , i , C_2 , C_1 .
2. O'rta nuqtaviy simmetriya gruppasi – bunga 3 va undan yuqori tartibli ajratilgan faqatgina bitta simmetriya

o'qiga ega bo'lgan molekulalar misol bo'la oladi ($n \geq 3$).

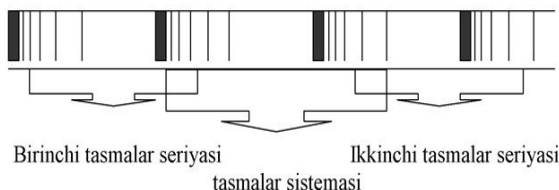
3. Yuqori nuqtaviy simmetriya gruppasi – bunga 3 va undan yuqori tartibli ajratilgan bir nechta simmetriya o'qiga ega bo'lgan molekulalar misol bo'ladi ($n \geq 3$).

II BOB. MOLEKULALAR SPEKTRLARIDA KUZATILADIGAN ASOSIY QONUNIYATLAR.

§2.1. Molekulalar spektrlarida kuzatiladigan asosiy qonuniyatlar.

Molekulalar spektrlarida quyidagi manzaralar kuzatiladi:

- Aylanma harakatni tavsiflovchi alohida–alohida chiziqlarning tasmada birlashuvi.
- Tebranma harakatni tavsiflovchi ayrim–ayrim tasmalarning seriyada birlashuvi.
- Elektron harakatni tavsiflovchi ayrim seriya tasmalarning tasmalar sistemasiga birlashuvi.



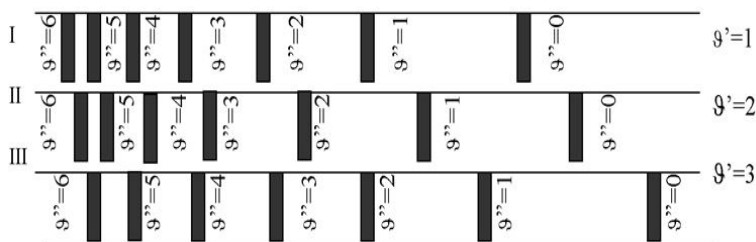
2.1.–rasm. Molekulalar spektrlari.

Molekulalar spektrlari shu bilan tavsiflanadiki, tasmalarda alohida chiziqlar to'liq uzunligining katta yoki kichik tomonidan bir–biriga yaqinlasha borib, oxirida qo'shilishib boradilar. Spektral chiziqlarning qo'shilishib borgan joyi, chiziqning **kanti** deyiladi. Odatda, kanti bo'lgan chiziqlarda intensivlik chiziqning bir tomonida juda tez, ikkinchi tomonida esa asta–sekinlik bilan kamaya boradi. Ana shu intensivlikning chiziqning qaysi tomonidan asta–sekin kamayishiga qarab chiziqlar katta to'liq uzunligi tomon yoki kichik to'liq uzunligi tomon qaraygan deyiladi. Yoyinki, boshqacha qilib aytganda, binafsha yoki qizil qarayish deyiladi.

Ayrim hollarda shunday spektrlar ham uchraydiki, ularda kantlar yaxshi ajratilmaydi yoki kantlar umuman uchramaydi. Baʼzan tasmlar oʻrniga koʻp chiziqli spektr uchraydiki, ularni murakkab atomlarning spektrlaridan farq qilish ancha mushkul boʻladi. Baʼzan esa molekulaning spektrida shunday yalpi spektrni ham uchratish mumkinki, bu spektr oddiy chiziqlarga nisbatan ancha choʻzilgan boʻladi.

§2.2. Delandrning emperik formulalari.

Molekulalar spektridagi chiziqlarning joylashish qonuniyati atomlar spektridagi joylashish qonuniyatidan ancha farq qiladi. Koʻp hollarda molekulalar spektri chiziqlar seriyasidan iborat boʻlib, bu chiziqlar orasidagi masofa asta-sekinlik bilan oʻzgarib boradi. Bunday seriyalarni odatda Delandrning boʻylama yoki koʻndalang seriyalari yoki ($\mathfrak{S}'$ va $\mathfrak{S}''$ seriyalar) deyiladi. Quyidagi seriyalar sistemasini olib qaraylik: Har bir chiziqni toʻliq chizmasdan faqat uning kantini olib qaraymiz. Faraz qilamizki, bizga uchta chiziqlar seriyasi berilgan boʻlsin.

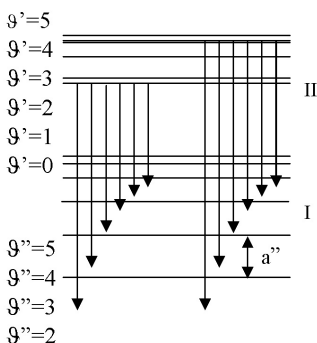


2.2.–rasm. Molekulalar spektrlaridagi seriyalar sistemasi.

Har bir seriyada kantlar toʻlqin uzunligining osha borishi bilan bir–biriga asta–sekin yaqinlasha boradi. $\mathfrak{S}'$ –chiziqlar seriyasiga Delandrning boʻylama seriyalari deyiladi, $\mathfrak{S}''$ –chiziqlar seriyasiga esa Delandrning koʻndalang seriyalari deyiladi. Seriyalardagi chiziqlar orasidagi masofa taxminan

bir–biriga teng, lekin baribir to’lqin uzunligi oshadigan tomonidagi chiziqlar orasidagi masofa asta–sekin kamayib boradi.

Tajribada olingan natijalarni tahlil qilish natijasida fransuz olimi Delandr quyidagi muhim qonuniyatni ochdi: Agar 2.2.–rasmda keltirilgan seriyalarni bir–biriga nisbatan shunday siljitsakki, unda har bir seriyadagi eng kichik to’lqin uzunligiga ega bo’lgan chiziqlar o’zaro ustma–ust tushsa, u holda qolgan barcha seriyalarda bir–biriga mos keluvchi chiziqlar ham ustma–ust tushadilar. Endi quyidagi tebranma harakatlarga mos keluvchi sathlarni olib qaraymiz:



2.3.–rasm. Uyg’onmagan holatdagi ikkita tebranma harakatga mos keluvchi sathlar.

Uyg’onmagan holatdagi ikkita tebranma harakatga mos keluvchi sathlar orasidagi masofani a'' bilan belgilaymiz. Bu a'' berilgan molekula uchun doimiy qiymatga ega. Agar o’tishlar 0–0 energetik sathlarda sodir bo’lsa, bundagi chastotani $\nu_{9'}$ bilan belgilaymiz (ya’ni bu $9''=0 \rightarrow 9'=0$ o’rtasidagi o’tish). Doimiy son b bilan sathlar orasidagi masofaning o’zgarishini belgilaymiz. Agar $b = 0$ bo’lsa, bu shuni xarakterlaydiki, biz bir–biridan teng masofalarda turgan chiziqlar sistemasi bilan ish ko’rgan bo’lamiz. Yuqorida aytilganlarni hisobga olib quyidagi formulaga ega bo’lamiz:

$$\nu = \nu_{g'} - (a'' - b'' g'') g'' = \nu_{g'} - (a'' g'' - b'' g''^2) , \quad (2.1.)$$

bu yerda $\nu_{g'}$, a'' , b'' – emperik doimiyliklar, bunda $a'' \gg b''$, g' – butun son va u 0, 1, 2, 3, qiymatlar olishi mumkin.

(2.1.)–formuladagi emperik doimiyliklar shunday qabul qilinadiki, eng kichik to'liq uzunligiga mos keluvchi chiziq uchun $g''=0$, ya'ni $\nu = \nu_{g'}$ bo'ladi. (2.1.)–formula Delandrning ko'ndalang seriyalari uchun o'rinli. Ana shu formula orqali hisoblangan chastotalar tajribada kuzatiladigan chastotalar bilan deyarli bir xil bo'ladi. Misol, sian molekulasida uchun pN . Seriya g'' sian molekulasining spektrida (pN $g'=1$) quyidagi natijalarga olib keladi:

2.1.–jadval.

Tajribada kuzatilgan hamda Delandr formulasi bo'yicha hisoblangan natijalar

g''	ν – kuzatilgan	ν – Delandr formulasi bo'yicha hisoblangan
0	40786,2	40786,8
1	39467,2	39464,4
2	38155,0	38156,0
3	36861,3	36861,5

Ushbu jadval (2.1.)–formula asosida hisoblangan natijalar bilan tajriba natijalari juda yaxshi mos kelganligini ko'rsatadi.

Yuqorida aytib o'tilgan fakt, ya'ni har xil seriyadagi chiziqlarni siljitganimizda birortasini ustma–ust keltirsak u holda bu seriyalardagi qolgan chiziqlar ham o'zaro ustma–ust tushadilar. Bu shuni ko'rsatadiki, (2.1.)–formuladagi a'' va b'' hamma seriyalar uchun bir xil qiymatga ega bo'lib, ularda faqat $\nu_{g'}$ – har xil qiymat olishi mumkin.

Shunday ham bo'lishi mumkinki, seriyadagi birinchi chiziq ($g''=0$) kuzatilmaydi. Bunday hollarda birinchi ko'rinadigan chiziqni boshqa seriyalarning ikkinchi va

uchinchi chiziqlari bilan solishtirganda, qolgan chiziqlar keyin ustma–ust tushadilar. Biz hozircha ko'ndalang Delandr seriyalarini, ya'ni bu seriyalarda chiziqlar orasidagi masofa to'liq uzunligining oshib boradigan tomon kamayib boradi.

Xuddi shunday formulalarni Delandrning bo'ylama seriyalari uchun ham olish mumkin. Eng avval shu seriyani qanday hosil qilishni ko'rib o'taylik. Har xil tajribalarda olingan yoki ekstrapolyasiya qilish bilan topilgan seriyalardan, birinchi $v_{g'}$ – chiziq olinadi, bunda ham chiziqlar sistemasi hosil bo'ladi. Bu chiziqlar boshqa doimiy sonlar bilan xarakterlanadilar va bu seriyada chiziqlar orasidagi masofa kichik to'liq uzunligi tomon kamaya boradi. Hosil bo'lgan seriyani quyidagi formula orqali ifodalash mumkin:

$$v_{g'} = v_{00} + (a'g' - b'g'^2), \quad (2.2.)$$

bu yerda $g' = 0, 1, 2, 3, \dots$ qiymatlar olishi mumkin, v_{00} , a' va b' – doimiy sonlar.

Tajribada kuzatiladigan to'liq sonlari, (2.2.)–formula yordamida hisoblangan to'liq sonlari bilan juda yaxshi mos keladi, buni quyidagi jadvaldan ko'rish mumkin: Seriya g' , sian spektrida ($g''=0$) uchun (pN).

2.2.– jadval.

Tajribada kuzatilgan hamda (2.2.)–formula bo'yicha hisoblangan natijalar

g''	v – kuzatilgan	v – (2.2.)–formula bo'yicha hisoblangan
0	39699,1	39699,0
1	40786,8	40786,6
2	41858,9	41859,6
3	42919,0	42918,2
---	---	---
8	47995,0	47993,4
9	48964,4	48965,0

Agar biz v_g ning qiymatini (2.2.) dan (2.1.) ga qo'ysak, u holda

$$v_g = v_{00} + (a'g' - b'g'^2) - (a''g'' - b''g''^2), \quad (2.3.)$$

Bu ham ko'ndalang, ham bo'ylama seriyalar uchun Delandring umumiy formulasi. Bu formula yordami bilan hamma chiziqlarni hisoblab topish mumkin.

Agar (2.3.) da $g'=0$ va $g''=0$ bo'lsa, u holda $v = v_{00}$ bo'ladi. Bu birinchi seriyaning birinchi tasmagini ko'rsatadi. Odatda, bu tasmaning intensivligi seriyadagi boshqa tasmalar intensivligiga nisbatan juda ham katta bo'ladi. (2.3.)–formula yordami bilan ifodalanadigan barcha tasmalar yoki aniqrog'i, ana shu (2.3.)–formulada yana g' va g'' larni uchunchi va undan ham yuqori daraja bilan ifodalanadigan tasmalar to'plamiga tasmalar sistemasi deyiladi. Odatda, har bir molekula uchun bir nechta shunday tasmalar sistemasi kuzatilishi mumkin. Molekulalarning bu tasmalari har xil spektral sohalarda joylashishlari mumkin.

Tasmalar sistemasining to'lqin sonlarini jadval ko'rinishida ham ifodalash mumkin. Bu jadvalni Delandr jadvali yoki kantlar jadvali deyiladi. Bu jadval shunday tuziladiki, unda g'' – seriyadagi barcha tasmalar bir gorizontal yo'nalishda joylashgan bo'ladilar. Bunda barcha gorizontal yo'nalishlar qatorlarda shunday joylashtiriladiki, g'' – seriyaga mos keluvchi tasmalar vertikal bo'yicha ham o'zaro mos keladilar, ya'ni birining pastida ikkinchi, keyin uchunchi va h.k. Bu yerda har bir gorizontal qatordagi to'lqin sonlarining ayirmasi taxminan doimiy qoladi va yuqoridagi aytilganlarga muvofiq bir seriyani ma'lum miqdorda siljitganimizda u qolgan seriyalar bilan ustma–ust tushadi.

Bundan tashqari, bu yerda yana vertikal qatorda joylashgan to'lqin sonlarining ayirmasi Delandr jadvalida doimiy qoladi. Delandr jadvalidan (qarang, 2.3.–jadval) ko'rinib turibdiki, unda xarakter gruppadagi chiziqlar bir

to'g'ri chiziqda yotadi, bu chiziq jadvalning diagonal elementlari bo'lib hisoblanadi (shtrixlangan–punktir).

2.3.– jadval.

Delandr jadvali.

→ Ko'ndalang seriya					→ Bo'y lama seriya
$\begin{smallmatrix} \mathfrak{Q}^N \\ \mathfrak{Q}' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	
0	ν_{00}	ν_{01}	ν_{02}	ν_{03}	
1	ν_{10}	ν_{11}	ν_{12}	ν_{13}	
2	ν_{20}	ν_{21}	ν_{22}	ν_{23}	
3	ν_{30}	ν_{31}	ν_{32}	ν_{33}	

Shuning uchun bu gruppalar, odatda, diagonal gruppalar yoki diagonal seriyalar deb ataladi. Diagonalda yotuvchi chiziqlar uchun $\mathfrak{Q}' = \mathfrak{Q}''$. Bu chiziqlar ichida 0 – 0 chiziq ham mavjud bo'lib, keyingi chiziqlarning to'liq uzunliklari undan katta, qolgan boshqa seriyalar uchun doimiy musbat yoki manfiy $\mathfrak{Q}'$ – va $\mathfrak{Q}''$ ning ayirmasi kuzatiladi.

§2.3. Molekulalar spektrlarining nozik strukturasi.

Molekulalarning yutish va chiqarish spektrlarini yuqori ajratib olish qobiliyatiga ega bo'lgan spektrograflar bilan tekshirganda shu narsa aniqlandiki, ko'pchilik hollarda har bir tasma ko'p spektral chiziqlardan iborat ekan.

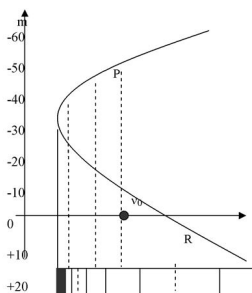
Delandr tasma ichida spektral chiziqlarning joylashish tartibini quyidagi formula orqali ifodalanishini topdi.

Berilgan chiziqning chastotasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\nu = s + dm + em^2, (2.4.)$$

bu yerda s , d , e – emperik doimiyliklar, m – tasma ichidagi ayrim chiziqlarning raqami. m musbat va manfiy qiymatlar olishi mumkin. Odatda, m ga xohlagan qiymat berilishi mumkin, lekin koordinata boshi qayerdan boshlanishini hisobga olish kerak. Seriyaning ayrim joylarida chiziqlar ko’rinmaydi, koordinata boshi shu nuqta deb olinadi. Demak, $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$

m ning musbat qiymatlariga mos keluvchi chiziqlar to’plamiga musbat shox (qism) yoki R shox deyiladi. m ning manfiy qiymatlariga mos keluvchi chiziqlar to’plamiga esa manfiy shox (qism) yoki P shox deyiladi. Bu ikkita shox birgalikda oddiy chiziqlar seriyasini tashkil qiladi va ular bitta formula orqali ifodalanadi. (2.4.)–formula bu parabolaning tenglamasi. Birinchi marotaba Fortrat m ning qiymatlari bilan to’lqin soni ν orasidagi bog’lanishni grafik usulda tasvirladi. Ordinata o’qi bo’yicha m ning qiymati, absissa o’qi bo’yicha esa ν ning qiymatlarini qo’yib chiqdi (sm^{-1}). Hosil bo’lgan nuqtalarni birlashtirganda parabola hosil bo’ldi. Shuning uchun bu parabolaga Fortrat parabolasi deyiladi. Bu parabolada spektral chiziqlar parabolaning boshiga qarab zichroq joylashib boradi. Parabolaning maksimumi tasmaning kantiga to’g’ri keladi. Bu yerda chiziqlar soni chegaralangan. Punktir chiziqlar (R shoxga mos keluvchi) tekshirishni biroz qiyinlashtiradi.

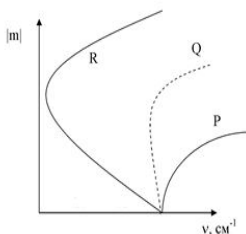


2.4.–rasm. Fortrat parabolasi.

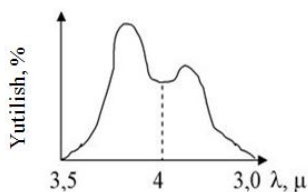
(2.4.)—formula tasmada chiziqlarning joylashishini juda yaxshi xarakterlaydi. Misol uchun, sian molekulasida: $\nu_{\text{kuz}} = 25801,81 \text{ sm}^{-1}$. (2.4.)—formulaga asosan $\nu_{\text{kuz}} = 25801,77 \text{ sm}^{-1}$. Bu juda ham yaxshi mos kelish. Bundan ham yaxshiroq natijalar olish uchun (2.4.)—formulada m ning uchinchi va undan ham yuqori darajalarini kiritish va uni hisobga olish kerak.

Ayrim sistemalarning tasmalarida R va P shoxlardan tashqari yana uchinchi shox, Q deb ataladigan shox yoki nolinchi shox ham uchraydi. Bunday paytlarda, odatda, shoxlarni chizishda ordinata o'qiga $|m|$ ning absolyut qiymati qo'yiladi, absissa o'qiga esa to'lqin sonlari (sm^{-1}). Q shox ham parabola qoidasiga bo'ysunadi. Q shoxning hosil bo'lishining fizik ma'nosi shundan iboratki, ba'zan bitta tasmaning ichida ikkita kant bo'lishi mumkin.

Bundan tashqari, ko'p shoxli tasmalar mos ravishda ko'p kantli tasmalar uchrashishi mumkin. Bunday hollarda, odatda, 2 ta yoki 3 ta shox m ning katta qiymatlariga mos keluvchilari bir-birlariga yaqin joylashgan bo'ladi. Ikkinchi tomondan, shunday hollar ham kuzatiladiki, shoxning chiziqlari m ning kichik qiymatlarida bittadan bo'lib, m ning katta qiymatlarida 2 ta va 3 ta komponentlarga bo'linib ketishlari mumkin. 3 dan ziyod shoxga ega bo'lgan tasmalarning murakkabligiga qaramasdan, ularning har birini (2.4.)—formula orqali ifodalash mumkin.



2.5.—rasm.



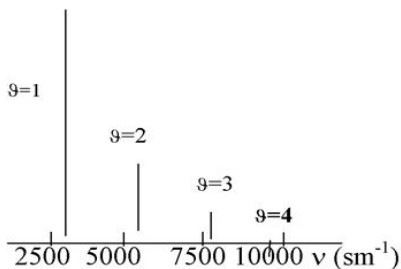
2.6.—rasm.

Yaqin infraqizil sohadagi spektrni olib qaraymiz HCl molekulasida misolida. Agar bu gazning yutish spektri

dispersiyasini uncha katta bo'lmagan asbobda olib qarasak, uning spektri bitta intensivligi katta bo'lgan chiziqdan iborat bo'ladi. Agar shu gazning o'zini ajratib ko'rsata olish qobiliyati katta bo'lgan asbobda olib qarasak, uning yutish spektri 2.6.–rasmda ko'rsatilgandek 2 ta, bir–biriga yaqin maksimumlardan iborat bo'ladi. Bunday yutish spektrini *HCl* ga o'xshash molekulalar *HBr*, *HF*, *CO* va boshqa, ya'ni qutbli ikki atomli molekulalar berishi mumkin. Bunday spektrni *N₂*, *O₂*, *H₂* va boshqa shunga o'xshash ikki atomli molekulalar bermaydi. Bunday molekulalar deyarli butun infraqizil sohada yutmaydilar. Agar biz *HCl* gazini kattaroq qatlamda olib qarasak, u holda yutish tasmaining intensivligi osha boradi va ikkinchi yangi bir tasma hosil bo'ladiki, bu tasmaning formasi birinchi tasmaga o'xshagan bo'ladi. Uning intensivligi esa birinchi tasmaning intensivligiga nisbatan ancha kam bo'ladi. Bu tasmaning to'lqin uzunligi taxminan birinchi tasmaning to'lqin uzunligidan ikki marta kichik bo'ladi (yoki chastotasi ikki marta katta bo'ladi). Agar biz asbobning ajratib ko'rsata olish qobiliyatini yana oshirsak, gazning qatlamini ko'paytirsak (bir metrgacha), u holda yangi uchinchi, to'rtinchi hatto beshinchi yangi tasmalar hosil bo'ladiki, ularning to'lqin uzunliklari mos ravishda birinchi chiziqning to'lqin uzunligiga nisbatan 3, 4, 5 – marta kichik bo'ladi, chastotasi mos ravishda 3, 4, 5 – marta katta bo'ladi. Bu chiziqlarning intensivligi ham mos ravishda tez kamayib boradi. Bularni sxematik ravishda quyidagicha yozish mumkin:

$$\nu = a\vartheta - b\vartheta^2, (2.5.)$$

bu yerda *a* va *b* emperik doimiylik bo'lib, *a* >> *b*. Misol, *HCl* molekulasi uchun *a* = 2937,30 va *b* = 51,65. (2.5.)–formula yordamida hisoblangan to'lqin sonlari tajribada kuzatilganlari bilan mos keladi. Bu sxema chiziqlarining uzunliklari, chiziqlarning intensivliklari to'g'risida ma'lumot beradi. Haqiqatda esa intensivlik rasmdagiga nisbatan juda tez kamayadi.



2.7.–rasm. Ko'p sonli tasmlarning hosil bo'lishi.

Birinci chiziqning intensivligiga nisbatan ikkinchi chiziq – 10 marta, uchinchi chiziqda – 100 marta, to'rtinchi chiziq – 1000 marta intensivligi kichik bo'lishi kerak). Chiziqlarning to'liq sonlarini taxminan

$$\nu = a \vartheta, (2.6.)$$

ko'rinishda ifodalash mumkin. Bunda $\vartheta = 1, 2, \dots$. Aniqroq bo'lishi uchun bu ifodaga yana tuzatma sifatida ϑ ning kvadratini hisobga oluvchi ifoda kirishi kerak.

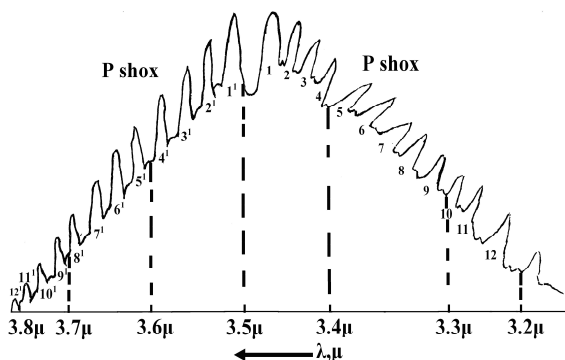
Buni HCl molekulasida misolida ko'raylik. Agar biz ajrata olish qobiliyati juda katta bo'lgan asbobda yaqin infraqizil sohadagi chiziqni olib qarasak, u ham xuddi ko'rish va UB sohadagi chiziqlar kabi bir nechta alohida chiziqlardan iborat bo'ladiki, bu chiziqlarning joylashishi oddiy qonuniyatga bo'ysunadi.

2.4.–jadval.

Tajribada kuzatilgan hamda (2.6.)–formula bo'yicha hisoblangan natijalar

ϑ	ν – kuzatilgan	ν – (2.6.)–formula bo'yicha hisoblangan
0	(0)	0
1	2885,9	2885,7
2	5668,0	5668,0
3	8347,0	8347,1
4	10922,7	10922,8

Dispersiyasi katta bo'lgan asbob yordamida tekshirilganda bu HCl molekulasining yutish tasmasi yaqin infraqizil sohada ekanligi ma'lum bo'ladi. 2.8.–rasmdan ko'rinyaptiki, HCl tasmasi bir–biridan taxminan teng uzoqlikda turuvchi chiziqlardan iborat. Ammo, bu yerda ham xuddi yuqoridagi kabi, ya'ni ko'rish sohasida ko'rib o'tganimizdek, tasmaning markazida bitta chiziq yo'q. Ana shu nuqtani koordinata boshi deb qabul qilish mumkin. Shu nuqtadan P va R shoxlar boshlanadi. Bu yerdagi tasmaning tarkibidagi to'lqin sonlari ham $\nu = e + dm + em^2$ formula orqali yaxshi ifodalanadi. Yana ham aniqroq natijalarga erishish uchun bu formulaga yana gm^3 hadini qo'shish kerak.

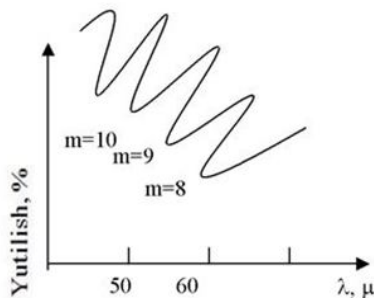


2.8.–rasm. HCl molekulasining yutish tasmasi.

Uzoq infraqizil sohadagi spektrni olib qaraymiz. $\lambda > 30\mu$ soha uchun vodorodning har bir galoid birikmasi uchun oddiy yutish maksimumlari kuzatiladi. To'lqin sonlari shkalasida bu maksimumlar bir–biriga nisbatan taxminan teng uzoqliklarda joylashgan bo'lib, quyidagi formula orqali ifodalanadi:

$$\nu = f_0 m, \quad (2.7.)$$

bu yerda f_0 – berilgan gaz uchun xarakterli bo'lgan doimiy son, m – butun son.



2.9.–rasm. Molekulalar spektrlarining nozik strukturasi.

Rasmdan koʻrinadiki, HCl uchun uzoq infraqizil sohada koʻrinadigan tasma oddiy strukturaga ega. Nazariy hisoblashlar tajribada olingan natijalarga mos kelishi uchun quyidagi formuladan foydalanish kerak:

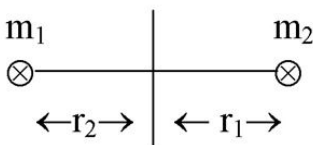
$$\nu = fm - gm^3, \quad (2.8.)$$

bu yerda $f \gg g$, HCl uchun $f = 20,79$, $g = 0,0016$. Bunday oddiy spektrlar uzoq infraqizil sohada vodorodning galoid birikmalarida yaqqol namoyon boʻladi.

III BOB. MOLEKULALAR MODELLARI VA ULARGA MOS KELADIGAN ENERGETIK SATHLAR.

§3.1. Molekulaning qattiq rotator modeli va unga mos keluvchi energetik sathlar.

Molekulalar spektrlari atom spektrlariga nisbatan ancha murakkab. Shu spektrlarni tushuntirishda odatda, molekulalar modellaridan foydalanadilar [4–7]. Eng oddiy modellardan bittasi – bu molekulaning qattiq rotator modelidir. Qattiq rotator modeli yordamida molekulaning aylanma harakati o'rganiladi. Bunda molekuladagi ikki atom r masofada bir-biriga nisbatan qattiq mahkamlangan deb faraz qilinadi. Atomlarning massalari m_1 va m_2 bo'lsin. Oddiylik uchun birinchidan, atomning butun massasi uning yadrosida joylashgan, yadroni esa moddiy nuqta deb qaraymiz, ikkinchidan, molekula aylangan vaqtda yadrolar orasidagi masofa deyarli doimiy qoladi deb faraz qilamiz, ya'ni $r=const$. Aslida esa markazdan qochma kuchlar ta'sirida r o'zgaradi. Molekulaning ana shunday modeliga qattiq rotator modeli deyiladi. Bu model gantelga o'xshaganligi uchun ba'zan bu molekulaning gantelli modeli deb ham yuritiladi. Qattiq rotatorning ikkita erkinlik darajasi mavjud. U ikkita o'zaro perpendikulyar bo'lgan o'qlar atrofida aylanadi.



3.1.–rasm. Molekulaning gantelli modeli.

Shunday sistemaning energiyasi: $E = \frac{m\vartheta_1^2}{2} + \frac{m\vartheta_2^2}{2}$, agar ω ni burchak tezligi deb olsak $\vartheta_1 = \omega r_1$, $\vartheta_2 = \omega r_2$, u holda

$$E = \frac{m\mathcal{G}_1^2}{2} + \frac{m\mathcal{G}_2^2}{2} = \frac{m\omega^2 r_1^2}{2} + \frac{m\omega^2 r_2^2}{2} = \frac{\omega^2}{2}(m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2) = \frac{I\omega^2}{2} m, \quad (3.1.)$$

bu yerda $I = (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)$ – molekulaning inersiya momenti.

3.1.–rasmdan ko'rinadiki, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2$, muvozanat holat uchun

$$m_1 \mathbf{r}_1 = m_2 \mathbf{r}_2. \text{ Bu yerdan } r_1 = \frac{m_2 r}{m_1 + m_2}, \quad r_2 = \frac{m_1 r}{m_1 + m_2}.$$

Agar $\mathbf{r}_1$ va $\mathbf{r}_2$ larning qiymatlarini qo'ysak, u holda

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = M r^2, \text{ bu yerda } M \text{ molekulaning keltirilgan}$$

massasi deyiladi. Demak, qattiq rotator modelida ikki atomli molekulaning inersiya momenti, massasi M ga teng bo'lgan moddiy nuqtaning inersiya momentiga teng ekan. Bu moddiy nuqta o'qdan $\mathbf{r}$ masofada joylashgan.

Agar $M = 10^{-24} \text{ g}$ bo'lib, $r = 10^{-8} \text{ sm}$ bo'lsa, u holda $I = M r^2 = 10^{-24} \text{ g} \cdot 10^{-16} \text{ sm}^2 = 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{sm}^2$. Shunday qilib, molekulaning gantelli modelida gantelning aylanishini kuzatish o'rniga ma'lum r masofada joylashgan massasi M ga teng bo'lgan moddiy nuqtani olib qarash mumkin. Endi shu qattiq rotatorning energetik sathlarini olib qaraymiz. Qattiq rotator modelida mumkin bo'lgan energetik sathlarni aniqlash uchun unga mos Shredinger tenglamasini yechish kerak.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi m}{h^2} (E - V) \phi = 0 \quad (3.2.)$$

bu yerda $E = h\nu$ – sistemaning to'liq energiyasi, V – potensial energiya, ϕ – funksiya quyidagi shartlarni qanoatlantirishi kerak: ϕ – funksiya hamma joyda bir qiymatli, chegaralangan, uzluksiz va cheksizlikda yo'qolishi kerak.

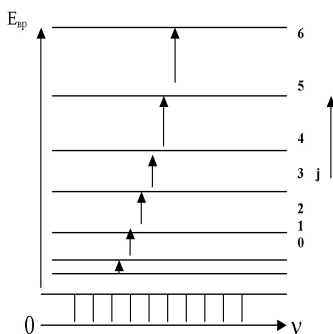
Qattiq rotator uchun $m = M$ va $V = 0$, chunki potensial energiya aylanish vaqtida o'zgarmaydi, agar $\mathbf{r} = \text{const}$ bo'lmasa, u holda o'zgaradi. Shuni hisobga olib, (3.2.) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{8\pi M}{h^2} E \phi = 0 \quad (3.3.)$$

Bu tenglama nisbatan oddiy yechimga ega ekanligini Zommerfeld aniqladi. Hisoblashlar natijasida Zommerfeld shuni topdiki, faqatgina E ning ma'lum qiymatlari uchun (quyidagilari uchun) ϕ – funksiya bir qiymatli, chegaralangan, uzlukli va cheksizlikda yo'qoluvchi bo'ladi:

$$E_{ayl} = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 Mr^2} = \frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 I} \approx \frac{h^2 j^2}{8\pi^2 I} \quad (3.4.)$$

bu yerda j – aylanish kvant soni bo'lib, $j = 0, 1, 2, 3, \dots$ qiymatlar olishi mumkin. Tanlash qoidasi j aylanish kvant soni uchun Zommerfeld tomonidan chiqarilgan bo'lib, $\Delta j = j' - j'' = \pm 1$, j' aylanma energiya katta bo'lgan sathdan j'' aylanma energiya kichik bo'lgan sathga o'tish. (3.4.) dan ko'rinadiki, qattiq rotator faqat diskret qiymatli kvantlangan energiyalarni yutishi yoki chiqarishi mumkin. (3.4.)–formula asosida qattiq rotatorning energetik sathlari sxemasini chizamiz. Ordinata o'qi bo'yicha aylanish energiyasi E_{ayl} ni qo'yamiz va shu yerning o'zida birdaniga odatda, qo'llaniladigan spektrni qattiq rotator uchun chizamiz (qarang, 3.2.–rasm).



3.2.–rasm. Qattiq rotatorning energetik sathlari sxemasi.

Klassik mexanikada aylanish energiyasi:

$$E_{a\ddot{u}l} = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I} = \frac{P^2}{2I}, \quad (3.5.)$$

bu yerda $\omega = 2\pi\nu_{ayl}$ – burchakli tezlik, P – harakat miqdori momenti. (3.4.) va (3.5.) ni tenglashtirib quyidagini yozish mumkin:

$$P = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)} \cong \frac{h}{2\pi} j \quad (3.6.)$$

Harakat miqdori momenini P faqat kvantlangan qiymatlarni olishi mumkin.

$P = I\omega$ bo'lgani uchun

$$\omega = \frac{P}{I} = \frac{h}{2\pi I} \sqrt{j(j+1)} \cong \frac{h}{2\pi I} j,$$

ikkinchi tomondan, $\omega = 2\pi\nu_{ayl}$ bo'lgani uchun

$$\nu_{ayl} = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{h}{4\pi^2 I} \sqrt{j(j+1)} \cong \frac{h}{4\pi^2 I} j \quad (3.7.)$$

Demak, aylanish chastotasi aylanish kvant sonining oshishi bilan proporsional ortib boradi. Yutilgan yoki chiqarilgan kvantning energiyasi quyidagicha aniqlanadi:

$$E'_{ayl} - E''_{ayl} = h\nu' = hc\nu$$

bu yerda ν' – yutilgan yoki chiqarilgan kvantning chastotasi, ν – to'lqin soni, c – yorug'lik tezligi.

$$\nu = \frac{E^I_{a\ddot{u}l}}{hc} - \frac{E^{II}_{a\ddot{u}l}}{hc}, \quad \frac{E^I_{a\ddot{u}l}}{hc} = F(j) \text{ ga aylanish termi deyiladi.}$$

Shunday qilib, aylanish termining qiymati

$$F(j) = \frac{h}{8\pi^2 cJ} j(j+1) = Bj(j+1), \quad (3.8.)$$

bu yerda $B = \frac{h}{8\pi^2 cJ}$ (3.9.) – aylanish doimiysi.

Ko'rinib turibdiki, B kattaligi J ga teskari proporsional. Tajribada B aniqlab, biz molekulaning inersiya momentini topishimiz mumkin. Inersiya momentini topish esa atomlar

orasidagi masofani topishga yordam beradi. Aylanish chastotasi uchun quyidagini yozishimiz mumkin:

$$\nu = F(j') - F(j'') = B j'(j' + 1) - B j''(j'' + 1)$$

Agar j' va j'' istalgan qiymatlarni olishi mumkin bo'lganda edi, spektr juda ham boy bo'lishi kerak edi. Ammo buning bo'lishi mumkin emas, chunki tanlash qoidasiga binoan $j' - j'' = \Delta j = \pm 1$, $j' > j''$, demak, $\Delta j = +1$. Endi chastota uchun quyidagini yozish mumkin:

$$\nu = F(j''+1) - F(j'') = B(j''+1)(j''+2) - B j''(j''+1) = 2B(j''+1)$$

Demak, $\nu = 2B(j + 1)$ (3.10.)

Shunday qilib, qattiq rotatorning spektri bir-biridan teng uzoqlikda turuvchi chiziqlar seriyasidan iborat ekan. Bu chiziqlardan birinchisi $j = 0$ bo'lganda $\nu = 2B$. Keyingi chiziqlar orasidagi masofa ham $2B$ ga teng. Haqiqatan ham tajribada shu narsa kuzatiladi (rasmdagi spektrga qarang).

§3.2. Ikki atomli molekulaning qattiq bo'lmagan rotator modeli.

Bu model bo'yicha aylanuvchi sistemani ikkita moddiy nuqta o'zaro prujina orqali bog'langan deb qarash mumkin. Qattiq rotator modelida esa shu ikkita moddiy nuqta qattiq sterjen bilan bog'langan edi. Molekula aylanma harakatining oshib borishi bilan markazdan qochma kuchlar ta'sirida yadrolar orasidagi masofa va mos ravishda bunday sistemaning inersiya momenti osha boradi.

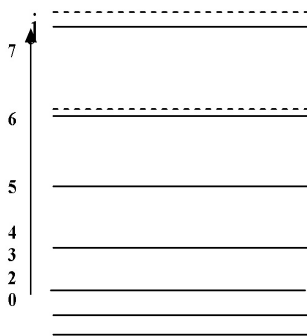
Bizga ma'lumki, qattiq rotator modelida termlar quyidagicha aniqlanar edi: $F(j) = B j(j+1)$, bu yerda $B = \frac{h}{8\pi^2 C J}$ demak, J ning oshishi bilan B kamaya boradi. Bu qattiq bo'lmagan rotator modelida quyidagicha bo'ladi.:

$$F(j) = B [1 - U j(j+1)] j(j+1), \quad (3.11.)$$

bu yerda $U \ll 1$ yoki (3.11.)–formulani quyidagicha yozsa bo'ladi:

$$F(j) = Bj(j + 1) - Dj^2(j + 1), \quad (3.12.)$$

bu yerda $D = BU$, demak, $D \ll B$ bo'lib, aylanma harakatga tuzatma hisoblanadi. Aylanish doimiyligi D molekulaning tebranish chastotasiga bog'liq. Hozir molekulaning qattiq rotator modeliga mos keluvchi energetik sathlarda molekulaning tebranma harakatining ta'sirini ifodalaydigan qattiq bo'lmagan rotator modelining energetik sathlarini chizamiz. Keltirilgan energetik sathlardan ko'rinadiki, qattiq va qattiq bo'lmagan rotatorlar modellarining energetik sathlari bir-biridan juda oz farq qiladi (qarang, 3.3.–rasm). Bu yerda punktir chiziqli bilan qattiq bo'lmagan rotatorga mos keluvchi energetik sathlar ifodalangan.



3.3.–rasm. Qattiq va qattiq bo'lmagan rotatorlar modellarining energetik sathlari

Bu rasmdan ko'rinib turibdiki, tuzatma faqat 6–energetik sathdan boshlab namoyon bo'ladi. Bu tuzatma j ning oshishi bilan oshib boradi, ya'ni yalpi va punktir chiziqlar orasidagi masofa oshib boradi. Tanlash qoidasi qattiq bo'lmagan rotator modelida ham xuddi qattiq rotator modelidagi kabi, ya'ni $\Delta j = j' - j'' = \pm 1$, $\nu = 2B(j + 1)$ – bu qattiq rotator uchun. Bunda energetik sathlar ekvidistant joylashgan. Qattiq bo'lmagan rotator modelida energetik sathlar orasidagi masofa o'zgarib turadi, ya'ni ekvidistant emas va quyidagicha aniqlanadi:

$$\nu = F(j+1) - F(j) = B(j+1)(j+2) - D(j+1)^2(j+2)^2 - Bj(j+1) + Dj^2(j+1)^2,$$

agar bu yerdagi barcha amallarni bajarsak, quyidagi natijani olamiz:

$$\nu = 2B(j+1) - 4D(j+1)^3, \quad (3.13.)$$

Haqiqatan ham tajribada kuzatilgan natijalar shuni ko'rsatadiki, IQ yutish tasmasining chiziqlari orasidagi masofa ekvidistant emaslar. (3.13.) ni quyidagicha yozish mumkin: $\nu = fm - gm^3$, bu yerda $f = 2B$, $m = j \pm 1$, $g = 4D$. HCl molekulasiga uchun quyidagicha qiymatlar mavjud: $B = 10,395 \text{ sm}^{-1}$, $D = 0,0004 \text{ sm}^{-1}$. Bizga ma'lumki, qattiq rotator modelida kichik kombinatsion siljishlar uchun $|\Delta\nu| = \pm 4B(j+3/2) - 8D(j+3/2)^3$ – bu IQ yutish chiziqlari orasidagi masofa bo'lib, $\Delta j = 0, \pm 2$. Qattiq bo'lmagan rotator modeli uchun kichik kombinatsion siljish quyidagicha ifodalanadi:

$$|\Delta\nu| = \pm[F(j+2) - F(j)] = \pm[(4B - 6D)(j+3/2) - 8D(j+3/2)^3],$$

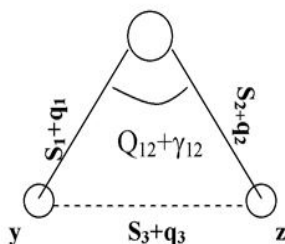
bu ifodadan ko'rinadiki, kombinatsion sochilish chiziqlari orasidagi masofa ham ekvidistant emas, masofa sekin o'zgaradi. Demak, yuqorida keltirilgan mulohazadan shunday xulosa kelib chiqadi: qattiq bo'lmagan rotator uzoq IQ sohadagi spektrlarni hamda aylanma kombinatsion spektrlarni qattiq rotator modeliga nisbatan deyarli shu spektrlarning hammasini to'laroq tushuntiradi. Tajribada kuzatiladigan spektrlardan aylanish doimiylari B va D ni ham aniqlash mumkin. Aylanish doimiysi D – bu markazdan qochma kuchlar ta'sirining kattaligini ifodalaydi.

