

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

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

kimyo kafedrası

5440500 – kimyo ta'lim yo'nalishi

FIZIKAVIY KIMYO FANIDAN

KURS ISHI

Mavzu: Fotokimyoviy reaksiyalar

Bajardi

Karomatov S

Qabul qildi

Tursunov M

Buxoro – 2016

КИРИШ

1. Fotokimyoviy reaksiyalar...
- 1.2 Fotokimyoviy reaksiyalarning miqdoriy qonuni
- 1.3. Yutilgan nur energiyasining o'zgarishi

АСОСИЙ ҚИСМ

- 2.1. Birlamchi fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmi
- 2.2. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlari
- 2.3. Fotokimyoviy reaksiyalarning kinetikasi
- 2.4. Fotokimyoviy reaksiyalarning gruppalari
- 2.5. Fotokimyoviy reaksiyalarga erituvchilarning ta'siri
- 2.6. Fotosintez
- 2.7. Fotokimyoviy reaksiyalarning ahamiyati

ХУЛОСА

Фойдаланган адабиётлар

KIRISH

Fotokimyo – kimyoning yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan reaksiyalarni o'rganuvchi bo'limi. Fotokimyo optika va optik nurlanish bilan chambarchas bog'liq. Fotokimyoning birinchi qonunlari (Grotgus qonuni, Bunzen qonuni) XIX asrda paydo bo'ldi. Fotokimyo XX asrning birinchi choragida Eynshteyn qonuni yaratilgandan keyingina mustaqil fan sifatida tashkil topdi.

Yorug'lik ta'sirida vujudga keladigan yoki yorug'lik bilan tezlashadigan reaksiyalarga fotokimyoviy reaksiyalar deyiladi. Tipik fotokimyoviy reaksiyalar qatoriga fotokimyoviy sintez, izomerizatsiya, fotokimyoviy polimerizatsiya, fotoliz (ya'ni yorug'lik ta'siridan parchalanish), fotokimyoviy oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari, molekulalar ichida atomlarning qayta gruppalanish reaksiyalari va allotropik o'zgarishlar kiradi. Fotografiyada bo'ladigan reaksiya ham fotokimyoviy reaksiyalardandir. Ba'zi fotokimyoviy reaksiyalar ko'zga ko'rinadigan nur ta'siri natijasida sodir bo'ladi; ba'zilari esa reaksiya uchun kerakli energiyani ul'traqizil nurning energiyasi haqida qabul qiladi. Fotokimyoviy reaksiyalar gaz, suyuqlik va qattiq holatdagi sistemalarda sodir bo'la oladi.

Fotokimyoning eng birinchi qonuni 1817 yilda F.X.Grotgus kashf etdi.

Grotgus qonuniga muvofiq, jismdan o'tib ketga va jism sirtidan qaytgan nurlar hech qanday kimyoviy reaksiyani yuzaga chiqarmaydi, faqat modda tomonidan yutilgan nur kimyoviy o'zgarishni sodir qila oladi.

Barcha fotokimyoviy jarayonlar fotokimyoda juda keng qo'llaniladigan to'rtta umumiy qonunga bo'y sinadi:

1. Sistema nisbatan ancha yuqoriga ega bo'lgan yorug'likni yutgandan keyingina fotokimyoviy reaksiya sodir bo'lishi mumkin.

2. Har bir yutilgan foton faqat bitta molekulani aktivlashtirib, unda birlamchi qo'zg'alish jarayonlarini vujudga keltiradi.

3. Molekula fotonni yutganda u quyi qo'zg'algan singlet holat S_1 yoki quyi triplet holat T_1 ga o'tadi.

4. Quyi qo'zg'algan singlet S_1 holat va T_1 triplet holatlar ko'pchilik organik moddalar eritmalarida boradigan fotokimyovir reaksiyalarning boshlang'ich energiya holatidir.

1.1. Fotokimyoviy reaksiyalar

Nur ta'sirida boradigan ximiyaviy reaksiyalar **fotokimyoviy reaksiyalar** deb ataladi. Fotokimyoviy reaksiyalar moddalarning hamda agregat holatlarda sodir bo'lishi mumkin. Fotokimyoviy reaksiyalar keng tarqalgan reaksiyalardir. O'simliklarda quyosh nuri ta'sirida boradigan turli fotosintez protsesslari, lyuminessensiya protsessi va bo'yoqlarning quyosh nuri ta'sirida o'z rangining yo'qotishi fotokimyoviy reaksiyalardir. Fotokimyoviy reaksiyalar turlicha bo'ladi. Masalan, nur ta'sirida sintez (fosgen yoki HCl ning hosil bo'lishi), parchalanishi (H_2O_2 ning parchalanishi), oksidlanish, qaytarilish va boshqa reaksiyalar fotokimyoviy yo'l bilan borishi mumkin.