§3.3. Molekuladagi tebranishlar.

Agar molekuladagi atomlar muvozanat holatdan chiqarilsa, ularni bir-biriga bog'lovchi kimyoviy kuchlar yana muvozanat holatga qaytishga harakat qiladi. Shu jarayonlarning takrorlanib turishi tufayli, molekuladagi atomlar xuddi

prujinaga osib qo'yilgan yukdek uzluksiz tebranib turadi. Molekulaning tebranishini o'rganishda bu tebranishlarni shartli ravishda valent va deformatsion tebranishlarga bo'ladilar.

Valent tebranish. Molekula tebranganda uning bog'lanish uzunliklari o'zgarib, bog'lanishlar orasidagi burchak taxminan doimiy qolsa, bunday tebranishga valent tebranish deyiladi. Agar molekulaning tebranishi vaqtida bog'lanishlar orasidagi burchak o'zgarmasa u holda bunday tebranishga sof valent tebranish deyiladi. Chiziqli bo'lmagan XYZ xildagi uch atomli molekulani olib qaraymiz. XY masofani (bog'lanish uzunligini) S_1 , XZ masofani S_2 va YZ masofani S_3 bilan belgilaymiz. YXZ-burchagini Q bilan belgilaymiz (qarang, 3.4.–rasm). Tabiiyki, molekulaning tebranishi vaqtida bog'lanishlarning uzunliklari va ular orasidagi burchaklar o'zgaradi.



3.4.–rasm. Molekulaning tebranishi vaqtida bog'lanishlarning uzunliklari va ular orasidagi burchaklar.

Bog'lanishlarning uzunliklarini va valentli burchakning o'zgarishini xarakterlaydigan parametrlarga tabiiy tebranish koordinatalari deyiladi. Bog'lanishlar uzunliklarining o'zgarishi odatda, q bilan belgilanadi. Misol S_1 ning o'zgarishini q_1 bilan, S_2 ning o'zgarishini q_2 bilan va S_3 ning o'zgarishini q_3 bilan belgilaymiz. Demak, q_1 , q_2 , q_3 – bu molekula tebranayotgan vaqtda uning bog'lanishlari uzunliklarining o'zgarishini xarakterlaydi. Molekulaning

tebranish vaqtida uning burchagining o'zgarishi γ_{12} bilan belgilanadi. Umumiy holda bog'lanishlar uzunliklari S_i ning o'zgarishini q_i bilan, bog'lanishlar orasidagi burchak Q_{ik} ning o'zgarishini γ_{ik} bilan belgilanadi. q_i va γ_{ik} kattaliklarga tabiiy tebranma koordinatalar deyiladi.

Molekulaning tebranishi haqidagi masalani to'liq yechish uchun bir nechta bir-biriga bog'liq bo'lmagan tabiiy koordinatalarni bilish kerakki, bu koordinatalar molekula tebranganda uning konfiguratsiyasining o'zgarishini tavsiflaydi. O'zaro bog'liq bo'lmagan parametrlar soni n molekulaning ichki erkinlik darajasiga teng bo'ladi, ya'ni molekulaning to'liq erkinlik darajasidan faqatgina molekulaning ilgarilanma va aylanma harakatlariga mos keluvchi erkinlik darajasini olib tashlaganiga teng. Tabiiyki, molekuladagi atomlarning soni osha borishi bilan, tebranma erkinlik darajalarining soni ham oshib boradi. Chiziqli bo'lmagan molekulalarning tebranma erkinlik darajalari $r = 3N - 6$ ga teng, chiziqli molekulalar uchun esa $r = 3N - 5$ ga teng, chunki chiziqli molekulalar uchun aylanma harakat muhim rol o'ynamaydi.

Eng oddiy holda, ikki atomli molekula uchun $N=2$ bo'lganda, $r = 3 \cdot 2 - 5 = 1$ faqatgina bitta erkinlik darajasi mavjud. Demak, bu yerda uchta tabiiy tebranma koordinatalarni bilishga to'g'ri keladi. Tabiiy tebranma koordinatalarni tanlashning ikki usuli mavjud:

- $q_1, q_2, \gamma_{12} \dots$ valent bog'lanish va valent burchakning o'zgarishini xarakterlaydigan tabiiy tebranma koordinatalar. Bu birinchi va eng ko'p tarqalgan usul.
- $q_1, q_2, q_3 \dots$, bu yerda q_1 va q_2 olinib, γ_{12} ning o'rniga q_3 olinadi, bu YZ atomlari orasidagi masofani, molekula tebranganda o'zgarishini xarakterlaydi. Ikkinchi usul faqat Y va Z atomlari orasidagi ta'sir kuchli bo'lgandagina ishlatiladi (ular o'rtasida kimyoviy bog'lanish bo'lmasa ham).

Ikki tipdagi koordinata mavjud:

- valentli kuchlar koordinatasi.
- markaziy kuchlar koordinatasi.

Koordinatalar shunday tanlanishi kerakki, sistema potensial energiyasining ifodasida faqatgina koordinatalarning kvadratlari turgan bo'lsin. Valentli kuchlar koordinatasida ($g_i + g_k$) ishtirok etib, bu hadlarning o'zaro ko'paytmasi ($g_i \cdot g_k$) qatnashmasin. Bu hol uchun potensial energiya ifodasi quyidagicha bo'ladi:

$$U = \frac{1}{2} K_{g_1} g_1^2 + \frac{1}{2} K_{g_2} g_2^2 + \frac{1}{2} K_{\gamma_{12}} \gamma_{12}^2 + h g_1 g_2 + h_1 g_1 \gamma_{12} + h_2 g_2 \gamma_{12}, \quad (3.14.)$$

bu yerda K_{g_1} – XY masofaning o'zgarishi natijasida hosil bo'ladigan kvazielastik kuch. K_{g_2} – XY masofaning o'zgarishi natijasida hosil bo'ladigan kvazielastik kuch.

$K\gamma_{12}$ – valentli burchakning o'zgarishi natijasida hosil bo'ladigan kvazielastik kuch. Masalani quyidagicha yengillashtirsa bo'ladi: (3.14.)–formulada tabiiy koordinatalar shunday tanlanadiki, uning oxirgi uch hadi bilan chegaralansa bo'ladi. Endi markaziy kuchlar koordinatasi yordamida sistemaning potensial energiyasi formulasini yozamiz:

$$U = \frac{1}{2} K_{g_1}^1 g_1^2 + \frac{1}{2} K_{g_2}^2 g_2^2 + \frac{1}{2} K_{g_3}^3 g_3^2 + h' g_1 g_2 + h_1' g_1 g_3 + h_2' g_2 g_3, \quad (3.15.)$$

bu yerda ham xuddi (3.14.)–ifodadagi kabi, tabiiy koordinatalar shunday tanlab olinadiki, (3.15.)–ifodadagi uchta oxirgi had bilan chegaralansa bo'ladi.

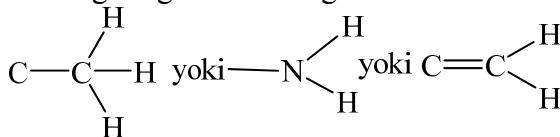
Aniq molekulanı ko'rayotgan paytda molekulaning struktura va simmetriyasini, hamda uning fizikaviy–kimyoviy xususiyatlarini hisobga olib (3.14.)– yoki (3.15.)–formula orqali shu molekula uchun potensial energiya formulasini yozsa bo'ladi.

Deformatsiyon tebranish. Deformatsiyon tebranish deb shunday tebranishga aytiladiki, unda molekula tebranayotgan vaqtda asosan bog'lanishlar uzunliklari

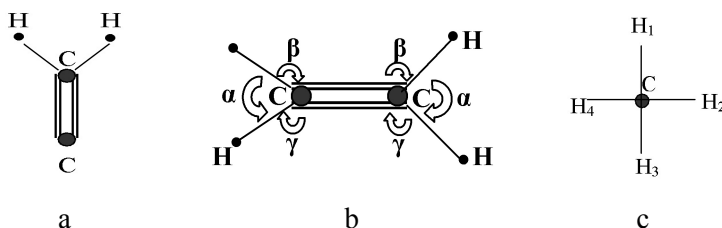
taxminan doimiy qolib, bog'lanishlar orasidagi burchak o'zgaradi, ya'ni $\gamma_{ik} \neq 0$, $g_i \approx 0$. Agar molekula tebranishi vaqtida bog'lanishlar uzunliklari o'zgarmasa, u holda bunday tebranishga sof deformatsion tebranish deyiladi.

Molekulalarning tebranishlarini valentli va deformasion tebranishga ajratish shartli, chunki molekula tebranayotgan vaqtda uning bog'lanishlari uzunliklarining o'zgarishi, bog'lanishlar orasidagi burchakning o'zgarishiga olib keladi va aksincha. Ammo aniq real molekulada ana shu tebranishlarning birortasi asosiy rol o'ynaydi. Ikkinchisining hissasi molekulaning asosiy tebranishiga uncha katta ahamiyatga ega bo'lmaydi.

Deformatsion tebranishlar o'z navbatida ikkiga bo'linadi: ichki va tashqi. Ichki deformatsion tebranishda asosan molekulaning ma'lum qismidagi bog'lanishlar orasidagi ichki burchakning o'zgarishi hisobga olinadi.

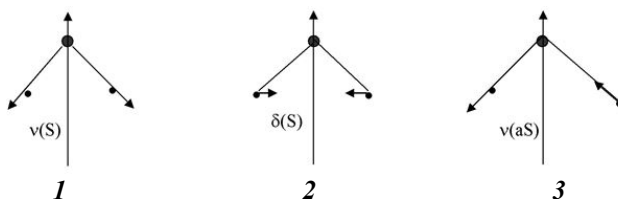


Agar molekulaning tebranishi vaqtida molekulaning ayrim qismlari orasidagi ichki burchaklar doimiy qolib, bog'lanishlar orasidagi tashqi burchaklar o'zgarsa, u holda bunday tebranishlarga tashqi deformatsion tebranishlar deyiladi.



3.5.-rasm. Molekulaning ayrim qismlari orasidagi ichki va tashqi burchaklari

Bu yerda molekulaning tebranishi vaqtida α doimiy qolib, β va γ esa o'zgaradi. Tebranishni ichki va tashqi deformatsion tebranishga ajratish ham shartli, chunki molekula tebranganda ichki burchaklar o'zgarsa, tashqi burchaklar ham o'zgaradi va aksincha. Misol tariqasida metan (CN_4) molekulasini olib qaraymiz. Metan molekulasini besh atomli molekula bo'lgani uchun tabiiy tebranma koordinatalar soni $3N-6 = 15-6 = 9$. Demak, 9 ta tabiiy koordinata bo'lishi kerak. Shuni hisoblaymiz: g_1, g_2, g_3, g_4 va burchaklar $\gamma_{12}, \gamma_{13}, \gamma_{14}, \gamma_{23}, \gamma_{24}, \gamma_{34}$ – 10 ta koordinata hosil bo'ldi, aslida 9 ta bo'lishi kerak edi. Bu yerda quyidagi muhim qoida bajariladi: $\Sigma \gamma_{ik} = \gamma_{12} + \gamma_{13} + \gamma_{14} + \gamma_{23} + \gamma_{24} + \gamma_{34} = 0$. Xuddi shu holni ichki va tashqi deformatsion tebranishlar uchun ham kuzatish mumkin. Odatda, valent tebranish chastotasi ν , deformatsion tebranish chastotasi esa δ bilan belgilanadi. Simmetriya amallariga nisbatan valent va deformatsion tebranishlar simmetrik (S) va antisimmetrik (aS) bo'lishi mumkin. Misol tariqasida XY_2 tipidagi S_{29} gruppasiga kiruvchi 3 atomli molekulani, masalan, suv molekulasini olib qaraymiz. Normal tebranishlar soni $n = 3 \cdot 3 - 6 = 3$.



3.6.–rasm. Valent (1), deformatsion (2) va valent antisimmetrik (3) tebranishlar.

1. Valent tebranish. Suv molekulasini ikkinchi tartibli simmetriya o'qiga (C_2) hamda o'zaro perpendikulyar bo'lgan σ_1 va σ_2 – simmetriya tekisliklariga ega. Demak, suv molekulasini bitta valent simmetrik tebranishga ega – ($\nu(S)$) (3.6(1).–rasm).

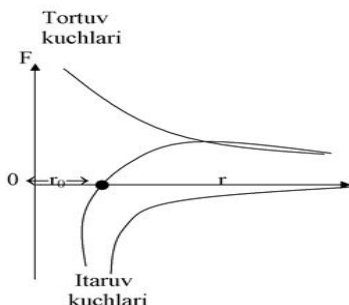
2. Deformatsion tebranish. Valent burchagi molekula tebranishi vaqtida simmetrik o'zgaradi – (δ (S)) (3.6(2).–rasm).
3. Valent antisimmetrik tebranish. Bu yerda molekula tebranganda bog'lanishlardan biri uzayadi ikkinchisi esa qisqaradi – (ν_{as}) (3.6(3).–rasm).

Agar molekulaning tebranishi vaqtida uning simmetriyasi barcha simmetriya amallariga nisbatan o'zgarmasa, u holda bunday tebranishga to'la simmetrik tebranish deyiladi. Bu yerda yadrolarning muvozanat holatdan chiqqandagi konfiguratsiyasi, muvozanat holatdagi konfiguratsiyasidan farq qilmaydi. Suv molekulasini uchun to'la simmetrik tebranish bo'lib OH tebranish hisoblanadi. Chunki, bu OH uzunliklar bir xil o'zgaradi. Bu valent simmetrik tebranish vaqtida hamda HOH – burchakning o'zgarishi vaqtida.

Agar molekulaning tebranishi vaqtida uning simmetriyasi hech bo'lmaganda bitta simmetriya amallariga nisbatan o'zgarsa, u holda bunday tebranishga to'la simmetrik bo'lmagan tebranish deyiladi. Ko'p atomli simmetrik molekulalar hamma vaqt shunday tebranishga ega bo'ladi. To'la simmetrik bo'lmagan tebranishga misol qilib, suv molekulasining antisimmetrik valentli tebranishini ko'rsatsa bo'ladi. Bu yerda molekulaning tebranishi vaqtida bitta bog'lanish uzayadi, ikkinchisi esa qisqaradi. Shuni ta'kidlash kerakki, to'la simmetrik tebranishlar aynishga uchramaydi. Bulardan tashqari yana shunday hollar ham bo'lishi mumkinki, normal tebranishlar simmetriya amallarini bajargan vaqtda o'zining avvalgi holatiga (na simmetrik va na antisimmetrik holida) kelmaydi, ammo molekulaning yangi tebranishlari kelib chiqadi. Molekulalarning tebranishini tushuntirish uchun odatda, molekulaning garmonik va angarmonik ossillyator modellaridan foydalanadilar.

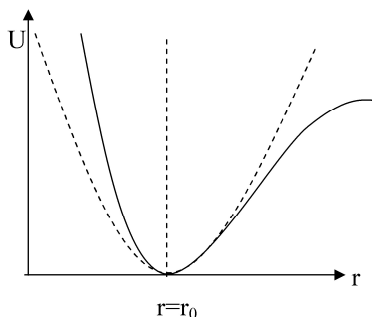
§3.4. Molekulaning garmonik ossillyator modeli.

Ikki atomli molekulada, molekulaning tarkibiga kiruvchi yadrolar o'zaro ta'sir qilishadi, elektronlar o'zaro ta'sir qilishadi va elektronlar bilan yadrolar orasida ham ta'sir mavjud. Juda ham kichik masofalarda yadrolar o'rtasida tortishuv kuchidan tashqari yana yadrolarning o'zaro itaruv kuchlari ham mavjuddir, bu kuchlar yadrolar orasidagi masofaning kamayishi bilan juda tez ortib boradi. Demak, yadrolar o'rtasida o'zaro qarama-qarshi tomonga yo'nalgan kuchlar mavjud. Ma'lum masofada bu kuchlar qiymat jihatdan o'zaro tenglashadilar. Buni grafik ravishda ifodalash mumkin.



3.7.–rasm. Molekulaning tarkibiga kiruvchi atom yadrolarining o'zaro ta'sir kuchlari

Buning uchun ordinata o'qi bo'yicha atomlar orasidagi o'zaro ta'sir kuchini, absissa o'qi bo'yicha esa shu atomlar yadrolari orasidagi masofani qo'yamiz. $r = r_0$ bo'lganda ikki atomli molekulaning turg'un holati vujudga keladi. Ikki atomli molekulaning turg'un holatini potensial egri chiziq orqali ham ifodalash mumkin. Bu yerda ordinata o'qi bo'yicha potensial energiyaning qiymati qo'yilgan. $r = r_0$ bo'lganda, ya'ni potensial energiya minimal qiymat olganda, ikki atomli molekula turg'un holatda bo'ladi.



3.8.–rasm. Potensial energiya minimal qiymat olganda ikki atomli molekula turg'un holatda bo'lishi.

Agar molekulaga taxminan $\sim D$ ga teng bo'lgan yoki undan ortiqroq energiya yuborsak, u holda molekula ayrim–ayrim atomlarga bo'linadi, ya'ni molekulaning dissotsiatsiyasi kuzatiladi. Shunday qilib, biz kimyoviy bog'lanishning uzunligini va uning mustahkamligini topishimiz mumkin. Keltirilgan grafikdan ko'rinadiki, potensial energiya atomlar orasidagi masofaning funksiyasi $U=U(r)$ bo'lmoqda. Bu funksiyani turg'un holat atrofida qatorga yoyamiz, ya'ni $r = r_0$ bo'lgan vaqtda

$$U = U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots$$

Ekstrimum shartiga binoan $r = r_0$ bo'lganda $\left(\frac{dU}{dr} \right)_{r=r_0} (r - r_0)$ had

0 ga teng bo'ladi, u holda: $U = U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0} (r - r_0)^2 + \dots$,

endi $K = \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_0}$ – deb belgilab olamiz, u holda:

$$U(r - r_0) = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2 \dots (3.16.)$$

Bu esa parabolaning tenglamasi. Ushbu tenglamaga mos keluvchi parabolani chizamiz (3.8.–rasmdagi punktir chiziq). Haqiqatda esa yalpi chiziq kuzatiladi. Punktirdan og'ish sababi angarmonik ossillyator modelini ko'rib o'tganda tushuntiriladi.

Klassik mexanikaga asosan, garmonik ossillyatorning massasi m bo'lgan moddiy nuqtaga F kuch ta'sir qilayapti deb olishimiz mumkin. Bunda F muvozanat holatidan (X) masofaga to'g'ri proporsional deb olinadi, ya'ni

$$F = -kx = m \frac{d^2 X}{dt^2} \dots (3.17.)$$

$$\text{Kuch } F = -\frac{dU}{dX} = -kX, \quad U = \frac{1}{2} kX^2.$$

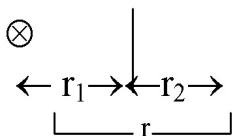
Proporsionallik koeffitsiyenti k – kuch doimiyligi deyiladi.

(3.17.)–tenglamaning yechimi quyidagicha bo'ladi:

$$X = X_0 \sin (2\pi\nu_{tebr} t + \varphi) \dots (3.18.)$$

bu yerda $\nu_{tebr} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$ tebranish chastotasi, X_0 – tebranish

amplitudasi, φ – faza doimiyligi bo'lib, boshlang'ich shartlardan bog'liq, ya'ni muvozanat holatdan chiqarishga, proporsional ravishda o'zgaradi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, agar ularni muvozanat holatidan chiqarilib keyin qo'yib yuborilsa, molekulada atomlar garmonik tebranadilar. Nyuton qonuniga binoan: $m \cdot a = F$, birinchi atomning massasi



$m_1 \text{ uchun } m_1 \frac{d^2 r_1}{dt^2} = -K(r - r_0),$
 ikkinchi atomning massasi m_2 uchun
 $m_2 \frac{d^2 r_2}{dt^2} = -K(r - r_0),$

bu yerda r_1, r_2 – atomlarning og'irlik markazigacha bo'lgan masofalar. r – berilgan momentdagi atomlar orasidagi masofa, r_0 – muvozanat holatidagi atomlar orasidagi masofa.

$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r \text{ va } r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r \text{ bo'lganligini hisobga olsak,}$$

$$\frac{m_2 m_1}{m_1 + m_2} \frac{d^2 r}{dt^2} = -K(r - r_0)$$

yoki keltirilgan massa

$$M = \frac{d^2(r-r_0)}{dt^2} = -K(r-r_0) \dots (3.19).$$

(3.19)–formula (3.16.)–formulaga o'xshash. Bu yerda faqat X – o'rniga muvozanat holatdan siljish $(r - r_0)$ yozilgan. Shunday qilib, ikki atomli molekularning tebranishi, massasi M ga teng bo'lgan moddiy nuqtaning tebranishiga mos keladiki, bunda tebranish amplitudasi molekuladagi yadrolar orasidagi masofaning o'zgarish amplitudasiga teng. (3.19)–tenglamaning yechimi xuddi (3.17.)–tenglamaning yechimiga o'xshash. Bundan shunday xulosa chiqadiki, klassik mexanikaga muvofiq garmonik ossillyator faqatgina bitta tebranish chastotasiga ega. Bu chastotaning kattaligi atomlarning massalariga va kuch doimiyligiga bog'liq bo'ladi. Lekin klassik nazariya bo'yicha amplituda va unga mos ravishda energiya istalgan har qanday qiymatni olishi mumkin.

Endi shu ikki atomli molekulaning (garmonik ossillyatorning) qanday energetik sathlari bo'lishi mumkinligini ko'rib o'tamiz. Buning uchun Shredinger tenglamasiga $U = \frac{1}{2}kX^2$ qiymat berish kerak, u holda

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{8\pi^2 M}{h^2} (E - \frac{1}{2} K X^2) \phi = 0 \dots (3.20.).$$

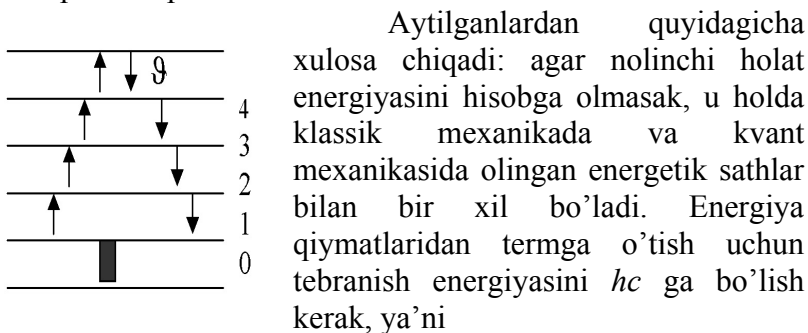
Bu tenglamaning bir qiymatli, chegaralangan, uzluksiz va cheksizlikda yo'qoluvchi yechimi energiyaning faqat quyidagi ma'lum qiymatlaridagina mavjud bo'ladi:

$$E(\vartheta) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} (\vartheta + \frac{1}{2}) = h \nu_{tebr} (\vartheta + \frac{1}{2}) \dots, (3.21.)$$

bu yerda ϑ – tebranish kvant soni bo'lib, quyidagi butun sonlarni qabul qiladi: $\vartheta = 0, 1, 2, 3$. Bu yerda ν_{tebr} – klassik

mexanika asosida hisoblangan $\nu_{tebr} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}}$.

Shunday qilib, garmonik ossillyatorning energetik sathlari bir–biridan ekvidistant, ya’ni teng uzoqlikda turuvchi chiziqlar seriyasidan iborat bo’ladi. Shuni alohida qayd qilib o’tish kerakki, rotatorga teskari holda garmonik ossillyator eng pastki energetik holatda, ya’ni $\vartheta = 0$, garmonik ossillyatorning energiyasi 0 ga teng bo’lmaydi, $E(0) = \frac{1}{2} h \nu_{tebr}$ ga teng bo’ladi. Bu energiya nolinchi holat energiyasi deyiladi. Buning fizik ma’nosi shuki, molekulaning tebranishi hamma vaqt mavjud, hatto past temperaturalarda ham.

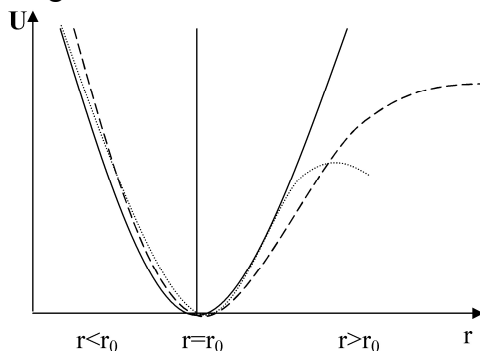


$$G(\vartheta) = \frac{E(\vartheta)}{hc} = \frac{\nu_{meop}}{c} \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) = \omega \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right),$$

bu yerda ω – to’lqin soni. Zommerfeld tebranish kvant soni uchun quyidagi tanlash qoidasini topdi. $\Delta \vartheta = \vartheta' - \vartheta'' = \pm 1$, u holda tebranish kvantini yutish yoki chiqarish vaqtida $\nu = G(\vartheta+1) - G(\vartheta) = \omega$, chunki $\nu_{tebr} = E\omega$. Shunday qilib, garmonik ossillyator uchun ham, kvant nazariyasiga asosan ham klassik nazariyaga asosan faqat bitta chastota bo’lishi mumkin ekan. Yuqorida aytib o’tilgan barcha fikrlar faqatgina dipolli molekulalar uchungina to’g’ri, ya’ni shunday molekulalar uchunki, tebranish vaqtida dipol momenti o’zgarishi mumkin, atomlar o’rtasidagi masofa o’zgarishi natijasida. Bir xil atomlardan tuzilgan (N_2 , $O_2, \dots$) molekulalar uchun dipol momenti nolga teng, shuning uchun ham har xil tebranma sathlar o’rtasida o’tishlar mavjud bo’lmaydi va infraqizil yutish va chiqarish spektrlari kuzatilmaydi.

§3.5. Ikki atomli molekula – angarmonik ossillyator.

Ma'lumki, garmonik ossillyatorning potensial energiyasi parabolani xarakterlaydi. $U = \frac{1}{2} K(r - r_0)^2$. Bu yerdan ko'rinadiki, molekulaning potensial energiyasi molekuladagi atomlarning muvozanat holatidan uzoqlasha borgan sari oshib borishi kerak. Bu shuni ifodalaydiki, garmonik ossillyator modelida molekula atomlarga bo'linmasligi kerak, hatto molekuladagi atomlar orasidagi masofa juda katta bo'lganda ham. Haqiqatda esa bunday emas, chunki atomlar bir-birlaridan juda uzoqda bo'lgan vaqtlarida atomlarning o'zaro tortishuv kuchi 0 ga teng bo'ladi va molekula dissotsiatsiyalanadi. Demak, qayerdadir potensial energiya doimiy qiymatga ega bo'lishi kerak (3.9.–rasmdagi punktir chiziq). Garmonik ossillyator (yalpi chiziq) $r = r_0$ – muvozanat holatga mos keladi.



3.9.–rasm. Molekula potensial energiyasining o'zgarishi.

Rasmdan ko'rinadiki, muvozanat holat atrofida potensial energiya paraboladay ifodalanishi mumkin. Ikki atomli molekulaning potensial energiyasini quyidagicha yozish mumkin:

$$U = f(r - r_0)^2 - g(r - r_0)^3 \dots, \quad (3.22.)$$

bu yerda g, f doimiy sonlar va $g < f$. Bu funksiyaning grafigi punktir bilan chizilgan. Bu grafikning ko'rinishi garmonik

ossillyatorni xarakterlovchi potensial egri chiziqdan farq qilganligi uchun nuqtalarga angarmonik ossillyatorning potensial egri chizig'i deyiladi. Angarmonik ossillyator molekulanig tebranishini garmonik ossillyatorga nisbatan ancha yaxshiroq ifodalaydi. Klassik mexanikaga muvofiq angarmonik ossillyatorning harakati sinusoida formasida bo'lmaydi, ya'ni $X = X_0 \cos(2\pi\nu_{tebr}t + \varphi)$ bo'lmasdan, Furiye qatoriga o'xshagan bo'ladi, ya'ni asosiy tebranishga obertonlar qo'shilgan bo'ladi:

$$X = X_{01} \sin 2\pi\nu_{tebr}t + X_{02} \sin 2\pi 2\nu_{tebr}t + X_{03} \sin 2\pi 3\nu_{tebr}t + \dots, \quad (3.23.)$$

bu yerda $X_{01} \gg X_{02} \gg X_{03}$. Bu shuni ifodalaydiki, garmonik ossillyatorning tebranish amplitudasi obertonlarning raqami osha borgan sari juda tez kamayadi va IQ spektrlarning intensivligi asosiy chiziqning intensivligiga nisbatan juda tez kamayadi. (3.23.)–formulada ν_{tebr} –asosiy tebranish chastotasi yoki birinchi garmonika deyiladi, $2\nu_{tebr}$ –birinchi obertonning chastotasi yoki ikkinchi garmonika deyiladi, $3\nu_{tebr}$ –ikkinchi obertonning chastotasi yoki uchinchi garmonika deyiladi. Endi angarmonik ossillyatorning energetik sathlarini ko'rib o'tamiz. Buning uchun quyidagi Shredinger tenglamasini yechishga to'g'ri keladi:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{8\pi^2M}{h^2}(E - U)\phi = 0, \quad U = f(r - r_0)^2 - g(r - r_0)^3$$

bo'lganligi uchun:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{8\pi^2M}{h^2} \left[E - f(r - r_0)^2 - g(r - r_0)^3 \right] \phi = 0 \dots (3.24.)$$

Bu (3.24.)–tenglamaning ϕ bir qiymatli, chegaralangan, ∞ da nolga intiluvchi qiymatlari faqatgina energiyaning quyidagi qiymatlarida bo'lishi mumkin:

$$E(g) = hc\omega_e \left(g + \frac{1}{2} \right) - hc\omega_e X_e \left(g + \frac{1}{2} \right)^2 + hc\omega_e Y_e \left(g + \frac{1}{2} \right)^3, \quad (3.25.)$$

bu yerda X_e , Y_e – doimiy koeffitsiyentlar bo'lib, $\omega_e > \omega_e X_e$, $\omega_e X_e > \omega_e Y_e$. $\omega_e Y_e$ – shunday kichikki, u bilan chegaralansa ham bo'ladi. (3.25.) ni termlarda quyidagicha yozish mumkin:

$$G(\vartheta) = \frac{E(\vartheta)}{hc} = \omega_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - \omega_e X_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e Y_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (3.26.)$$

(3.26.) dan ko'rinadiki, angarmonik ossillyatorning energetik sathlari ϑ ning oshishi bilan ekvidistant bo'lmaydi. Sathlar orasidagi masofa asta-sekin kamayib boradi. Bu yerda xuddi garmonik ossillyator modeli kabi nolinch holat energiyasi ham bo'ladi. Agar $\vartheta = 0$ bo'lsa (3.26.) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$G(0) = \frac{E(\vartheta)}{hc} = \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e X_e + \frac{1}{8} \omega_e Y_e + \dots$$

Molekulyar spektroskopiyada hisobni asosan nolinch sathdan boshlab hisoblaydilar, ya'ni.

$$G_0(\vartheta) = G(\vartheta) - G(0) = \omega_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - \omega_e X_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e Y_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^3 - \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e X_e + \frac{1}{8} \omega_e Y_e$$

barcha hisoblashlarni bajargandan so'ng (batafsil ma'lumot [5]–ishda keltirilgan), quyidagi ifodaga kelimiz:

$$\left(\omega_e - \omega_e X_e + \frac{3}{4} \omega_e Y_e \right) \vartheta - \left(\omega_e X_e + \frac{3}{2} \omega_e Y_e \right) \vartheta^2 + \omega_e Y_e \vartheta^3 = \omega_0 \vartheta - \omega_0 X_0 \vartheta^2 + \omega_0 Y_0 \vartheta^3 \dots \quad (3.27.)$$

Shunday qilib, $G_0(\vartheta) = \omega_0 \vartheta - \omega_0 X_0 \vartheta^2 + \omega_0 Y_0 \vartheta^3$

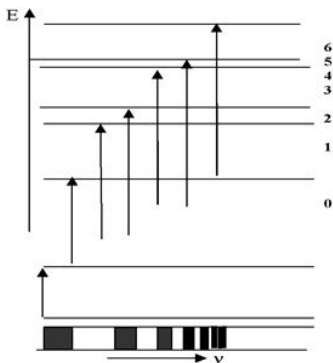
Angarmonik ossillyator uchun tanlash qoidasi:

$$\Delta \vartheta = \vartheta' - \vartheta'' = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4$$

Bu o'tishlarga mos keluvchi spektr 3.10.–rasmda keltirilgan. Umuman, IQ spektrning intensivligining tushishi rasmdagidan tezroq bo'ladi. 0–1 o'tish asosiy oberton deyiladi. 0–2 o'tish ikkinchi obertonning birinchi garmonikasi deyiladi. IQ yutish tasmasining chastotasi quyidagicha aniqlanadi:

$$\nu_{yut} = G(\vartheta) - G(0) = G_0(\vartheta) = \omega_0 \vartheta - \omega X_0 \vartheta^2 + \omega Y_0 \vartheta^3 \dots (3.28.)$$

Bunday holda $(\omega Y_0 \vartheta^3) \approx 0$ bo'lganligi uchun quyidagi empirik formulaga o'xshagan formula hosil bo'ladi: $\nu_{yut} = a \vartheta - b \vartheta^2$, bu yerdan $a = \omega_0$ va $b = \omega_0 X_0$.



3.10.–rasm. Angarmonik ossillyatorga mos keluvchi spektr

Umuman olganda, angarmonik koeffitsiyent ω_0 va $\omega_0 X_0$ larni topa bilish kerak. Buning uchun ikki atomli molekullarning spektrlaridan foydalanib, quyidagi jadvalni tuzamiz:

3.1.–jadval

Angarmonik koeffitsiyent ω_0 va $\omega_0 X_0$ larni topish jadvali

ϑ	ν	$\Delta_1 G$	$\Delta_2 G$
0	—		
1	—	—	—
2	—	—	—
3	—	—	—
4	—	—	

Bu yerda ϑ – aylanish kvant soni, ν – tajribada aniqlanadigan chastota, biz bu jadvalda oddiylik uchun (—) bilan belgiladik. $\Delta_1 G$ – bu ma'lum ikkita kvant sonlariga mos keluvchi

chastotalar orasidagi farq: $\Delta_1 G = G_0(9+1) - G_0(9) = (\omega_0 - \omega_0 X_0) - 2\omega_0 X_0 9$. $\Delta_2 G$ – ikkita $\Delta_1 G$ orasidagi farq. $\Delta_2 G = 2\omega_0 X_0$, demak, chastotani bilgan holda ω_0 , $\omega_0 X_0$ va $\omega_0 Y_0$ larni topish mumkin.

Shunday qilib, molekulani angarmonik ossillyatorga o'xshatib qo'shimcha chastotalarni (obertonlarni) va bu obertonlardagi intensivliklarning tez kamayishini tushuntirish mumkin.

§3.6. Ikki atomli molekulaning tebranuvchi rotator modeli.

Biz hozirgacha molekulaning tebranma va aylanma harakatlarini o'zaro bog'liqsiz holda olib qaradik. Tabiiyki, molekulaning aylanishi va tebranishi bir vaqtning o'zida bo'lishi mumkin. Tebranuvchi rotator modelida molekulaning aylanma va tebranma harakatlari bir vaqtda bo'ladi deb qaraladi. Agar molekulaning aylanma va tebranma harakatlari o'rtasida ta'sir yo'q deb olsak, u holda tebranuvchi rotatorning energiyasi angarmonik ossillyatorning energiyasi bilan qattiq bo'lmagan rotator energiyalarining yig'indisidan iborat bo'lishi kerak. Ammo molekula tebranganda yadrolar orasidagi masofa o'zgaradi, demak, molekulaning inersiya momenti o'zgaradi. Bu esa aylanish doimiysi **B** ning o'zgarishiga olib keladi. Tebranuvchi termning qiymati angarmonik ossillyator modelida (3.26.) va aylanish termi uchun qattiq bo'lmagan rotator modelida (3.12.) dan aniqlanadi.

Bizga ma'lumki, har bir tebranma sathga qator aylanma sathlar mos keladi. Molekulaning tebranishi vaqtida inersiya momenti o'zgaradi, demak, B va D lar ham o'zgaradi. $v_{tebr} \gg v_{ayl}$ bo'lgani uchun $T_{tebr} \ll T_{ayl}$ (bu yerda T – davr) bo'ladi, bu holda, B va D ning o'rtacha qiymatlaridan foydalanishga to'g'ri keladi. B_0 bilan aylanma va tebranma harakatlar o'rtasida ta'sir bo'lmagan paytdagi aylanish doimiysini belgilaymiz:

$$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 C M r_0^2} = \frac{h}{8\pi^2 C I_0},$$

agar aylanma va tebranma sathlar o'rtasida ta'sir bor deb qarasak va $r_0 = \bar{r}$ desak, u holda:

$$B_g = \frac{h}{8\pi^2 C} \left[\frac{1}{r^2} \right]$$

bo'ladi. Umuman olganda, $\bar{r} > r_0$.

Molekula angarmonik bo'lgani uchun (ya'ni yadrolar orasidagi masofa garmonik ossillyator modelidagiga qaraganda katta bo'lsa), $B_g < B_0$. B_g ham xuddi B_0 kabi aylanish kvant soni g dan bog'liq bo'ladi. B_g va B_0 orasidagi farq g ning oshishi bilan oshib boradi.

Kvant mexanikasi bo'yicha hisoblashlar shuni ko'rsatadiki,

$$B_g = B_0 - \alpha_0 \left(g + \frac{1}{2} \right),$$

bu yerda α_0 – doimiy koeffitsiyent bo'lib, molekulaning tebranishi natijasida yadrolar orasidagi masofaning o'zgarishini xarakterlaydi. Demak, $\alpha_0 \gg B_0$, chunki yadrolar orasidagi masofaning o'zgarishi yadrolar orasidagi masofadan kichik bo'ladi, ya'ni

$$\frac{\alpha_0}{B_0} \cong 1,4 \frac{\omega_e X_e}{\omega_e}.$$

Xuddi shunday ifodani D uchun ham yozish mumkin bo'ladi:

$$D_g = D_0 - \beta_0 \left(g + \frac{1}{2} \right),$$

bu yerda ham $\beta_0 \ll D_0$.

Shulardan keyin (3.12.) ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$F_g(j) = B_g j(j+1) - D_g j^2(j+1)^2$$

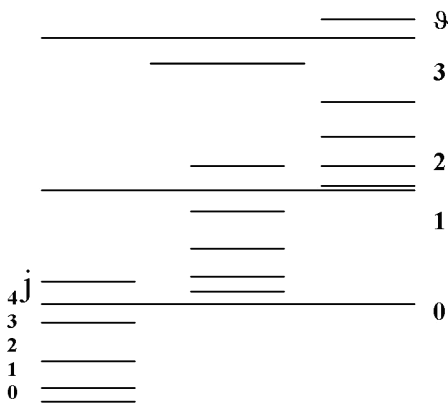
Tebranuvchi rotatorning termi:

$$T = G(\vartheta) + F_g(j) = \omega_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right) - \omega_e X_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^2 + \\ + \omega_e Y_e \left(\vartheta + \frac{1}{2} \right)^3 + B_g(j) - D_g j^2 (j+1)^2$$

$\searrow$
a

$\searrow$
b

[a] va [b] ifodalarning qiymatlari kichik bo'lganligi uchun birinchi yaqinlashishda ularni hisobga olmasa ham bo'ladi. Endi shu tebranuvchi rotatorning energetik sathlarini chizamiz.



3.11.–rasm. Tebranuvchi rotatorning energetik sathlari.

$$\nu = T' - T'' = G(\vartheta') - G(\vartheta'') + F_g(j') - F_g(j'') = \\ = \nu_0 + B'_g j'(j'+1) + B''_g j''(j''+1),$$

bu yerda ϑ – tebranma sathlar uchun, j – aylanma sathlar uchun. Tebranuvchi rotatorda tanlash qoidasi qattiq rotator bilan angarmonik ossillyator modelidagi tanlash qoidasiga o'xshash bo'ladi, ya'ni: $\Delta\vartheta = \pm 1$ $\Delta j = \pm 1$. $\vartheta'' \rightarrow \vartheta'$ o'tishlarni qaraymiz. Bu o'tishlar uchun quyidagi ifodani yozish mumkin:

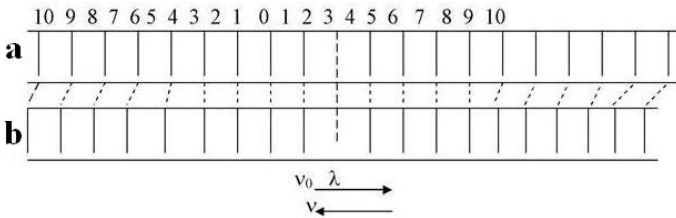
$$\left. \begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + B'_g(j''+1)(j''+2) - B''_g j''(j''+1) = \nu_0 + 2B'_g + \\ &+ (3B'_g - B''_g)j + (B'_g - B''_g)j^2 \\ \nu_P &= \nu_0 + B'_g j''(j''-1) - B''_g j''(j''+1) = \nu_0 - (B'_g + B''_g)j + \\ &+ (B'_g - B''_g)j^2 \end{aligned} \right\} (3.29.)$$

Bu yerda ν_0 – tebranma sathlar o'rtasida o'tish vaqtida hosil bo'ladigan chastota. $\Delta j = +1$ bo'lganda musbat R , $\Delta j = -1$ bo'lganda manfiy R shox hosil bo'ladi.

Endi ikkita tebranma va aylanma sathlarni olib shu o'tishlarni chizamiz. Agar vaqtning biror–bir momentida aylanma va tebranma sathlar o'rtasida ta'sir bo'lmayapti deb qarasak, ya'ni $B'_g = B''_g = B$, u holda (3.29.)–formula

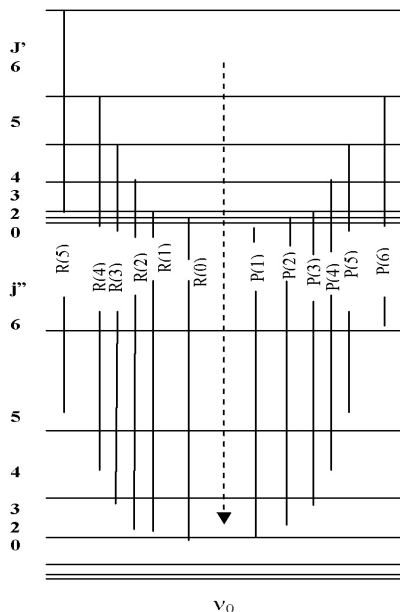
$$\left. \begin{aligned} \nu_R &= \nu_0 + 2B + 2Bj \\ \nu_P &= \nu_0 - 2Bj \end{aligned} \right\} (3.30.)$$

Bunda ham o'zaro ekvidistant bo'lgan chiziqlar hosil bo'ladi. 3.12.–rasm (3.30.)–formula yordamida hisoblangan va tajribada kuzatilgan spektrlar keltirilgan. (a) – bu tebranma va aylanma sathlar orasidagi ta'sir bo'lmaganda, (b) – bu ta'sir bo'lganda.



3.12.–rasm. Tebranma va aylanma sathlar uchun spektr.

Aylanma va tebranma sathlar orasida ta'sir bo'lganligi uchun $B'_g < B_g$, u holda (3.29.)–formulada kvadratik hadlar bo'ladi. $B'_g < B_g$ bo'lganda R shoxda chiziqlar bir–biriga yaqinlashib boradi, P shoxda esa uzoqlashadi (3.13.–rasmga qarang).



3.13.–rasm. *R* va *P* shoxlar uchun chiziqlar.

(3.30.)–formuladan foydalanib, ikkita shoxning chastotasini bitta formula orqali yozish mumkin:

$$\nu = \nu_0 + (B_g' + B_g'')m + (B_g' - B_g'')m^2 \dots, \quad (3.31.)$$

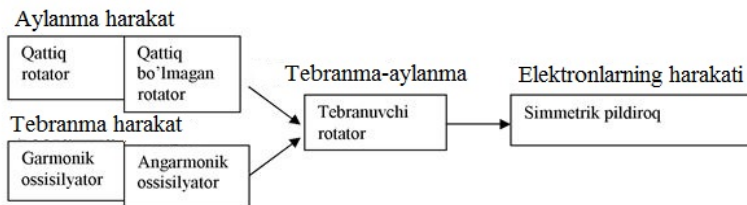
bu yerda $m = 1, 2, 3, \dots(j+1)$ *R* shox uchun, $m = -1, -2, -3, \dots(m-j)$ *P* shox uchun. (3.31.)–formula bizga ma'lum bo'lgan quyidagi empirik formulaga o'xshash: $\nu = s + dm + em^2$, agar buni (3.31.) bilan taqqoslasak, u holda $s = \nu_0$, $d = B_g' + B_g''$,

$e = B_g' - B_g''$. Biz bilamizki, $B_g = B_0 - \alpha_0 \left(g + \frac{1}{2} \right)$. α_0 kichik

bo'lganligi uchun B_g va B_0 lar orasidagi farq ham kamayadi. Juda aniq natijalarni olish kerak bo'lsa, u holda α_0 ni hisobga olishga to'g'ri keladi. Shunday qilib, tebranuvchi rotator juda yaxshi aniqlik bilan tajribada kuzatiladigan spektrlarni tushuntiradi.

§3.7. Molekulaning simmetrik va antisimmetrik pildiroq modellari.

Biz molekulaning aylanma va tebranma harakatini tavsiflovchi quyidagi modellarni ko'rib o'tdik.



Bundan oldin ko'rib o'tilgan barcha modellarda biz atom yadrosini moddiy nuqta deb qaradik va atomning barcha massasini shu yadroda joylashgan deb hisobladik. Haqiqatda esa molekulalarda elektronlar mavjudki yadrolar atrofida aylanib yuradilar. Ular ma'lum inersiya momentiga ega, lekin bu inersiya momentining qiymati kichik, chunki, elektronning massasi kichikdir. Elektronlarning ham harakatini ifodalovchi ikki atomli molekulaning modeli – bu simmetrik pildiroq. Simmetrik pildiroqning uchta nolga teng bo'lmagan inersiya momenti mavjuddir. Bu inersiya momentlari o'zaro perpendikulyar bo'lgan va molekulaning og'irlik markazidan o'tuvchi o'qlarga nisbatan hisoblanadi va bunda ikkita inersiya momentlari bir–biriga tengdir. Odatda, inersiya momentini I_B harfi bilan belgilanadi. Bu inersiya momenti og'irlik markazidan o'tuvchi va yadrolar orasidagi masofaga perpendikulyar o'qqa nisbatan hisoblanadi. Elektronlarning inersiya momenti yadrolar orasidagi o'qqa nisbatan I_A bilan belgilanadi. Elektronning massasi kichik bo'lganligi uchun $I_B \gg I_A$ bo'lishi kerak. Ammo elektronning yadroga nisbatan tez aylanuvchanlikka ega bo'lganligi uchun har ikkala inersiya momentlari qariyb bir xil qiymatga ega bo'ladi. Umumiy harakat miqdori har ikkala harakat miqdorlarining yig'indisidan iborat bo'ladi.

$$P = I\omega$$

To'liq harakat miqdorining momenti yadrolar orasidagi o'qqa nisbatan $\frac{h}{2\pi}$ ning faqat butun sonlariga teng bo'ladi, chunki elektronning spinini hozircha hisobga olmasa ham bo'ladi. Bu to'liq momentni Λ bilan belgilasak, u holda:

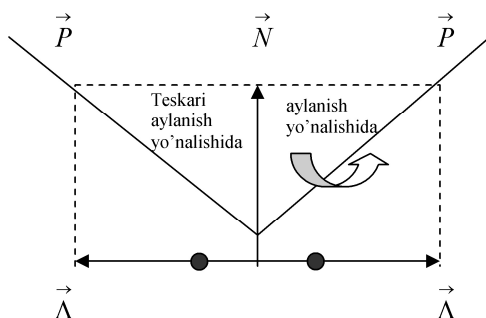
$$\left| \vec{\Lambda} \right| = \Lambda \frac{h}{2\pi}$$

bu yerda Λ – elektronlarning yadrolar orasidagi o'qqa nisbatan harakat miqdori momentini xarakterlovchi kvant son.

To'liq harakat miqdori quyidagi qiymatlarni olishi mumkin:

$$\left| \vec{P} \right| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{j(j+1)} \approx \frac{h}{2\pi} j.$$

3.14.–rasmda shu harakat miqdorlari diagramma shaklida keltirilgan. Bu yerda N – yadrolarning aylanishiga mos keluvchi harakat miqdori momenti. N ning qiymati $\vec{\Lambda}$ va j orqali aniqlanadi. Butun sistema P ning atrofida (P to'la moment) qattiq rotatorning aylanish chastotasiga teng chastota bilan aylanadi $\nu_{ayl} = 2B(j+1)$.



3.14.–rasm. Harakat miqdorlari diagrammasi.

Endi simmetrik pildiroqning energetik sathlarini ko'rib o'tamiz. Bizga ma'lumki, aylanish termi $F = Bj(j + 1)$ bilan aniqlanadi va $B = \frac{h}{8\pi^2 CI_B}$ ga teng. Simmetrik pildiroq uchun aylanish termi quyidagi formula orqali aniqlanadi:

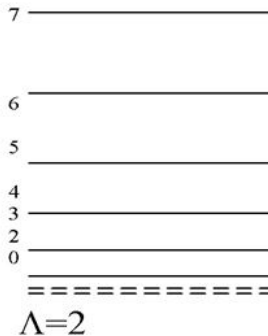
$$F(j) = Bj(j + 1) + (A - B)\Lambda^2,$$

bu yerda $A = \frac{h}{8\pi^2 CI_A}$. Berilgan elektron holat uchun Λ –

doimiy. Shuning uchun ham simmetrik pildiroqning aylanish termi xuddi qattiq rotatorning aylanish termiga o'xshash, farqi faqat simmetrik pildiroqning aylanish termi qattiq rotatorning aylanish termidan $(A - B)\Lambda^2$ ga siljigan bo'ladi, chunki $I_B \gg I_A \neq 0$, u holda $A > B$ bo'ladi. Bizga ma'lumki, to'la harakat miqdori momenti $\vec{P} = \vec{N} + \vec{\Lambda}$ ga teng. j quyidagi qiymatlarni olishi mumkin: $j = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$. Faraz qilaylik, $\Lambda = 2$ bo'lsin, unda tegishli sathlar quyidagicha bo'ladi: bu yerda punktir chiziqlar aylanma sathlarga mos keladi, ammo ular tajribada kuzatilmaydi. Agar aylanma va tebranma harakatlarning o'zaro ta'sirini hisobga olsak, u holda aylanma term uchun quyidagi ifodani yozish mumkin bo'ladi:

$$F(j) = B_9 j(j + 1) + (A - B_9)\Lambda^2 - D_9 j^2(j + 1)^2$$

birinchi yaqinlashishda $\approx a$ bilan chegaralansa bo'ladi. Endi kuzatiladigan spektr qanday bo'lishini bilish uchun tanlash qoidasini bilishga to'g'ri keladi. Bu yerda ikkita tanlash qoidasi mavjud: $\Lambda = 0$ bo'lganda $\Delta j = \pm 1$, R va P shoxlar hosil bo'ladi. Bu yerda elektronlarning inersiya momentlari nolga teng bo'ladi, ya'ni $I_A = 0$.



3.15.–rasm. $\Lambda=2$ holat uchun sathlar.

$\Lambda \neq 2$ bo'lganda, $\Delta j = 0, \pm 1$, bu yerda ikki hol bo'lishi mumkin:

- a) $\Delta j = \pm 1$. Bu yerda xuddi tebranuvchi rotatorning energetik sathlariga o'xshagan sathlar hosil bo'ladi, ammo biroz siljigan bo'ladi.

$$v = v_0 + F(j') - F(j''), \quad v_0 = G(\mathcal{J}') - G(\mathcal{J}'')$$

- b) $\Delta j = 0$, bunda $v = v_0 + F'(j) - F''(j)$ – bular $V'_g \neq V''_g$ ayirmalariga mos keladi. Bu yerda

$$F''(j) = V''_g j^2 + V''_g j + A\Lambda^2 - V''_g \Lambda^2$$

$$v = v_0 + (B''_g - B'_g)\Lambda^2 + (B'_g - B''_g)j + (B'_g - B''_g)j^2$$

bu yerda Q shox hosil bo'ladi shu paytda, qachonki $I_A \neq 0$, agar $I_A = 0$ bo'lsa, u holda Q shox kuzatilmaydi.

IV BOB. MOLEKULALARNING ELEKTRON YUTISH SPEKTRLARI VA ULARGA DOIR LABORATORIYA ISHLARI

§4.1. Elektron yutish spektrlari to'g'risida umumiy tushuncha.

Odatda, atomlar spektrlari diskret chiziqlardan iborat bo'lib, elektron o'tishlar bilan aniqlanadi. Molekulalarda esa tebranma, aylanma harakat turlari vujudga keladi va shularga mos energetik sathlar paydo bo'ladi. Shu tufayli energetik sathlar murakkablashadi va molekulalarning spektrlari yo'l-yo'l ko'rinishga ega bo'ladi. Molekulalarning energetik sathlarini absolyut nol temperaturada asosan elektron energiyasi E_e bilan xarakterlash mumkin. Molekulalarda bir nechta elektron holatlar: asosiy E_{eo} va E_{e1} , E_{e2} , E_i uyg'ongan holatlar mavjuddir. Biz E_{eo} va E_{e1} energiyali sathlar o'rtasidagi o'tishlarni qarash bilan chegaralanamiz. Molekulaning to'liq energiyasi ana shu uchchala harakatlar energiyalaridan hamda uchchala harakatlarning o'zaro ta'sir energiyalarining yig'indisidan iborat bo'ladi, ya'ni:

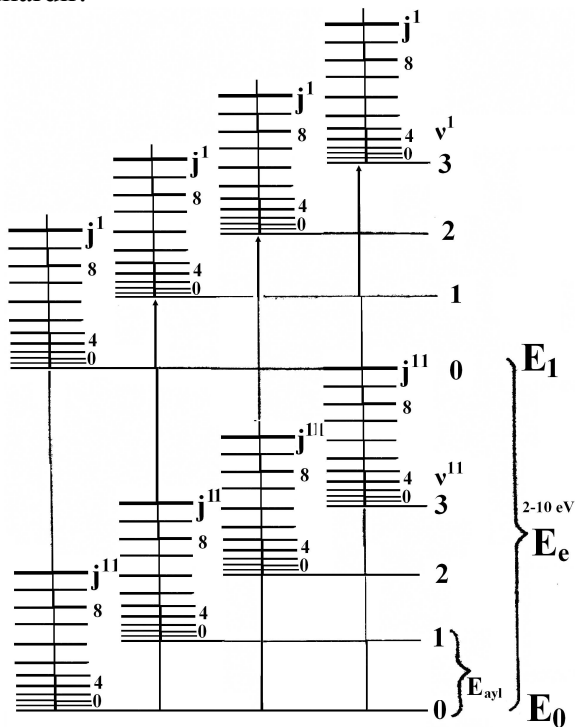
$$E = E_{el} + E_{teb} + E_{ayl} + E_{elteb} + E_{elayl} + E_{tebayl}$$

Odatda, elektron holatlar energiyasining farqi 2–10 eV atrofida bo'ladi. Molekulaning tebranma va aylanma harakatlariga mos keladigan energiyani E_{teb} va E_{ayl} desak ikki tebranma sathlar energiyasining farqi 0,05–0,5 eV, aylanma energiyalarning farqi esa 0,005–0,025 eV ga to'g'ri keladi. Bu energiyalarning qiymatlari asosida quyidagi tengsizlik o'rinalidir:

$$E_{el} \gg E_{teb} \gg E_{ayl} \gg E_{elteb} \gg E_{elayl} \gg E_{tebayl}$$

Birinchi yaqinlashishda molekula harakatlari o'rtasida ta'sir yo'q deb, molekulaning to'liq energiyasini shu harakatlarga mos keluvchi energiyalarning additiv yig'indisidan iborat deb qarash mumkin, ya'ni $E = E_{el} + E_{teb} + E_{ayl} \dots$

Molekulaning asosiy E_0 va uygʻongan E_1 energetik sathlarini quyidagicha (46–rasm) tasvirlash mumkin. Bu yerda v'', v' va j'', j' lar mos ravishda asosiy va uygʻongan holatlarning tebranma va aylanma sathlarini xarakterlovchi kvant sonlardir.



4.1.–rasm. Molekulaning asosiy E_0 va uygʻongan E_1 energetik sathlari

Molekulalarning energetik sathlar boʻylab taqsimlanishi Bolsman formulasi orqali aniqlanadi:

$$N_i = N_0 J^{-\frac{E_{vi}}{kT}}, \quad (4.1.)$$

bu yerda N_0 –asosiy va N_i –ixtiyoriy i –sathdagi molekulalarning soni, E_{vi} –ixtiyoriy i –sathga mos keluvchi tebranma energiya. Uy temperaturasi uchun $E_{vi} \gg kT$ shart

bajariladi va (4.1.)–formulaga asosan molekulalarning asosiy qismi pastki tebranma sathda bo'ladi. Molekulalar turli energiyaga ega bo'lgan yorug'lik kvantlarini yutib, uyg'ongan elektron holatining (E_I) har xil tebranma sathlariga o'tadi. Bu holda molekulaning E_e , E_v va E_r energiyalari o'zgaradi, shuning uchun hosil bo'lgan spektrlarga elektron – tebranma – aylanma spektr deyiladi.

Ko'p hollarda elektron–tebranma–aylanma spektr qisqaroq qilib elektron yoki elektron–tebranma spektr deb yuritiladi. Ko'p atomli molekulalarda energetik sathlar va ular o'rtasidagi o'tishlar ko'p bo'ladi, shuning uchun ham ko'p atomli molekulalarning spektrlari ikki atomli molekulalarning spektrlariga nisbatan keng yo'llardan iborat bo'ladi. Bunday yo'llarda nafaqat aylanma, balki tebranma harakatga mos keluvchi yo'llarni ham ajratib bo'lmaydi. Shuning uchun murakkab molekulalarning spektri ko'pincha qattiq jismlarning spektri kabi yalpi bo'ladi.

Molekulalarning valent elektronlari uyg'ongan holatga otishi natijasida ultrabinafsha va ko'rish sohasida yutish sodir bo'ladi. Spektrning qaysi sohada joylashishi haqida ma'lumotga ega bo'lish bilan bir qatorda, har bir yo'lning o'tish ehtimolini bilish ham katta ahamiyatga ega. O'tish ehtimolining o'lchami sifatida odatda, yutish yo'li ekstinksiya koeffitsientining maksimal qiymatidan foydalaniladi. Bu holda spektral yo'lning shakli katta rol o'ynaydi. Juda aniq hisoblashlarda o'tish ehtimolining o'lchami sifatida integral intensivlikdan foydalaniladi. Integral intensivlik A quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (4.2.)$$

bu yerda ε –ekstinksiya koeffitsienti, ν_1 va ν_2 spektrning boshlanishi va oxirining chastotasi. Agar spektrda bir–birini qoplamaydigan bir necha yo'l bo'lsa, unda integrallash

chegarasi sifatida kichik yutishga ega bo'lgan yo'llar oralig'i olinadi. Agar yo'llar bir-biri bilan ko'proq ustma-ust tushsa, unda maxsus usullar yordamida bunday yo'llar bir-biridan ajratib olinadi. O'tish ehtimoliyatini ko'pincha quyidagi formula orqali ifodalanadigan ossillyator kuchi xarakterlaydi:

$$f = \frac{3mc}{\pi e^2 N_A} 10^3 \ln 10 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) d\nu = 1,3 \cdot 10^{-8} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \theta(n) \varepsilon(\nu) d\nu, \quad (4.3.)$$

bu yerda $\theta(n)$ —erituvchining ta'sirini hisobga oladigan koeffitsient bo'lib kichik konsentratsiyali eritmalar uchun quyidagiga teng:

$$\theta(n) = \frac{9n}{(n^2 + 2)^2}, \quad (4.4.)$$

bu yerda n —erituvchining sindirish ko'rsatgichi, m —elektronning massasi, e —elektronning zaryadi, c —yorug'lik tezligi, N_A —Avogardo soni.

Ossillyator kuchi molekuladagi ossillyatsiyalangan zaryadlar o'rtacha qiymatining bitta elektron zaryadiga nisbati bilan aniqlanadi. Kvant mexanikasi ossillyator kuchi bilan o'tishning matritsa elementi kattaligi M_{iK} ni bir-biri bilan bog'lashga imkon beradi. O'tishning matritsa elementi to'liq funksiyalari ψ_K va ψ_i va o'tishning dipol momenti operatori

$\hat{M}$ orqali quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$M_{iK} = \int \psi_i \hat{M} \psi_K dr, f = 0,47 \cdot 10^{20} \nu |M_{iK}|^2, \quad (4.5.)$$

Ruxsat etilgan o'tishlar uchun ossillyator kuchining qiymati 0,01 dan 2 yoki 3 gacha bo'lishi mumkin. Ta'qiqlangan o'tishlar uchun uning qiymati 0,001 dan kichik bo'ladi. Yuqorida aytib o'tilganlarga asosan yaqin va o'rta UB sohada kuzatiladigan spektrlar π va n —elektronlarga ega bo'lgan gruppalar xromoforlar deyiladi. Odatda, bir xil xromoforlarga ega bo'lgan birikmalar spektrlarining to'liq uzunligi va ekstinksiya koeffitsientlari bir-biriga yaqin bo'ladi.

Shuning uchun birikmalarning yutish spektrini xromoforlar jadvali bilan solishtirib tekshirilayotgan molekulada qanday funksional gruppalar borligi haqida ma'lumot olish mumkin.

Agar molekulada ikki va undan ortiq xromoforlar qo'sh va oddiy bog'lanishlar ketma-ketligi bilan bog'langan bo'lsa, uning yutish spektrida hamma xromoforlarning yo'llari qo'shilib ketgan bo'ladi. Agar xromoforlar bir-biri bilan bitta oddiy bog'lanish orqali bog'langan bo'lsa, qo'shni gruppalarining π va n -elektronlari o'zaro ta'sirlashadi va yangi xromofor gruppasi hosil bo'ladi. Qo'sh bog'lanishlar sonining oshishi natijasida spektral yo'llar katta to'lqin uzunligi tomon siljiydi (batoxrom effekt). Agar spektral yo'llar qisqa to'lqin uzunligi tomon siljisa, gipsoxrom effekt deyiladi. Tutashish sistemasiga bitta qo'sh bog' qo'shilsa spektr o'rtacha 30 nm ga siljiydi. Molekula strukturasining o'zgarishi hisobiga yoki muhitning ta'sirida yutish spektrining intensivligi kamaysa, bunday effektga gipoxrom effekt, ortsida gipsoxrom effekt deyiladi. Xromoforlarga birikuvchi alkil radikallari, galogenlari, $-OH$, $-NH_2$ va h.k. atomlar guruhi yutish spektrlarini katta to'lqin uzunligi tomon siljitadi va ularga auksoxromlar deyiladi.

Agar molekulada elektron-donor va akseptor gruppalar bo'lsa, nurlanish ta'sirida donordan akseptorga zaryad uzatish sodir bo'ladi. Bunday zaryad uzatishga ichki zaryad uzatish deyiladi. Agar nurlanish ta'sirida bir molekuladan ikkinchi molekulaga zaryad uzatilsa, unga molekulalararo zaryad uzatish deyiladi. Bunday zaryad uzatilish jarayonining ehtimoliyati eritmada donor-akseptor tipidagi komplekslar bo'lganda ortadi. Bunday komplekslarga tegishli spektral yo'llarning intensivligini o'lchab kompleksning tarkibi va muvozanat doimiysini aniqlash mumkin.

Elektron yutish spektriga erituvchining tabiati kuchli ta'sir qiladi. Molekulalar bug' holatidan eritmaga o'tganda Van der-Vaals tipidagi molekulalararo o'zaro ta'sir natijasida

ularning energetik sathlari pasayadi. Molekulaning erituvchi molekulasi bilan ta'sirlashishi natijasida asosiy va uyg'ongan holatlar energetik sathlarning siljishi har xil bo'ladi. Shuning uchun bug' holatidan eritmaga o'tilganda yutish spektrida siljish kuzatiladi. Har xil erituvchilarda molekulaning yutish spektrining siljishini o'lchab uyg'otilgan molekula elektron strukturasini to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

Yutuvchi moddaga tushuvchi J_0 va undan o'tgan yorug'lik oqimlarining intensivligi J lar orasidagi bog'lanish Buger (1729 y.) va Lambert (1760 y.) tomonidan aniqlangan bo'lib, Buger–Lambert qonuni deb yuritiladi. Bu qonunga ko'ra, bir jinsli moddaning teng qalinlikdagi qatlami tushayotgan yorug'lik oqimining teng hissalarini yutadi. Qonunning matematik ifodasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$J = J_0 e^{-Kl}, \quad (4.6.)$$

bunda e —natural logarifmning asosi, K —yutish koeffitsienti, l —qatlam qalinligi.

S.I.Vavilov tajriba asosida K ning tushuvchi yorug'lik intensivligiga bog'liq bo'lmasligini ko'rsatadi. Eritma optik zichligi D konsentratsiyasi C orasidagi bog'lanish Beer (1852y.) tomonidan topilgan va Beer qonuni deb yuritiladi. Bu qonunga ko'ra, D qalinlikga ega bo'lgan eritmaning optik zichligi D erigan modda konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional, ya'ni,

$$D = \lg \frac{J_0}{J} = K'C, \quad (4.7.)$$

bu yerda K' — proporsionallik koeffitsienti.

Eritmadan o'tgan monoxromatik yorug'lik oqimining intensivligi, eritma konsentratsiyasi va qalinligi orasidagi bog'lanish quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$J = J_0 e^{-KCl}, \quad (4.8.)$$

bu yerda K —erigan modda tabiatiga, temperaturaga, erituvchiga va yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lgan yutish

koeffitsienti. (4.8.)—munosabat yorug'likning asosiy yutish qonuni yoki Buger–Lambert–Beer qonuni deb yuritiladi. Agar konsentratsiya *mol* birligida, yutuvchi qatlam *sm* da o'lchansa, ε ga yorug'likning molyar yutish koeffitsienti yoki ekstinksiya koeffitsienti deyiladi. K ning o'lchami C ning qanday birikmalarda o'lchanishiga bog'liq bo'ladi. Agar konsentratsiya 1 sm^3 hajmdagi molekulalar sonini ifodalasa, $l\text{ sm}$ da o'lchansa, $K\text{ sm}^2$ larda ifodalanadi. Yutishning asosiy qonuni bajarilganda (4.8.)—ifodani quyidagicha yozish mumkin:

$$D = \varepsilon Cl \quad (4.9.)$$

Shunday qilib, eritmaning optik zichligi ekstinksiya koeffitsientiga erigan modda konsentratsiyasiga va eritma qalinligiga to'g'ri proporsional ekan. Eritmadan o'tgan yorug'lik intensivligining tushayotgan yorug'lik intensivligiga nisbati $T = J/J_0$ ga o'tkazuvchanlik koeffitsienti deyiladi.

Buger–Lambert–Beer qonuni kichik konsentratsiyali eritmalar va past bosimdagi gazlar uchun, ya'ni molekulalar orasidagi ta'sir kuchsiz bo'lgan hol uchun o'rinni bo'ladi. Bu vaqtda D va C orasidagi bog'lanish to'g'ri chiziqdan iborat bo'lib, uni Buger–Lambert–Beer qonuni bajarilishining mezoni deb qarash mumkin. Eritma konsentratsiyasining oshishi molekulalararo ta'sirning kuchayishiga, natijada molekulalar yutish qobiliyatining o'zgarishiga va mos ravishda D bilan C orasidagi chiziqli bog'lanishning buzilishiga olib keladi.

Yutish qonunining bajarilishiga to'la ishonch hosil qilish uchun erigan moddaning turli konsentratsiyalardagi spektrlari o'zaro taqqoslanadi. Agar spektrlarning shakli va intensivligi aynan bir xil bo'lsa, Buger–Lambert–Beer qonuni o'rinni bo'ladi. Bunday sharoitda modda molekulari eritmada yakka–yakka, ya'ni monomer holda bo'ladi.

Yutish spektrlarining o'zgarishi sabablari turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, eritmada bir xil molekulalar birikib dimer, trimer va boshqa assotsiatlar hosil bo'ladi. Ayrim hollarda zaryad bir turdagi molekuladan ikkinchi tur

molekulaga ko'chish natijasida ham komplekslar hosil bo'lishi kuzatiladi. Erituvchi ta'sirida erigan modda molekulalari dissotsiatsiyalanishi ham mumkin. Yuqorida aytilgan jarayonlarning hammasida yutish spektri konsentratsiyasiga qarab o'zgaradi, natijada Buger–Lambert–Beer qonuni buziladi.

Gazlarda va eritmalarda konsentratsiya 1 sm^3 dagi molekulalar soni yoki 1 litr hajmdagi *gramm–mol* miqdori bilan aniqlanadi. Bitta molekulaga to'g'ri keluvchi yutish koeffitsientini γ , 1 mol moddaning yutish koeffitsientini esa ε bilan belgilasak ular o'rtasida quyidagi munosabat o'rinli bo'ladi:

$$\gamma = \varepsilon C; \quad \frac{\varepsilon}{\gamma} = \frac{n}{C} = \frac{6,02}{1000} \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^{20} \quad (4.10.)$$

Yuqoridagilarga asosan quyidagi xulosalarga kelish mumkin:

1. Moddaning yutishi spektri deb, moddaning yutish qobiliyatini xarakterlaydigan yutish koeffitsiyentining to'liq uzunligi yoki chastotaga qarab o'zgarishiga aytiladi.
2. Moddaning yutish spektri turli konsentratsiyada bir xil shakl va bir xil intensivlikka ega bo'lsa, Buger–Lambert–Beer qonuni o'rinli bo'lib, bu shartlar bajarilmasa qonun buzilgan hisoblanadi

§4.2. Elektron yutish spektrining asosiy parametrlarini aniqlash.

Ishning maqsadi: Spektrofotometr yordamida tekshirilishi lozim bo'lgan moddaning elektron yutish spektri o'lchanadi va uning quyidagi asosiy kattaliklarini aniqlash talab etiladi:

- a) yutish tasmasi maksimumiga to'g'ri keluvchi to'liq soni – ν_{maks} ;

- b) yutish tasmasi maksimumidagi ekstinksiya koeffitsienti – ε_{maks} ;
- c) yutish spektri elektron qaysi o'tishlarga mos kelishi;
- d) yutish tasmasining yarim kengligi – $\Delta \nu_{1/2}$;
- e) yutish tasmasining integral intensivligi – A ;
- f) elektron o'tishning ossillyator kuchi – f ;
- g) o'tishning matritsa elementi – M_{ik} .

Kerakli asbob–uskuna va moddalar: spektrofotometr; analitik tarozi; rodamin 6J; suv yoki etil spirtidagi eritmasi; 1 mm, 0,1 mm ba 0,01 mm qalinlikdagi kyuvetalar.

Ishni bajarish tartibi.

1. Konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan eritmaning elektron yutish spektrini o'lchang.
2. O'lchangan spektrni ε_ν va ν_i koordinatalarda ifodalang; bu yerda $\varepsilon_i = D_i / Cl$, $\nu_i = 1/\pi_i$. D —eritmaning optik zichligi, C —eritmaning konsentratsiyasi, mol/l , l —kyuvetaning qalinligi, sm .
3. ν_{maks} ni aniqlang.
4. ν_{maks} ga to'g'ri keluvchi ekstinksiya koeffitsienti ε_{maks} ni aniqlang.
5. Yutish tasmasining yarim kengligi $\Delta \nu_{1/2} = \nu_1 - \nu_2$ ni aniqlang; bu yerda ν_1 va ν_2 lar $\varepsilon_{maks} / 2$ boshlanishi va oxiriga to'g'ri keluvchi to'lqin sonlari.
6. Yutish tasmasining integral intensivligini aniqlang. Agar yutish yo'li Gauss konturiga mos kelsa, integral intensivlik quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$A = \int \varepsilon(\nu) d\nu = 1,07 \cdot \varepsilon_{maks} \cdot \Delta \nu_{1/2}$$

7. Elektron o'tishning ossillyator kuchini quyidagi formula yordamida hisoblang: $f = 1,3 \cdot 10^8 \theta(n) \cdot A$,
bu yerda $\theta(n) = 9n / (n^2 + 2)^2$, n – erituvchining sindirish ko'rsatkichi.

8. Elektron o'tishning matritsa elementini quyidagi formula yordamida hisoblang: $M = \sqrt{\frac{f \cdot 10^{30}}{1,41 \cdot v_{maks}}}$, bu yerda v_{maks} – yutish tasmasining maksimumiga to'g'ri keluvchi to'liq soni.

Sinov savollari

1. Ishning maqsadi va bajarilishi.
2. Spektrofotometrining optik sxemasi va ishlash prinsipi.
3. Elektron spektrlarni hisoblash usullari.
4. Elektron spektrlarning asosiy nazariyasi.
5. Elektron va molekulyar orbitalar.
6. Tajriba asosida $n \rightarrow \pi^*$ va $\pi \rightarrow \pi^*$ o'tishlarga to'g'ri keluvchi yutish tasmlarini qanday farqlash mumkin?
7. Ossilyator kuchi nimani xarakterlaydi? Kraves integrali.

§4.3. Elektron yutish spektri yordamida sifat va miqdoriy tahlil o'tkazish.

Ishning maqsadi: Elektron yutish spektri yordamida sifat va miqdoriy tahlil o'tkazish.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; analitik tarozi; naftalin, akridin, rodamin 6J, rodamin 3B, kristallik binafsha va skvarain bo'yoqlar; suv va etil spirti; 1 mm, 0,1 mm va 0,01 mm qalinlikdagi kyuvetalar.

Sifat tahlil. Sifat tahlil o'tkazish har bir moddaning faqat o'ziga xos yutish spektriga ega ekanligiga asoslangan. Odatda, elektron yutish spektrlari tebranma strukturani hisobga olmaganda bir nechta spektral tasmlardan iborat bo'ladi. Elektron yutish spektrlari erituvchining tabiatiga, eritmaning konsentratsiyasi va temperaturasiga bog'liq. Bu elektron spektrlari bo'yicha sifat tahlil o'tkazishni biroq qiyinlashtirsa ham, undan fan va texnikada keng foydalaniladi. Ko'p hollarda elektron yutish spektrlarini o'rganish orqali tekshirilayotgan

eritmada bo'layotgan fizik–kimyoviy jarayonlarning tabiati o'rganiladi. Olingan natijalar o'rganilgan moddalardan samarali foydalanish imkonini beradi.

Hozirgi vaqtda ko'pchilik moddalarning elektron yutish spektrlari turli eruvchilarda o'rganilgan bo'lib, ular adabiyotlarda etalon tariqasida beriladi. Sifatliy tahlil o'tkazishda noma'lum moddaning elektron yutish spektrining shakli va intensivligi etalon tariqasida berilgan moddalar va spektrlari shakli va intensivligi bilan taqqoslanadi. Ba'zan yutish spektrlari shakl jihatdan o'xshash bo'lsada intensivliklari farq qilishi mumkin. Masalan, atseton bilan fenolning yutish spektrlari o'xshash, ammo ularning intensivliklari keskin farq qiladi. Atseton uchun $\varepsilon_{maks} = 17$, fenol uchun esa $\varepsilon_{maks} = 1450$.

Miqdoriy tahlil. Buger–Lambert–Beer qonunidan foydalanib miqdoriy tahlil ham o'tkazish mumkin. Bu qonunga ko'ra D va C orasidagi bog'lanish $\varepsilon = const$ bo'lganda, chiziqli bo'lishini ko'rgan edik. Berilgan moddaning turli konsentratsiyali eritmalarini tayorlab, ularning D bilan C larning bog'lanish grafigi chiziladi. So'ngra konsentratsiyasi noma'lum (C_x) bo'lgan eritma optik zichligi D o'lchanib, berilgan grafikdan foydalanilgan holda C_x topiladi. Agar eritmaning yutish koeffitsienti ma'lum bo'lsa, uning konsentratsiyasini aniqlash uchun D ni o'lchash yetarlidir. Bu holda C_x quyidagi ifoda $C_x = D/\varepsilon l$ yordamida topiladi. Optik zichlikni o'lchash uchun to'lqin uzunligini tanlab olish muhim ahamiyatga ega. Buning uchun quyidagi faktorlarni hisobga olish kerak:

1. D aniqlanadigan yorug'likning to'lqin uzunligi (λ) monoxramator yordamida ajratib olinadi. Odatda, λ ni yutish spektrining maksimumida olib o'lchash qulaydir. Miqdoriy tahlil o'tkazish uchun yutish tasmasining o'shish yoki kamayish tasmlariga to'g'ri keluvchi λ dan foydalanmaslik kerak, chunki u yerda ε juda tez

o'zgaradi va λ ni aniqlashda yo'l qo'yilgan xato ε ning katta o'zgarishiga sabab bo'ladi. Natijada C_x ni aniqlashda katta xatoga yo'l qo'yiladi;

2. λ tanlanganda, u qayd qilgichning (fotoelementning) maksimal sezish sohasiga to'g'ri kelsa, maqsadga muvofiq bo'ladi;

Tajriba ko'rsatadiki, Buger–Lambert–Beer qonuni spektrning ma'lum sohasidagina bajariladi. λ ni tanlayotganda buni hisobga olishga to'g'ri keladi. Bundan tashqari, ε ning eritma konsentratsiyasiga qarab o'zgarishini ham hisobga olish kerak;

3. Spektral tasmaning chetki qismlarida D ning qiymati kichik bo'ladi. D ni oshirish uchun katta qalinliklar bilan ishlashga to'g'ri keladi. Katta qalinlikdagi kyuvetalar bilan ishlaganda sochilgan yorug'lik miqdori oshadi. Bu esa D ni o'lchash aniqligini kamaytiradi;
4. Tanlangan λ da spektral asboblarning dispersiyasi katta bo'lsa, spektrning qisqa sohasida ishlash imkoniyati tug'iladi;
5. Tanlangan λ begona qo'shimchalarning yutish sohasida bo'lmasligi kerak.

Buger–Lambert–Beer qonuni erigan modda molekullari o'zaro va erituvchi molekullari bilan kimyoviy ta'sirlashganda va yorug'lik ta'sirida buziladi. Buger–Lambert–Beer qonunidan foydalanib, absorbsion tahlil o'tkazganda quyidagi tavsiyalarga etibor qilish lozim:

- Eritma va erituvchilar sindirish ko'rsatkichlari turlicha bo'lganligi uchun kyuvetalarning ichki sirtidan qaytuvchi yorug'lik oqimlari turlicha bo'ladi. Bu farq uncha katta bo'lmaganligi uchun uni hisobga olmasa ham bo'ladi;
- Eritma va erituvchilardan o'tgan yorug'lik intensivligini hisoblash qiyin masala bo'lganligi uchun ifloslanmagan, toza eritmalaridan hamda sirtlari yaxshi silliqlangan kyuvetalardan foydalaniladi. Shunday

qilinsa, kyuvetalarda yorug'likning sochilishi hisobiga kamayish kompensatsiya qilinadi deb hisoblash mumkin;

- Ba'zan T ni aniqlash uchun bir xil eritmalar to'lg'azilgan turli I_1 va I_2 qalinlikdagi kyuvetalardan o'tuvchi yorug'lik intensivliklari I_1 va I_2 taqqoslanadi. Bu holda $T = I / I_0$, $L = I_1 - I_2$ qatlamning o'tkazuvchanligi o'lchanadi.

Yuqorida keltirilgan tavsiyalarning hammasiga bir vaqtda amal qilib bo'lmaydi. O'tkazilayotgan tajribada qo'yilgan maqsadga qarab optimal sharoyit tanlab olinadi.

Elektron yutish spektrini o'lchash uchun 1970 yillargacha bir nurli spektrofotometrler SF-4, SF-5, SF-16, qo'llanilgan. 1970–1980–yillardan boshlab ikki nurli spektrofotometrler SF-10, SF-14, SF-18 SF-26, SF-46 ishlab chiqilgan. Bir nurli spektrofotometrda avval har bir to'lqin uzunligida optik zichlik aniqlanib, keyin millimetrli qog'ozga grafik chiziladi. Bitta eritmaning spektrini o'lchab chizish uchun kamida 3–4 soat vaqt kerak. Bu vaqtda eritmaning xususiyati ham o'zgarishi mumkin, xatolik katta bo'ladi. Ikki nurli spektrofotometrler ko'pchiligining optik qismi shishadan qilingan bo'lib, ko'rish sohasidagi spektrni o'lchash uchun mo'ljallangan. Taqriban 10 minutda spektrni millimetrli qog'ozga chizib olish imkoniyati bor. Bu qurilmalarning hajmi katta bo'lib, og'irligi taqriban 700 kg.

Hozirgi vaqtda asosan Germaniyada ishlab chiqarilayotgan turli modifikatsiyadagi spektrofotometrler keng ishlatib kelinmoqda. Bu qurilmalarda ultrabinafsha, ko'rish va yaqin infraqizil sohalarida yutish spektrlari taqriban 2 minut ichida yuqori aniqlikda kompyuter yordamida grafik ravishda beriladi. Bu qurilmalar ixcham bo'lib, og'irligi 30 kg atrofida.

Har bir spektrofotometrning qo'llanmasida uning optik sxemasi, ishlash sohasi va boshqa ma'lumotlar batafsil bayon qilingan bo'ladi. Shuning uchun bu yerda spektrofotometrler

to'grisidagi ma'lumotlarni keltirmasdan, ayrim uslubiy tavsiyalarni eslatib o'tish bilan chegaralanamiz. Spektrofotometrda optik zichlikning yoki o'tkazuvchanlikning to'lqin uzunlikka bog'liqligi o'lchanadi. Bizni moddaning yutish spektrining shakli qiziqtirayotgan bo'lsa, tajribada o'lchangan D ning λ ga bog'lanish grafigini chizish yetarli bo'ladi. Agar moddaning yutish spektrining shakli bilan birgalikda intensivligini aniqlash talab qilinsa, tajribada D ni aniqlagach, (4.8.)–formula yordamida K yoki ε ning har bir to'lqin uzunligiga mos keluvchi qiymati hisoblab topiladi. Tajriba paytida yo'l qo'yiladigan xatolarni kamaytirish maqsadida eritma solinadigan kyuveta qalinligi yutish spektrining maksimumida optik zichlikning qiymati $D=1$ ga yaqin bo'ladigan qilib tanlanadi.

Elektron yutish spektrlarini o'rganish usulida tajriba natijalaridan foydalanishda o'lchash aniqligi muhim o'rin tutadi. Tajriba o'tkazuvchining o'zi bilan bog'liq bo'lgan xatolar: eritmalarini tayyorlash aniqligi, kyuvetalarni to'lg'azish usuli va o'rganilayotgan jarayonlar shart–sharoiti bilan bog'liq bo'lgan xatoliklar va hokazolarni yo'qotish yoki minimumgacha keltirishga harakat qilish kerak. Shu bilan birga, asbob bilan bog'liq bo'lgan xatolar ham mavjud. Spektrofotometrlarda yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirilib qayd qilinadi. Signalni qayd qilishda uning fonida signal bilan bog'liq bo'lmagan chetlanishlar (shum) ham kuzatiladi. Spektrofotometrik o'lchashlar aniqligini oshirish uchun signalning shumga nisbati ma'lum bir maksimal qiymatga erishishni talab qiladi. Optik zichlikni o'lchashda uning qiymati 0,3 dan 0,8 gacha sohada bo'lsa xato kichik bo'ladi. Bu qatlam qalinligini yoki eritma konsentratsiyasini o'zgartirish yo'li bilan amalga oshiriladi. Moddaning elektron yutish spektrini o'rganishda erituvchiga ma'lum talablar qo'yiladi:

1. Erituvchi tekshirilayotgan moddaning yutish sohasida shaffof bo'lishi kerak;
2. Erituvchi tekshirilayotgan moddani eritish xususiyatiga ega bo'lishi kerak;
3. Erituvchi va eruvchi modda molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir kimyoviy o'zgarishlarga olib kelmasligi kerak;
4. Erituvchi turli qo'shimchalardan tozalanishi kerak.