Biror fotokimyoviy reaksiyaning boshlanishi uchun birinchi shart nurning yutilishidir, ya'ni nur yuzilishi natijasidagina reaksiya bo'lishi mumkin.

Turli rangdagi nurlarning ta'sirini tekshirish natijasida, qo'shimcha rangli¹ nurlargina fotokimyoviy reaksiyaga sabab bo'lishi aniqlandi. Nurning yutilishi fotokimyoviy reaksiyalarning boshlanishi uchun birinchi sabab bo'lsa-da, lekin har qanday yutilishda ham fotokimyoviy reaksiya yuz beravermaydi.

Fotokimyoviy reaksiyalar mexanizmining nazariyasini tushuntirishda va bu reaksiyani tajriba ma'lumotlari bilan boyitishda A.N.Terenin va uning ilmiy maktabi juda katta rol o'ynaydi. A.N.Tereninning bo'yoqlarda bo'ladigan fotokimyoviy reaksiyalarni tekshirishi natijasida olgan ma'lumotlari katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega bo'ldi. Bu bobda fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmini tushuntirishda, asosan, A.N.Terenin nazariyalaridan foydalanildi.

1.2. Fotokimyoviy reaksiyalarning miqdoriy qonuni

Fotokimyoviy reaksiyalarning miqdoriy qonuni K.A.Timiryazev, Bunzen-Rosko, Vant-Goff va nihoyat Kvant nazariyasiga asoslanib, Eynshteyn topdilar.

Bunzen-Rosko qonuniga ko'ra, fotokimyoviy reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan mahsulotning miqdori faqat tushayotgan nurning intensivligi (I) bilan yoritilish vaqti (t) ko'paytmasiga bog'liq bo'lib, I va t ning alohida olingan qiymatlarga bog'liq emas.

K.A.Timiryazev fotokimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotning yutilgan nur energiyasiga proporsional bo'lishni ko'rsatdi. P.P.Lazarev bu xulosani tajribada tasdiqladi.

Fotokimyoviy reaksiyalarning asosiy qonuni Eynshteynning **kvant ekvivalentlik qonunidir**. Bu qonunga ko'ra yutilgan har bir foton ($P_n h\nu$) bir molekulani o'zgartiradi, boshqacha qilib aytganda, nur ta'sirida ximiyaviy reaksiyaga kirishgan har bir molekula bir kvant energiyani yutadi. Molekulaning o'zgarishi ximiyaviy yoki fizik bo'lishi mumkin. Shunday qilib, bir mol modda fotokimyoviy reaksiyaga kirishganda yutilgan nur energiyasining miqdori:

$$E = N_0 h\nu = \frac{N_0 hc}{\lambda} \quad (1)$$

bo'ladi, bu yerda N_0 –avogadro soni; h -Plank konstantasi ($\text{erg}\cdot\text{sek}^{-1}$); ν -tebranish takrorligi (sek^{-1}); λ -to'lqin uzunligi (sm); c -nur tezligi ($\text{sm}\cdot\text{sek}^{-1}$). Shunday qilib, molekulalarga yutiladigan energiya miqdori nur (elektromagnit tebranishlar) to'lqinning uzunligiga teskari proporsionaldir. To'lqin uzunligi kichik bo'lgan nurlar energiyasi va ximiyaviy aktivligi katta bo'ladi. demak, yutilgan bir erg energiyadagi fotonlarning soni fotonlar energiyasiga yoki nurning takrorligiga yoxud nurning to'lqin uzunligiga bog'liqdir. Shuning uchun, to'lqin uzunliklari har xil nurlar ta'sirida buruvchi fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmi tekshirilganda, reaksiyaga kirishgan moddalarning miqdorini yutilgan energiyaning miqdoriga nisbatan hisoblash bilan kifoyalanish to'g'ri emas. Energiyaning miqdorini hisobga olish bilan birga, energiya miqdori bir xil bo'lgan fotonlarning sonini ham hisobga olish kerak.

Fotokimyo reaksiyalarning ko'pi Eynshteyn qonuniga bo'y sinadi. Lekin ba'zi reaksiyalarning bu qonunga bo'y sunmasligi aniqlangan. Bu xil reaksiyalarda

bir kvant energiyani bir molekulaning emas, bir necha molekulaning reaksiyaga kiritganligi, ya'ni reaksiyaga kirishgan molekulaning soni yutilgan kvantlar sonidan ko'pligi ma'lum bo'lgan. Shuning uchun kvant energiyasining molekulaning reaksiyaga kiritish qobiliyati kvant hosili bilan o'lchanadi.