Eritmaning optik zichligi optimal 0,6–1,0 qiymatga ega bo'lishi uchun ekstinksiya koeffitsiyenti $\epsilon \approx 10^{-5} \text{ mol/litr}$, qatlam qalinligi 1 *sm* ga teng bo'lishi kerak. Intensivligi uncha katta bo'lmagan yutish tasmlarini o'lchashda odatda, to'g'ri burchakli, qalinligi 1 *sm* bo'lgan kyuvetalar, intensivligi yuqori bo'lgan spektral tasmlarini o'lchashda esa qalinligi 0,1–0,002 *sm* bo'lgan, yig'ma silindrik kyuvetalar bilan ish ko'rishga to'g'ri keladi.

Ishni bajarish tartibi.

1. Naftalin, akridin, rodamin 3B, kristallik binafsha va skvarain bo'yoqlarning 10^{-5} g/ml konsentrasiyalari eritmasini suvda tayyorlang.
2. Bu eritmalar uchun elektron yutish spektrini o'lchang.
3. Sifatli tahlil uchun. Yutish spektrining shakli va ekstinksiya koeffitsiyenti har bir modda uchun o'ziga xos ekanligini aniqlang.
4. Miqdoriy tahlil uchun. Rodamin 6J bo'yog'ining etil spirtidagi $c_0=10^{-5} \text{ g/ml}$, $c_1=10^{-4} \text{ g/ml}$, $c_2=10^{-3} \text{ g/ml}$ konsentratsiyali eritmalarini tayyorlang.
5. $c_0=10^{-5} \text{ g/ml}$ eritma uchun kyuveta qalinligi 5 *sm* bo'lganda yutish spektrini tushiring.
6. $c \times d = \text{const}$ qoidasidan kelib chiqqan holda, c_1 va c_2 uchun kerak bo'lgan kyuvetalarni tanlang.
7. c_1 konsentrasiyalari eritmani qalinligi d_1 kyuvetaga solib, c_2 konsentrasiyalari eritmani d_2 qalinligidagi kyuvetaga solib, yutish spektrini tushiring.

8. c_0 , c_1 va c_2 konsentratsiyalar uchun olingan yutish spektrlarini bir joyga bitta millimetrli qog'ozga tushiring. Agar: a) har uchala konsentratsiya uchun yutish spektrining shakli va ekstinksiya koefitsientlari aynan bir xil bo'lsa, ish to'g'ri bajargan va Buger–Lambert–Beer qonuni to'g'riligi isbot qilingan bo'ladi; b) agar c_0 , c_1 va c_2 konsentratsiyali eritmalar uchun tajribada olingan yutish spektrlari shakli va intensivligi, yoki shakli bir xil bo'lib, ekstinksiya koefitsientlari har xil bo'lsa, bu eritmani tayyorlashda xatoga yo'l qo'yilgan hisoblanadi va tajribani qayta takrorlash kerak.

Miqdoriy tahlil uchun Buger–Lambert–Beer qonuni bajarilgan hollarda biron bir moddaning yutish spektri maksimumiga mos keluvchi to'lqun uzunligidagi optik zichlikni o'lchang. Shu to'lqun uzunligida optik zichlikning konsentratsiyaga qarab o'zgarishini aniqlab, graduirovka grafigini chizing. Berilgan moddani noma'lum konsentratsiyasi uchun tajribada optik zichlikni o'lchang va graduirovka grafigidan noma'lum eritmaning konsentratsiyasini aniqlang.

Sinov savollari

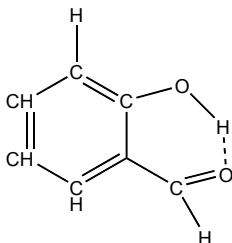
1. Yutish spektri deb nimaga aytiladi?
2. Yutish spektri bo'yicha sifatiy tahlil nimaga asoslangan?
3. Yutish spektri bo'yicha miqdoriy tahlil qanday o'tkaziladi?
4. Berilgan moddaning noma'lum konsentratsiyasi qanday aniqlanadi?
5. Yutish spektriga doir Buger–Lambert–Beer qonuning bajarilishini qanday tekshirish mumkin?
6. Ishda qo'llangan spektrofotometrning optik sxemasini va ishlash prinsipini tushuntirib bering.

§4.4. Molekulalararo vodorod bog'lanishni elektron yutish spektri yordamida o'rganish.

Ishning maqsadi: Rodamin 3B bo'yog'ning suvdagi eritmasi misolida molekulalararo vodorod bog'lanishni o'rganish.

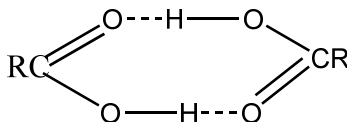
Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; analitik tarozi; rodamin 3B; suv; 1 mm, 0,1 mm va 0,01 mm qalinlikdagi kyuvetalar.

Ftor, kislorod, azot, xlor, ba'zan oltingugurt va fosfor elementlardagi vodorod atomi, bir valentligiga qaramasdan, shu elementlarning yana bitta atomi bilan yoki boshqa bir moddaning atomi bilan bog'lanish hosil qilishi mumkin. Bitta atom bilan vodorod mustahkam kimyoviy bog'lanish hosil qilib, ikkinchi bog'lanish uncha mustahkam bo'lmaydi. Har ikkala bog'lanishda vodorod ishtirok etgani uchun, ikkinchi bog'lanishga vodorod bog'lanish deyiladi. Odatda, vodorod bog'lanishni uchta nuqta bilan belgilash (...), hamda vodorod bog'lanish so'zi o'rniga H-bog'lanish deb aytish va yozish qabul qilingan: FH...FH, OH...OH, OH...O=C, NH...NH. Vodorod bog'lanish (suv, spirtlarda, kislotalarda, oqsillarda va ko'p boshqa moddalarda) keng tarqalgan bo'lib, katta amaliy ahamiyatga ega. Vodorod bog'lanish ko'p moddalarning asosiy fizik-kimyoviy xususiyatlariga kuchli ta'sir qiladi. Molekulalararo va ichki molekulaviy H-bog'lanish mavjud. Molekulalararo H-bog'lanishda vodorod turli molekulalarga tegishli bo'lgan atomlarni bog'lashda ishtirok etadi (suv, spirt, organik kislotalarda). Ichki molekulaviy H-bog'lanishda bitta molekulaning ikkita atomi orasidagi bog'lanishda qatnashadi: masalan, ortosalitsilli aldegidda H-bog'lanish, karbonil guruhidagi C=O bilan, gidroksil guruhi OH bilan H-bog'lanish hosil bo'ladi:



4.2.–rasm. Ichki molekulaviy vodorod bog'lanish.

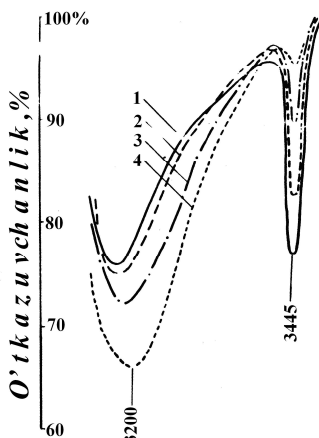
H–bog'lanishda vodorod atomi ikkala bog'lanishga nisbatan simmetrik joylashmagan. Vodorod ioni (ya'ni proton) kimyoviy bog'lanishda ishtirok etayotgan bog'lanishga yaqinroq joylashadi. Organik kislotalarni kuzatiladigan dimerlarida, ya'ni O–H...O da O–H masofasi taxminan $1 \text{ \AA}$ ga teng, H...O masofasi $1,67 \text{ \AA}$, F–H bog'lanish orasidagi masofa $0,92 \text{ \AA}$, H...F masofa $1,58 \text{ \AA}$. Xuddi shunday, bog'lanish energiyasi ham farq qiladi. Agar kimyoviy bog'lanishlar energiyasi $\sim 100 \text{ kkal}$ bo'lsa, vodorod bog'lanish energiyasi $3,5\text{--}10 \text{ kkal}$ ga yaqin. Bu vodorod bog'lanishda ishtirok etuvchi atomlarning xillari va xususiyatlariga ularning qaysi holatda ekanligiga bog'liq. Vodorod bog'lanish energiyasi temperaturaning oshishi bilan kamayib, bosimning oshishi bilan ortadi. Ba'zan simmetrik vodorod bog'lanishda vodorod bog'lanish energiyasi $\sim 50 \text{ kkal}$ ga yetadi (N–H...N). Vodorod bog'lanish sababli molekulalar dimer, trimer, polimerlarda birlashishi mumkin. Masalan, karbon kislotasi gaz va suyuq holatida asosan dimer holatida bo'ladi:



4.3.–rasm. Karbon kislotasi molekulasida molekulalararo vodorod bog'lanish (dimer).

Vodorod bog'lanish nafaqat yengil vodorod izotopi bilan, balki uning og'ir izotopi – deyteriy ishtirokida ham vujudga kelishi

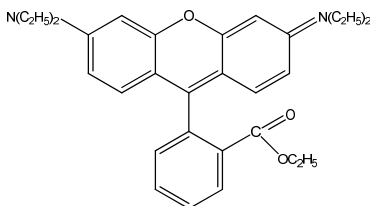
mumkin. Vodorod bog'lanish bir xil molekulalar o'rtasida (masalan, suv, spirtlar va har xil molekulalar: suv–spirt, spirt–piridin va boshqalar o'rtasida) vujudga kelishi mumkin. Vodorod bog'lanishni turli fizik, kimyoviy va fizik–kimyoviy yo'llar bilan o'rganadilar. Fizik usullarda tebranma va elektron spektrlar yordamida olingan natijalar aniq va tez tahlil qilinadi. Masalan, lazerlarda asosiy modda sifatida keng ishlatiladigan rodamin 6J bo'yog'ining N–H guruhi kichik konsentratsiyalarda molekulalararo bog'lanish hosil qilmagandagi tebranish chastotasi $\nu_M = 3445 \text{ sm}^{-1}$ ga teng (4.4.– rasm). Eritma konsentratsiyasini oshirganda, kichik qutbli binar erituvchilarda yoki konsentratsiya doimiy bo'lganda, binar erituvchining qutbliligini kamaytirgan vaqtda molekulalararo H–bog'lanish vujudga keladi, unga tegishli bo'lgan chastota $\nu_a=3200 \text{ sm}^{-1}$.



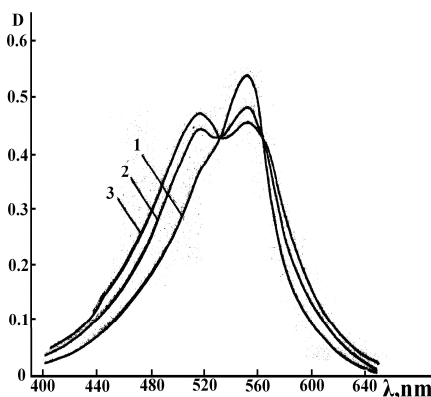
**4.4.–rasm. Rodamin 6J ning (10^{-3} M) xloroformdan CCl_4 o'shganda IQ spektrining o'zgarishi:
1–100, 2–60, 3–40, 4–20% xloroform.**

Bunda molekulalarga tegishli bo'lgan ingichka tasmaga nisbatan yangi, kengroq tasma vujudga keladi. Bog'lanish energiyasi $\sim 6 \text{ kkal}$ ga mos keladi. Vodorod bog'lanish elektron

yutish va chiqarish spektrlarida yaqqol namoyon bo'ladi. Buni lazerlarda asosiy ishchi modda sifatida, analitik kimyoda juda oz miqdordagi moddalarni aniqlashda va xalq xo'jaligining boshqa sohaslarida keng ishlatiladigan rodamin 3B misolida ko'rib o'tamiz. Chet el maqolalarida rodamin 3B (rodamin blue), ruscha kitoblarda rodamin 3C (синий) nomlari uchraydi.



Bo'yoq molekularining assotsiati hosil bo'lishi uchun qulay bo'lgan muhitlardan biri suvdur. 4.5.-rasmda rodamin 3B bo'yog'ining suvdagi eritmasi yutish spektrining konsentratsiyasiga qarab o'zgarishi keltirilgan.



4.5.-rasm. Rodamin 3B bo'yog'ining suvdagi eritmasi yutish spektrining konsentratsiyasiga qarab o'zgarishi:
 $1-10^{-6}$, $2-10^{-4}$, $3-5 \times 10^{-3}$ M.

Bo'yoqning yutish spektri eritma konsentratsiyasi $\sim 10^{-6}$ mol/l ga yetguncha doimiy qoladi va ular rodamin bo'yog'ining monomer shaklida ekanligidan dalolat beradi, ya'ni bu kichik konsentratsiya sohasida assotsiatlar hosil bo'lmasligini

ko'rsatadi. Bu kichik konsentratsiyalar sohasida Buger–Lambert–Beer qonuni o'rinli bo'ladi. Konsentratsiyaning oshirilishi bilan monomerlarga tegishli bo'lgan tasmaning ($\lambda_M = 555 \text{ nm}$) intensivligi kamayadi va uning qisqa to'lqin uzunligi tomonidan yangi yutish tasmasi paydo bo'ladi ($\lambda_D = 525 \text{ nm}$). Rasmdan ko'rinadiki, turli konsentratsiyaga tegishli bo'lgan yutish spektrlari to'lqin uzunligi $\lambda = 555 \text{ nm}$ ga teng bo'lgan nuqtada kesishadi. Bu nuqtaga izobestik nuqta deyiladi. Izobestik nuqtaning kuzatilishi tekshirilayotgan eritmada har xil yutish spektriga ega bo'lgan monomer va assotsiat (dimer) larning mavjud ekanligini ko'rsatadi. Ko'rilayotgan holda Buger–Lambert–Beer qonuni buziladi, asosiy sababi eritma konsentratsiyasini oshirganda, erigan modda molekulalari o'zaro ta'sirlashib, assotsiatlar hosil bo'lganligidir. Bu yerda rodamin 3B molekulalari suv molekulalari yordamida, ya'ni vodorod bog'lanish orqali assotsiatlarga birlashadilar. Bu esa o'z navbatida, elektron yutish spektrlarida kuzatiladigan o'zgarishga olib keladi. Ergan modda molekulalarining assotsiatsiya jarayonida erituvchi muhim ro'l o'ynaydi. Masalan, shu rodamin 3B bo'yoq molekulalarining yutish spektrlari spirtlarda katta konsentratsiya intervalida doimiy qoladi va ular monomerlarga tegishli bo'ladi. Erituvchining tabiatiga qarab, assotsiatsiya jarayoni nafaqat miqdor, balki sifat jihatdan ham turlicha bo'lishi mumkin. Masalan, rodamin 3B molekulasining assotsiatlari monomer molekulalar yutish spektrining qisqa to'lqin uzunligi tomonida namoyon bo'lsa, binar erituvchilarda esa katta to'lqin uzunligi tomonida namoyon bo'ladi (qarang, §4.5.). Molekulyar assotsiatsiya qaytar jarayondir. Agar yuqori konsentratsiyali eritmani suyultira boshlasak, konsentratsiyaga bog'liq effektlar yo'qoladi, ya'ni monomer molekulalar hosil bo'ladi va ularning spektral xususiyatlari to'la tiklanadi. Yuqori konsentratsiyali eritmani isitish ham assotsiatsiya darajasining kamayishiga olib keladi. Bu assotsiatlar o'zaro

ta'sir energiyasining kichikligini, ya'ni bo'yoq molekulalarining o'zaro birikishi kuchli kimyoviy bog'lanishlarsiz amalga oshishini ko'rsatadi. Agar bo'yoq molekulalarning suvdagi assotsiatlarining hosil bo'lish energiyasi $\Delta H = 5 \div 10 \text{ kkal/mol}$ tartibida bo'lsa u vodorod bog'lanish energiyasiga mos keladi. Assotsiatlarning o'zaro ta'sir energiyasi ΔH ni quyidagi munosabatdan topish mumkin:

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{D_1(D_2 - D_0)}{D_0(D_1 - D_2)}, \quad (4.11.)$$

bu yerda R –gazlarning universal doimiysi, D_0 –eritmaning xona temperaturasiidagi optik zichligi, T_1 va T_2 – tanlab olingan temperaturalarda eritmaning optik zichliklari D_1 va D_2 .

Tekshirilayotgan eritma monomer va dimer molekulalar aralashmasidan iborat bo'lsa, ya'ni izobestik nuqta kuzatilsa, istalgan to'lqin uzunligi uchun ekstinksiya koeffitsientini quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$\varepsilon = \varepsilon_M x + \varepsilon_D (1 - x) = \varepsilon_D + (\varepsilon_M - \varepsilon_D) x, \quad (4.12.)$$

bu yerda $\varepsilon_M, \varepsilon_D$ – monomer va dimer molekulalarining ekstinksiya koeffitsientlari, x – eritmada monomer holda bo'lgan bo'yoq molekulalarining hissi, $1-x$ – assotsiatsiyalangan molekulalarning hissi bo'lib, eritmaning assotsiatsiya darajasi deyiladi.

Agar qandaydir to'lqin uzunligida bo'yoqning eng katta va eng kichik konsentratsiyali ikkita eritmasining yutish spektri o'zaro bir nuqtada kesishsa $\varepsilon_M = \varepsilon_D$ bo'ladi va (4.12.)– formuladan ko'rinadiki, oraliq konsentratsiyadagi eritmalarning yutish spektrlari konsentratsiyaga bog'liq bo'lmagan holda o'sha nuqtada kesishadi. Bu jarayon eritmalarda binar yutuvchi markazlar saqlanguncha davom etadi. Demak, izobestik nuqta uchun quyidagi tenglik bajariladi:

$$\varepsilon = \varepsilon_M = \varepsilon_D, \quad (4.13.)$$

Yuqori konsentratsiyali eritmalarda murakkab assotsiatlar hosil bo'la boshlaydi, natijada yangi yutuvchi markazlar paydo bo'ladi va spektrlarda izobestik nuqta kuzatilmaydi.

Yutish spektrining yuqorida aytilgan deformatsiyasi tekshirilayotgan eritmaning assotsiatsiya darajasi $1-x$ ni aniqlashga imkon beradi. Buning uchun Ostvald taklif qilgan ifodadan foydalanish mumkin:

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{A}{2C}, \quad (4.14.)$$

bu yerda A – muvozanat doimiysi, C – eritma konsentratsiyasi. (4.12.)– va (4.14.)–tenglamalarni yechsak quyidagi ifoda olinadi:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_D)^2}{\varepsilon_M - \varepsilon_D} = \frac{A}{2c}(\varepsilon_M - \varepsilon), \quad (4.15.)$$

oxirgi ifodada ikkita noma'lum ε_D va A kattaliklar (ε_M ning qiymati kichik konsentratsiyali $C=10^{-6} \text{ mol/l}$ eritmaning yutish spektridan olinadi) ishtirok etayapti. Bu kattaliklarni aniqlash uchun spektrlar oilasiga kiruvchi ixtiyoriy ikkita C_1 va C_2 konsentratsiyali eritmaning yutish spektridan foydalanish mumkin. Tanlangan yutish spektrlari uchun (4.15)– tenglamaga o'xshash ikkita tenglama o'rinalidir:

$$\frac{(\varepsilon_n - \varepsilon_D)^2}{\varepsilon_M - \varepsilon_D} = \frac{A}{2c}(\varepsilon_M - \varepsilon_n), \quad (4.16.) \text{ bu yerda } n = 1, 2.$$

Ikki noma'lumli ikkita tenglamalar sistemasi (4.16.) ni yechib, λ_i to'lqin uzunligi uchun dimerning yutish koeffitsienti ifodasi topiladi:

$$\varepsilon_D = \frac{\varepsilon - A\varepsilon_2}{1-A}, \quad (4.17.)$$

bu yerda

$$A = \sqrt{\frac{C_2(\varepsilon_M - \varepsilon_1)}{C_1(\varepsilon_M - \varepsilon_2)}}.$$

ε_M , ε_D lar C konsentratsiyali eritma ekstinksiya koeffitsientlarining tajribada olingan qiymatlaridan foydalanib, (4.12.)–formula yordamida monomerlarning hissasini va assotsiatsiya darajasi ($I-x$) ni topish mumkin:

$$x = \frac{E - E_D}{E_M - E_D}, \quad (4.18.)$$

Eritmadagi monomerlar hissasi va assotsiatsiya darajasini bilgan holda (4.12.) yoki (4.18.) dan E_D ni topish mumkin:

$$E_D = \frac{E - XE_M}{1 - X}, \quad (4.19.)$$

Odatda, assotsiatsiya darajasini topishda qandaydir bitta to'liq uzunligi uchun E_D ni hisoblash bilan chegaralaniladi. Bu holda u monomer yutish spektri maksimumining to'liq uzunligi λ_M ga tegishli bo'ladi. Agar E_D ni hisoblash keng to'liq uzunligi oralig'ida o'tkazilsa, dimerning butun yutish spektrini aniqlash mumkin. Buning uchun bo'yoqning eruvchanligi yuqori bo'lishi kerak. Bo'yoq molekulalarining assosiatlarga birikishi ko'pincha vodorod bog'lanish yordamida amalga oshiriladi. Suv molekulasini vodorod bog'lanish hosil qilishi imkoniyatiga ega bo'lganligi uchun u ikkita bo'yoq molekulasini bir-biriga yaqin masofada ushlab turishi mumkin. Bu esa bo'yoq molekulalarining o'ziga xos assosiatlarni hosil qilishga imkon beradi. Bog'lanishning hosil bo'lish imkoniyati o'zaro ta'sirlashayotgan molekulalarning tuzilishi va o'rab olgan muhit xususiyatlari orqali aniqlanadi.

Ishni bajarish tartibi.

1. Rodamin 3B bo'yog'ining $c_0=10^{-5}$ g/ml, $c_1=10^{-4}$ g/ml, $c_2=10^{-3}$ g/ml konsentratsiyali eritmalarini suvda tayyorlang.
2. Har bir konsentratsiya uchun yutish spektrini o'lchang.

3. Bu spektrlarni bitta millimetrli qog'ozga o'tkazing.
4. Olgan spektrlaringizda izobestik nuqta kuzatiladimi?
5. Izobestik nuqta kuzatilganda 4.18.– va 4.19.– formulalardan foydalanib, eritmadagi monomer va dimerlar miqdorlarini aniqlang.
6. Agar izobestik nuqta kuzatilmasa tajriba noto'g'ri o'tkazilgan va uni qaytaring.

Sinov savollari

1. Ichki va molekulararo vodorod bog'lanish nima?
2. Vodorod bog'lanishning mohiyati nimadan iborat?
3. Vodorod bog'lanish elektron yutish spektrida qanday namoyon bo'ladi?
4. Izobestik nuqta nima va uning mohiyati nimadan iborat?
5. Assotsiatsiya darajasi nima va u qanday aniqlanadi?

§4.5. Molekulalararo vodorod bog'lanish energiyasini elektron yutish spektri yordamida aniqlash.

Ishning maqsadi: Rodamin 3B bo'yog'ning suvdagi eritmasi misolida molekulararo vodorod bog'lanish energiyasini aniqlash.

Kerakli asbob–uskuna va moddalar: spektrofotometr; analitik tarozi; termometr; termostat; rodamin 3B; suv; 1 mm, 0,1 mm va 0,01 mm qalinlikdagi kyuvetalar.

Ishni bajarish tartibi.

1. Rodamin 3B bo'yog'ining 10^{-3} g/ml, 10^{-4} g/ml, 10^{-5} g/ml, konsentratsiyali eritmasini suvda tayyorlang.
2. 4.18 va 4.19–formulalar asosida 10^{-3} g/ml eritmada qancha monomer va qancha dimerlar borligini aniqlang
3. Uning yutish spektrini xona temperaturasida (T_0) o'lchang. 10^{-3} g/ml eritmani har 20^0 ($T_1=T_0+20^0$;

$T_2=T_0+40^0$; $T_2=T_0+60^0$) qizdirib, keyin yutish spektrini o'lchang.

4. Temperaturani har 20^0 oshirganda eritmadagi monomer va dimerlarning miqdori qancha o'zgarganligini aniqlang.
5. Tajribada olingan natijalar asosida 4.11.–formula yordami bilan monomerlarni dimerga bog'lanish energiyasini aniqlang.

Bunda temperatura oshishi bilan oldingi mashqda (qarang, §4.4.) bajarilgan konsentratsion hodisalarga teskari bo'lgan manzarani kuzatish, ya'ni temperatura oshishi bilan dimerlarga tegishli bo'lgan tasma intensivligi kamayib, monomerlarga tegishlilik esa oshib, oxirida u to'la tiklanadi.

Sinov savollari

1. Ichki va molekulararo vodorod bog'lanish nima?
2. Vodorod bog'lanish elektron yutish spektrida qanday namoyon bo'ladi?
3. Elektron yutish spektri bo'yicha vodorod bog'lanish energiyasi qanday aniqlanadi?

§4.6. Molekulararo orientatsion, induksion va dispersion ta'sir kuchlarining elektron yutish spektrida namoyon bo'lishi.

Ishning maqsadi: Rodamin 3B bo'yog'i misolida molekulararo orientatsion, induksion va dispersion ta'sir kuchlarning elektron yutish spektrida namoyon bo'lishini o'rganish.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; analitik tarozi; rodamin 3B; xloroform; geksan; 1 mm, 0,1 mm va 0,01 mm qalinlikdagi kyuvetalar.

Ideal gaz qonunlarida gaz molekulari xususiy hajmga ega emas va ular o'zaro ta'sirlashmaydi deb qabul qilinadi. Bunday hol juda siyraklashgan gazlar uchun o'rinli bo'lib, gaz

bosimining ortishi bilan ideal gaz qonunlaridan chetlanishlar ortib boradi. Misol: molekulalarni sharlar deb hisoblab, ularning radiusi 10^{-8} sm desak, bitta molekulaning hajmi

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \approx 4 \cdot 10^{-24} \text{ sm}^3; \text{ normal sharoitda } 1 \text{ sm}^3 \text{ da gaz}$$

molekulalarining soni (Loshmidt soni) $n_0 \approx 3 \cdot 10^{19}$ taga teng.

Shu 1 sm^3 dagi barcha molekulalarning hajmi $V = n_0 \cdot V_1 = 10^{-4} \text{ sm}^3$; ya'ni gaz hajmining taxminan 0,00001 bir qismigina egallanar ekan. Bosim 5000 atm bo'lganda, Boyle–Mariott qonuniga ko'ra, dastlab 1 sm^3 bo'lgan hajm $2 \cdot 10^{-4} \text{ sm}^3$ gacha kamayadi. Bu vaqtda gaz egallab turgan hajmning yarmi molekulalar xususiy hajmlarining yig'indisidan iborat bo'ladi. Tabiiyki, bunday paytda gaz molekulalarining xususiy hajmlari bilan chegaralanish mumkin emas. Bundan tashqari, bunday paytlarda gaz molekulalari o'zaro ta'sirlashadilar. Molekulalararo o'zaro ta'sir tortishish va itarishish kuchlarining natijasidan iborat bo'lib, o'z tabiatiga ko'ra birnecha xil bo'lishi mumkin. Van der–Vaals kuchlari, vodorod bog'lanish va shunga o'xshaganlar. Aytilganlardan ma'lum bo'lib turibdiki, gazning haqiqiy holatini xarakterlash uchun ideal gaz qonunlariga tuzatmalar kiritish kerak. Eng avvalo, real gazlarning molekulalari ma'lum hajmga ega bo'lganliklari uchun, gazning egallagan butun hajmidan shu gaz molekulalarining xususiy hajmini xarakterlaydigan biror bir kattalikni ayirish kerak, masalan, b –hajmni ayirish kerak. Demak, 1 mol gaz uchun $PV = RT$ Mendeleyev–Klapeyron tenglamasidagi V ning o'rniga $V-b$ olish kerak. Ko'rsatish mumkinki, $b = 4nV_0$ va b hajm o'lchov birligida bo'ladi. Gaz molekulalarining tortishuvi tufayli hosil bo'ladigan qo'shimcha ichki bosim hajm birligidagi gaz molekulalari sonining kvadratiga to'g'ri proporsional. Hajm birligidagi zarralar soni

$$n = 1/V \text{ bo'lgani uchun, qo'shimcha bosimni } P_q = \frac{a}{V^2} \text{ deb}$$

olish mumkin, bu yerda a – proporsionallik koeffitsiyenti.

Shunday qilib, 1 *mol* real gazning holatini xarakterlovchi tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (4.20.)$$

bu tenglama birinchi marotaba gollandiyalik olim Yan Diderik Van der–Vaals tomonidan (1873 y.) aniqlanganligi uchun unga Van der–Vaals tenglamasi deyiladi. 1907 yilda Van der–Vaalsga Nobel mukofoti berilgan. (4.20.)–formuladagi ***a*** ba ***b*** larga Van der–Vaals doimiylari deyiladi. ***a*** va ***b*** lar har bir gazlar uchun doimiy son bo'lib, hamma vaqt ***a*** >> ***b***. ***a*** ning o'lchov birligi $N \cdot M^4/mol^2$ [$a = VP^2 = N/M^2 \cdot M^6/mol^2 = NM^4/mol^2$].

Real gazlar holatini ifodalovchi Van der–Vaals tenglamasi yagona emas, boshqa olimlar ham (Bertlo, Kammerling–Onnes, Diterichi va boshqalar) real gaz holatini ifodalovchi o'zlarining quyidagi formulalarini tavsiya etganlar. Bertlo tenglamasi:

$$\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT, \quad (4.21.)$$

Kammerling–Onnes tenglamasi:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \dots\right), \quad (4.22.)$$

Diterichi tenglamasi:

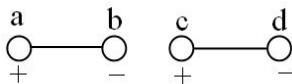
$$P(V - b) = RT e^{-\frac{a}{RTb}}, \quad (4.23.)$$

Bu tenglamalar orasida Van der–Vaals tenglamasi real gazlar holatini ifodalovchi keng qo'llaniladigan va reallikni aniqroq aks ettiradigan tenglamadir. Yuz va ming atmosferalarda Mendeleyev–Klapeyron tenglamasi bo'yicha olgan natijalar tajribada olgan natijalardan ko'p farq qiladi. Van der–Vaals tenglamasi bo'yicha olingan natijalar ham tajribada olgan natijalar bilan to'la mos kelmaydi, farq ancha oz. Bu fakt shuni ko'rsatadiki, Van der–Vaals tenglamasi ham real gazning

xususiyatini to'la ifodalamas ekan, yana qo'shimcha parametrlar kiritishga to'g'ri keladi.

Molekulalararo Van der-Vaals ta'sir kuchlari asosan quyidagi uch xilda bo'ladi; **orientatsion**, **induksion**, **dispersion**.

1. **Orientatsion** ta'sir – qutbli molekulalar o'rtasida vujudga keladi. Dipol momenti P_1 va P_2 bo'lgan ikkita molekula o'zaro ta'sirlashib quyidagicha joylashishi mumkin (4.6.–rasm), ya'ni molekulalar o'zaro ta'sirlashib, bir-biriga nisbatan orientatsiyalanadi. Bu paytda dipollarning o'zaro ta'sirlari minumimga ega bo'ladi.



4.6.–rasm. Molekulalarning bir-biriga nisbatan orientatsiyalanishi.

Orientatsion ta'sir energiyasi quyidagiga teng:

$$U_{or} = -2P_1^2 P_2^2 / 3kTr^6, (4.24.)$$

bu yerda P_1 va P_2 –molekulalarning dipol momentlari, k – Bolsman doimiysi, T – harorat, r – molekulalar orasidagi masofa. (4.24.) dan ko'rinadiki haroratning oshishi bilan orientatsion ta'sir energiyasi kamayadi.

2. **Induksion** ta'sir – bu ta'sir birinchisi dipol momentiga ega bo'lgan, ikkinchisi dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalar o'rtasida vujudga keladi. Induksion ta'sir energiyasi quyidagi formula orqali ifodalanadi:

$$U_{in} = -2\alpha P^2 / r^6, (4.25.)$$

bu yerda α – qutblanish ko'effitsienti.

3. **Dispersion** ta'sir – bu ta'sir ikkita dipol momentiga ega bo'lmagan molekulalar o'rtasida vujudga keladi. Olib borilgan izlanishlar shuni ko'rsatadiki, elektron yadro atrofida harakat qilib yurganda, molekulalarda vaqtinchalik dipol momenti vujudga keladi. Bunday paytlarda doimiy dipol

momentiga ega bo'lmagan molekulalar ham o'zaro ta'sirlashadi. Dispersion ta'sir energiyasi quyidagidan aniqlanishi mumkin:

$$U = -h\nu\alpha^2 / 2r^6, \quad (4.26.)$$

h –Plank doimiysi, ν –yadrolar atrofidagi manfiy zaryadlarning aylanish chastotasi. (4.20.)–(4.22.)–formulalardan ko'rinadiki, Van der–Vaals ta'sir kuchlarining barchasi r^6 ga teskari proporsionaldir. Bu shundan dalolat beradiki, ta'sir kuchlari bir xil tabiatga ega, shuning uchun ham bu ta'sir energiyasini umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:

$$U_i = -A_i / r^6, \quad (4.27)$$

(4.27.)–formulada $A_{or} = -\frac{2P_1^2 P_2^2}{3kT}$, $A_{in} = 2\alpha P^2$ va $P_{dis} = \frac{h\nu}{2} \alpha^2$.

Van der–Vaals kuchlari gazlarda, suyuqliklarda va eritmalarda kuzatiladi. Quyidagi 4.1.–jadvalda ba'zi bir moddalar uchun Van der–Vaals ta'sirlarining energiyasi keltirilgan. Nazariy o'tkazilgan hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, Van der–Vaals ta'sir energiyalari $r \approx (4-10) \cdot 10^{-10} m$ bo'lganda namoyon bo'ladi.

4.1.–jadval.

U_i ga nisbatan Van der–Vaals ta'sir kuchlarining qiymati

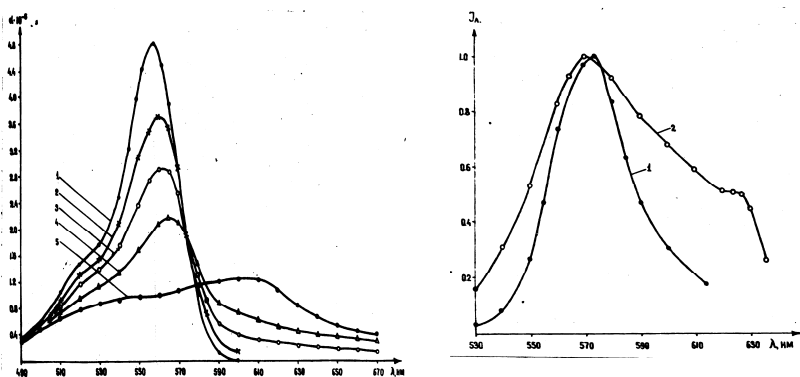
Modda	P, D	$A_{or},$ $erg \cdot sm^6$	$A_{ind},$ $erg \cdot sm^6$	$A_{dis},$ $erg \cdot sm^6$
N ₂	–	–	–	11.3
N ₂	–	–	–	62
CH ₄	–	–	–	117
CJ ₂	–	–	–	461
HJ	0.38	0.35	1.68	388
HBr	0.78	6.2	4.05	176
HCl	1.03	18.6	5.4	100
NH ₃	1.5	84	10	93

4.1.–jadvalda keltirilgan natijalardan ko'rinadiki, molekular orasidagi ta'sirda dispersion ta'sir asosiy rol o'ynaydi, uning qiymati boshqa ta'sirlarga nisbatan hamma vaqt katta. (4.20.)–formula 1 *mol* real gaz uchun Van der–Vaals tenglamasi edi. Ixtiyoriy miqdordagi gaz uchun Van der–Vaals tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega:

$$\left(P + \frac{m^2}{\mu^2} \frac{a}{V^2} \right) \left(V - \frac{m}{\mu} b \right) = \frac{m}{\mu} RT, \quad (4.28.)$$

Odatda, bu har uchchala ta'sir kuchlari Van der–Vaals ta'sir kuchlari deyiladi. Ana shu Van der–Vaals kuchlari elektron yutish va lyuminessensiya spektrlarida qanday namoyon bo'lishini rodamin 3B misolida ko'rib o'tamiz. Agar rodamin 3B moddani qutbli organik erituvchilarda – spirtda, xloroformda eritsak, u holda uning yutish va lyuminessensiya spektrlari konsentratsiyaga qarab doimiy qoladi. Tajribadan olingan bu natijani shu bilan tushintirish mumkinki, erigan modda molekulari keng konsentratsiya intervalida (10^{-4} – 10^{-5} *M*) yakka holda, monomer shaklida bo'ladi. Bu yerda Buger–Lambert–Beer qonuni o'rinli. Luminessensiyaning chiqishi ~90% ga teng. Qolgan 10% ni nurlanishsiz o'tishlar tashkil etadi. Bunda spirt, ya'ni erituvchi molekulari rodamin 3B molekularini o'rab olib, rodamin 3B molekularining o'zaro ta'siriga to'sqinlik qiladi. Ergan modda erituvchi tomonidan solvat qobig'ini hosil qiladi. Erituvchi bilan erigan modda ta'siri kuchlidir. Ergan modda molekulari o'zaro sezilarli ta'sirlashmaydi. Shuning uchun yutish va lyuminessensiya spektralari konsentratsiyaga qarab doimiy qoladi. Agar shu eritmalarning birontasini olsak, masalan, $C=10^{-5}$ *M* uni xloroform bilan hosil qilgan qobig'ini kamaytira borsak, u holda rodamin 3B molekularining o'zaro tasiri vujudga keladi. Bunung uchun rodamin 3B ning $C=const$ bo'lganda qutbli erituvchidan qutbsiz erituvchiga o'tgandagi o'zgarishini ko'rib chiqish mumkin. 4.7.–rasmda rodamin 3B bo'yog'ining doimiy konsentratsiyali ($C=10^{-5}$ *M*) xloroform bilan geksan

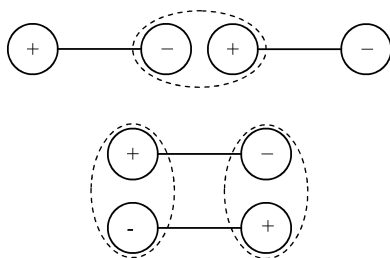
binar erituvchida yutish va lyuminessensiya spektrlarining o'zgarishi keltirilgan.



4.7.-rasm. Rodamin 3B bo'yog'ining xloroformdan geksanga o'tishda (5×10^{-5} g/ml) yutish spektrining o'zgarishi:
1-100, 2-40, 3-10, 4-4, 5-2% xloroform.

4.7.-rasmdan ko'rinyaptiki, xloroformdan geksanga o'tish vaqtida monomerlarga tegishli tasmaning intensivligi kamayadi, spektr katta to'lqin tomon kengayadi. Binar erituvchida geksan miqdori osha borishi bilan bu jarayon kuchayadi va geksan miqdori juda ko'p bo'lganda monomerlarga tegishli tasmaning intensivligi bu tasмага nisbatan katta to'lqin uzunligi tomonida vujudga keladigan tasmaning intensivligi bilan taqriban bir xil bo'ladi. Kuzatilgan spektral o'zgarishlar rodamin 3B molekullarining o'zaro ta'sirlashib assotsiatlar hosil qilganligidan dalolat beradi. Xloroformdan geksanga o'ta borgan sari, monomerlarga tegishli bo'lgan lyuminessensiya spektrining intensivligi kamayib, tasmaning katta to'lqin uzunligi tomonida kengayish kuzatiladi. Binar erituvchida geksanning miqdori juda ko'p bo'lganda, monomerlarga tegishli tasmani katta to'lqin uzunligi tomonida yangi lyuminessensiya tasmasi kuzatiladi. Bu tasмага tegishli bo'lgan nurlanishning intensivligi monomerlarning nurlanishiga tegishli bo'lgan tasmaning

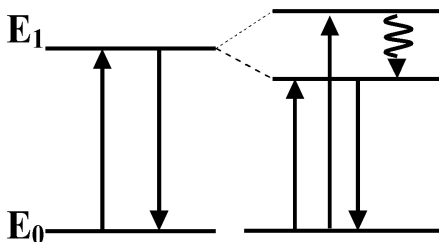
intensivligidan bir necha marotaba kamdir. Monomerlarga tegishli bo'lgan tasma bilan yangi nurlanish tasmasining o'zaro joylashishlarini aniqlash maqsadida, barcha hollarda kuzatilayotgan nurlanishlar tasmalari maksimumi birga normallashtiriladi. Lyuminessensiya spektriga yangi tasmaning kuzatilishi tekshirilayotgan eritmada yangi lyuminessensiya markazining vujudga kelganligidan dalolat beradi. Rodamin 3B bo'yoqni xloroformdan geksanga o'tishdagi yutish va lyuminessensiya spektrlarida kuzatiladigan o'zgarishlarini qisqacha quyidagicha tushuntirish mumkin: yuqorida rodamin 3B molekulari xloroform molekulari tomonidan o'rab olinganligi uchun keng konsentratsiya intervalida uning yutish va lyuminessensiya spektrlari doimiy qolganligini ko'rgan edik. Binar erituvchi tarkibida xloroform miqdorining kamayib borish hisobiga rodamin 3B ni xloroform molekulari tomonidan o'rab olinishi kuchsizlanadi, solvat qobig'i kamayadi, natijada rodamin 3B molekulari o'zaro ta'sir qila boshlaydilar. Rodamin 3B molekulari o'rtasidagi o'zaro ta'sir, binar erituvchida xloroformning miqdori kamayib borgan sari kuchayadi. Olib borilgan izlanishlar shuni ko'rsatdiki, binar erituvchida xloroform miqdori kam bo'lgan hollarda rodamin 3B molekulari o'zaro quyidagicha joylashar ekan (qarang, 4.8. –rasm). Ularni dipol deb qarash mumkin.



4.8.–rasm. Rodamin 3B molekularining dipol holatlari.

Tanlangan binar erituvchilarda rodamin 3B (kation, anion) shaklida bo'lib, assotsiatsiyalanadilar. Bu assotsiatsiya vaqtida

rodamin 3B molekulalarining uygʻongan elektron sathi qismlarga boʻlinar ekan. Boʻlinish darajasi assotsiatga nechta molekula kirganligiga bogʻliq. Eng oddiy holda dimer boʻlgan vaqtda u quyidagicha boʻlinadi:



4.9.–rasm. Rodamin 3B molekulalari dimer holatidagi elektron sathining boʻlinishi.

rodamin 3B molekulasida misolida molekulalararo Van der-Vaals kuchlari taʼsirining elektron spektrlarida qanday namoyon boʻlishini koʻrish mumkin. Bu yerda koʻrib oʻtilgan rodamin 3B ning assotsiati shu moddaning suvda kuzatilgan assotsiatidan tubdan farq qilishi, asosan molekulalararo har xil taʼsir natijasidir. Keltirib oʻtgan misolimiz hosil boʻlgan assotsiatlarning tuzilishini, hamda ushbu farqlar elektron spektrlarida namoyon boʻlishini koʻrsatadigan misoldir.

Ishni bajarish tartibi.

1. 20% xloroform va 80% geksan boʻlgan binar erituvchi tayyorlang.
2. Shu binar erituvchida rodamin 3B boʻyogʻining $c_1=10^{-5}$ g/ml, $c_2=10^{-4}$ g/ml, $c_3=10^{-3}$ g/ml konsentratsiyali eritmalarini tayyorlang.
3. Har uchala konsentratsiyali eritmaning yutish spektrlarini tushiring va uchala spektrni bitta millimetrli qogʻozga oʻtkazing.
4. $c_1=10^{-5}$ g/ml eritmaga mos keluvchi spektrni molekulalarining monomer shakliga tegishli ekanligidan yuqori konsentratsiyadagilari rodamin 3B molekulalarining assotsiatsiyalariga tegishlilikini isbotlang.

5. Rodamin 3B ni suvdagi assotsiatsiyasi (4.5.–rasm) bilan binar erituvchida hosil qilgan assotsiatlarining spektrlaridagi (4.7.–rasm) farqlarni tushuntirib bering.

Konsentratsiyaning oshishi bilan monomerlarga tegishli bo'lgan tasmaning intensivligi kamayadi, spektr katta to'lqin tomonda kengayadi (10^{-4} g/ml), konsentratsiya oshib borishi bilan bu jarayon yanada kuchayadi va monomerlarga tegishli bo'lgan tasma intensivligi yanada kamayadi va uning katta to'lqin uzunligi tomonida yangi tasma vujudga keladi. Bu jarayon katta konsentratsiyali eritmalarda rodamin 3B molekulalarining o'zaro assotsiatsiyalari hosil qilinganliklari bilan tushuntiriladi. Bunga ishonch hosil qilish uchun 10^{-3} g/ml eritma spektrini bir soatdan keyin tushiring. Unda eritmaning yutish qobiliyati kamayganligini kuzatasiz va eritmaga sinchiklab qarasangiz, mayda–mayda zarrachalarni ko'rasiz. Bu tekshirishlayotgan eritmada yuqori darajali assotsiatlar hosil bo'lgani bilan tushuntiriladi.

Rodamin 3B molekulasini assotsiatsiyasi suvda o'rganilgan (qarang, §4.4.). Rodamin 3B ning suvdagi (10^{-3} g/ml) eritmasida hosil bo'lgan assotsiatlar spektrida monomerlar yutish spektriga nisbatan qisqa to'lqin uzunligida yangi tasma ($\lambda_{\text{maks}}=525$ nm) hosil bo'lgan bo'lsa, shu bo'yoqning molekulalari (10^{-3} g/ml) xloroform+geksan binar erituvchisida ham assotsiatsiyanadilar. Ammo, bu hosil bo'lgan rodamin 3B assotsiatlari o'zlarining monomer molekulalariga tegishli bo'lgan yutish tasmasiga nisbatan katta to'lqin uzunligi tomonidan joylashgan yangi keng tasma bilan xarakterlanadilar (4.7.–rasm). Bu bir xil moddani ikkita har xil tuzilishga ega bo'lgan assotsiatlarning vujudga kelganligi bilan tushuntiriladi. Haqiqatan ham rodamin 3B suvda vodorod bog'lanish orqali assotsiat hosil qilgan bo'lsa, binar erituvchida shu moddaning molekulalari Van der–Vaals kuchlari yordamida assotsiatlar hosil qiladi va bu assotsiatlar tuzilishi 4.8.–rasmda ko'rsatilgandek bo'ladi.

Sinov savollari

1. Real gaz nima? Real gaz uchun Van der–Vaals tenglamasini yozing.
2. Real gaz uchun Bertlo, Kammerling–Onnes va Diterichi tenglamalarini yozib, tushuntirib bering.
3. Oriyentasion ta'sir qachon vujudga keladi va uning ta'sir energiyasi qanday ifodalanadi?
4. Induksion ta'sir qachon vujudga keladi va uning ta'sir energiyasi qanday ifodalanadi?
5. Dispersion ta'sir qachon vujudga keladi va uning ta'sir energiyasi qanday ifodalanadi?
6. Eritmalarda Van der–Vaals kuchlari ta'sirida hosil bo'ladigan assotsiatlar elektron yutish spektrlarida qanday namoyon bo'ladi?
7. Assotsiasiya darajasi va uyg'ongan elektron sathlarning bo'linishini tushuntirib bering.

§4.7. Elektron yutish spektri yordamida ikki komponentli eritmalar ni miqdoriy tahlil qilish.

Ko'p komponentli eritmalar ni miqdoriy tahlil qilishda ularning o'zaro va erituvchi molekulalari bilan ta'sirini hisobga olish kerak bo'ladi. Chunki erituvchi bilan bo'ladigan o'zaro ta'sir, erigan modda molekulalari yutish qobiliyatining o'zgarishiga olib keladi. Bu ta'sir bir va bir necha komponentli eritmalar ni optik zichligini bir xil erituvchilarda o'lchash yo'li bilan aniqlanadi. Yutish spektrlarini deformatsiyaga olib keladigan, erigan modda molekulalar ni o'zaro ta'sirini kamaytirish uchun kichik konsentratsiyali eritmalar bilan ish ko'riladi.

Ayrim hollarda T ni aniqlash uchun bir xil eritmalar to'lg'azilgan turli I_1 va I_2 qalinlikdagi kyuvetalardan o'tuvchi yorug'lik intensivliklar ni qiymatlari J_1 va J_2 taqqoslanadi.

Bu holda

$$T = \frac{J_1}{J_2} = \frac{J_0 I^{-\varepsilon l_1}}{J_0 I^{-\varepsilon l_2}} = I^{-\varepsilon(l_1 - l_2)} I^{-\varepsilon l_2}, \quad (4.29.)$$

ya'ni $l = l_1 - l_2$ qatlamning o'tkazuvchanligi o'lchanadi. Bu usul shaffof erituvchilar ishlatilganda to'g'ri natija beradi. Bir qancha tashkil etuvchilardan iborat aralashmaning ma'lum to'lqin uzunligida o'lchangan optik zichligini quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$D_\lambda = (\varepsilon^a C_a + \varepsilon^b C_b + \varepsilon^c C_c + \dots), \quad (4.30.)$$

bu yerda $\varepsilon^a, \varepsilon^b, \varepsilon^c$ lar $a, b, c, \dots$ tashkil etuvchilarning ekstinksiya koeffitsiyentlari, C_a, C_b, C_c lar esa ularning konsentratsiyalari. Alohida tashkil etuvchilarning ekstinksiya koeffitsiyentlari oldindan konsentratsiyalari ma'lum bo'lgan toza moddalarning yutish spektridan aniqlab qo'yiladi. Tashkil etuvchilarning aralashmadagi miqdorini aniqlash uchun turli $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ to'lqin uzunliklarda optik zichliklari o'lchanadi va aralashmada tashkil etuvchilar soniga teng tenglamalar tuziladi. Agar aralashmada ikki xil modda bo'lsa, bu tenglamalar quyidagi ko'rinishda bo'ladi:

$$D_{\lambda_1} / l = \varepsilon_{\lambda_1}^a C_a + \varepsilon_{\lambda_1}^b C_b \quad (4.31.)$$

$$D_{\lambda_2} / l = \varepsilon_{\lambda_2}^a C_a + \varepsilon_{\lambda_2}^b C_b \quad (4.32.)$$

Shunday qilib, miqdoriy tahlil o'tkazish uchun aralashma spektrining aniqlanishi lozim bo'lgan tashkil etuvchilar miqdoricha nuqtalarda optik zichlikni o'lchash kerak bo'ladi. Lekin bu umumiy holda ko'p tashkil etuvchilardan iborat, murakkab aralashmalar uchun ancha qiyin masaladir. Hozirgi vaqtda u elektron hisoblash mashinalari yordamida oson hal qilinadi.

Ko'p tashkil etuvchilardan iborat aralashmalarning miqdoriy tahlil qilishning yana bir qiyinchiligi – yetarli o'lchash aniqligini ta'minlaydigan to'lqin uzunliklari tanlashning cheklanganligidir. Optimal $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots$ qiymatlarni tanlashga

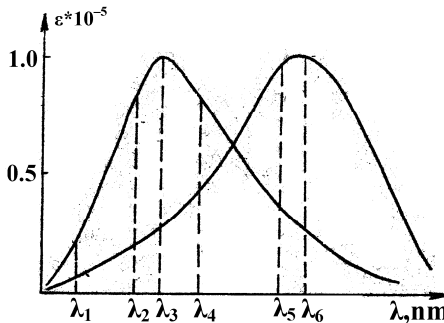
bo'lgan talabni oshirish uchun quyidagi tenglamalar sistemasini qarab chiqamiz. Bu sistema noma'lum C_a va C_b larning koeffitsiyentlari o'zaro chiziqli bog'liq bo'lmasa yechimga ega bo'ladi, ya'ni

$$Ca = (\varepsilon_{\lambda_1}^b \frac{D\lambda_2}{l} - \varepsilon_{\lambda_2}^b \frac{D\lambda_1}{l}) : (\varepsilon_{\lambda_1}^a \varepsilon_{\lambda_2}^b - \varepsilon_{\lambda_2}^a \varepsilon_{\lambda_1}^b) \quad (4.33.)$$

$$Cb = (\varepsilon_{\lambda_1}^a \frac{D\lambda_2}{l} - \varepsilon_{\lambda_2}^a \frac{D\lambda_1}{l}) : (\varepsilon_{\lambda_1}^a \varepsilon_{\lambda_2}^b - \varepsilon_{\lambda_2}^a \varepsilon_{\lambda_1}^b) \quad (4.34.)$$

C_a va C_b ni hisoblashda xatoni kamaytirish maqsadida ayrim maksimal qiymatga ega bo'ladigan spektrning sohasida λ_1 va λ_2 tanlanadi.

Aralashmani miqdoriy tahlil qilishda optimal to'lqin uzunliklarni tanlash uchun 4.10.-rasmdan foydalanamiz.



4.10.-rasm. Aralashmani miqdoriy tahlil qilishda optimal to'lqin uzunliklarni tanlash.

Rasmda tanlangan λ_1 va λ_2 to'lqin uzunliklardan foydalanish maqsadga muvofiq emas, chunki spektrning bu sohasida $(\varepsilon_{\lambda_1}^a \varepsilon_{\lambda_2}^b - \varepsilon_{\lambda_2}^a \varepsilon_{\lambda_1}^b)$ ayirma kichik qiymatga ega bo'lib, o'lchashda yo'l qo'yilgan kichik xatolar konsentratsiyani aniqlashda katta xatolarga olib keladi. Shuning uchun ε^a va ε^b lar λ ga turlicha bog'langan spektrning sohasini (masalan, λ_4 va λ_5) tanlab olishga harakat qilinadi. Lekin bu to'lqin uzunliklari uchun nurlarning monoxromatik darajasi λ_3 va λ_6 nuqtalarga

qaraganda kichik bo'ladi. Agar λ_3 va λ_6 nuqtalar uchun optik zichliklarning qiymati 0,2–1 intervalda bo'lsa, C_a va C_b larni hisoblashda shunday to'lqin uzunliklarni olish maqsadga muvofiq bo'ladi. Shunday qilib, optimal λ ni tanlash uchun dastlab har bir tashkil etuvchining (komponentning) to'liq spektriga ega bo'lish kerak. Hisoblashlarda esa maqsadga muvofiq tanlab olingan ikkita λ uchun o'lchash natijalaridan foydalaniladi.

Umumiy holda (4.31.)– va (4.32.)–tenglamalar sistemasi aralashma tashkil etuvchilarning konsentratsiyasini aniqlashga imkon beradi. Ko'p tashkil etuvchilardan iborat aralashmalarni miqdoriy tahlil qilishda optimal to'lqin uzunligini tanlash ancha qiyindir. Bunday aralashma uchun ketma–ket yaqinlashish usulidan foydalaniladi. Bu usulning mohiyatini ikki komponentli aralashmalar misolida qarab chiqaylik. Faraz qilaylik a komponentning λ_1 to'lqin uzunligida ekstinksiya koeffitsiyenti $\varepsilon_{\lambda_1}^a$, b komponentning ekstinksiya koeffitsiyenti esa $\varepsilon_{\lambda_1}^b \sim 0$, λ_2 uchun esa $\varepsilon_{\lambda_2}^a \sim 0$, $\varepsilon_{\lambda_2}^b \neq 0$ kabi u vaqtda

$$\frac{D\lambda_1}{l} \approx \varepsilon_{\lambda_1}^a C_a \quad \frac{D\lambda_2}{l} \approx \varepsilon_{\lambda_2}^b C_b \quad (4.35.)$$

deb yozish mumkin.

Shu tenglamalar yordamida birinchi yaqinlashishda C_a va C_b aniqlanadi. C_b ning shu yo'l bilan aniqlangan qiymatidan foydalanib, (4.31.)–tenglamadan $D\lambda_1$ ga b komponentning ta'siri topiladi. Buning uchun $D\lambda_1$ ning o'lchangan qiymatidan $\varepsilon_{\lambda_1}^b C_b$ kattalik ayiriladi. Xuddi shunday yo'l bilan $D\lambda_2$ ga tuzatma kiritiladi. $D\lambda_1$ va $D\lambda_2$ larning tuzatilgan qiymatlaridan foydalanib, (4.35.) dan ikkinchi yaqinlashishda C_a va C_b lar aniqlanadi. Bu usul optik zichliklarning ikki ketma–ket yaqinlashishdagi qiymatlari farqi fotometrik o'lchash xatoligi chegarasidan oshmaganuncha davom ettiriladi.

Amaliy qism. Ko'p komponentli aralashmalarni miqdoriy tahlil qilish uchun o'rganiluvchi eritmaning va aralashma komponentlarining elektron yutish spektrlari o'lchanadi. Bu ishda laboratoriyada mavjud bo'lgan spektrofotometrlarning birortasidan foydalanish mumkin. Dastlab Buger–Lambert–Beer qonuni bajarilishi tekshiriladi. Buning uchun har bir komponent tashkil etuvchilarning yutish spektrlari turli konsentratsiyalarda o'lchanadi. Bu qonundan chetlanish kuzatilganda eritmalar optik zichligi va konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish chiziqli bo'lguncha suyultirilib boriladi. O'lchashlar o'tkazilgach aralashma va komponentlar yutish spektrlari chiziladi. So'ngra tahlil o'tkazish uchun lozim bo'lgan λ lar tanlanadi va noma'lum konsentratsiyalar (4.33.)– va (4.34.)–ifodalar yordamida aniqlanadi.

Topshiriq: Ikki tashkil etuvchidan iborat eritmalar miqdoriy tahlil qilish. O'rganish ob'yekti sifatida ikkita bo'yoqning (masalan, metilenli havo rangli va kristalli binafsha rangli) suvdagi eritmasidan foydalaning. Aralashtirilgan eritmada har bir tashkil etuvchining konsentratsiyasini aniqlang. Tahlilni uch juft to'lqin uzunligi uchun o'tkazing. Tanlangan har bir juft to'lqin uzunligi uchun konsentratsiyani topish aniqligini baholang.

Sinov savollari:

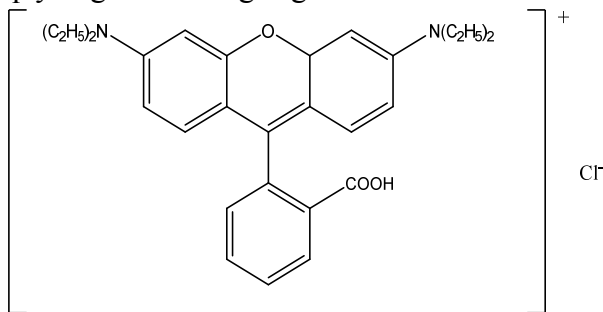
1. Ishning maqsadi va bajarilish tartibi. Asosiy yutish qonunlarini keltirib chiqaring. Optik zichlik, yutish va ekstinksiya koeffitsiyenti nima? Aralashma uchun Buger–Lambert–Beer qonunini keltirib chiqaring. Buger–Lambert–Beer qonunining buzilish sabablarini aytib bering.
2. Yutish spektrlari yordamida miqdoriy tahlil qanday o'tkaziladi?
3. Aralashma komponentlarining konsentratsiyasi qanday aniqlanadi?

§4.8. Elektron yutish spektri asosida eritmalaridagi nodir yer elementlarining konsentratsiyasini aniqlash.

Ishning maqsadi: Elektron yutish spektrlari asosida eritmalaridagi nodir yer elementlarining konsentratsiyasini aniqlash.

Kerakli asbob–uskuna va moddalar: spektrofotometr; analitik tarozi; rodamin C; dimetilformaid; har xil nodir yer elementlari (NYE); 1 sm qalinlikdagi kyuveta.

Lazerdarda, kumushsiz fotografiyada, analitik kimyoda va boshqa bir qancha sohalarda ishlatiladigan rodamin C bo'yog'i eritmalarining yutish spektrlari eritmaning konsentratsiyasiga, erituvchining vodorod ko'rsatkichi (pH) ga temperaturaga qarab o'zgaradi. Bu o'zgarishlar eritmada bo'layotgan molekulalararo o'zaro ta'sir natijasida vujudga keladi. Demak, berilgan modda elektron yutish spektrlarining o'zgarishiga qarab, eritmada molekulalararo o'zaro ta'sir tabiatini o'rganish mumkin. rodamin C bo'yog'ining struktura formulasi quyidagi ko'rinishga ega:



yoki $[R^+COOH]Cl^-$. Bu bo'yoqni proton beruvchi (protonodonor) va proton qabul qiluvchi (protonoakseptor) erituvchilarda eritganda, konsentratsiyaning o'zgarishiga qarab uning molekulasi har xil tuzilishga ega bo'ladi. Masalan, rodamin C bo'yog'i proton beruvchi etil spirtida eritilganda, uning molekulasi yuqori konsentratsiyalarda ($\sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$) kation (R^+COOH), kichik konsentratsiyalarda ($\sim 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$)

esa bipolyar ion (R^+COO^-) shaklda bo'ladi. Molekulasi kation ko'rinishdagi rodamin C ning yutish va fluoressensiya spektrlari bipolyar ion shaklidagi rodamin C ning spektrlariga nisbatan ~10–12 nm katta to'lqin uzunligi tomonga siljigan bo'ladi. Rodamin C ni proton qabul qiluvchi erituvchilarda (dimetilformamid, dimetilsulfoksid) eritib, konsentratsiyani kamaytira borsak, yutish va fluoressensiya spektrining intensivligi kamayadi, ya'ni eritma rangsizlanadi. Eritmaning rangsizlanish darajasi proton qabul qiluvchi erituvchining protonga «tashnaligiga» bog'liq bo'ladi. Masalan, toza dimetilformamidida rodamin C bo'yog'i $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ konsentratsiyada rangsizlanadi. Rangsizlanish hodisasi rodamin C molekularining dastlab erituvchiga proton berish, so'ngra hosil bo'lgan bipolyar ionlarning lakton (R^0) shakliga o'tishi bilan tushuntiriladi, ya'ni:



Bunday sharoitlarda hosil bo'lgan lakton o'ziga xos xususiyatlarga ega. Rodamin C ning rangsiz eritmasiga proton beruvchi erituvchilar yoki nodir yer elementlarining (NYE) ionlari qo'shilsa, eritma rangga kiradi va rodamin C kation shaklga xos bo'lgan yutish va lyuminessensiya spektrlari qaytadan tiklanadi. Bu hodisa rodamin C ning lakton shakli bilan NYE molekulari o'rtasida ionli komplekslar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Spektrlarning yuqorida bayon qilingan o'zgarishlari asosida eritmalaridagi NYE larning miqdorini aniqlash mumkin. Buning uchun rodamin C ning elektron yutish spektri maksimumidagi ($\lambda_{maks} = 540 \text{ nm}$) optik zichlikning NYE konsentratsiyasiga bog'liqligini o'rganish yetarlidir.

Ishni bajarish tartibi:

1. Rodamin C ning rangsiz eritmasini tayyorlang.
2. NYE kamida besh xil konsentratsiyaga ega bo'lgan eritmalarini rodamin C ning rangsiz eritmasiga qo'shing.

Yutish spektrining maksimumiga mos keluvchi to'liq uzunligi λ_{maks} va optik zichlikni aniqlang³.

3. NYE qo'shilgan barcha eritmalar uchun optik zichlikni o'lchang. Absissa o'qi bo'yicha NYE ning konsentratsiyasini, ordinata o'qi bo'yicha konsentratsiyalarga mos keluvchi optik zichlik qiymatlarini qo'yib, grafik chizing (graduirovka grafigi). Graduirovka chizig'idan NYE ning noma'lum konsentratsiyasini aniqlash uchun foydalaning. Buning uchun konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan NYE eritmasi tanlangan kyuvetaga solinadi va yutish spektrining maksimumida optik zichlik o'lchanadi. Graduirovka chizig'idan o'lchangan optik zichlik qiymatiga mos keluvchi konsentratsiya topiladi.

Eslatma: Har bir tanlangan bo'yoq, erituvchi va NYE uchun graduirovka chizig'i alohida aniqlanadi va tekshirib turiladi.

Sinov savollari:

1. Rodamin C bo'yog'i protonodonorli erituvchilarda qanday shakllarda bo'ladi va ular elektron spektrlarda qanday namoyon bo'ladi?
2. Rodamin C bo'yog'ining qanday konsentrasyon hodisalari protonoakseptorli erituvchilarda kuzatiladi?
3. Rodamin C bo'yog'ining protonoakseptorli erituvchilarda rangsizlanish tabiati nimadan iborat?
4. Rangsizlangan rodamin C eritmalarining NYE bilan hosil qilgan komplekslari va ular yutish spektrida qanday namoyon bo'ladi?
5. Elektron yutish spektrlari yordamida noma'lum konsentratsiyali eritmada NYE miqdori qanday aniqlanadi?

³ Kyuvetaning qalinligi NYE eng katta konsentratsiyasi rodamin C eritmasiga qo'shilgandagi optik zichligining qiymati $1 \pm 0,2$ bo'ladigan qilib tanlanadi.

V BOB. LYUMINESSENSIYA HODISASI VA UNGA DOIR LABORATORIYA ISHLARI

§5.1. Lyuminessensiya va uni tavsiflaydigan fizik kattaliklar to'g'risida umumiy tushuncha.

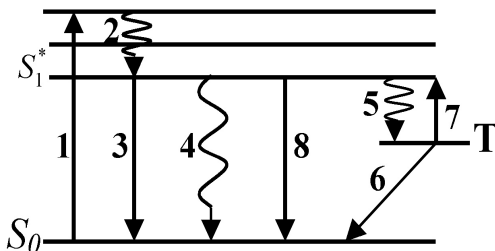
Lyuminessensiya hodisasi tabiatda keng tarqalgan nurlanishlardan biri bo'lib, kishilarga juda qadim zamonlardan ma'lum bo'lgan bo'lsa ham, uning tabiati asosan XX asrning boshlarida to'laroq o'rganila boshlandi.

Lyuminessensiya nurlanishiga ko'pchilik olimlar ta'rif berganlar. Hozirgi vaqtda lyuminessensiyaga 1944 yilda rus olimi Sergey Ivanovich Vavilov tomonidan berilgan quyidagi ta'rif qabul qilingan. «Agar moddaning temperaturali nurlanishidan ortiqcha nurlanishining davomiyligi $\sim 10^{-10}$ s ga teng va undan ortiq bo'lsa bunga lyuminessensiya deyiladi». Moddalarning asosiy holatda bo'lgan atomlari, ionlari, molekulari ma'lum bir energiyani yutgandan keyin uyg'ongan holatlarning biriga o'tishlari mumkin (5.1.–rasm).

Real sharoitda, odatda ko'p miqdordagi zarrachalar bilan ish ko'riladi. Bu holatda bir vaqtning o'zida bir qancha fizik, fizik–kimyoviy jarayonlar sodir bo'lishi mumkin. Bu jarayonlarning vujudga kelish sabablarini o'rganish va ularni u yoki bu amaliy ishlarda qo'llash uchun lyuminessensiya nurlanishining tabiatini bilish kerak. Buning uchun avvalo molekula energetik sathlari to'g'risida qisqacha ma'lumot berish maqsadga muvofiq.

Molekula energetik sathining multipletligi quyidagicha aniqlanadi: $T=2s+1$, bunda s –molekuladagi valent elektronlarning spini: agar bitta elektron bo'lsa $s=1/2$ ga teng va $T=2$ bo'ladi, bu holda vujudga keladigan energetik sathga dublet, agar ikkita elektron bo'lsa bu elektronlar spinlarining yo'nalishlariga qarab – singlet holat (S) (agar spinlar antiparallel bo'lsa, ya'ni $\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow$, $T=1$ ga teng), triplet holat (T) (agar spinlar parallel bo'lsa, ya'ni $\uparrow\uparrow, \downarrow\downarrow$, $T=2+1=3$ ga teng).

Asosiy singlet holatdagi molekula kvant energiyasini yutib birinchi uyg'ongan singlet holatning (S_1^*) turli tebranma sathlariga o'tadi (5.1.–rasmning 1–jarayoni).



5.1.–rasm. Energetik sathlar o'rtasida o'tishlar.

Agar energiya yutilgandan keyin molekula elektronlaridan biri spinini o'zgartirsa, unda triplet uyg'onmagan holat (T_0) vujudga keladi. Singlet–singlet va triplet–triplet yutish vujudga kelishi mumkin. Energetik sathlarning multipletligi va ular o'rtasidagi o'tishlar haqida [4,8] ishda batafsil ma'lumotlar keltirilgan. Luminescent nurlanish hosil bo'lishining eng oddiy holini ko'ramiz. Faraz qilamizki, ko'rilayotgan molekula asosiy uyg'onmagan va faqat bitta uyg'ongan singlet (S_1^*) va bitta triplet (T_0) holatiga ega bo'lsin. Yuqori tebranma sathdagi molekula o'zining ortiqcha energiyasini juda tez vaqt ichida $\approx 10^{-12}$ sekundda nurlanishsiz sarf etib (2–jarayon) uyg'ongan singlet holatning pastki tebranma sathiga o'tadi. Bu yerda molekula taqriban $\approx 10^{-9}$ sekund yashab, bu vaqt ichida quyidagi hollarning biri sodir bo'lishi mumkin:

1. Molekula yutilgan energiyasini kvant ta'riqasida chiqarib (3–jarayon), asosiy uyg'onmagan holatga o'tishi mumkin, bunda flyuoressensya kuzatiladi.

2. Molekula yutilgan energiyasini kvant chiqarmasdan nurlanishsiz (4–jarayon) asosiy uyg'onmagan holatga o'tishi mumkin.

3. Uyg'ongan vaqt davomida molekula nurlanishsiz o'tishlar natijasida triplet holatga tushib qolishi mumkin (5-jarayon). Ushbu jarayon vaqtida molekula kichik chastotali energiyani chiqarib o'tishi mumkin. Bu energiya uzoq IQ sohada bo'lib, issiqlik energiyasi sifatida namoyon bo'lishi mumkin.

T-holatga tushib qolgan molekula to'g'ridan-to'g'ri S_0 – holatga o'tish ehtimoliyati juda kam, taqriban o'n mingtagan bitta bo'lishi mumkin. Bu yerda fosforessent nurlanish vujudga keladi (6-jarayon).

T-holatga tushib qolgan molekulaning taqdiri quyidagicha bo'lishi mumkin: agarda $T \rightarrow S_1^*$ –energetik farq kam bo'lsa, bunda molekula o'zining issiqlik energiyasi tufayli bu holatdan S_1^* –holatga o'tishi mumkin (7-jarayon); agarda $T \rightarrow S_1^*$ –energetik farq katta bo'lsa, molekula bu yerda ko'p vaqt qolib ketishi mumkin (minutlar, soatlar). Molekulani bunday holatdan chiqarishni IQ nurlar bilan yoki muhitning temperaturasini oshirish yo'li bilan amalga oshirish mumkin.

S_1^* sathga o'tgan molekula qaytadan yana T-holatga tushib qolishi yoki S_1^* dan S_0 –sathga nurlanishsiz (4-jarayon kabi), yoki nur chiqarib (3-jarayon kabi) o'tishi mumkin (8-jarayon). 3- va 8-o'tishlar natijasida bir xil nurlanish vujudga kelib, ushbu nurlanish kinetikasini faqatgina spektrga qarab aniqlash qiyin, shuning uchun luminessensiyaning boshqa parametrlaridan foydalanishga to'g'ri keladi (masalan, davomiyligi bo'yicha). Uchinchi jarayonda τ taqriban 10^{-9} sek bo'lsa, 8-jarayon nurlanish davomiyligi undan ko'proq davomiylikka ega $\approx 10^{-6}$ sek. Shuning uchun ham 8-jarayon natijasida vujudga keladigan nurlanishga susaytirilgan flyuoressensiya deyiladi.

Lyuminessensiya nurlanishining vujudga kelishini S.I.Vavilov quyidagi uch guruhga: mustaqil, majburiy va rekombinatsion nurlanishlarga bo'ladi:

1. **Mustaqil nurlanish.** Hech qanday tashqi ta'sir ostida bo'lmagan molekulalarning ichki maydonlari hisobiga uyg'ongan holatdagi molekulaning asosiy holatga o'tishida hosil bo'ladigan nurlanishidir. Mustaqil nurlanishning xarakterli tomoni shundan iboratki, bunday elektron o'tishlarning ehtimoliyati asosan shu nurlanuvchi manbaning maydoni bilan aniqlanadi (5.1.–rasm).
2. **Majburiy nurlanish.** Tashqi ta'sir natijasida vujudga keladi. Uyg'ongan S_1^* sathdagi molekulalarga tashqi elektr, magnit va boshqa t'asirlar ko'rsatilib, ularni (S_0) holatga majburiy o'tishlari natijasida hosil bo'ladigan nurlanish amalga oshadi.
3. **Rekombinatsion nurlanish.** Biron bir ta'sir natijasida (yorug'lik, issiqlik va boshqalar) molekula qismlarga bo'lingan (dissotsiatsiyalangan) yoki ionizatsiyalangan bo'lishi mumkin. Agar ana shu ion bilan elektron yoki dissotsiatsiyalangan qismlarning birlashishi paytida molekula o'zidan nur chiqarsa, bunga rekombinatsion nurlanish deyiladi. Rekombinatsiyadan so'ng nurlanish yuqorida aytilgan mustaqil yoki majburiy tarzda sodir bo'lishi mumkin.

§5.2. Nurlanishning kinetikasiga qarab lyuminessensiyani klassifikatsiyalash.

Lyuminessensiyani kinetikasiga qarab uni asosan ikkiga bo'ladilar: diskret markazli va rekombinatsion nurlanish. Diskret markazli nurlanishlarda energiyaning yutishidan boshlab to uning chiqarilishiga qadar bo'ladigan barcha jarayonlar bitta markaz ichida (kompleks, molekula, ion va hokazo) sodir bo'ladi. Bu yerda har bir nurlanish markazi boshqa nurlanish markazlariga bog'liq bo'lmagan holda nur chiqaradi. Ikkinchi turdagi nurlanishda esa lyuminoforming

barcha molekulari ishtirok etadi. Bunday nurlanish rekombinatsion nurlanish bo'lib, uning yutish markazi bilan nurlanish markazi bir-biridan ma'lum masofada bo'ladi. Moddani uyg'otgan paytda nurlanish markazi turli zaryadlarga ega bo'lgan zarrachalarga bo'linishi, ya'ni ionizatsiya va dissotsiyatsiya natijasida qismlarga bo'lingan har xil zaryadli zarrachalar modda tarkibida turli yo'nalish bo'yicha siljiy boshlaydilar va natijada turli ishorali zaryadli zarrachalar o'zaro birikib, nurlanishi mumkin. Tabiiyki, bunday holda rekombinatsion nurlanish sodir bo'ladi.

1. Yutish va chiqarish spektri. Diskret markazli nurlanishda energiyaning yutishi va chiqarilishi bitta markazdan sodir bo'lganligi uchun yutish va chiqarish spektrlarining tarkibi va joylashishi orasida uzviy bog'lanish mavjuddir. Rekombinatsion nurlanish jarayonida yutish va chiqarish turli markazlar tomonidan sodir etilganligi uchun va bu markazlar o'zaro bog'liq bo'lmaganliklari uchun yutish va chiqarish spektrlari orasida uzviy bog'lanish yo'q.

2. Uyg'ongan holat davomiyligi. Diskret markazli nurlanishning mustaqil nurlanish jarayoni uchun τ ning qiymati $\sim 10^{-9}$ s ga teng. Majburiy nurlanishlar davomiyligi esa tashqi maydon ta'siriga bog'liq, ya'ni (τ diskret 10^{-9} s gacha) ba'zan rekombinatsion nurlanish jarayonida τ ning qiymati 10^{-7} – 10^{-5} s qadar bo'ladi. Lekin ko'pchilik rekombinatsion jarayonlar vaqtida $\tau \sim 10^{-3}$ s dan ham ortiqroq bo'ladi. Qisqa davom etadigan rekombinatsion nurlanishni diskret markazli nurlanishdan τ bo'yicha ajratish juda murakkabdir. Bu vaqtda nurlanishlarni klassifikatsiyalash uchun lyuminessensiyaning boshqa parametrlaridan foydalanishga to'g'ri keladi. Agar lyuminessensiya katta davomiylikka ega bo'lsa (τ minut va soatlar bilan o'lchansa) bu nurlanishni rekombinatsion xarakterga ega ekanligidan dalolat beradi. Odatda, qisqa va ko'p davom etadigan rekombinatsion nurlanishlar bir vaqtda parallel holda ro'y beradi va davom etadi. Rekombinatsion

nurlanishda $\tau \sim 10^{-7}$ s dan bir necha soatgacha davom etishi mumkin.

3. Nurlanishning so'nish qonuniyati. Odatda, diskret markazli nurlanishning so'nish qonuniyati eksponensiyaldir. Berilgan t_0 vaqtdagi uyg'ongan holatdagi zarrachalarning sonini n_0 bilan, E_I energetik sathdan E_0 energetik sathga o'tish ehtimoliyatini α bilan va berilgan t vaqtdan zarrachalarning sonini n bilan belgilaymiz. Vaqt o'tishi bilan yuqori energetik holatdagi zarrachalarning pastki holatga o'tishi natijasida, yuqori holatdagi zarrachalar sonining kamayishi quyidagi qonuniyat bilan ifodalanadi:

$$-nd = \alpha ndt \quad (5.1.)$$

Integrallab quyidagini hosil qilishimiz mumkin.

$$n = n_0 e^{-\alpha t} \quad (5.2.)$$

Nurlanish intensivligi vaqt birligi ichida elektronlarning kamayishi bilan aniqlanadi, ya'ni: $-\frac{dn}{dt}$, u holda (5.2.) dan $I =$

$n_0 \alpha e^{-\alpha t}$, $t = 0$ bo'lganda $n_0 \alpha = I_0$ bo'ladi, u holda

$$I = I_0 e^{-\alpha t}, \quad (5.3.)$$

bu yerda I_0 , $t=0$ bo'lgan vaqtdagi nurlanishning intensivligi. (5.1.)–(5.3.)–ifodalar mustaqil va majburiy nurlanishlar holi uchun ham to'g'ridir.

Rekombinatsion nurlanish jarayonining oddiy holi uchun so'nish qonuni ikkinchi tartibli giperbola bilan aniqlanadi. Molekulaning uyg'otish paytida hosil bo'lgan musbat ionlarning sonini n bilan belgilasak, tabiiyki manfiy ionlarning soni ham n ga teng bo'ladi. Erkin elektronlar sonining vaqt o'tishi bo'yicha o'zgarishi quyidagi tenglama orqali ifodalanadi:

$$dn = -pn^2 dt \quad (5.4.)$$

bu yerda p –rekombinatsiya ehtimoliyati. (5.4.) ni integrallasak

$$n = \frac{n_0}{pn_0 t + 1} \quad (5.5.)$$

ifodani olishimiz mumkin. Bu yerda n_0 boshlang'ich ionlar soni. Bu paytda nurlanish intensivligi quyidagicha bo'ladi:

$$I = - \frac{dn}{dt} = \frac{pn_0^2}{(pn_0t + 1)^2} = \frac{I_0}{(\alpha t + 1)^2}, \quad (5.6.)$$

bu yerda $I_0 = pn_0^2$ – nurlanishning boshlang'ich intensivligi, $\alpha = pn_0$. Ammo nurlanishning bunday so'nish qonuni, ya'ni ikkinchi tartibli giperbola tajribada deyarli kuzatilmaydi, chunki amalda rekombinatsiya biz yuqorida aytganimizdek tez sodir bo'lmaydi. Bu holda elektronlar va ionlar rekombinatsiyaga qadar kristallik panjaraning maxsus joylari atrofida ushlanib qolishi mumkin. Elektronlarni va ionlarni bunday joylardan bo'shatish uchun tashqaridan ta'sir ko'rsatish lozim, xuddi elektronlarni metastabil holatlardan chiqarishdek. Shu tufayli nurlanishning so'nishi murakkab qonuniyat bo'yicha sodir bo'ladi.

Agar rekombinatsiyaga kirishayotgan zarrachalar bir qismining (ionlar yoki elektronlar) soni ancha ortiq bo'lsa, u holda (5.4.)–formulaga asosan nurlanishning butun so'nish jarayonida bu zarrachalar sonini (qaysikim miqdori juda ko'p) doimiy deb qarasa bo'ladi. Bunday vaqtda nurlanishning rekombinatsion xarakterga ega bo'lishiga qaramasdan uning so'nishi eksponensial qonun bo'yicha bo'ladi. Haqiqatdan ham, faraz qilishimizcha miqdori ko'p bo'lgan ionlarning sonini N deb olsak, u holda so'nish jarayonida u doimiy qoladi. Bu vaqtda (5.4.)–formulani quyidagicha yozishimiz mumkin:

$$-dn = pNndt; \text{ bunda } n = n_0e^{-\alpha t} \quad (5.7.)$$

$$\text{va } I = -\frac{dn}{dt} = pNn_0e^{-pNt} = I_0e^{-pNt} \quad (5.8.)$$

bu yerda $I_0 = pNn_0$ –nurlanishning boshlang'ich intensivligi. Bunday paytlarda nurlanishning so'nish qonuniyati bilan nurlanishning kinetikasini aniqlab bo'lmaydi, ularni aniqlash uchun boshqa parametrlardan foydalanish kerak.

§5.3. Nurlanishning uyg'otishga qarab lyuminissensiyani klassifikatsiyalash.

Nurlanishning asosiy belgilaridan biri uning davomiyligidir. Lyuminessent nurlanishning davomiyligiga qarab uni fluoressensiya va fosforessensiyaga bo'lish mumkin. Tashqi uyg'otuvchi manbani olgandan so'ng moddaning nurlanishi tez yo'qolsa bunday nurlanishga **fluoressensiya** deyiladi. **Fosforessensiya** – bu moddaning shunday nurlanishiki, tashqi uyg'otuvchi manbani olgandan so'ng ham modda nurlanishi ma'lum vaqt davom etadi.

Moddaga tushayotgan energiya shu zarrachalarni uyg'otish uchun yetarli bo'lsa, lyuminessensiyani kuzatish mumkin va aksincha, agar energiya modda zarrachalarini uyg'otish uchun yetarli bo'lmasa, lyuminessensiya kuzatilmaydi.

1. Moddaning lyuminessensiyasi unga tushayotgan yorug'lik kvantlari tomonidan hosil qilinsa, bunga **fotolyuminessensiya** deyiladi.
2. Agar moddaning lyuminessensiyasi katod nurlari tomonidan hosil qilinsa, bunga **katodolyuminessensiya** deyiladi.
3. Kimyoviy reaksiyalar natijasida ajralib chiqqan energiya hisobida nurlanish vujudga kelsa, bunga **xemiolyuminessensiya** deyiladi.
4. Agar biologik jarayonlar ta'sirida modda nurlansa, bunga **biolyuminessensiya** deyiladi.
5. Agar lyuminessensiya radioaktiv nurlar (α, β, γ –nurlar) ta'sirida hosil bo'lsa, bunga **radiolyuminessensiya** deyiladi.
6. Xuddi shuningdek, rentgen nurlari ta'sirida nurlanish hosil qilinsa, **rentgenolyuminessensiya**, elektr maydoni ta'sirida hosil qilinsa, **elektrolyuminessensiya** deyiladi.

7. Ultratovush to'liqlari ta'sirida lyuminessensiyaning hosil bo'lishiga **sonolyuminessensiya** deyiladi.

Lyuminessensiya boshqa usullar yordamida ham hosil bo'lishi mumkin. Misol uchun, ishqalanish natijasida, kristallarning bo'linishi vaqtida va hokazo. Biz mazkur qo'llanmada faqat fotolyuminessensiyaning izohlash bilan chegaralanamiz. Eng avvalo, fotolyuminessensiyaning xarakterlaydigan fizik kattaliklarni ko'rib o'tamiz.

§5.4. Fotolyuminessensiyaning tavsiflaydigan asosiy fizik kattaliklar.

1. Yutish spektri. Yutish spektri deb, moddaning yutish qobiliyatini tavsiflaydigan yutish koeffitsiyentining to'liq uzunligiga yoki chastotaga qarab o'zgarishiga aytiladi.

2. Lyuminessensiya spektri. Lyuminessensiya spektri deb, modda tomonidan chiqarilayotgan nurlanish energiyasining to'liq uzunligi yoki chastotalar bo'yicha taqsimlanishiga aytiladi.

Har bir modda o'ziga xos yutish va lyuminessensiya spektriga ega bo'lib, ular modda qanday holatda, qaysi erituvchida eritilganligiga, eritmaning temperaturasi va konsentratsiyasiga bog'liqdir.

3. Lyuminessensiyaning chiqishi⁴. Lyuminessensiya beruvchi moddalar hamma vaqt ham o'zlari yutgan energiyani to'liq lyuminessensiya tariqasida chiqarmaydilar. Lyuminessensiyaning chiqishi – modda tomonidan yutilgan energiyaning qancha qismi lyuminessensiya aylanganligini ifodalaydigan kattalikdir. Fotolyuminessensiya energetik va kvant chiqishlari bilan xarakterlanadi.