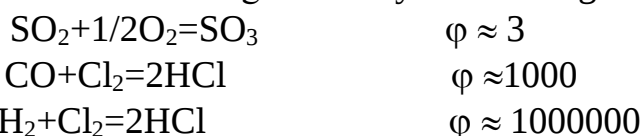
Yutilgan bir kvant energiya ta'sirida kimyoviy reaksiyaga kirishgan molekulaning soni **kvant hosili** deb ataladi, ya'ni:

$$\varphi = \frac{\text{reaksiyaga kirishgan molekulaning soni}}{\text{yutilgan kvantlar soni}}$$

bu yerda φ - kvant hosili.

Demak, kvant hosili birga teng bo'lsa, reaksiya Eynshteynning ekvivalentlik qonuniga bo'ysungan bo'ladi. Lekin, ba'zan kvant hosili birdan katta va birdan kichik bo'lishi mumkin. Masalan, $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ reaksiyada $\varphi = 0,23$. Kvant hosilining birdan kichik bo'lishi molekulaning yutilgan energiyadan bir qismini yo'qotishi natijasidir, deb tushuntiriladi.

Quyida kvant hosili birdan katta bo'lgan reaksiyalar keltirilgan:



Bu reaksiyalarning zanjir reaksiyalar ekanligi ko'rib o'tilgan edi. Yutilgan kvant faqat aktiv markaz hosil qilishga sarf bo'ladi, so'ngra aktiv markaz zanjir reaksiyani boshlab yuboradi. Zanjirning uzunligiga qarab, kvant hosili ham har xil bo'lishi mumkin.

Shunday qilib, fotokimyoviy reaksiyalar ikki bosqichda boradi. Bu bosqichlar *birlamchi* va *ikkilamchi* fotokimyoviy reaksiyalar deb ataladi. Birlamchi fotokimyoviy reaksiyalar reaksiyaning birinchi bosqichi bo'lib, bevosita nur ta'sirida boradi. Ikkilamchi fotokimyoviy reaksiyalar esa "qorong'i" reaksiyalar bo'lib, reaksiyaning ikkinchi bosqichidir, bu reaksiyalarning borishida nur ishtirok etmaydi. Masalan, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ reaksiyasida $\text{Cl}_2 + h\nu = \text{Cl} + \text{Cl}$ reaksiya birlamchi, zanjir reaksiya esa ikkilamchi reaksiyadir. Eynshteynning ekvivalentlik qonuni faqat birlamchi fotokimyoviy reaksiyalar uchun xos.

Nur energiyasini yutgan atom yoki molekulada (birlamchi reaksiya) bir qancha ikkilamchi o'zgarishlar bo'lishi mumkin. Bu ikkilamchi o'zgarishlardan biri "qorong'i" reaksiyaga kirishuvdir. Lekin energiya yutib hayajonlangan atom yoki molekula kimyoviy reaksiyaga kirishmasligi ham mumkin.

1.3. Yutilgan nur energiyasining o'zgarishi

Yutilgan nur kvantlari molekulaning dissotsialashi yoki uni hayajonlantirishigina mumkin. Dissotsilanish bilan boradigan fotokimyoviy reaksiyalar yuqorida qisman ko'rib o'tilgan edi.

Hayajonlangan molekulada ortiqcha energiya bo'lgani uchun, uning holati barqaror bo'lmaydi. Shu sababli, bunday molekula o'zining ortiqcha energiyasini yo'qotib, barqaror holatga o'tishga intiladi. Hayajonlangan molekulaning barqaror holatga o'tishiga to'sqinlik qiluvchi tashqi faktorlar bo'lmasa, uning mavjud bo'lish vaqti faqat elektron qavatlarining dinamik xossalriga bog'liqdir.

Mavjudlik vaqti ma'lum molekulaning o'ziga xos bo'lib, odatda 10^{-8} - 10^{-19} sek chamasidadir. Hayajonlangan molekula shu vaqt ichida ortiqcha energiyasining hammasini yoki bir qismini nur tarzida chiqarishi mumkin. Bu vaqtda yuz bergan yorug'lanish **fluoressensiya** deyiladi.

Ba'zan, hayajonlangan molekula nur chiqarmasligi, balki boshqa bir molekula bilan to'qnashib, unga ortiqcha energiyasini berishi bu ikkinchi molekula yorug'lanishi mumkin. Bu hodisa sensibillangan **fluoressensiya** deb ataladi. Hayajonlangan molekula fotokimyoviy reaksiyaga kirishmasdan, turli o'zgarishlar natijasida normal holatga o'tishi mumkin. Agar hayajonlanagan molekula uzoq vaqt fotokimyoviy reaksiyaga kirishmasdan nurlansa, uning energiyasi issiqlik energiyasiga aylanadi. Haqiqatan ham nur yutgan moddalar qiziydi. Bu hol bo'yoqlarda juda yaqqol seziladi.