⁴ Odatda, lyuminessensiya chiqishi **B** bilan belgilanadi. Buning asosiy sabablari **B**—rus tilidagi (*Блесод*) so'zining bosh harfi bo'lsa, ikkinchidan, lyuminessensiya chiqishining asosiy qonuni S.I.Vavilov tomonidan o'rnatilganligi uchun, olim familiyasining bosh harfi tushuniladi.

Lyuminessensiyaning energetik chiqishi deb, modda tomonidan chiqarilgan nurlanish energiyasining shu nurlanishni hosil qilish uchun yutilgan energiyaga bo'lgan nisbatga aytiladi, ya'ni

$$B_{en} = \frac{E_l}{E_{yut}} \quad (5.9.)$$

Lyuminessensiyaning kvant chiqishi deb, modda tomonidan lyuminessensiya tariqasida chiqarilgan kvantlar sonining N_l shu nurlanishni hosil qilish uchun yutilgan kvantlar soniga N_{yut} bo'lgan nisbatiga aytiladi.

$$B_{kv} = \frac{N_l}{N_{yut}} \quad (5.10.)$$

Agar $\bar{\nu}_l$ va $\bar{\nu}_{yut}$ orqali chiqarish va yutish chastotalarining o'rtacha qiymatini belgilasak, u holda energetik va kvant chiqishlar orasida quyidagi oddiy bog'lanish mavjudligini ko'rishimiz mumkin:

$$B_{en} = \frac{E_l}{E_{yut}} = \frac{h\bar{\nu}_l N_l}{h\bar{\nu}_{yut} N_{yut}} = \frac{\bar{\nu}_l}{\bar{\nu}_{yut}} \cdot \frac{N_l}{N_{yut}} = \frac{\bar{\nu}_l}{\bar{\nu}_{yut}} B_{kv}, \quad (5.11.)$$

bu yerda $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J/s – Plank doimiysi. Tabiiyki $\bar{\nu}_l < \bar{\nu}_{yut}$, u holda $B_{en} < B_{kv}$,

Lyuminessensiyani uyg'otish sharoiti shunday bo'lishi mumkinki, butun tajriba davomida modda tomonidan yutilgan energiyaning miqdori doimiy qolishi mumkin. Bunday hollarda lyuminessensiya yorqinligining o'zgarish xarakteri absolyut kvant chiqishining o'zgarishi to'g'risida nisbiy ma'lumot beradi, chunki bunday hollarda E_{yut} doimiy qoladi. Lyuminessensiyaning absolyut kvant chiqishini tajribada o'lchash ancha murakkab va nozik ishdir. Shu sababli ko'pchilik hollarda lyuminessensiyaning nisbiy chiqishini o'lchaydilar. Buning uchun kvant chiqishi o'lchanishi kerak bo'lgan moddalar lyuminessensiya spektrining qaysi sohada joylashganligiga qarab kvant chiqishi aniq bo'lgan maxsus

standart moddalardan foydalanadilar. Quydagi jadvalda ayrim standart moddalarning kvant chiqishi keltirilgan (havo $T=293K$ bo'lgan vaqtda).

5.1.–jadval

Ayrim standart moddalarning kvant chiqishlari

<i>Standart</i>	<i>Erituvchi</i>	λ , nm	B_{en}
Antratsen	Benzol	400	0.22
9-10-difenilantratsen	Etil spirti	425	0.70
1,3,5-trifenilpirozolin	Etil spirti	445	0.45
1,8-naftoil- 1,2-benzimidazol	Toluol	490	0.55
Lyuminofofor jyoityi 535 RT	Toluol	535	0.34
Lyuminofofor yarkooranjevyi	Toluol	575	0.70
Lyuminofofor krasnyi 600 RT	Toluol	600	0.90

Ko'pchilik hollarda tajribada moddalar lyuminessensiyasining nisbiy chiqishini aniqlash keng tarqalgan. Bunda nurlanuvchi moddaning berilgan biron bir sharoitdagi lyuminessensiyasining chiqishi, shartli ravishda $B=1$ ga yoki 100 foizga teng deb olinadi. Shu modda nurlanishining chiqishi qolgan barcha sharoitlar doimiy qolganda, biror–bir kattaliklarning: konsentratsiya, temperatura, bosim va hokazo o'zgarishi natijasidagi lyuminessensiyaning chiqishi B bilan solishtiriladi.

Kvant chiqishi. O'lchanishi lozim bo'lgan moddaning fluoressensiya spektri qaysi spektral sohada joylashganligiga qarab shu sohada fluoressensiya beradigan standart modda tanlab olinadi. Har ikkala moddaning fluoressensiya spektrlari mumkin qadar bir xil sharoitda tushiriladi va ularning integral

intensivliklari nisbatiga qarab, berilgan modda lyuminessensiyasining kvant chiqishi quyidagicha aniqlanadi.

$$B_{kv} = B_{st} \frac{\int F(\nu) d\nu}{\int F_{st}(\nu) d\nu} \cdot \frac{n^2}{n_{st}^2} \cdot \frac{D_{st}}{D}, \quad (5.12.)$$

bu yerda B_{st} – standart modda fluorensensiyasining kvant chiqishi, n_{st} va n – standart va kvant chiqishi aniqlanadigan moddaning sindirish ko'rsatkichi, D_{st} va D – standart va kvant chiqishi o'lchanadigan moddaning uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga mos keluvchi optik zichliklari. Kvant chiqishi o'lchanadigan eritmalar konsentratsiyasi va kyuveta qalinligi shunday tanlanishi kerakki, uning uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligidagi optik zichlikning qiymati $\sim 0,03-0,07$ ga teng bo'lsin. Turli sabablarga ko'ra uyg'otuvchi yorug'lik energiyasining hammasi ham lyuminessent nurlanishga aylanmaydi. Uning bir qismi moddada bo'lagidan fizikaviy–kimyoviy jarayonlar hisobiga so'ndiriladi. Lyuminessensiyaning chiqishi asosan quyidagi parametrlarga bog'liq bo'ladi:

1. Lyuministsensiyaning chiqishi eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq, ya'ni $B=B(C)$. Odatda, konsentratsiyaning oshishi bilan lyuministsensiyaning chiqishi kamayadi, bunga **lyuminessensiyaning konsentratsion so'nishi** deyiladi.

2. Lyuminessensiyaning chiqishi temperaturaga bog'liq $B=B(T)$. Odatda, temperaturaning oshishi bilan lyuminessensiyaning chiqishi kamayadi, bunga **lyuminessensiyaning temperaturali so'nish hodisasi** deyiladi.

3. Lyuminessensiyaning chiqishi eritma tarkibidagi begona moddalarga bog'liq, bu yerda ikki holni farq qila bilish kerak.

- Begona modda eritmaga tushayotgan uyg'otuvchi nurni yutishi mumkin, natijada lyuminessensiyalanuvchi

moddaning yutishiga to'g'ri keladigan energiyaning miqdori kamayadi.

- Begona modda eritmaga tushayotgan uyg'otuvchi nurni yutmasligi mumkin, lekin baribir ko'p hollarda bu lyuminessensiyaning so'nishiga olib keladi (masalan: lyuminessensiyalanuvchi moddadan energiyaning begona moddaga uzatilishi natijasida va hokazo).

4. Lyuminessensiya beruvchi moddaga elektrolitlarni qo'shganda, lyuminessensiyaning so'nishi kuzatiladi, bunga **lyuminessensiyaning elektrolitlar yordamida so'ndirilishi** deyiladi.

5. Kislorod ta'sirida ayrim moddalarning lyuminessensiyasi so'ndiriladi, bunga **kislorod ta'sirida lyuminessensiyaning so'nishi** deyiladi.

6. Ba'zan erituvchi ta'sirida ham lyuminessensiyaning so'nishi kuzatiladi, masalan: anilin, piperidin va hokazo. Lyuminessensiya so'nishining tabiati haqida ko'p nazariyalar mavjud bo'lib, lyuminessensiyaning so'nishiga olib keladigan jarayonlarni S.I.Vavilov ikkiga bo'ladi: **birinchi jinsli va ikkinchi jinsli so'nishlar**.

Birinchi jinsli so'nish lyuminessensiyaning so'nishi uyg'onmagan molekulalar ishtirokida vujudga keladi. Demak, birinchi jinsli so'nish vaqtida $\tau = \text{const}$ qoladi.

Ikkinchi jinsli so'nish asosan uyg'ongan molekulalar ishtirokida sodir bo'lib, tashqi har xil ta'sirlar ham uyg'ongan molekulalarning yashash vaqtining kamayishiga olib keladi. Demak, ikkinchi jinsli so'nishlar vaqtida τ o'zgaradi, odatda kamayadi.

V.L.Levshin barcha so'nish jarayonini ichki va tashqi so'nishlarga bo'lishni taklif etadi. Ichki so'nish deb, molekulaning ichki qismlarida bo'ladigan jarayonlar natijasida yutilgan elektron energiyasining issiqlik energiyasiga aylanishi tushuniladi. Bunda elektron energiyasining bir qismi molekulaning ichki qismlarining tebranishiga va erituvchiga

uzatilishi mumkin. Tashqi so'nish deb, uyg'ongan molekulalarning uyg'onmagan molekulalar bilan ta'sirlashib, o'z energiyalarini yo'qotishlariga aytiladi. Odatda, bunday vaqtlarda lyuminessensiyalovchi moddaning yutish va chiqarish spektrlari shakl jihatidan o'zgaray qoladi.

7. Lyuminessent nurlanishning davomiyligi yoki boshqacha qilib aytganda, lyuminessensiya beruvchi moddaning uyg'ongan holatda yashash vaqti τ ning ahamiyati to'g'risida gapirganda, bu kattalik lyuminessensiyaning ta'rifiga kirishini eslashning o'zi kifoyadir. Nurlanishning davomiyligiga bir necha ta'riflar berish mumkin. τ –shunday vaqt, bu vaqt ichida lyuminessensiya yorqinligi e marotaba kamayadi. Quyidagi belgilashlarni kiritamiz: α – nurlanishning ehtimoliyati, n_0 – vaqt $t=0$ bo'lgan paytdagi uyg'ongan holatdagi molekulalar soni, $n - t$ vaqt o'tgandan keyingi uyg'ongan holatdagi molekulalar soni. Bunday holda uyg'ongan holat davomiyligini quyidagicha aniqlasa bo'ladi:

$$\tau = \frac{\int_0^{\infty} \alpha n t dt}{n_0} \quad (5.13.)$$

Nurlanishning so'nish qonunidan ma'lumki,

$$n = n_0 e^{-\alpha t} \quad (5.14)$$

(5.13.) ni (5.14.) ga qo'yib, quyidagi ifodani olishimiz mumkin.

$$\text{Bu holda} \quad \tau = \frac{n \int_0^{\infty} \alpha t e^{-\alpha t} dt}{n_0} = \int_0^{\infty} t dt e^{-\alpha t} = \frac{1}{\alpha} \quad (5.15.)$$

Bundan tashqari, so'nish qonunidan ma'lumki,

$$I = I_0 e^{-\alpha l} = I_0 e^{-\frac{l}{\tau}}, \text{ agar } \tau = l \text{ bo'lsa, u holda } I = I_0 e^{-1} = \frac{I_0}{e},$$

ya'ni intensivlik e marta kamayadi.

Keltirilganlardan shu narsa kelib chiqadiki, nurlanish davomiyligini aniqlash so'nish qonuni bilan bevosita bog'liq. Bunday kuzatishlar faqat nurlanishning davomiyligini xarakterlash uchun zarur bo'lmasdan, balki nurlanish tabiatini aniqlashda ham muhim rol o'ynaydi.

Lyuminessensiyaning so'nish qonuni va uning davomiyligini $10^{-1}s$ dan to $10^{-7}s$ oraliqda o'lchash uchun fosforoskoplari ishlatiladi. Kichik davomiylikka, ya'ni 10^{-8} – $10^{-9}s$, ega bo'lgan nurlanishlarni o'lchash uchun esa fluorimetrlar ishlatiladi.

Yutish spektridan quyidagi formula yordamida radiatsiyon uyg'ongan holat davomiyligini (τ_p) aniqlash mumkin.

$$\tau_p = \frac{3.8 \cdot 10^2 q}{\bar{\nu}^2 \int \varepsilon(\nu) d\nu} \quad (5.16.)$$

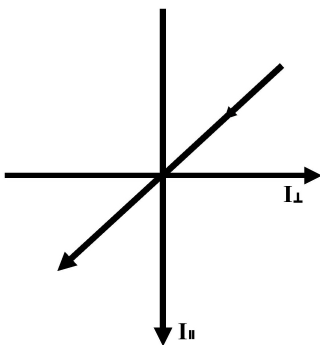
bu yerda q – holatning aynish darajasi, $\bar{\nu}$ – yutish tasmasining o'rtacha to'liq soni (sm^{-1}), ε – molyar ekstinksiya koeffitsiyenti. Lyuminessensiyaning kvant chiqishi B_{kv} aniq bo'lsa, lyuminessensiyaning haqiqiy davomiyligi τ ni aniqlash mumkin:

$$\tau = \frac{\tau_p}{B_{kv}} \quad (5.17.)$$

Nurlanishning qutblanuvchanligi lyuminessensiyala-nuvchi manba va u qanday sharoitda turganligi to'g'risida ma'lumot beradi. Eritmalar lyuminessensiyasi u yoki bu darajada qutblangan bo'ladi. Qutblangan lyuminessensiya deb shunday nurlanishga aytiladiki, bu nurlanishning ikki yo'nalish bo'yicha tebranish amplitudasi o'zaro perpendikulyar va nurlarning tarqalish yo'nalishiga ham perpendikulyar bo'lib, ular bir xil emas. Qutblangan nurlarda shunday ikkita o'zaro perpendikulyar bo'lgan yo'nalish mavjud bo'ladiki, bu yo'nalishlardan bittasi elektr vektorining katta tebranish

yoʻnalishiga mos kelib, ikkinchi yoʻnalishi kichik tebranishga mos keladi. Nurlar oqimi I ni ikki oqimga $I_{//}$ va $I_{\perp}$ larga boʻlish mumkin. Bu yerda $I_{//}$ –katta tebranishga mos keluvchi yorugʻlik vektori, $I_{\perp}$ – kichik tebranishga mos keluvchi yorugʻlik vektori. U holda lyuminessensiyaning qutblanish darajasi P quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$P = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \quad (5.18.)$$



5.2.–rasm. Lyuminessensiyaning qutblanishiga doir.

Shunday qilib, qutblanish darajasi deb, oʻzaro perpendikulyar boʻlgan ikkita oqimlar ayirmasining toʻliq oqimga boʻlgan nisbatiga aytiladi. $I_{//} > I_{\perp}$ boʻlganligi uchun qutblanish darajasi musbat kattalikdir. Qutblanish darajasini nurlanishning berilgan yoʻnalishida kuzatganda, u nurlanishning anizotropiligini xarakterlaydi va tushayotgan uygʻotuvchi yorugʻlik vektorining yoʻnalishiga bogʻliq boʻlmaydi. Yuqoridagi (5.18.)–formula bilan aniqlangan qutblanish darajasi, qutblanish darajasiga berilgan oldingi taʼrif maʼnosiga toʻgʻri kelmaydi. Bu taʼrif boshqa fizik maʼnoga ega boʻlib, u nurlanishning anizotropiligini xarakterlamasdan, tebranish intensivliklarining ayirmasini xarakterlaydi, bunga uygʻotuvchi nur tebranishiga mos keluvchi qutblanish deyiladi va uni P bilan belgilaydilar. Tabiiyki, bu holda $I_{//}$, $I_{\perp}$ dan

kichik bo'lishi ham mumkin, demak, P noldan kichik bo'lishi, ya'ni manfiy qiymatlarni ham olishi mumkin.

Izotrop muhitda lyuminessensiyaning qutblanish darajasi asosan quyidagi faktorlarga bog'liq bo'ladi: nurlanuvchi manbaning qay darajada anizotropiligiga, yutuvchi va nur chiqaruvchi ossilyatorlarning holatlariga, uyg'otuvchi nurning xarakteriga (uning chastotasi va tebranish yo'nalishiga), kuzatish yo'nalishiga.

Diskret markazlar nurlanishining qutblanish darajasi quyidagi parametrlarga bog'liq:

1. Qutblanish darajasi eritmaning konsentratsiyasiga bo'g'liq, ya'ni $P = P(C)$ konsentratsiyaning oshishi bilan qutblanish darajasi kamaya boradi, lyuminessensiyaning konsentratsiyon qutbsizlanishi kuzatiladi.
2. Eritmaning yopishqoqligi ortib borgan sari, qutblanish darajasi ham ortadi.
3. Qutblanish darajasi eritmaning temperaturasiga bog'liq, ya'ni $P = P(T)$. Bu yerda shuni e'tiborga olish kerakki, temperaturaning o'zgarishi eritma yopishqoqligining o'zgarishiga olib keladi. Odatda temperaturaning oshishi bilan qutblanish darajasi kamayadi.
4. Agar eritmaning yopishqoqlik koeffitsiyentini oshirib borsak, hamda barcha qutbsizlantiruvchi faktorlarni yo'qotsak u holda qutblanish darajasi o'zining chegaraviy qiymatiga intiladi: $P \geq P_0 \leq 40\%$,
5. Qutblanish darajasi lyuminessensiyaning hosil qilish uchun foydalanilgan uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq, ya'ni $P = P(\lambda_{\text{uyg}})$. Bunday bog'lanishga qutblanish spektri deyiladi. P.P.Feofilov lyuminessensiya beruvchi moddalarning elektron yutish spektri bilan qutblanish spektri orasida bog'lanish mavjudligini aniqladi. Agar bitta elektron yutish tasmasi ichida yotadigan to'lqin uzunligi bilan

lyuministsensiyani uyg'otsak, shu uyg'otuvchi nurlar uchun qutblanish darajasi doimiy qoladi. Yutish va lyuminessensiya spektrlariga nisbatan ancha sezgir bo'lgan qutblanish spektrlari lyuminessensiya beruvchi moddada bo'ladigan o'zgarishlar to'g'risida ko'proq ma'lumot beradi, ya'ni undan monomer, dimer, assotsiyatlar va boshqa yutuvchi markazlarga mos keluvchi elektron yutish tasmalarini aniqlash mumkin.

6. Qutblanish darajasi uyg'otuvchi yorug'likning tabiatiga bog'liq, ya'ni uning o'zi qutblanganmi yoki yo'qmi? Biron–bir moddaning lyuminessensiyasini tabiiy nur bilan uyg'otgandagi qutblanish darajasi P_t orqali, qutblangan nur bilan uyg'otgandagi qutblanish darajasini P_p orqali belgilasak, u holda ular orasida quyidagi bog'lanishni ko'rishimiz mumkin:

$$P_t = \frac{2P_p}{2 - P_p}; P_p = \frac{2P_t}{2 + P_t} \quad (5.19.)$$

7. Qutblanish darajasi lyuminessensiyani kuzatish burchagiga bog'liq, qutblanish darajasini kuzatish burchagiga qarab o'zgarishini xarakterlaydigan grafikka qutblanish diagrammasi deyiladi. Qutblanish diagrammasi yutuvchi va nur chiqaruvchi molekulalarning modellariga bog'liq (dipol, kvadrupol, oktopol va boshqalar).
8. Qutblanish darajasi lyuminessensiya spektri ichidagi har bir to'lqin uzunligi uchun har xil qiymat oladi. Qutblanish darajasi bundan tashqari yana ko'p faktorlarga bog'liq. Qutblangan lyuminessensiya nazariyasi rus olimi V.L.Levshin va fransuz olimi Frans Perren tomonidan yaratilgan. Ularning har ikkalalari bir – birlaridan xabarsiz chegaraviy qutblanish darajasining 50 foizga teng bo'lishligini ko'rsatdilar. O'z navbatida, chegaraviy qutblanish darajasi P_0 ham bir qancha ichki va tashqi faktorlar (tashqi qutbsizlantiruvchi

faktorlarga, temperatura, yopishqoqlik, molekula hajmi, uyg'ongan holat davomiyligi)ga bog'liq. Masalan, τ qancha katta bo'lsa, P_0 shuncha kichik bo'ladi.

Qutblangan lyuminessensiya nazariyasini yaratishda asosan statik va kinematik modellar mavjud bo'lgan. Statik model bo'yicha alohida yutuvchi va nur chiqaruvchi ossilyatorlar mavjud bo'lib, ular bir-birlariga nisbatan α burchak ostida joylashadi. Uyg'ongan vaqt ichida yutilgan energiya yutuvchi ossilyatordan nur chiqaruvchi ossilyatorga uzatiladi. Bu nazariyaning asoschisi Perren hisoblanadi. Kinematik model bo'yicha bitta ossilyator mavjud bo'lib, uning o'zi energiyani yutadi va chiqaradi. Uyg'ongan vaqt ichida shu ossilyator ma'lum burchakka buriladi. Bu model V.L.Levshin tomonidan taraqqiy ettirilgan. Ana shu model haqiqatga yaqindir, chunki biz lyuminessensiyani klassifikatsiyalashda xuddi shuningdek, nurlarni yutish va chiqarish bitta markaz orqali sodir etiladi deb tushuntirgan edik. Bunday markazlarni diskret nurlanish markazlari deb atash qabul qilingan. Levshin va Perren nazariyalaridan foydalanib qutblanish darajasi uchun quyidagi ifodani yozish mumkin:

$$P = \frac{3 \cos^2 \alpha - 1}{3 + \cos^2 \alpha}, \quad (5.20.)$$

Bu ifodaga Levshin–Perren formulasi deyiladi. Tajribada P ni o'lchab, α ni topishimiz mumkin, yoki α ni bilaturib qutblanish darajasi P ni hisoblab topishimiz mumkin. Misol uchun, $\alpha = 0$ bo'lsa, $P = 0.5 \cdot 100\% = 50\%$ bo'ladi.

Chegaraviy qutblanish darajasi molekulaning simmetriyasiga bog'liq. Molekula qancha simmetrik bo'lsa, uning chegaraviy qutblanish darajasi P shuncha kichik qiymatni oladi. V.L.Levshin va F.Perren bir-birlaridan xabarsiz uyg'ongan holat davomiyligi bilan qutblanish darajasi orasida quyidagi bog'lanish borligini topdilar:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{kT\tau}{\eta \cdot V} \quad (5.21.)$$

bu yerda V – molekulaning hajmi, P – chegaraviy qutblanish darajasi, T – temperatura, η – eritmaning yopishqoqligi, k – Bolsman doimiysi, τ – uygʻongan holat davomiyligi. (5.21.) ifoda $1/P$ bilan T/η orasida chiziqli bogʻlanish borligini koʻrsatadi. Bu bogʻlanish toʻgʻri chiziqdan iborat boʻlib, ordinata oʻqi boʻyicha kesishgan nuqta $1/P$ ni beradi. Shu nuqtadan X oʻqiga oʻtkazilgan parallel toʻgʻri chiziq α burchak hosil qiladi. Unda

$$\operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3} \right) \cdot \frac{k\tau}{V} \quad (5.22.)$$

Bu ifodadan berilgan τ uchun V ni topish mumkin, yoki aksincha, V ni bila turib τ ni aniqlash mumkin. Qutblanish darajasini oʻlchash uchun Korno polyarimetri, Savar polyaroskopi va boshqa fotoelektrik qutblantiruvchi asboblardan foydalanadilar [9–11].

§5.5. Lyuminessent nurlanish va uni tavsiflaydigan fizik kattaliklarni oʻlchash usullari.

Lyuminessent nurlanishni qayd qilish uchun tirli xil asboblarda mavjud. Ular bir–biridan lyuministsent nurlanishni qayd qilish sohalari, sezgirligi va oʻlchash usullari bilan farq qiladilar. Bunday asboblarda asosan ikki muhim qismlardan iborat. Lyuminessensiyaning hosil qilish uchun ishlatiladigan yorugʻlik manbai va hosil boʻlgan lyuminessent nurlanishini qayd qilish qismi.

Odatda, yorugʻlik manbai sifatida simob, ksenon va boshqa xildagi lampalar ishlatiladi. Berilgan eritmaning xususiyatiga qarab, qoʻyilgan maqsadga muvofiq ravishda bu lampalarning spektrlaridan tegishli toʻlqin uzunliklarni filtrlar

yoki monoxromatorlar yordamida ajratib olinib, lyuminessensiya nurini beruvchi modda solingan kyuvetaga yo'naltiriladi. Uyg'otuvchi nur ta'sirida hosil bo'lgan lyuminessensiya linza yordamida to'planib, dispersiyalovchi sistemaga yo'naltiriladi va unda spektrga ajratilib, keyin nurlanishni kuchaytirib beruvchi maxsus asbob orqali qayd qiluvchi qurilmaga tushiriladi. Mavjud bo'lgan lyuminessent asboblarning bir-biridan dispersiyalovchi sistemalari (spektrograflar, fotoelektron kuchaytirgichlar) va shunga o'xshash qismlari bilan farq qilishlari mumkin. Dispersiyalovchi va qayd qiluvchi sistema turli xil kombinatsiyada ishlatilishi mumkin.

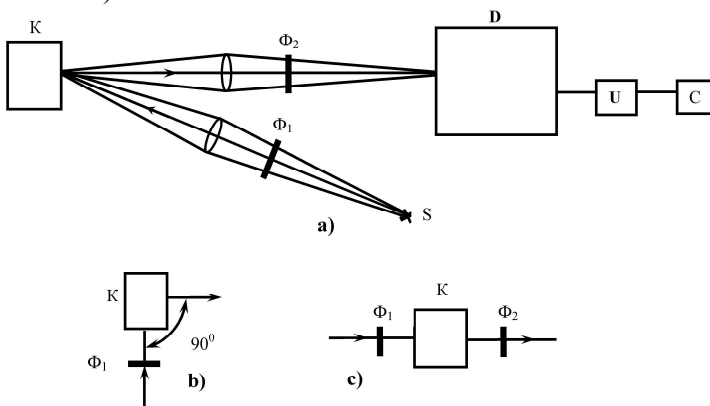
Odatda, laboratoriya sharoitida mavjud imkoniyatlarni hisobga olib, qo'yilgan maqsadga qarab, yorug'lik manbai (S) lyuminessensiya beruvchi modda joylashgan kyuveta (K) va dispersiyalovchi sistema (D) bir-biriga nisbatan asosan quyidagi uch xil ko'rinishda joylashishlari mumkin:

1. Uyg'otuvchi nur bilan lyuminessent nurlanishning yo'nalishlari orasidagi burchak $\sim 45^0$ (5.3a.–rasm). Bu yerda Φ_1 , va Φ_2 lar filtrlar. Birinchi filtr faqat uyg'otuvchi nurni o'tkazib, qolganlarini o'tkazmaydi. Φ_2 filtr faqat lyuminessensiya nurlanishini o'tkazadi. Lyuminessensiya beruvchi moddaning xususiyatiga qarab Φ_1 va Φ_2 lar mos ravishda tanlab olinadi. Agar modda lyuminessensiyasining to'lqin uzunligi uyg'otuvchi nurning to'lqin uzunligidan ko'p farq qilsa, u holda Φ_2 ni ishlatmasa ham bo'ladi. Φ_2 filtr lyuminessensiya berayotgan idishdan qaytgan, sochilgan nurlarni yutib qolish uchun hamda ularni spektral apparatga tushmaslik uchun ishlatiladi. Lyuminessensiya nurlanishini qayd qilishning bu usuli ko'p ishlatiladi.

2. Uyg'otuvchi nur bilan lyuminessensiya nurlanishining yo'nalishlarini o'zaro 90^0 burchak hosil qiladi (5.3b.–rasm). Bu usul odatda, lyuminessensiya beruvchi moddaning konsentratsiyasi kichik bo'lganda, yoki nisbatan

katta qalinlikdagi kyuvetalar bilan ishlash talab qilinganda ishlatiladi.

3. Bu usul bilan lyuminessensiyaning qayd qilganda, uyg'otuvchi nurning lyuminessensiya qo'shilib, dispersiyalovchi sistemaga tushishini hisobga olish kerak (5.3c.–rasm).



5.3.–rasm. Lyuminessent nurlanishni hosil qiluvchi va uni qayd qiluvchi asbob.

Agar modda ko'rish sohasida nurlansa, u holda uyg'otuvchi nur sifatida UB sohaning to'liq uzunliklaridan foydalaniladi, ya'ni uyg'otuvchi nur to'liq uzunligi lyuminessensiya spektridan mumkin qadar ko'proq farq qilgan hollarda. Sababi, uyg'otuvchi nurning intensivligi lyuminessensiya nurlanishining intensivligidan ancha katta va lyuminessensiya nurlanishini o'lchash ancha qiyin.

Lyuminessensiya spektrini qaysi usul bilan olishdan qat'iy nazar u spektral asbob tomonidan ancha o'zgartirilgan bo'ladi. Buning asosiy sababi, spektral apparatning ideal emasligidir, ya'ni spektral asbobning optik qismidagi kamchiliklar, fotoelektron kuchaytirgich fotokatodining turli to'liq uzunligini har xil sezishi va boshqa faktorlar. Shuning uchun ham tajribada olingan lyuminessensiya spektridan haqiqiy spektrga o'tish uchun kuzatilayotgan spektrga tuzatma

kiritish kerak. Tuzatmani qanday qilib hisobga olish kerakligini qisqacha ko'rib o'tamiz. Eng avvalo, tuzatmani kiritish uchun berilgan spektral asbob dispersiya egri chizig'i chiziladi. Dispersiya egri chizig'ini chizish uchun shunday yorug'lik manbaidan foydalanish kerakki, unda qator monoxromatik yorug'lik to'lqin uzunliklari mavjud bo'lsin. Ana shu monoxromatik yorug'lik to'lqin uzunliklarini asbobning dispersiyalovchi sistemasidan o'tkazib, asbob dispersiyalovchi qismining holatini xarakterlaydigan shkala bilan to'lqin uzunligi orasidagi bog'lanish grafigi chiziladi. Dispersiya egri chizig'ining to'g'riligi boshqa yorug'lik manbalari yordamida tekshiriladi. Dispersiya egri chizig'ining ahamiyati shundan iboratki, noma'lum moddalar nur chiqarayotganda ular nurlanishining to'lqin uzunliklari aniqlanib, keyinchalik u qaysi moddaga tegishliligini topishimiz mumkin. Asbobning dispersiya egri chizig'i ma'lum bo'lgandan keyin, sezgirlik egri chizig'i chiziladi. Buning uchun rangli temperaturasi ma'lum bo'lgan biron bir yorug'lik manbai etalon tariqasida olinadi. Bunday yorug'lik manbai sifatida SI-6, SI-40 lampalari ishlatiladi. Rangli temperatura bu shunday temperaturaki, unda berilgan jism absolyut qora jismday nurlana boshlaydi. Ya'ni shu temperaturada berilgan moddaning nurlanishida energiyaning taqsimlanishi Plank formulasi orqali ifodalanadi. Bu lampalarning pasportlariga ularning rangli temperaturalarini aniqlash uchun qancha tok kuchi va kuchlanish berilishi kerakligi yozilgan bo'ladi. Buni bilish shuning uchun ham zarurki, rangli temperaturada modda tomonidan chiqarilayotgan nurlanish energiyasining taqsimlanishi absolyut qora jismda energiyaning taqsimlanishiga juda yaqin bo'ladi yoki mos keladi. Shu etalon lampaning spektrini tushirayotganda uning pasportida ko'rsatilgan tok kuchi va kuchlanish juda yuqori aniqlik bilan doimiy saqlanishi kerak. Kuzatilgan spektr uchun quyidagi munosabat o'rinli:

$$I_{kuz} = I_{haq} \cdot K , \quad (5.23.)$$

bu yerda I_{haq} – berilgan to'liq uzunlikdagi etalon manbaning haqiqiy intensivligi. Uning qiymati jadvaldan aniqlanadi.

$$K = \frac{I_{kuz}}{I_{haq}}, \quad (5.24.)$$

bu yerda K – berilgan to'liq uzunlikdagi fotoelektron kuchaytirgichning sezgirligi. Ana shunday o'lchshlarni butun spektral soha bo'yicha bajarib, K ning to'liq uzunligiga bog'liqlik grafigi chiziladi. Haqiqiy lyuminessensiya spektrini hisoblash uchun tajribada aniqlangan I ni har bir to'liq uzunligiga mos keluvchi K ga bo'lish kerak.

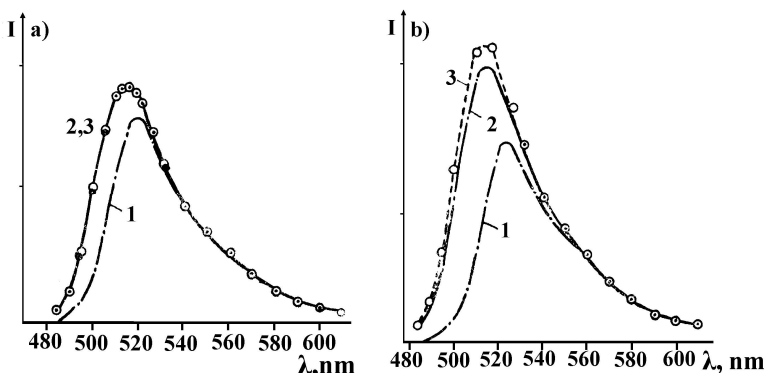
§5.6. Lyuminessensiyaning qaytadan yutilishi va nurlanishi. Reabsorbsiya hodisasi.

Lyuminessensiya spektrini yuqorida aytilgan usullarning qaysi biri bilan tushirishdan qat'iy nazar, asbobning sezgirlik egri chizig'ini hisobga olganda ham, lyuminessensiya spektri ancha o'zgartirilgan bo'lib qolaverishi mumkin. Buning asosiy sababi, lyuminessensiya nurlanishining lyuminessensiya beruvchi modda tomonidan qaytadan yutilishidir (reabsorbsiya hodisasi).

Bu hodisaning asosiy sababi, modda lyuminessensiya spektri bilan uning yutish spektrining qisman bo'lsa ham ustma–ust tushishi, bir–birini qoplashidir. Buning natijasida eritmaning ichki qismlarida nurlanish tashqariga chiqish vaqtida spektrning qisqa to'liq uzunligi tomoni qisman yutiladi. Nurlanishning katta to'liq uzunligi qismi esa tashqariga o'zgarishsiz chiqariladi. Ana shu lyuminessensiya spektrining qisqa to'liq uzunligining yutishi hisobiga nurlanish vujudga keladi. Odatda, bu hodisani qaytadan yutish va qaytadan nurlanish deb aytmasdan reabsorbsiya hodisasi deb yuritadilar. Reabsorbsiya hodisasi natijasida asbobga (yoki kuzatuvchiga) lyuminessensiya spektri ancha o'zgartirilgan holda tushadi, ya'ni lyuminessensiya spektrida energiyaning

chastotalar yoki to'liqin uzunligi bo'yicha taqsimlanishi o'zgaradi, lyuminessensiya spektri ancha deformatsiyaga uchragan bo'ladi.

Demak, lyuminessensiya spektrini o'lchash vaqtida reabsorbsiya hodisasini hisobga olish va tegishli tuzatma kiritish kerak bo'ladi. Ana shu tuzatmaning kattaligi asosan yutish va lyuminessensiya spektrlari o'zaro qancha ustma-ust tushganligiga va nurlanish eritmaning qaysi qismidan tashqariga chiqayotganligiga bog'liq. Tuzatmaning kattaligini aniqlash uchun quyidagi rasmni olib qaraylik (5.4.–rasm):



5.4.–rasm. Fluoressein bo'yog'ining lyuminessensiya spektriga qaytadan yutilish va qaytadan nurlanishning ta'siri: a–qatlam qalinligi 0,1 sm; b–qatlam qalinligi 1 sm; 1–bevosita o'lchangan spektr; 2– qaytadan yutilish hisobga olgandagi spektr; 3–qaytadan nurlanishni hisobga olgandagi lyuminessensiya spektri.

Bu yerda lyuminessensiyaning uyg'otish yutish spektrining maksimumiga to'g'ri keluvchi sohada olib borilgan edi. Rasmdan ko'rinadiki, qaytadan yutish lyuminessensiya spektrining qisqa to'liqin uzunligi qismida kattadir. Tuzatmani hisobga olish uchun yutish va lyuminessensiya spektrlarining tarkibini o'rganish kerak. Qayta yutishni kamaytirish uyg'otuvchi nur tariqasida juda kuchli yutiladigan nurlardan

foydalanish kerak. Chunki, ko'p yutiladigan nurlar eritmaning ustki qatlamida yutilib, shu yerda lyuminessensiya hosil qiladi. Uyg'otuvchi nur eritmaning ichki qismlariga yetib bormaydi. Oz yutiladigan uyg'otuvchi nurlar ishlatilsa, unda ular moddaning ichki qatlamlariga yetib borib, u yerda ham lyuminessensiya hosil qiladi. Bu o'z navbatida lyuminessensiya nurlanishining tashqariga chiqishiga qadar bir necha bor qaytadan yutishiga olib keladi.

Tuzatma katta va murakkab bo'ladi. Ko'p va oz yutiladigan nurlar tushunchasi ham nisbiydir. Chunki nurlar qancha oz yutilsa, nurlanish intensivligi ham shuncha kichik bo'ladi. Shuning uchun tajriba o'tkazish jarayonida hamma vaqt reabsorbsiya hodisasining mumkin qadar bo'lmasligiga va tuzatmaning kiritilmasligiga harakat qilinadi. Buning uchun kichik konsentratsiyali eritmalar va kichik qalinliklar bilan ishlashga to'g'ri keladi. Eng avvalo, tajribada shu ko'rilyotgan holda reabsorbsiya hodisasining borligiga yoki yo'qligiga ishonch hosil qilinishi kerak. Buning uchun berilgan eritma lyuminessensiyasi intensivligi eritmaning qalinligiga qarab qanday o'zgarishini aniqlash kerak. Nurlanish intensivligi biron bir to'lqin uzunligida (yutish va lyuminessensiya spektrlari bir-birlarini qoplagan sohada) olinsa yaxshi bo'ladi, bunda eritmaning konsentratsiyasini doimiy saqlagan holda, eritmaning qalinligini oshira borish kerak. Agar shu to'lqin uzunlikda nurlanishning intensivligi qalinlikka qarab proporsiyonal oshib borsa, unda reabsorbsiya yo'q, qalinlik ma'lum qiymatga yetganda proporsiyonallik o'zgara boshlasa, shu yerdan boshlab reabsorbsiya hodisasi kuzatila boshlaydi (5.4.-rasm). Eritma konsentratsiyasini kamaytirish va kichik qalinlikka ega kyuvetalarni topish imkoniyati bo'lmasa, unda lyuminessensiya spektriga reabsorbsiya uchun quyidagicha tuzatma kiritish kerak.

Agar uyg'otuvchi manbaning spektri uzluksiz bo'lsa va tushayotgan nur modda tomonidan to'liq yutilsa, u holda

lyuminessensiya yorqinligining haqiqiy qiymati reabsorbsiyaga uchragan yorqinligi bilan quyidagicha bog'langan bo'ladi:

$$I_{haq} = I_{kuz} \frac{\int_0^{\infty} I_v \frac{\cos \varphi}{\alpha_{yut}} d\nu}{\int_0^{\infty} I_v \frac{\cos \varphi}{\alpha_{yut} + \alpha_{lyum} \cos \varphi} d\nu}, \quad (5.25.)$$

bu yerda α_l va α_{yut} – mos ravishda uyg'otuvchi nurning lyuminessensiya spektriga mos keluvchi qismi uchun yutish koeffitsiyentlari. φ – eritmada uyg'otuvchi nurning sinish burchagi, I_v – uyg'otuvchi nur energiyasining chastotalar bo'yicha taqsimlanishi. Integrallash butun uyg'otuvchi nurlar chastotalari bo'yicha olib boriladi. Lyuminessensiyaning kuzatish esa lyuminessensiya beruvchi modda sirtiga perpendikulyar ravishda olib boriladi. Uyg'otuvchi nur sifatida monoxromatik nurlardan foydalanilsa masala ancha yengillashadi, u holda (5.25.) ni quyidagicha yozsa ham bo'ladi:

$$I_{haq} = I_{kuz} \frac{\alpha_{yut} + \alpha_l \cos \varphi}{\alpha_{yut}} \quad (5.26.)$$

Lyuminessensiya spektrining tabiatini muhokama etishda, albatta reabsorbsiya hodisasini e'tiborga olish kerak. Agar berilgan tajriba sharoitidagi ma'lum bir konsentratsiya uchun reabsorbsiya kuzatilmaydigan qalinlik aniqlansa, shu eritmaning qolgan konsentratsiyalari uchun reabsorbsiya kuzatilmaydigan qalinlikni quyidagi munosabatdan hisoblab topish mumkin:

$$d_0 c_0 = d_1 c_1 = \dots = d_n c_n, \text{ bundan } d_n = \frac{d_0 c_0}{c_n}$$

Bu yerda d_0 , d_1 , d_n – kyuvetalar qalinligi, c_0 , c_1 , c_n – eritmalar konsentratsiyasi.

§5.7. Molekulyar lyuminessensiyaning asosiy qonunlari.

Molekulalarda elektron, tebranma va aylanma harakatlar mavjud bo'lib, ular o'rtasida ma'lum darajada o'zaro bog'liqlik ham bor. Shuning uchun molekularning energetik sathlari atomlarnikiga nisbatan murakkabdir. Molekularning absolyut nol temperaturadagi energetik sathlarini asosan elektronning energiyasi E_e bilan xarakterlash mumkin. Molekulalarda asosiy E_{e0} va qator uyg'ongan $E_{e1}, E_{e2}, \dots, E_{ei}$ holatlar mavjuddir. Soddashtirish maqsadida biz faqat E_{e0} va E_{ei} singlet holatlar o'rtasidagi o'tishlarni qarash bilan chegaralanamiz. Molekularning bir-biriga yaqin ikki singlet elektron holatlari (E_e) energiyasining farqi $\sim 2-10$ eV, tebranma sathlariningki (E_v) $\sim 0.05-0.5$ eV va aylanma sath (E_r) energiyalarining farqi esa $E_r \sim 0.005 - 0.025$ eV atrofida bo'lganligi uchun $E_e \gg E_v \gg E_r$ tengsizlik bajariladi. Bu energiyalarga mos keluvchi energetik sathlar (asosiy E_{e0} va birinchi E_{e1} uyg'ongan holatlar uchun) 5.5.-rasmda keltirilgan. Bu yerda $\square$ va $\square$ lar mos ravishda asosiy va uyg'ongan holatlar tebranma sathlarini tavsiflovchi kvant sonlaridir.

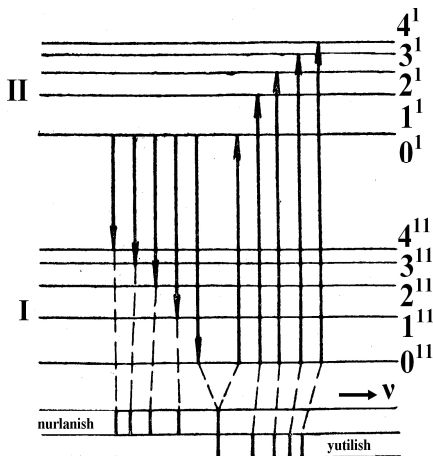
Molekularning energetik sathlar bo'yicha taqsimlanishi Bolsman formulasi orqali aniqlanadi:

$$N_i = N_0 e^{-\frac{E_{vi}}{kT}}, \quad (5.27.)$$

bu yerda N_0 – asosiy va N_i ixtiyoriy i –sathdagi molekularning soni, E_{vi} – ixtiyoriy i –sathga mos keluvchi tebranma energiya.

Ko'pchilik molekular uchun uy temperaturasida $E_{vi} \gg kT$ shart bajariladi va (5.27.)–formulaga asosan molekularning asosiy qismi pastki tebranma sathda bo'ladi. Molekular turli energiyaga ega bo'lgan yorug'lik kvantlarini yutib (5.5.–rasmdagi strelkalar uzunligi yutilgan kvantning energiyasiga proporsional), uyg'ongan elektron holatning (E_{e1}) har xil tebranma (1,2,...,i) sathlariga o'tadilar. Shuning uchun ham

o'ylash mumkinki, moddalarning lyuminessensiya spektri ularga tushayotgan yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq. Ammo tajriba ko'rsatadiki, berilgan moddaning lyuminessensiya spektri shu modda uchun xarakterli bo'lib, uyg'otuvchi yorug'lik nurining to'lqin uzunligiga bog'liq emas.

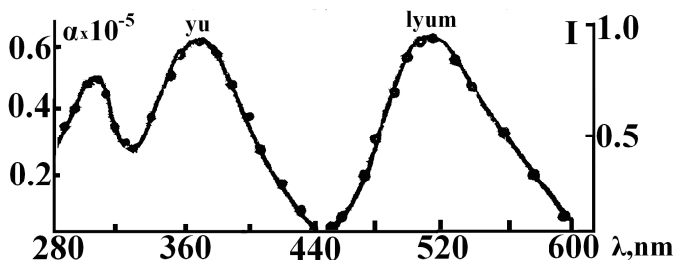


5.5.–rasm. Elektron o'tish sodir bo'lishi

Lyuminessensiya spektrining doimiyliigi shuni ifodalaydiki, lyuminessensiya paytida barcha hollar uchun (uyg'otuvchi yorug'lik nurining to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lmagan holda) nurlanish faqat bitta yuqoridagi sathdan turli pastki sathlarga o'tish vaqtida sodir bo'ladi. Bu shuni ko'rsatadiki, molekula energiyani yutib turli uyg'ongan holatga kelgandan keyin, juda tez vaqt yuqori uyg'ongan elektron holatning pastki tebranma sathiga tushib, undan keyin elektron o'tish sodir bo'lib, lyuminessensiya vujudga keladi (5.5.–rasm). Uyg'ongan holatning turli tebranma–aylanma sathlaridan uyg'ongan holatning pastki tebranma sathiga ($\square' = 0$) o'tish, molekulaning uyg'ongan holat davomiyligiga nisbatan qisqa vaqt ichida sodir bo'ladi (5.1.–rasmga qarang).

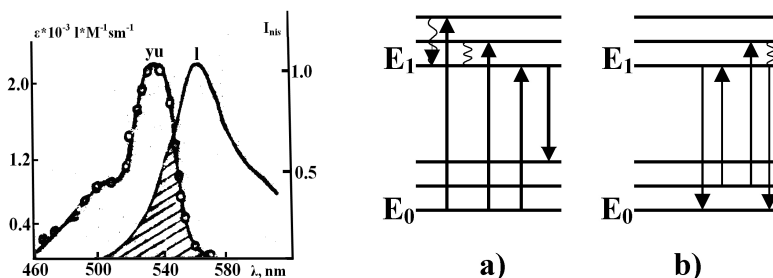
Stoks qoidasi. Stoks–Lommel qonuni.

Stoks 1852 yilda lyuminessensiya spektri bilan uyg'otuvchi nur orasida quyidagi bog'lanish borligini aniqladi. Lyuminessensiya nurlanishining to'liq uzunligi uyg'otuvchi nur to'liq uzunligidan hamma vaqt kattadir. Bunga Stoks qoidasi deyiladi. Stoks qoidasi bo'yicha, ya'ni moddalarning yutish va lyuminessensiya spektrlari qisman bo'lsa ham o'zaro ustma–ust tushmaydilar (5.6.–rasm).



5.6.–rasm. Stoks qoidasiga doir.

Stoks qoidasiga bo'y sunadigan moddalar soni tabiatda nihoyatda kamdir. Ko'pchilik moddalar uchun Stoks qoidasi buzilib, ularning yutish va lyuminessensiya spektrlari o'zaro qisman bo'lsa ham ustma–ust tushadilar. Quyidagi 5.7.–rasmda rodamin 6J bo'yog'ining etil spirtidagi yutish va lyuminessensiya spektrlari keltirilgan.



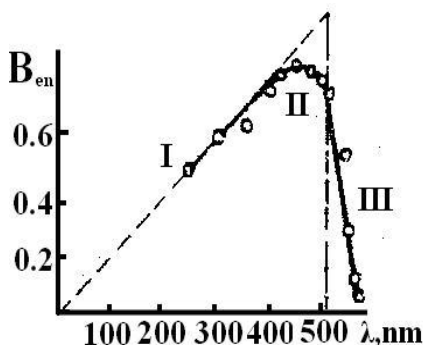
5.7.–rasm. Rodamin 6J bo'yog'ining etil spirtidagi yutish va lyuminessensiya spektrlari (chapda), o'ngda spektrning Stoks (a) va antistoks (b) qismlarning hosil bo'lishiga doir.

Moddani uyg'otish uchun yetarli bo'lgan biron bir to'liq uzunligi bilan uyg'otganimizda (ko'rilayotgan holda $\lambda_{uyg'}=530$ nm), Stoks qoidasi bo'yicha tajribada faqat uyg'otuvchi nurdan chap tomonda joylashgan kesilgan lyuminessensiya spektrini kuzatishimiz kerak edi. Ammo, lyuminessensiya spektri uyg'otuvchi yorug'lik nurining to'liq uzunligiga bog'liq bo'lmaslik qonuniga asosan, tajribada to'la lyuminessensiya spektri kuzatiladi, bu yerda qator chastotalar kuzatiladi, qaysikim ularning to'liq uzunliklari uyg'otuvchi nurning chastotasidan katta (5.7.–rasmdagi shtrixlangan yuza). Shunday qilib, tajribada Stoks qoidasining buzilganligini ko'ramiz. Uyg'otuvchi yorug'lik to'liq uzunligidan kichik to'liq uzunlikka ega bo'lgan barcha lyuminessensiya nurlanishlari to'liq uzunliklarining to'plamiga lyuminessensiya spektrining antistoks qismi deyiladi. Ayrim hollarda antistoks soha butun lyuminessensiya spektrining 40% miqdorini tashkil qilishi mumkin.

Antistoks sohaning hosil bo'lish sababi shuki, Stoks qoidasida uyg'otuvchi nurni yutayotgan molekulalar energiyani yutganga qadar ma'lum tebranma energiyaga ega bo'lishlari hisobga olinmagan. Molekula tomonidan yutilgan energiya bilan xususiy tebranma energiya qo'shilib, uyg'otuvchi yorug'lik kvantidan katta bo'lgan energiyani hosil qilishi mumkin (5.7b.–rasmdagi o'tishlar). Bu yerda bir qism issiqlik energiyasi yorug'lik energiyasiga aylanadi va natijada katta energiyali kvantlar kichik energiyali kvantlar hisobidan hosil bo'ladi. Buni hisobga olib, Lommel Stoks qoidasiga tuzatma kiritib, lyuminessensiya spektri bilan uyg'otuvchi nur orasidagi bog'lanishni quyidagicha ta'riflaydi. To'la lyuminessensiya spektri va uning maksimumi to'la yutish spektri va uning maksimumiga nisbatan hamma vaqt katta to'liq uzunligi tomon siljigan bo'ladi. Bunga Stoks–Lommel qonuni deyiladi va u tajribada o'lchangan deyarli barcha yutish va lyuminessensiya spektrlarini tushuntira oladi.

S.I.Vavilov qonuni.

Ma'lumki, moddaning lyuminessensiya spektri uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq emas. Lekin, lyuminessensiyaning energetik chiqishi uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bo'g'liq ekanligi S.I.Vavilov tomonidan aniqlangan. 5.8.–rasmda lyuminessensiyaning energetik chiqishini uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liqligi ko'rsatilgan.



5.8.–rasm. S.I.Vavilov qonuni.

Rasmdan ko'rinyaptiki, uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligining ortib borishi bilan lyuminisetsensiyaning energetik chiqishi orta boradi (I–qism). Keyin doimiy qoladi (II–qism), yutish va lyuminessensiya spektrlarining o'zaro ustma–ust tushish sohasida esa juda tez kamayadi (III–qism). Bunday bog'liqlik juda ko'p moddalar uchun kuzatiladi va Vavilov qonuni deb yuritiladi. $\lambda_{uyg'}$ osha borishi bilan energetik chiqishning oshishi shu oraliqdagi to'lqin uzunligida kvant chiqishning doimiylikini ifodalaganligi uchun Vavilov qonunini quyidagicha ta'riflash mumkin. Fotolyuminessensiya doimiy kvant chiqishga ega bo'ladi, agar uyg'otuvchi nur o'rta hisobda o'zidan katta to'lqin uzunligiga ega bo'lgan nurga aylansa va aksincha, lyuminessensiyaning chiqishi juda ham tez kamayib ketadi, agarda uyg'otuvchi nur o'zidan kichik to'lqin uzunligiga aylansa.

B_{en} –uygʻotuvchi yorugʻlik toʻlqin uzunligiga proporsiyonal ravishda ortib borishi shuni koʻrsatadiki, nurlanish uchun maʼlum miqdordagi yutilgan energiya sarf boʻladi.

$$B_{en} = E_{lum} / E_{yut}$$

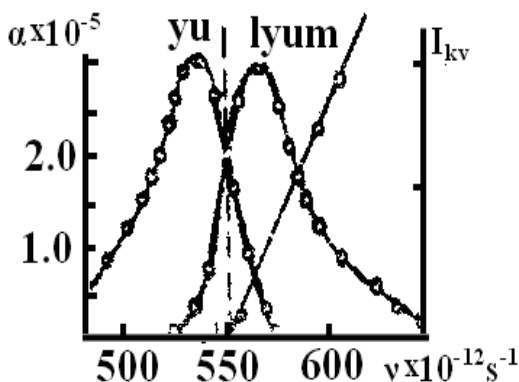
boʻlgani uchun λ_{uyg} oshib borishi E_{yut} ning kamayishiga olib keladi. E_{lum} esa doimiy qoladi. Lyuminessensiya spektrining λ_{uyg} ga bogʻliq boʻlmasligi qonuniga asosan λ_{uyg} ning oshishi bilan B_{en} proporsiyonal ravishda ortadi. Ammo bu proporsiyonallik cheksiz davom etmaydi. Hech boʻlmaganda lyuminessensiyaning chiqishi oʻsha uygʻotuvchi nurlanish sohasida nolga teng boʻlishi kerak, shu vaqtdaki uygʻotuvchi nur kvantining kattaligi elektronni uygʻongan holatga olib kelishiga yetarli boʻlmasa, bunday kichik kvantlar molekula tomonidan yutilib, uning qattiq tebranishiga olib keladi va natijada molekulani uygʻotolmaydi. Ideal hol uchun past temperaturalarda energetik chiqish tik pastga (vertikal) yoʻnalgan boʻlishi kerak. Avval energetik chiqishning λ_{uyg} osha borishi bilan ortishi, maʼlum λ_{uyg} ga borib yetganda birdaniga kesilishi, kamayishi kerak (punktir chiziq), ammo tajribada bu narsa kuzatilmaydi. Buning oʻrniga yutish va chiqarish spektrlarining oʻzaro ustma–ust tushish sohasida energetik chiqish doimiy qoladi va uygʻotuvchi nurning chastotasi sof elektron oʻtish chastotasidan kichik boʻlganda energetik chiqishning kamayishi kuzatiladi, ammo u birdaniga vertikal boʻyicha kamaymaydi. Bunga sabab, nisbatan yuqori temperaturalarda koʻp molekulalar uygʻonmagan holatda maʼlum miqdordagi tebranma energiyaga ega boʻlishidir. Bu energiya bilan yutilgan energiya qoʻshilib molekulani uygʻongan holatga olib kelishi mumkin, hattoki agar molekulaning yutayotgan energiyasi sof elektron oʻtishi uchun ham biroz yetarli boʻlmasa ham. Ammo bu yerda energetik chiqish tez kamayadi. Bu kamayish asosan shunday

molekulalar tomonidan vujudga keltiriladiki, bunday molekulalar ma'lum miqdordagi tebranma energiyaga ega emas va uning yutgan energiyasi molekulani uyg'otish uchun yetarli bo'lmaydi.

Yutish va chiqarish spektrlari uchun Levshinning ko'zguli simmetriya qoidasi.

Moskva davlat universitetining professori Vadim Leonidovich Levshin tomonidan 1931–yilda ko'p modda molekulalari uchun yutish va chiqarish spektrlari orasida quyidagi bog'lanish borligi aniqlandi (5.9.–rasm).

Chastotalar orqali chizilgan yutish va chiqarish spektrlari shu spektrning kesishgan nuqtasidan o'tkazilgan perpendikulyarga nisbatan ko'zguli simmetrikdir. Ordinata o'qi bo'yicha yutish spektrida α_{ν_k} chiqarish spektri uchun kvant intensivliklar I_{ν_k} , ya'ni chiqarilayotgan kvantlarni chastotalar bo'yicha taqsimlanishi keltirilgan. Shuning bilan birgalikda α_{ν_k} va I_{ν_k} shunday masshtablarda chiziladiki, har ikkala spektrning maksimumlari bir xil kattalikda hosil qilinadi (5.9.–rasm).



5.9.–rasm. V.L.Levshin qonuniga doir.

Ko'zguli simmetriya qoidasi asosida yutish spektri yordamida lyuminessensiya spektrini (yoki teskarisini) hisoblab chizish mumkin. Ko'zguli simmetriya qoidasining matematik ko'rinishi quyidagicha:

$$\nu_{yut} + \nu_l = 2\nu_0; \quad \nu_{yut} - \nu_l = 2(\nu_l - \nu_0) \quad , \quad (5.28.)$$

bu yerda ν_{yut} – yutish spektridagi ixtiyoriy chastota, ν_l – lyuminessensiya spektridagi ν_0 ga nisbatan simmetrik bo'lgan chastota. Ko'zguli simmetriya qoidasi bajarilishi uchun quyidagi ikkita shart bajarilishi kerak:

- yutish va nurlanish chastotalarining ko'zguli simmetrikligi;
- spektrlarning o'zaro mos keluvchi qismlari uchun yutish va chiqarish intensivliklarining ko'zguli simmetrikligi.

Bu shartlarning fizik ma'nosi quyidagilardan iborat:

- o'zaro taqqoslanadigan yutish va lyuministsensiya spektrlari uchun mos keluvchi pastki va yuqori energetik sathlarning bir xil tuzilishga ega ekanligi va bunda simmetriya chizig'iga mos keluvchi chastota sof elektron o'tish chastotasiga mos kelishi;
- molekullarning asosiy va uyg'ongan holatlari bo'yicha taqsimlanishi bir xil bo'lishi;
- bir xil energetik sathlar o'rtasida o'tishlar ehtimoliyati o'zaro proporsiyonal yoki teng bo'lishi.

Bu qoida eritmada fizikaviy–kimyoviy jarayonlar sodir bo'layotganda buzilishi mumkin. Masalan, yutish spektri deformatsiyalanishi mumkin fluoressensiya spektrining shakli doimiy qolganda (assosiatsiya, komplekslar hosil bo'lganda), yoki aksincha, yutish spektri shakl jihatidan doimiy qolib, lyuminessensiya spektri o'zgarishi mumkin (eksimerlar, eksillekslar va hokazolar hosil bo'lganda).

Yutish va lyuminessensiya spektrlari orasidagi Stepanovning universal bog'lanishi.

Umumiy termodinamik mulohazalar asosida Boris Ivanovich Stepanov moddalarning yutish va lyuminessensiya spektrlari orasida quyidagi universal bog'lanish borligini topdi:

$$\frac{I_\nu}{\alpha_\nu} = D(T) \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (5.29.)$$

bu yerda I_ν – ν chastotaga mos keluvchi nurlanish intensivligi; α_ν – ν chastotaga mos keluvchi yutish koeffitsiyenti; $D(T)$ – doimiy ko'paytuvchi bo'lib, uyg'otish sharoitiga va temperaturaga bog'liq; k – Bolsman doimiysi.

Molekulalar uyg'ongan holatga kelganda uyg'ongan holat davomiyligiga nisbatan qisqa vaqt ichida tekshirilayotgan muhit temperaturasiga mos keluvchi tebranma energetik sathlar bo'yicha taqsimlanadi. Bunday paytda lyuminessensiya spektrida energiyaning taqsimlanishi Kirxgof qonuni bo'yicha aniqlanadigan issiqlik nurlanish spektridagi energiyaning taqsimlanishi bilan mos keladi. B.I.Stepanov universal bog'lanish (5.29.) orqali tajribada olingan yutish spektri asosida shu moddaga tegishli lyuminessensiya spektrini hisoblab chiqish mumkin, yoki shunga teskari amalni ham bajarish mumkin. Tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, universal bog'lanish murakkab organik molekulalar suyuq va gaz agregat holatlarida bo'lganida ham bajarilar ekan.

§5.8. Rodamin 6 J bo'yog'ining suvdagi eritmasi uchun reabsorbsiya vujudga kelmaydigan eritma qalinligini aniqlash.

Ishning maqsadi: Moddaning erituvchidagi ma'lum konsentratsiyali eritmasi uchun reabsorbsiya vujudga kelmaydigan eritma qalinligini aniqlash.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; lyuminessent qurilma; organik bo'yoqlar – rodamin 6J,

rodamin C; erituvchi – suv yoki etil spirti; 0,2 mm, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm va 5 mm qalinlikdagi kyuvetalalar.

Ishni bajarish tartibi:

1. Rodamin 6J bo'yog'ining suvdagi eritmasini ($c=10^{-5}M$) tayyorlang.
2. Qalinligi 0,2 mm; 0,5 mm; 1 mm, 2 mm va 5 mm bo'lgan kyuvetalarda lyuminessensiya spektrini doimiy uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligida tushiring.
3. Olingan spektrlar asosida eritma lyuminessensiya intensivligining eritma qalinligiga qarab o'zgarishini aniqlang. Agar reabsorbsiya hodisasi bo'lmasa, qalinlik ortib borishi bilan lyuminessensiya intensivligi proporsional ravishda oshib boradi. Tajribada shu proporsionallik ma'lum qalinligacha kuzatiladi, undan keyingi qalinliklarda lyuminessensiya intensivligining oshishi proporsional bo'lmay qoladi. Buning asosiy sababi, shu qalinlikdan boshlab reabsorbsiya hodisasi vujudga keladi. Moddaning berilgan konsentratsiyasi uchun (rodamin 6J ning, $c=10^{-5} M$) reabsorbsiya hodisasi bo'lmaganda eritma qalinligini aniqladik.
4. Moddaning boshqa konsentratsiyalari uchun yuqoridagi o'lchashlarni bajarmasdan, balki $c_1 \times d_1 = c_2 \times d_2 = \dots = c_n \times d_n = \text{const}$ qoidadan foydalanib boshqa qalinliklarni hisoblab topsa bo'ladi.
5. Shu yo'l bilan boshqa moddalarda ham (masalan, rodamin C yoki etil spirtida) reabsorbsiya hodisasi bo'lmasligiga mos keluvchi tegishli qalinliklarni aniqlash kerak.
6. Tajriba sharoitida reabsorbsiyadan qutilish imkoniyati bo'lmasa, u holda kuzatiladigan lyuminessensiya spektriga (5.25.)– va (5.26.)–formulalar orqali tuzatma kiritish kerak.

Sinov savollari

1. Yutish va lyuminessensiya spektrlari nima?
2. Reabsorbsiya hodisasi nima?
3. Lyuminessensiya kvant chiqishining kamayishiga olib keluvchi asosiy sabablar.

§5.9. Bo'yoq eritmalari spektrining uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lmaslik qonunini tekshirish.

Ishning maqsadi: tajribada eritmalar fluoressensiya spektrining uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lmasligini tekshirish.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: lyuminescent qurilma; turli to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yorug'lik manbai; yorug'lik manbaidan kerakli to'lqin uzunliklarini ajratish uchun har xil yorug'lik filtrlari yoki monoxromator; kichik konsentratsiyali rodamin 6J bo'yog'ining suvdagi eritmasi ($c=10^{-5}$ mol/l yoki undan ham kichik bo'lishi kerak). Reabsorbsiya hodisasi kuzatilmasligi uchun qalinligi 0,1 sm li kyuveta tanlab olinadi.

Ishni bajarish tartibi:

1. Rodamin 6J bo'yog'ining suvdagi eritmasini tayyorlang ($c=10^{-5}$ mol/l). Bunday eritmaning olinishidan maqsad – kichik konsentratsiyali suvli eritmada rodamin 6J bo'yog'i asosan monomer holatda, ya'ni bitta markazga ega bo'ladi.

2. Monoxromator yoki yorug'lik filtrlari orqali manbaidan 313, 366, 436, 546, 577 nm ga teng bo'lgan to'lqin uzunliklarini ajratib, ularning har biri uchun rodamin 6J eritmasining fluoressensiya spektrini tushiring.

3. Har bir uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligi uchun tushirilgan spektrdan foydalanib, rodamin 6J bo'yog'ining monomer molekullari uchun fotoelektron kuchaytirgichning

sezgirligini hisobga olgan holda, haqiqiy lyuminessensiya spektrlarini hisoblang va chizing.

4. Har xil to'liq uzunligi yordamida aniqlangan rodamin 6J bo'yog'ining haqiqiy spektrlari maksimumlarini bir-birga tenglashtirib, ularni o'zaro taqqoslang. Agar spektrlar bir-biridan deyarli farq qilmasa, unda ish to'g'ri bajarilgan deb hisoblanadi.

Sinov savollari

1. Ishning maqsadi va bajarilish tartibi.
2. Lyuminessent nurlanishni xarakterlovchi asosiy belgilar va uning boshqa nurlanishdan farqi.
3. Lyuminessent qurilmaning optik sxemasi. Qurilmani fokuslash va darajalash.
4. Lyuminessent nurlanishni qayd qilish usullari.
5. Ikkilamchi yutish va ikkilamchi lyuminessensiya hodisalari.
6. Lyuminessent tahlil o'tkazishda qanday uyg'otish manbalaridan foydalaniladi?
7. Lyuminessensiya spektrining uyg'otuvchi yorug'lik to'liq uzunligiga bog'liq bo'lmasligining sababi nima?

§5.10. L.Levshinning ko'zguli simmetriya qonunining bajarilishini eritmalarda tekshirish va sof elektron o'tish chastotasini aniqlash.

Ishning maqsadi: eritmalarining elektron va fluoressensiya spektrlaridan foydalanib, ko'zguli simmetriya qonunining bajarilishini tekshirish hamda sof elektron o'tish chastotasi ν_0 ni aniqlash.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; lyuminessent qurilma; analitik tarozi; o'rganiladigan modda; millimetrlil qog'oz; chizg'ich.

Ishni bajarish tartibi:

1. Rodamin 6J yoki rodamin 3B bo'yog'ining 10^{-5} mol/l konsentratsiyali suvli eritmasini tayyorlang. Laboratoriyada mavjud bo'lgan asboblardan foydalanib tayyorlangan eritmalarining yutish va lyuminessensiya spektrlarini o'lchang. Reabsorbsiya hodisasining kuzatilmasligi uchun kyuveta qalinligini $d=0,1 \text{ sm}$, uyg'otuvchi yorug'likni $313\text{--}546 \text{ nm}$ oralig'ida tanlab oling.
2. Yutish spektri uchun ε_{ν}/ν , lyuminessensiya spektri uchun I_{ν}/ν^4 kattalikning ν ga bog'liq grafiklarini chizing. Bu grafiklarda lyuminessensiya spektrining maksimumi yutish spektrining maksimumiga tenglashtirilishi lozim. Yutish va lyuminessensiya spektrlarining kesishish nuqtasidan absissa o'qiga o'tkazilgan perpendikulyar yordamida sof elektron o'tish chastotani aniqlang.
3. $-\nu_{\text{yut}} - \nu_{\text{lyum}} = \Delta\nu$ kattalikning ν_{yut} ga bog'liqlik grafigini chizing va ko'zguli simmetriya qonunining bajarilishini tekshiring.

Sinov savollari

1. Ishning maqsadi va bajarilish tartibi.
2. Levshinning ko'zguli simmetriya qonuni va uning matematik ifodasi.
3. Sof elektron o'tish chastota deb qanday chastotaga aytiladi?
4. Ko'zguli simmetriya qoidasi bajarilishi uchun qanday shartlar bajarilishi kerak?

§5.11. Fluoressensiya kvant chiqishini nisbiy usul bilan aniqlash.

Kvant chiqishini aniqlash uchun kvant birliklarda lyuminessensiya intensivligini o'lchab, modda tomonidan yutilgan yorug'lik intensivligining qiymatiga bo'lish yetarlidir. Bunday o'lchov ishlarini amalga oshirish ancha murakkab bo'lib, uslubiy jihatdan ko'p mehnat talab qiladi. Lyuminessensiyaga oid qator qo'llanmalarda ko'pgina moddalarning yuqorida aytilgan usul (mutloq usul) bilan aniqlangan kvant chiqishinning qiymatlari keltirilgan [12–14].

Mutloq kvant chiqishi ma'lum bo'lgan modda (etalon) va kvant chiqishi aniqlanadigan modda lyuminessensiya intensivligining qiymatlarini solishtirish yo'li bilan kvant chiqishini aniqlash mumkin. Bunday o'lchash usuli oddiy bo'lib, lyuminessensiya kvant chiqishini aniqlashning nisbiy usuli deb yuritiladi.

Ishning maqsadi: no'ma'lum moddaning lyuminessensiya kvant chiqishini aniqlash.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; lyuminessent qurilma; organik bo'yoqlar – rodamin 6J, rodamin C; erituvchi – suv (distillangan) yoki etil spirti; 0,1 santimetrli kyuveta; planimetr (yuzani o'lchaydigan asbob). Etalon modda sifatida rodamin 6J ning suvdagi eritmasi olinadi ($B_{en}=0,69$).

Ishni bajarish tartibi:

1. O'rganuvchi rodamin C va rodamin 6J ning etil spirtida eritmalari tayyorlanadi.
2. Tayyorlangan eritmalarning yutish spektrlari spektrofotometr yordamida o'lchanadi va grafigi millimetrlil qog'ozda chiziladi.
3. Yuqorida keltirilgan mulohazalarga tayanib, $\lambda_{uyg'}$ tanlab olinadi.
4. $D(\lambda_{uyg'})$, $D_{et}(\lambda_{uyg'})$ lar aniqlanadi.

5. Eritmalarni ma'lum marta suyultirib, optik zichliklarining qiymati 0,01–0,08 sohada joylashishiga erishiladi (kyuveta qalinligi 0,1 *sm* ga teng deb olinadi).
6. Lyuminessent qurilmada $\lambda_{uyg'}$ tanlab olingandan so'ng, kyuvetalar bo'linmasiga navbat bilan etalon va o'rganuvchi moddalar joylashtiriladi. Kirish tirqishi shunday tanlanadiki, lyuminessensiya spektrlarining maksimumlari qayd qiluvchi qurilmalarning taqsimotidan chiqib ketmasin. Odatda, o'lchash ishlari o'rganuvchi va etalon moddalar uchun aynan bir xil sharoitlarda olib boriladi. Agar etalon va o'rganuvchi moddalarning maksimumida lyuminessent nurlanish intensivliklari uch martadan ko'proq farq qilsa, ularni tenglashtirish maqsadida lyuminessensiya intersivligi kattaroq bo'lgan eritma ma'lum darajada suyultiriladi, D ($\lambda_{uyg'}$) yoki D_{et} ($\lambda_{uyg'}$) kamayishi (5.12.)–formula yordamida hisobga olinadi va tirqish qaytadan tanlanadi.
7. Etalon va o'rganuvchi moddalarning lyuminessensiya spektrlari o'lchanadi va (5.26.)–ifodadan foydalanib, ularga tuzatma kiritiladi. So'ngra, spektrlar egallagan yuzalar o'zaro solishtiriladi va o'rganuvchi moddaning kvant chiqishi (5.12.)–formula yordamida aniqlanadi.

Sinov savollari

1. Yutish va lyuminessensiya spektrlari nima?
2. Moddaning kvant chiqishi nima?
3. Moddaning energetik va kvant chiqishlari orasidagi munosabatni keltirib chiqaring.
4. Modda kvant chiqishini qanday usullar bilan aniqlash mumkin?
5. Etalon moddalari qanday talablarga javob berishi kerak?
6. Reabsorbsiya hodisasi nima?
7. Lyuminessensiya kvant chiqishining kamayishiga olib keluvchi asosiy sabablar.

8. Energetik va kvant chiqishlari uchun S.I.Vavilov qonunlarini tushuntirib bering.
9. Kvant chiqishi va uyg'ongan vaqt davomiyligi (τ) orasidagi bog'lanishning mohiyatini aytib bering.

§5.12. Lyuminessensiyaning konsentratsion so'nish hodisasini tajribada tekshirish.

Ishning maqsadi: Lyuminessensiyaning konsentratsion so'nish hodisasini tajribada tekshirish va uning tabiatini aniqlash.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: spektrofotometr; lyuminessent qurilma; analitik tarozi; rodamin 6J bo'yog'ining suvda va etil spirtidagi eritmaları; 1 mm, 0,1 mm va 0,01 mm qalinlidagi kyuvetalar.

Ishni bajarish tartibi:

1. Rodamin 6J bo'yog'ining etil spirtida konsentratsiyasi 10^{-5} g/ml, 10^{-4} g/ml, 10^{-3} g/ml bo'lgan eritmalarini tayyorlang.
2. Rodamin 6J bo'yog'ining suvda konsentratsiyasi 10^{-5} g/ml, 10^{-4} g/ml, 10^{-3} g/ml bo'lgan eritmalarini tayyorlang.
3. Spirtida tayyorlangan 10^{-5} g/ml konsentratsiyali eritma uchun kyuveta qalinligi 1 mm ($\lambda_{\text{uyg}}=365$ nm) bo'lganda lyuminessensiya spektrini tushiring. Lyuminessent qurilma tirqishini shunday tanlab olinish kerakki, bunda lyuminessent spektr to'la va yaqqol namoyon bo'lsin.
4. Uchinchi badda ko'rsatilgan shartlar o'zgartirilmagan holda 10^{-4} g/ml – 0,1 mm va 10^{-3} g/ml – 0,01 mm konsentratsiya va qalinliklar uchun lyuminessensiya spektrlarini tushiring.
5. Har uchala konsentratsiya uchun olingan lyuminessensiya spektrlarini taqqoslang. Agar eritmaları to'g'ri tayyorlagan bo'lsangiz, tajribani

to'g'ri bajargan bo'lsangiz, har uchala o'lchangan spektrlar shakl jihatidan ham, intensivlik jihatidan ham aynan bir xil bo'lishi kerak. Agar farq kuzatilsa, u holda eritma tayyorlashda yoki spektrlarni tushirishda xatolikka yo'l qo'yilgan bo'ladi. Bunday hollarda tajriba qayta takrorlanadi.

6. Suvli eritma uchun yuqoridagi 2–5 bandlardagi amallarni bajaring.
7. Spirtli eritmalaridan farqli ravishda suvli eritmalarida konsentratsiyaning oshishi bilan lyuminessensiya spektrining shakli doimiy qolib, nurlanishning intensivligi kamayadi. Lyuminessensiyaning konsentratsion so'nish hodisasi kuzatiladi.
8. Spirtli eritmalar uchun lyuminessensiya spektrlari maksimumlarining intensivliklarini ularga mos keluvchi suvli eritmalar uchun spektrlar intensivliklari bilan solishtirib, har bir mos keluvchi konsentratsiyada farq qanchaligini aniqlang.
9. Tajribada kuzatilgan hodisalarning tabiatini tushuntiring.

Sinov savollari

1. Nima uchun rodamin 6J bo'yog'ining spirtidagi eritmasi uchun 10^{-5} – 10^{-3} g/ml konsentratsiya intervalida yutish va lyuminessensiya spektrlari ham, shakli ham, intensivligi ham doimiy qoladi?
2. Nima uchun rodamin 6J bo'yog'ining suvdagi eritmasi uchun 10^{-5} – 10^{-3} g/ml konsentratsiya intervalida lyuminessensiya spektrining shakli doimiy qoladi, intensivligi o'zgaradi, yutish spektrining shakli esa o'zgaradi?
3. Lyuminessensiyaning konsentratsion so'nish hodisasi tabiati nimadan iborat?
4. Faol bo'lmagan yutish nima?

§5.13. Eritmalar lyuminessensiyasining qutblanish darajasini aniqlash.

Ishning maqsadi: eritmalar lyuminessensiyasi qutblanish darajasini o'lchab, yutuvchi manbaning uyg'ongan holat davomiyligida qanday burchakka burilishini aniqlash va uning eritma yopishqoqligiga bog'liqligini tekshirish.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: lyuminessent qurilma; qutblantiruvchi asboblari; yopishqoqligi har xil bo'lgan erituvchida eritilgan moddalar – rodamin 6J bo'yog'ining suvli, glitserin va suv–glitserinli (2:3) eritmaları.

Ishni bajarish tartibi:

1. 5.3.–rasmda keltirilgan lyuminessent qurilmadan qutblantiruvchi asboblarning bosh optik o'qlari parallel bo'lganda lyuminessent nurlanish intensivligi $I_{||}$, barcha sharoitlar bir xil saqlangan holda qutblantiruvchi asboblarning birini 90^0 burib, ya'ni ularning bosh optik o'qlar perpendikulyar bo'lgandagi lyuminessent nurlanish intensivligi $I_{\perp}$ deb oling. (5.18.)–formuladan foydalanib, tekshirilayotgan eritmalarining qutblanish darajasini aniqlang.
2. Levshin–Perren formulasidan yutuvchi manba uyg'ongan holat davomiyligida qancha burchakka burilishini, ya'ni α ni toping.
3. α ning eritma yopishqoqligiga bog'liqligini tekshiring.

Sinov savollari

1. Ishning maqsadi va bajarilish tartibi.
2. Qutblangan lyuminessent nurlanishni o'lchaydigan qurilma va uning ishlash prinsipi.
3. Lyuminessent nurlanishning qutblanishi. Qutblanish darajasi.
4. Levshin–Perren formulasi va undan qanday asosiy fizik kattaliklarni aniqlash mumkin?

5. Qutblanish spektri qanday o'lchanadi va undan qanday ma'lumotlar olish mumkin?
6. Qutblanish darajasi eritma yopishqoqligiga, temperaturaga qanday bog'liq?

§5.14. Plyonkali dozimetr yordamida gamma–nurlanishning yutilgan doza quvvatini o'lchash.

Ishning maqsadi: plyonkali (tasmali) dozimetr yordamida γ -nurlanishning uytilgan doza quvvatini aniqlash.

Kerakli asbob-uskuna va moddalar: γ -nurlanishning radioaktiv manbasi (^{60}Co); plyonkali dozimetr; optik zichlikni nurlanishgacha va nurlanishdan so'ng o'lchaydigan spektrofotometr; densitometr.

Eslatma: Mazkur laboratoriya ishini bajarishda bo'yoqli plyonka avvaldan nurlantirilgan holatda berilishi mumkin yoki uni tajriba jarayonida mavjud radioaktiv manba yordamida nurlantirib olish mumkin.

Radioaktiv nurlanish va dozimetriya haqida qisqacha ma'lumot.

Radioaktiv nurlanish dozimetriyasi atom yadrosi va elementar zarrachalar amaliy fizikasining bo'limlaridan biridir. Dozimetriyaning dastlab paydo bo'lishi rentgen nurlarining kashf etilishi va ularning tirik organizmga salbiy ta'sir ko'rsatishi bilan bog'liq.

Dozimetriyaning asosiy vazifasi – radioaktiv nurlanish moddalari (manbalari)ning nurlanish dozasini aniqlash va ularning aktivligini o'lchash. Bunday o'lchashlar natijalari radioaktiv nurlanishdan himoyalashning turli uslublarini ishlab chiqish imkoniyatini beradi.

Radioaktiv nurlanish noturg'un yadrolarning o'z-o'zidan yemirilishi natijasida vujudga keladi. Radioaktiv nurlanishning asosiy xarakteristikalarini nurlanish manbasining

aktivligi, nurlanish intensivligi, o'tuvchanlik va ionlashtirish qobiliyatlaridan iborat.

Noturg'un yadrolarining vaqt birligi ichidagi yemirilishlar soniga **manba aktivligi** deyiladi. Aktivlikning o'lchov birligi **Bekkerel** [*Bk*]. **1 Bk** bu bir sekund ishida ro'y bergan bitta yadroviy o'zgarish yoki yemirilishdir. $1\text{ Bk} = 0,027\text{ nKi}$. Amaliy o'lchov birligi **Kyuri** [*Ki*] hisoblanadi. **1 Ki** bu bir sekund ichida ro'y bergan va $3,7 \cdot 10^{10}$ yadroviy o'zgarishni, ya'ni yemirilishlar sonini tashkil etuvchi kattalik.

Moddaning ko'ndalang kesimi birligidan bir sekund vaqt ichida o'tadigan nurlanish energiyasiga **nurlanish intensivligi** deb aytiladi. Nurlanish intensivligining o'lchov birligi $\text{Js}^{-1}\text{m}^{-2}$. Amaliy o'lchov birligi $\text{eVs}^{-1}\text{sm}^{-2}$. 1 elektron-Volt (eV) = $1,6 \cdot 10^{-19}\text{ J}$.

Shaffof yoki shaffof bo'lmagan jismlar orqali radioaktiv nurlanishning o'tish darajasi **o'tuvchanlik qobiliyati** deyiladi. Jism ichiga kirib borish chuqurligi jism materialiga, nurlanishning turi va energiyasi (to'lqin uzunligi)ga bog'liq bo'ladi.

Modda orqali o'tayotgan radioaktiv nurlanish modda zarralari (molekulalar, atomlar)ni ionlashtiradi. Bunga radioaktiv nurlanishning **ionlashtirish qobiliyati** deyiladi.

Yemirilish ro'y berayotgan radioaktiv moddadagi radioaktiv yadrolar soni eksponensial qonuniyat bo'yicha kamayib boradi. Radioaktiv manba **yemirilish doimiysi**, **o'rtacha yashash vaqti** va **yarim yemirilish davri** kabi kattaliklar bilan xarakterlanadi. Radioaktiv nurlanish asosan α -, β -, γ - hamda **neytronli** nurlanish ko'rinishida bo'ladi:

1. α -nurlanish. Yadroviy o'zgarishlar jarayonida vujudga keladigan alfa-zarrachlar (${}^4\text{He}^{2+}$ geliy yadrosi)dan tashkil topgan va energiyasi 4–11 *MeV* bo'lgan ionlashtiruvchi nurlanishdir. Bundan tashqari, ushbu turdagi nurlanishga yadroviy o'zgarishlar jarayonida vujudga keladigan protonli nurlanishni hamda bundan ham og'irroq bo'lgan tepki-

yadrolarni kiritish mumkin. α -nurlanish yuqori ionlashtirish va kichik o'tuvchanlik qobiliyatlariga egadir. α -zarrachaning havodagi chopish masofasi 3–11 *sm* ni tashkil etadi. Ikkiga buklangan oddiy qalinlikdagi qog'oz α -zarrachalarni to'la yutishi mumkin. Odam tanasining terisi ham ushbu zarrachlarni yaxshi yutadi. α -zarrachalar inson organizmining ichiga tushganda xavf paydo qildiradi.

2. β -nurlanish. Yadroviy o'zgarishlar jarayonida vujudga keladigan, uzluksiz energetik spektrga ega bo'lgan (zarralar massasi $\approx 5,4 \cdot 10^{-4}$ *a.m.b.*) elektronli va pozitronli ionlashtiruvchi nurlanishdir. Solishtirma ionlashtirish energiyasi xuddi shuncha bo'lgan α -zarrachanikidan kichik. O'tuvchanlik qobiliyati esa α -zarrachanikidan ancha katta va energiyaga bog'liq boladi. Energiyasi 3 *MeV* bo'lgan zarracha uchun chopish masofasi 3 *m* ga yaqin bo'ladi. Odam tanasining terisi va libosi taqriban 75% β -nurlanishni yutadi, qolgan 20–25% nurlanish esa odam organizmi ichiga 2 metr chuqurlikgacha o'tadi. Odam ko'ziga ushbu zarralarning tushishi nihoyatda katta xavf paydo qiladi, chunki odam ko'zining tashqi sirti himoya qobig'iga ega emas. Suningdek, β -nurlanish odam organizmining ichki qismi uchun ham xavfli hisoblanadi.

3. γ -nurlanish. Yadroviy o'zgarishlar jarayonida vujudga keladigan, to'lqin uzunligi 10^{-8} *m* dan kichik bo'lgan elektromagnit ionlashtiruvchi nurlanish. Solishtirma ionlashtirish energiyasi xuddi shuncha bo'lgan β -zarrachanikidan kichik. Biroq, α - va β -zarrachalarga nisbatan ancha katta o'tuvchanlik bilan xarakterlanadi. Havoda deyarli kuchsizlanmagan holda juda katta masofalarga tarqaladi. Qalinligi muayyan qiymatga ega bo'lgan qo'rg'oshin, po'lat, beton va boshqa zich materiallar γ -nurlanishning sezilarli kuchsizlanisiga olib keladi. Muhit orqali o'tish chog'ida γ -kvantlar tomonidan atomlardan urib chiqarilgan elektronlar

ionlashtirish hodisasini amalga oshiradilar, γ -nurlar tashqi nurlanish chog'ida o'ta xavfli hisoblanadi.

4. Neytronli nurlanish. Yadroviy o'zgarishlar jarayonida vujudga keladigan neytral zarrachalar (n^0)dan tashkil topgan nurlanish. Odam organizmiga ko'rsatadigan ta'siriga qarab ikkita energetik guruhga bo'linadi: sekin va tez neytronlarga. Sekin neytronlar (energiyasi 0–20 MeV) atrof-muhit yadrolarini aktivlashtiradi. Neytronni yutgan yadro o'z massasini bittaga oshiradi, ya'ni elementning yangi izotopiga aylanadi va u odatda noturg'un bo'ladi. Uning yemirilishi esa zaryadlangan zarralarning chiqishi va takroriy ionlashtirishni amalga oshiradigan γ -kvantlarning chiqishi bilan birgalikda ro'y beradi. Tez neytronlar (energiyasi 20 MeV dan katta) yengil atomlar bilan to'qnashganga, ularga o'z kinetik energiyasining bir qismini beradi. Natijada harakati tezlashgan atomlar o'z elektronlarini yo'qota boshlaydi va ionlarga aylanib qoladi. Ushbu ionlar esa muhitni ionlashtiradi.

Asosiy dozimetrik kattaliklar va ularning o'lchov birliklari quyidagilardan iborat:

1. Radiatsiya darajasi – zararlangan yuzadan 0,7–1 m balandlikdagi ekspozitsion doza quvvati.

2. Ekspozitsion doza – zararlanish momenti boshidan radioaktiv moddaning to'liq yemirilib bo'lgunga qadar vaqt ichida olingan doza. O'lchov birligi [Kl/kg]. Amaliy o'lchov birligi **Rentgen** [R]. $1R = 2,6 \cdot 10^{-4}$. $1 Kl/kg = 3,9 \cdot 10^3 R$.

3. Ekspozitsion doza quvvati (radiatsiya darajasi) – ob'ekt tomonidan vaqt birligi ichida olingan doza. O'lchov birligi [Kl/kg·s]. Amaliy o'lchov birligi **Rentgen/sekund** [R/s]. $1R/s = 3600 R/soat = 86400 R / sutka$. $1R/soat = 24R/sutka = 8760 R/yil$.

4. Nurlanishning yutilgan dozasi – ionlashtiruvchi nurlanish tomonidan nurlanish ostidagi moddaning massa birligiga uzatilgan energiya. O'lchov birligi **J/kg** yoki **Gr**

(Grey). Amaliy o'lcuv birligi **rad** [*rad*]. $1 \text{ rad} = 0,01 \text{ Gr} = 0,01 \text{ J/kg} = 100 \text{ erg/g}$.

5. Ekvivalent doza – ionlashtiruvchi nurlanishning surunkali ta'siri natijasida odam salomatligiga yetkazilishi mumkin bo'lgan zararni baholash uchun kiritilgan doza. O'lchov birligi **Zivert** [*Zv*]. Amaliy o'lchov birligi **ber** (rentgenning biologik ekvivalenti). $1 \text{ ber} = 0,01 \text{ J/kg} = 0,01 \text{ Zv}$. Turli ionizatsion nurlanishning biologik samaradorligini hisobga olish uchun **k** sifat koeffitsienti kiritilgan. Masalan, rentgen, β - va γ -nurlanish uchun **k**=1; tez neytronlar uchun 3; sekin neytronlar uchun 10; protonlar uchun 10; α -zarrachalar va og'ir tepki-yadrolar uchun 20.

Mazkur laboratoriya ishida biz faqat **γ -nurlanishning yutilgan dozasini** aniqlash bilan chegaralanamiz.

Dozimetrik o'lchovlarni amalga oshiradigan asboblarni.

Radioaktiv nurlanishlarning mavjudligini aniqlaydigan va ularni o'lchaydigan asboblarni dozimetrik asboblarni yoki **dozimetr**lar deyiladi. Radioaktivlik mavjud bo'lgan ish sharoitlarida radioaktiv xavfsizlikning asosiy me'yorlari tomonidan xodimlarning individual monitoringini o'tkazish tavsiya etiladi.

Individual dozimetriya ikki toifaga bo'linadi: **tashqi nurlanish dozimetriyasi** (ya'ni odam tanasining tashqarisidagi mavjud radioaktiv manbaning dozasini o'lchash) va **ichki nurlanish dozimetriyasi** (odam tanasi ichidagi radioaktiv manbaning dozasini o'lchash). Bizni asosan tashqi nurlanish dozimetriyasi qiziqtiradi.

Tashqi nurlanish dozimetriyasida ikkita uslub qo'llaniladi: **faol monitoring** va **sust monitoring** uslublari.

1. Faol monitoring. Bunda ionlashtiruvchi nurlanishga sezgir bo'lgan va individual doza ekvivalentini bevosita ko'rsatuvchi asboblarni qo'llaniladi. Bunday turdagi dozimetrlar odatda elektronli bo'lib, Geyger–Myuller sanagichidan yoki

yarimo'tkazgichli detektordan tashkil topgan bo'ladi va tegishli elektronika, monitor va batareyalar bilan ta'minlangan bo'ladi. Elektronli dozimetrlar nisbatan arzon va puxta ishlangan bo'ladi. Maskur asboblarning turli odamlar tomonidan turli vaqtlardagi takroriy o'lchovlar uchun ishlatilishi mumkin bo'lganligi sababli, boshqa ko'rinishdagi dozimetrlarga nisbatan afzalroq hisoblanadi. Mukammallashtirilgan elektronli dozimetrlar o'lchovni amalga oshirish jarayonida dozani nazorat qilish, doza quvvatini aniqlash va umumiy to'plangan dozani hisoblash imkoniyatlariga egadir. Bunday asboblarning doza quvvati yuqori va noma'lum bolgan hududlardagi tashqi monitoringda juda qulay va samarali hisoblanadi. Bundan tashqari, boshqa turdagi faol dozimetrlar amalda qo'llanilishi mumkin. Masalan, kvartslar tolali elektroskop, pufakchali detektorlar va hokazo. Faol monitoring dozimetrlari nisbatan kichik o'lchamlarga ega bolganligi uchun, bevosita laboratoriya xodimining libosiga joylashtirilgan bo'ladi.

2. Sust monitoring. Bunda muayyan vaqt mobaynida to'plangan doza haqidagi ma'lumotni saqlovchi dozimetrlar qo'llaniladi. Individual doza bo'yicha natijani olish uchun maskur dozimetrlarda saqlangan ma'lumotlar maxsus hisob-kitoblarni talab etadi. Sust monitoring dozimetrlarining afzalligi shundaki, ular yordamida o'lchangan doza haqidagi ma'lumot nisbatan barqaror shaklda bo'ladi, shuning uchun ham mazkur ma'lumotni yo'qotib qo'yish juda qiyin. Yana bir afzallik shundan iboratki, faol dozimetrlar odamning fagat butun tanasidagi doza ekvivalentini o'lchaydi, sust monitoring dozimetrlari esa odam tanasidagi, terisidagi va ko'zlaridagi doza ekvivalentini alohida-alohida o'lchaydi. Amalda tasmali (plyonkali) dozimetrlar, termolyumenissent (TLD) dozimetrlar va yadroviy fotoemulsiyalari yoki trekli dozimetrlar qo'llaniladi.

Mazkur laboratoriya ishida biz faqat **plyonkali dozimetrlar** yordamida doza quvvatini o'lchash ishlarini amalga oshirish bilan chegaralanamiz. Bo'yoqli plyonka

(tasma) tayorlash usuli [15–17] ishda keltirilgan. Plyonkali dozimetrlarda ionlashtiruvchi nurlanish ta'siri natijasida o'zining optik zichligini o'zgartiradigan (rangini o'zgartiradigan) qatlam mavjud bo'lib, optik zichligining o'zgarish darajasi avvaldan dozalari ma'lum bolgan nurlanish bo'yicha kalibrovka (darajalash) qilingan bo'ladi. Demak, umumiy doza yoki uning tashkil etuvchilari haqida ma'lumot olsa bo'ladi. Maskur dozimetrlar afzalligi ulardagi ma'lumot ko'p vaqt mobaynida saqlanib turishligida hamda ma'lumotlarni qayta ko'rish va aniqlik kiritish imkoniyati mavjudligidadir.

Ishni bajarish tartibi:

1. Ishni bajarish mobaynida qo'llaniladigan asbob–uskunalarining tuzilishi va ishlash prinsipi bilan tanishib chiqiladi.
2. Rahbardan plyonkali dozimetr olinadi va uning optik zichligini o'lchaydigan spektrofotometr ishga tayyorlanadi.
3. Plyonkaning optik zichligi A_0 nurlanishdan avval spektrofotometr yordamida o'lchanadi va grafigi millimetrlı qog'ozda chiziladi. Nurlanishdan avvalgi optik zichlikning A_0 qiymati jadvalga yoziladi.
4. γ -nurlanishning radioaktiv manbasi (^{60}Co) rahbardan olinadi va radioaktiv qurilmaga o'rnatiladi.
5. Plyonkali dozimetr γ -nurlanishning radioaktiv manbasi (^{60}Co) mavjud qurilmadan muayyan masofaga joylashtiriladi va rahbar ko'rsatmasiga muvofiq tegishli vaqt mobaynida nurlantiriladi.
6. Plyonkali dozimetr rahbar ko'rsatma qilgan vaqt mobaynida nurlantirilgandan so'ng radioaktiv manba xavfsiz joyga o'rnatiladi.
7. Nurlantirilgan plyonkali dozimetrning optik zichligi A_1 spektrofotometr yordamida o'lchanadi va grafigi millimetrlı qog'ozda chiziladi. Nurlanishdan so'nggi optik zichlikning A_1 qiymati jadvalga yoziladi.

8. Plyonkali dozimetr optik zichligining γ -nurlanish dozasi bog'liqlik grafigidan (avval kalibrovka paytida hosil qilingan) foydalanib, darajalanish koeffitsienti k aniqlanadi va jadvalga yoziladi.

9. $(A_I - A_0) \cdot k$ ishchi formulasiga tegishli qiymatlarni qo'yib, yutilgan doza quvvati D hisoblanadi.

10. 2–9 bandlardagi topshiriqlar rahbardan olingan boshqa plyonkali dozimetrlar bilan takrorlanadi.

Sinov savollari

1. Lyuminessensiya nima?
2. Lyuminessensiya qanday guruhlarga bo'linadi?
3. Lyuminessensiya kinetikasiga qarab qanday tavsiflanadi?
4. Lyuminessensiya davomiyligiga qarab qanday tavsiflanadi?
5. Moddaga ta'sir etuvchi zarralar turi yoki moddaga tushayotgan energiya turiga qarab lyuminessensiya qanday tavsiflanadi?
6. Moddaning optik zichligi nima?
7. Radioaktiv nurlanishning vujudga kelish sababi?
8. Radioaktiv nurlanishning asosiy kattaliklari va ularning o'lchov birliklari?
9. Radioaktiv nurlanish turlari?
10. Radioaktiv nurlanishning odam organizmiga ta'siri?
11. Dozimetriya vazifasi?
12. Dozimetriyaning asosiy kattaliklari va ularning o'lchov birliklari?
13. Individual dozimetriya turlari?
14. Plyonkali dozimetrlar tuzilishi, ishlash prinsipi va afzalliklari nimadan iborat?

§5.15. Nanozarrachalar. Organik bo'yoq molekulalarining biologik moddalar bilan kompleks hosil qilishi.

Ma'lumki, fizika, kimyo, biologiya, tibbiyot va boshqa fanlar o'zaro uzviy bog'lagandirlar. Shu fanlarning tutash sohalarining rivojlanishi natijasida yangi ilmiy–amaliy ahamiyatga ega bo'lgan yo'nalishlar vujudga keldi. Shulardan biri nanozarrachalar va nanotexnologiyalardir.

Nanozarrachalar – o'lchami~ 1–100 *nm* ga ega bo'lgan zarrachalar (nano– 10^{-9} , masalan, nanosekund, nanometr va hokazo). Bu yo'nalish fan va texnologiyaning yangi bo'sqichga ko'tarilishida asosiy turtki bo'ldi. Nanomateriallar va nanotexnologiya turlicha bo'lib, ular to'g'risida batafsil ma'lumotlar [18–20] ishlarda keltirilgan.

Ushbu uslubiy–o'quv qo'llanmada, tibbiyot va biologiyada nanozarrachalarning hosil bo'lishi va ularning elektron yutish va lyuminessensiya spektrlarida namoyon bo'lishini ko'rib o'tamiz.

Oqsillar ishtirokida sodir bo'ladigan murakkab biologik jarayonlarning tabiatini aniqlash – biofizika, biokimyo va molekulyar biologiyaning tutash sohasidagi dolzarb muammolaridan biridir. Bu jarayonlarni o'rganishda lyuminessent usullar muhim rol o'ynaydi, chunki ko'pchilik biologik muhim moddalar (oqsillar, karatinoidlar, xlorofillar, ba'zi bir nukleotidlar) lyuminessensiya berish qobiliyatiga ega. Fluoressensiyaning asosiy parametrlari shu moddalarni o'rab olgan muhitga va konsentratsiyaga juda sezgir.

Oqsillar uchta aminokislotalar qoldig'idan iborat bo'lib, oqsilning asosiy fluoressensiyasini tashkil etadi. Ko'pchilik oqsillarning fluoressensiyasi triptofan qoldiqlariga tegishli. Boshqa moddalar singari triptofan nurlanishida ham erituvchi ta'siri kuchli bo'lib, yuqori konsentratsiyalarda assotsiatsiya jarayoniga ham ta'sir ko'rsatadi.

Biologik obyektlarni o'rganishda fluoressent nishon (fluoroforlar biologik ob'yektlar bilan kovalent bog'lanish hosil qilganda) va fluoressent zond (fluoroforlar biologik obyektlar bilan kovalent bo'lmagan bog'lanish hosil qilsa) uslublari qo'llaniladi. Fluoressent zond yordamida membranalar orqali moddaning uzatilishi, strukturaviy o'zgarishlar o'rganiladi [21–23].

Ko'pchilik bo'yoq molekulalari suvda ion shaklida bo'ladi, nuklein kislotalarida esa zaryadlangan qismlar mavjud. Bu ular o'rtasida kuchli elektrostatik ta'sirni vujudga keltiradi. Bundan tashqari, bunday murakkab sistemalarda yaqin joylashgan ionlar o'rtasida Van der Vaals kuchlari, vodород bog'lanish, hamda gidrofob ta'sir (biomolekulalar metall ionlari, antibiotiklar bilan kompleks hosil qilishi) vujudga kelishi mumkin. Ko'rilayotgan aniq biopolimer va bo'yoq molekulalarining tarkibi va tuzilishida ana shu ta'sir kuchlarining birontasi asosiy rol o'ynashi mumkin, qolganlari esa yaqqol namoyon bo'lmasligi mumkin. O'rganilayotgan biopolimerning o'zaro hamda bo'yoq molekulalari bilan ta'sirlari to'g'risida shu moddalarning spektral–lyuminessent xarakteristikalari muhim ma'lumot beradi. Shuning uchun ham fluoressent zond va fluoressent nishonlar biologiya, tibbiyot va boshqa sohalarda keng qo'llanib kelinmoqda. Bunda odatda titrlash usulidan foydalanadilar. Ko'rilayotgan sohalarda titrlash asosiy quyidagi ikki hol amalga oshiriladi. Birinchi hol – lyuminessensiya beruvchi oqsil konsentratsiyasi doimiy qolib, unga turli konsentratsiyali bo'yoq qo'shib boriladi. Oqsil fluoressensiyaning maksimumidagi intensivlik bo'yoq qo'shilmagan va bo'yoq qo'shilgan hollar uchun tajribada o'lchanib, o'zaro taqqoslanadi. Oqsilning turli konsentratsiyasi uchun ham bu amallar bajariladi. Ikkinchi hol – bo'yoq eritmasi konsentratsiyasi doimiy bo'lganda uning fluoressensiya maksimumidagi intensivlik oqsil qo'shilmagan va qo'shilgan hollar uchun tajribada o'lchanib, o'zaro

taqqoslanadi. Oqsilning turli konsentratsiyalari uchun bu amallar alohida–alohida bajariladi. Xuddi shunday ishlar turli bo'yoq konsentratsiyalari uchun bajariladi. Eritma konsentratsiyalarini tanlashda shunga e'tibor berish kerakki, konsentratsiya oshishi bilan eritmada assotsiatsiya jarayonlari vujudga kelmasligi kerak, agar assotsiatsiya jarayoni vujudga kelsa, uning tajribada olingan natijalarga ta'sirini hisobga olish kerak. Har bir oqsil uchun tegishli bo'yoqni tanlashda shunga e'tibor berish kerakki, oqsil bilan bo'yoqning fluoressensiya spektrlari o'zaro yaqin joylashmagan bo'lsin. Bu intensivlik o'lchashlarni qiyinlashtiradi, xatolik katta bo'ladi.

Birinchi va ikkinchi hollar bir–biriga o'xshash bo'lganligi uchun ulardan bittasini ko'rib o'tish bilan chegaralanamiz. Ikkinchi holni mustaqil ish tariqasida tavsiya etish mumkin [21].

§5.16. Organik bo'yoq molekulalarining biologik moddalar bilan bog'lanish doimiyliklarini aniqlash.

Ishning maqsadi: Bo'yoq molekulalari bilan oqsil o'rtasidagi ta'sirni o'rganish. Bog'lanish parametrlari: bog'lanish doimiysi (K) ni va bog'lanish joylari soni (N) ni fluoressent titrlash yordamida aniqlash.

Kerakli asbob–uskuna va moddalar: Nazariy qismda yozilgan tavsiyalardan kelib chiqqan holda tegishli bo'yoq va oqsil tanlab olinadi, distillangan suv, spektrofotometr, lyuminescent qurilma.

Organik bo'yoq molekulasini (L) biomakromolekuladagi uning bog'lanish markazi (M) bilan hosil qilgan kompleksni quyidagicha yozish mumkin:



bog'lanish doimiylikni [K] bilan belgilasak:

$$K=[ML]/[L][M] \quad (5.30.)$$

r –orqali bo'yoq molekulalarining M bilan hosil qilgan bog'lanishlarini $r = [ML]$, c –orqali hosil qilmagan bog'lanishlarini, N – orqali hosil qilgan bog'lanish markazlarini belgilasak, unda bog'lanish hosil qilmagan markazlar konsentratsiyasi $N-r = [M]$ bo'ladi. Bunday belgilashlardan so'ng (5.30.) ni quyidagicha yozish mumkin:

$$K_c = \frac{r}{c(N-r)} \quad (5.31.)$$

Bog'lanish markazi yarim to'ldirilgan, ya'ni $r=N/2$ bo'lsa, (5.31.) dan K ning qiymatini quyidagicha aniqlash mumkin:

$$K_c = \frac{N/2}{c_0(N-N/2)} = 1/c_0 \quad (5.32.)$$

bundan ko'rinadiki, K bog'lanish hosil qilmagan bo'yoq molekulalarining konsentratsiyasiga (c_0) teskari proporsional. Odatda, ikki xil o'zgartiruvchilar qo'llaniladi: ikkilangan teskari koordinata va Sketchard koordinatalari. Ikkilangan teskari koordinatada bog'lanish tenglamasi $1/r = f(1/c)$ ga o'zgartiriladi, u holda

$$\frac{1}{r} = \frac{1+K_c}{K_c N} = \frac{1}{K_c N} + \frac{1}{N} \quad (5.33.)$$

Bog'lanish parametrlari o'qlar bo'yicha kesishgan bo'laklardan aniqlanadi: absissa o'qi bo'yicha kesilgan bo'lak ($1/r = 0$) – K ga teng, ordinata o'qi bo'yicha kesilgan bo'lak ($1/c = 0$) – $1/N$ ga teng. Sketchard bo'yicha bog'lanish tenglamasi $r/c = KN - Kr$ (5.34.) ko'rinishda bo'ladi. Bunda absissa o'qidagi bo'lak N ga va ordinata o'qi bo'yicha kesilgan bo'lak KN ga teng.

Ishni bajarish tartibi:

I. Bo'yoqni oqsil bilan titrlash.

1. Zarur bo'lgan ma'lumotlar:

Konsentratsiyasi $10^{-5}M$ bo'lgan Akridin oranjeviy bo'yog'ining suvdagi eritmasi uchun (c_0) ekstinksiya koeffitsiyenti (ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$) aniqlanadi (qarang, §4.2). Oqsilning suvdagi p – konsentratsiyali eritmasi (M) quyidagicha

aniqlanadi: $p=1,45 \times D_{280} - 0,74 \times D_{260}$ (mg/ml), bu yerda D_{280} va D_{260} – oqsilning 280 va 260 nm dagi optik zichliklari.

2. Konsentratsiyasi doimiy ($10^{-5} M$) bo'lgan bo'yoq bilan konsentratsiyasi 2, 4, 8, 16, 32 va 64 marotaba o'zgartirilgan oqsil titrlanadi (F_1).

Boshlang'ich konsentratsiyasi $2 \times 10^{-4} M$ bo'lgan suvli eritmadan turli kichik konsentratsiyali eritmalar tayyorlanadi (F_0).

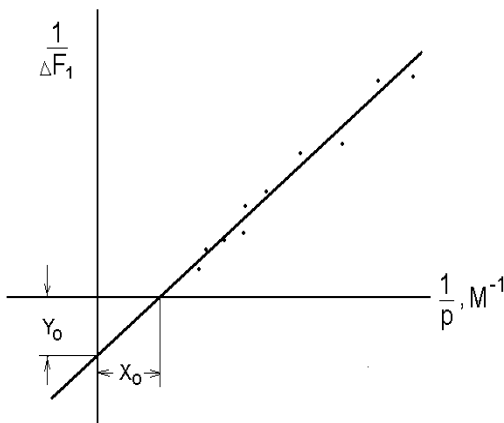
Boshlang'ich konsentratsiyasi $2 \times 10^{-4} M$ bo'lgan oqsil eritmasidan turli kichik konsentratsiyali eritmalar tayyorlanadi (F_p). Oqsil fluoressensiyasi maksimumdagi intensivligi bo'yoq bo'lganda (F_1) va bo'lmaganda (F_p) o'lchanadi.

3. Hisoblashlar:

3.1. ΔF_1 aniqlanadi

$$\Delta F_1 = F_1 - F_p, \quad (5.35.) \quad \text{va} \quad F_p = F_p(\lambda_{maks}) \quad (5.36.)$$

3.2. $1/\Delta F_1$ ni $1/p$ bog'liqlik grafigi chiziladi (5.10.–rasm).



5.10.–rasm

3.3. Grafikdan y_0 va x_0 lar topiladi. F_{sol} va K_{cl} quyidagicha topiladi: $F_{sol} = F_m / c_0 = 1 / y_0 c_0$ (5.37.), bu yerda F_m – bo'yoq molekulalari to'la bog'lanish hosil qilgandagi oqsil

fluoressensiyasi maksimumdagi intensivlik. Faqat bitta bog'lanish hosil qilganda, ya'ni ($N=1$) bo'lganda $K_{cl}=x_0/N=x_0$ (5.38.) bo'ladi.

Sinov savollari.

1. Flyuoressent nishon nima?
2. Flyuoressent zond nima?
3. Titrlash nima va u qanday o'tkaziladi?
4. Bog'lanish doimiysi (K) nima va u qanday aniqlanadi?
5. Bog'lanish joyilari soni (N) nima va u qanday aniqlanadi?

Eritma tayyorlash usuli.

Odatda, avval katta konsentratsiyali eritma tayyorlanadi, keyin undan suyultirish bilan kichik konsentratsiyali eritmalar tayyorlanadi. Masalan, tarozida tortib olingan modda 5 mg bo'lsa, unga 5 ml erituvchi qo'shilsa 10^{-3} g/ml eritma hosil bo'ladi. Uni C_0 deb belgilasak, u holda keyingi konsentratsiya quyidagicha tayyorlanadi:

$$1 \text{ ml } (C_0) + 9 \text{ ml erituvchi} = 10^{-4} \text{ g/ml } (C_1).$$

$$\text{Keyingisi } 1 \text{ ml } (C_0) + 99 \text{ ml erituvchi} = 10^{-5} \text{ g/ml } (C_2)$$

$$\text{Keyingisi } 1 \text{ ml } (C_0) + 999 \text{ ml erituvchi} = 10^{-6} \text{ g/ml } (C_3).$$

10^{-5} va 10^{-6} g/ml eritmani boshqacha tayyorlash ham mumkin.

$$\text{Misol, } 1 \text{ ml } (C_1) + 9 \text{ ml erituvchi} = 10^{-5} \text{ g/ml } (C_2)$$

$$1 \text{ ml } (C_1) + 99 \text{ ml erituvchi} = 10^{-6} \text{ g/ml } (C_3)$$

$$1 \text{ ml } (C_2) + 9 \text{ ml erituvchi} = 10^{-6} \text{ g/ml } (C_3)$$

Kam miqdordagi eritma tayyorlash uchun (masalan, 10 marotaba) C_0 , C_1 , C_2 dan 0,1 ml olinib, 0,9 ml yoki 9,9 ml erituvchi solinsa mos ravishda 10^{-5} va 10^{-6} g/ml eritmalar hosil bo'ladi.

1. Foizli eritma tayyorlash uchun tarozida eritiladigan modda massasi tortib olinadi va yuz massa birligigacha erituvchi solinadi. Misol uchun, $R = 5$ gramm eritiladigan modda massasi tortib olinsa, $R - 95$ gramm erituvchida eritiladi. Unda $S = 5\%$ eritma hosil bo'ladi.
2. Molyar konsentratsiyali eritma tayyorlashda moddaning molekulyar og'irligini bilgan holda quyidagi formula yordamida $P = C \cdot V \cdot \mu$ (C – konsentratsiya, μ – molekulyar og'irlik, V – hajm) kerakli konsentratsiya va hajmli eritmada eritilishi lozim bo'lgan modda massasi hisoblab chiqilib, so'ngra tarozida tortib olinadi. Masalan: $C = 10^{-3} \text{ mol/l}$, $\mu = 500$, $V = 10 \text{ ml}$ bo'lsa $R = 10^{-3} \cdot 500 \cdot 10 = 5 \text{ mg}$.

Lyuminesseniya va uni parametrlarini o'lchashda erituvchini tozalash muhim rol o'ynaydi. Ishlatiladigan har bir erituvchi tozalash usuli mavjud [24]. Misol erituvchi sifatida odatda, bidistillangan suv, hech bo'lmasa distillangan suvdan foydalaniladi.

ILOVA

O'quv laboratoriyasida ishlashda texnika xavfsizligiga rioya qilish qoidolari.

1. Laboratoriyada xalatsiz ishlash mumkin emas. Ishlashda ozodalikka, osoyishtalikka, saranjom-sarishtalikka hamda xavfsizlik qoidalariga rioya qilish kerak.
2. Rejada ko'rsatilgan har bir tajribani boshlashdan oldin o'qituvchining ruxsatini olish shart, bajarilayotgan ishning mazmunini e'tibor bilan o'qib chiqish hamda tajriba uchun olinayotgan moddalarning xossalari bilib olish lozim.
3. Laboratoriyada ovqatlanish, suv ichish hamda reaktivlarni tatib ko'rish mumkin emas.
4. O'tkir hidli moddalar bilan tajribalarni faqatgina havosi so'riladigan shkaflarda o'tkazish lozim.
5. Yonib turgan gaz gorelkasi va elektr asboblari nazoratsiz qoldirish mumkin emas.
6. Elektr asboblari, gaz va suv quvurlarining jo'mraklari, laboratoriya asboblari, analitik tarozilar va shunga o'xshash boshqa asboblarni buzilsa, tuzatishga urinmasdan o'qituvchiga murojaat qilish kerak.
7. Kislota, ishqor va zaharli modda eritmalarini pipetkada og'iz bilan so'rib tortib olish mumkin emas. Buning uchun maxsus so'rgichlardan foydalanish lozim.
8. Tez va osonlik bilan yonuvchi moddalar bilan ishlaganda bu moddalarni ochiq alangada qizdirish va alanga yaqinida saqlash mumkin emas. Bunday

moddalarni yuqori haroratli idishlarda yopiq elektr qizdirg'ichlarda ishlatish mumkin.

9. Tez yonuvchi suyuqliklar tasodifan alangalanib ketsa, avvalo qizdirish manbaini o'chirish kerak. Alangani qum sepib yoki maxsus o't o'chirgich vositalari bilan o'chirish lozim. Suv bilan o'chirish aslo mumkin emas, chunki suv bilan aralashmaydigan moddalar suv betida yoyilib, alangasi yanada kuchayishi mumkin.
10. Isitish asboblari maxsus olovga chidamli materiallardan yasalgan tagliklar ustiga qo'yib foydalanish lozim.
11. Yuqori bosim ostida bo'lgan lampalar bilan ishlashda himoya ekranlari bo'lishi zarur.
12. Yuqori kuchlanishda ishlaydigan qurilmalar bilan ishlaganda rezina qo'lqop va boshqa elektr himoya asboblari foydalanib, yoningizda kamida bir kishi bo'lganligida ishlash mumkin.
13. Ultrabinafsha hamda lazer nurlari bilan ishlaganda himoya ko'zoynagini taqib olishni unutmang.
14. Laboratoriya ishi tugagach ish joyi tartibga keltirilishi shart. Olingan asbob–anjomlarni laborantga topshirish kerak.

Gazli qizdirgichlar va suv quvurlari jo'mraklarining berkitilganligini hamda elektr asboblarning o'chirilganligini yana bir bor tekshirib ko'rishni unutmang.

ASOSIY ADABIYOTLAR

1. Каримов И.А. По пути безопасности и стабильного развития. Гармонично развитое поколение – основа прогресса Узбекистана. –Ташкент, Узбекистон. 1998. – С.305-328
2. Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул. Ростов на/Д.: Феникс, 1997. – 558 с.
3. Волькенштейн М.В. Строение и физические свойства молекул. М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 640 стр.
4. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. –М.: Едиториал УРСС, 2001.–896 с.
5. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИИЛ, 1949. –413 с.
6. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул М.: ИИЛ, 1949. – 648 с.
7. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. –М: Мир, 1985. – 384 с.
8. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. – 772 с.
9. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. –М.: ГИФМЛ. 1959. – 289 с.
10. Кочубей В.И. Поляризационная спектроскопия. Учебное пособие. – Саратов: «Новый ветер», 2009. – 68 с.
11. Шишловский А.А. Прикладная физическая оптика. – М.: ГИФМЛ, 1961. –824 с.
12. Красовицкий Б.М., Гринев Б.В., Винецкая Ю.М., Богданова Л.И. Спектры органических люминофоров. Атлас. вып. 1. –Харьков, Фолио, 2001. –142 с.
13. Красовицкий Б.М., Гринев Б.В., Винецкая Ю.М., Богданова Л.И. Спектры органических люминофоров. Атлас. вып. 2. –Харьков, Фолио, 2003. –152 с.

14. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. –М.:Химия, 1984. –336 с.
15. Низомов Н., Арзибеков У.Р., Низамов А.Н., Курталиев Э.Н. Полимерные пленки содержащие краситель родамин С – дозиметр ионизирующих излучений. Тезисы докладов республиканской научной конференции «Актуальные проблемы теоретической и ядерной физики». Ташкент, 25–26 октября 2013 г. с.168–170.
16. Гуль В.Е., Дьяконова В.П. Физико–химические основы производства полимерных плёнок. –М.:Наука, 1978. – 280 с.
17. Низомов Н., Ниязханов Т., Генералова В.В., Гурский М.Н., Атаходжаев А.К. Химический дозиметр ионизирующего излучения. А.С. СССР №21080623 от 15.11.1983 г.
18. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. –М.: УРСС, 2008. – 589 с.
19. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2007. 376 с.
20. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э. Наноматериалы. –М.: Бином, 2010. –365 с.
21. Ю.А.Владимиров, Г.Е.Добрецов. Флуоресцентные зонды в исследовании биологических мембран. –М.: Наука, 1980. –312 с.
22. Корнышев Н. П. Телевизионная визуализация и обработка изображений люминесцирующих объектов в криминалистике, молекулярной биологии и медицине. НовГУ им. Ярослава Мудрого. – Великий Новгород, 2004. – 230 с.
23. Lakowicz J.R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. Springer, 2006. –954 p.

24. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Туис Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. –М.: ИИЛ, 1958. –519 с.

QO'SHIMCHA ADABIYOTLAR

1. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Rahimov Sh.I. Fluorescent aggregates Cyan 40 and Thiazole Orange dyes in solution. Journal of Molecular Structure. 2012. V. 1029. P.142–148.
2. Булдаков М.А., Жаркова О.М., Майер Г.В., Морозова Ю.П., Королев Б.В., Синица Л.Н., Черепанов В.Н. Молекулярная спектроскопия. Лабораторный практикум. Томск, Изд-во ТГУ, 2010. –416 с.
3. Курталиев Э.Н., Низомов Н., Низомов Ш.Н., Хайдарова Ф.У., Ходжаев Г.Х. Флуоресценция акридина оранжевого в составе крови и тканях. Биофизика. 2010. Т.55. №2. с.307–310.
4. Nizomov N., Kurtaliev E.N., Nizamov Sh.N., G.Khodjayev. Spectral–luminescent study of the interaction of some styrylcyanine dyes with bovine serum albumin and DNA in aqueous solution. Journal of Molecular Structure. 2009. V.936. P.199-205.
5. Низамов Ш. Н., Баракаева М.Н., Курталиев Э.Н., Татарец А. Л., Паценкер Л. Д. Влияние строения сквараиновых красителей на их агрегирование в водных растворах. Журнал прикладной спектроскопии. 2009. Т. 76, № 4. с.493–498.
6. Низомов Н., Исмаилов З.Ф., Курталиев Э.Н., Низомов Ш.Н., Ходжаев Г., Паценкер Л.Д. Спектрально-люминесцентные свойства производных родамина при связывании с сывороточным альбумином. Журнал прикладной спектроскопии. 2006, Т.73, №3, с.380–384.
7. Морозова Ю.П., Жаркова О.М., Королев Б.В. Спектрально-люминесцентные свойства многоатомных

- молекул и межмолекулярные взаимодействия. –Томск, ТГУ, 2006.–136 с.
8. Давиденко Н.А., Ищенко А.А., Кувшинский Н.Г. Фотоника молекулярных полупроводников композитов на основе органических красителей. –Киев, Наукова думка, 2005. –296 с.
 9. Hof M., Hutterer R., Fidler V. Fluorescence Spectroscopy in Biology Advanced Methods and their Applications to Membranes, Proteins, DNA and Cells. Ed. series Wolfbeis O.S. Springer, 2005. –305 p
 10. Мчедлов–Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот и в истинных и организованных растворах. –Харьков, Изд–во ХНУ, 2004. –328 с.
 11. Низомов Н. Молекуляр спектроскопия асослари. – Самарқанд, СамДУ нашриёти, 2001.–81 б.
 12. Низамов Н. Люминесценция ассоциированных молекул органических красителей в растворах и плёнках. – Самарканд, "Зарафшон", 1997. –145 с.
 13. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. –Киев, Наукова думка, 1994. –232 с.
 14. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и её измерения. –М.: Изд–во МГУ, 1989.–277 с.
 15. Гайсенок В.А., Саржевский А.М. Анизотропия поглощения и люминесценция многоатомных молекул. –Минск, Изд–во БГУ, 1986. –320 с.
 16. Ратайчак Г., Орвил–Томас У. Межмолекулярные взаимодействия. М.: Мир, 1984. –600 с.
 17. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. –Л.:Наука, 1967. – 616 с.

MUNDARIJA

	bet
Kirish.....	3
I bob. Molekulalarning tuzilishi va uni tavsiflaydigan asosiy fizik parametrlar.....	5
§1.1. Ikki va ko'p atomli molekulalar to'g'risida umumiy tushunchalar.....	5
§1.2. Molekulada elektronlar taqsimoti. σ va π elektronlar.....	9
§1.3. Gibritizasiya va elektron o'tish tiplari.....	14
§1.4. Elektromagnit nurlanish asoslari va ularning asosiy xarakteristikallari.....	17
§1.5. Atomlardan molekulaning hosil bo'lishi.....	20
§1.6. Kovalent boglanish orqali molekulaning hosil bo'lishi.....	21
§1.7. Izomeriya hodisasi va turlari.....	28
§1.8. Molekulani tavsiflovchi asosiy fizik kattaliklar.....	30
§1.9. Molekulalarning elektrik xususiyatlari.....	34
§1.10 Molekulaning muvozanat holatdagi konfiguratsiyasining simmetriyasi.....	38
II bob. Molekulalarning spektrlarida kuzatiladigan asosiy qonuniyatlar.....	44
§2.1. Molekulalarning spektrlarida kuzatiladigan asosiy qonuniyatlar.....	44
§2.2. Delandrnning emperik formulalari.....	45
§2.3. Molekulalar spektrlarining nozik strukturasi.....	50
III bob. Molekulalar modellari va ularga mos keladigan energetik sathlar.....	57
§3.1. Molekulaning qattiq rotator modeli va unga mos keluvchi energetik sathlar.....	57
§3.2. Ikki atomli molekulaning qattiq bo'lmagan rotator modeli.....	61
§3.3. Molekuladagi tebranishlar.....	63
§3.4. Molekulaning garmonik ossillyator modeli.....	70

§3.5.	Ikki atomli molekula – angarmonik ossillyator.....	75
§3.6.	Ikki atomli molekulaning tebranuvchi rotator modeli.....	79
§3.7.	Molekulaning simmetrik va antisimmetrik pildiroq modellari.....	84
	IV bob. Molekulalarning elektron yutish spektrlari va ularga doir laboratoriya ishlari.....	88
§4.1.	Elektron yutish spektrlari to'g'risida umumiy tushuncha.....	88
§4.2.	Elektron yutish spektrining asosiy parametrlarini aniqlash.....	95
§4.3.	Elektron yutish spektri yordamida sifatli va miqdoriy tahlil o'tkazish.....	97
§4.4.	Molekulalararo vodorod bog'lanishni elektron yutish spektri yordamida o'rganish.....	104
§4.5.	Molekulalararo vodorod bog'lanish energiyasini elektron yutish spektri yordamida aniqlash.....	112
§4.6.	Molekulalararo orientatsion, induksion va dispersion ta'sir kuchlarining elektron yutish spektrida namoyon bo'lishi.....	111
§4.7.	Elektron yutish spektri yordamida ikki komponentli eritmalarini miqdoriy tahlil qilish.....	123
§4.8.	Elektron yutish spektri asosida eritmalaridagi nodir yer elementlarining konsentratsiyasini aniqlash.....	128
	V bob. Lyuminessensiya hodisasi va unga doir laboratoriya ishlari.....	131
§5.1.	Lyuminessensiya va uni xarakterlaydigan fizik kattaliklar to'g'risida umumiy tushuncha.....	131
§5.2.	Nurlanishning kinetikasiga qarab lyuminessensiyaning klassifikatsiyalash.....	134
§5.3.	Nurlanishning uyg'otishga qarab lyuminessensiyaning klassifikatsiyalash.....	138
§5.4.	Fotolyuminessensiyaning tavsiflaydigan asosiy fizik kattaliklar.....	139

§5.5.	Lyuminessent nurlanish va uni tavsiflaydigan fizik kattaliklarni o'lash usullari.....	150
§5.6.	Lyuminessensiyaning qaytadan yutilishi va nurlanishi. Reabsorbsiya hodisasi.....	154
§5.7.	Molekulyar lyuminessensiyaning asosiy qonunlari....	158
§5.8.	Rodamin 6 J bo'yog'ining suvdagi eritmasi uchun reabsorbsiya vujudga kelmaydigan eritma qalinligini aniqlash.....	166
§5.9.	Bo'yoq eritmaları spektrining uyg'otuvchi yorug'lik to'lqin uzunligiga bog'liq bo'lmaslik qonunini tekshirish.....	168
§5.10	V.L.levshinning ko'zguli simmetriya qonunining bajarilishini eritmalarda tekshirish va sof elektron o'tish chastotasini aniqlash.....	169
§5.11	Fluoressensiya kvant chiqishini nisbiy usul bilan aniqlash.....	171
§5.12	Lyuminessensiyaning konsentratsion so'nish hodisasini tajribada tekshirish.....	173
§5.13	Eritmalar lyuminessensiyasining qutblanish darajasini aniqlash.....	175
§5.14	Plyonkali dozimetr yordamida gamma-nurlanishning yutilgan doza quvvatini o'lash.....	176
§5.15	Nanozarachalar. Organik bo'yoq molekulalarining biologik moddalar bilan kompleks hosil qilishi.....	184
§5.16	Organik bo'yoq molekulalarining biologik moddalar bilan bog'lanish doimiyliklarini aniqlash.....	186
	Ilova. Eritma tayyorlash usuli	190
	Ilova. O'quv laboratoriyasida ishlashda texnika xavfsizligiga rioya qilish qoidalari	191
	Asosiy adabiyotlar.....	193
	Qo'shimcha adabiyotlar.....	195
	Mundarija.....	197

Negmat Nizomov
Eldar Nuriyevich Kurtaliyev
Murodullo Ziyodulloyevich Tilyayev
Ulug'bek Rahmonqulovich Arzibekov

**Molekulalar tuzilishi va molekulalararo ta'sirni
elektron spektrlar yordamida o'rganish**

*Oliy o'quv yurtlarining 5140200 – fizik–bakalavr ta'lim yo'nalishi
uchun o'quv qo'llanma*

Ma'sul muharrir: *F.X.Tuxvatullin*

Nashriyoy muharriri: I.Xalilov

Musahhih: M.Rasulov

Tehnik muharrir: Q.Djurayev

“Navro'z” nashriyoti Davlat unitary korxonasi.

Litsenziya № AI 170.23.12.2009 yil

Manzil: Toshkent shahar 100000, Amir Timur shah ko'chasi, 19-uy.

Bosishga 20.09.2016 yilda ruxsat etildi.

Qog'oz bichimi 60x84_{1/32}. Ofset bosma usulida.

Nashr bosma tabog'i 11, 0. Shartli bosma tabog'i 12, 5.

Adadi 100 nusxa. Buyurtma raqami № 23/16.

ISBN:9789943382893

MChJ “Navro'z poligraf” matbaa bo'limida chop etildi.

Litsenziya № 18-3327 02.09.2004 yil

Manzil: Samarqand shahar L.Isaev ko'chasi, 38-uy.