Shunday qilib, hayajonlanagan molekula qaytadan passivlanishi (dezaktivlanishi) mumkin.

Hayajonlanish protsessi va hayajonlangan molekulalarning o'zgarishi fizika kursida mukammal o'rganiladi. Shuning uchun biz bu protsesslarga batafsil to'xtalmadik.

Ayni molekula yorug'lik yutganda qabul qilinadigan energiya miqdori Plank nazariyasi asosida hisoblanadi. Bu nazariyaga muvofiq, yorug'lik yaxlit narsa emas, balki fotonlar yoki yorug'lik kvantlaridan iborat bo'lib, har qaysi kvantning energiyasi $E=h\nu$ tenglama bo'yicha hisoblanadi.

Foton (yunoncha photo-yorug'lik) – elektromagnit nurlanishi (yorug'lik) kvanti; elementar zarracha. Foton so'zi o'rnida xususiy hollarda yorug'lik kvanti, rentgen kvanti, ν -kvanti terminlari ishlatiladi. "Foton" iborasini 1905 yildayoq A.Eynshteyn fotoeffekt nazariyasini talqin etishda ishlatgan, bu ibora fanda 1929-yildagina paydo bo'lgan.

Fotonning tinch holatdagi massasi m nolga, tezligi yorug'lik tezligi $c=3\cdot 10^{10}$ sm/sek ga spini(harakat miqdorining xususiy momenti) 1 ga teng, sguning uchun bozonlar gruppasiga kiradi va u Boze-Eynshteyn statistikasiga bo'ysunadi. Foton elektr zaryadi va magnit momentiga ega emas. Fotonlar yorug'lik manbalari bo'lib, ν - kvantlari manbalari bo'lib radioaktiv izotoplar xizmat qiladi.

Agar bir molekula yorug'likning bir kvantini qabul qilsa, undagi energiya miqdori ortadi. Molekulaning energiya holati E_1 dan E_2 ga qadar o'zgaradi va bu holatlar orasidagi ayirma $h\nu$ ga teng bo'ladi:

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

Bu yerda $\nu=c/\lambda$; c – yorug'lik tezligi $c=3\cdot 10^{10}$ sm/sek; λ – yorug'likning to'lqin uzunligi.

Kimyoda barcha kattaliklar bir molekula modda uchun emas, balki bir gramm – molekula modda uchun hisoblanadi, shu sababli biz bu yerda bir gramm – molekula moddadagi har qaysi molekula bittadan kvant nur qabul qilganida barcha ($N=6.02\cdot 10^{23}$) molekulalarning energiya holatini hisoblaymiz. Bu energiya miqdori yorug'likning fotokimyoviy ekvivalenti deb yuritiladi va bir mol modda uchun kkal bilan ifodalanadi:

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} N = 6,623 \cdot 10^{-27} \cdot \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda \cdot 10^{-8}} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,389 \cdot 10^{-11} \frac{\text{kkal}}{\text{mol}} = \frac{2,859 \cdot 10^5}{\lambda} \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$$

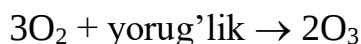
Bu yerda λ – to'liqin uzunligi angstremlar bilan ifodalangan.

Necha kvant yorug'lik yutilsa, shuncha dona molekula (yoki atom)

Agar reaksiyaning kvant unumi birga teng bo'lsa, reaksiya Eynshteynning fotokimyoviy ekvivalent qonuniga bo'ysungan bo'ladi.

Bu qonun faqat birlamchi protsess uchun to'g'ri keladi. Ikkilamchi protsesslar tufayli real sistemalarning kvant unumlari birdan kichik, birdan ortiq va birga teng bo'lishi mumkin

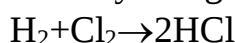
Vodorod sulfid to'liqin uzunligi 2080 Å bo'lgan ultrabinafsha nurlar ta'sirida parchalanganida fotokimyoviy reaksiyaning kvant unumi birga teng ($\varphi=1$). Ultrabinafsha nurlar ta'sirida kisloroddan ozon hosil bo'lganida:



Reaksiyaning kvant unumi uchga teng ($\varphi=3$). Reaksiyada kvant unumining 1 dan kam bo'lishini quyidagicha tushuntirish mumkin: birlamchi protsess natijasida aktivlangan molekular o'zining aktivlik holatini nihoyatda qisqa muddat ($10^{-6} - 10^{-7}$ sekund) saqlab turadi. Agar aktiv molekula ana shunday qisqa vaqt ichida reaksiyaga kirisha olmay qolsa, u o'zining aktivligini yo'qotib noaktiv bo'lib qoladi. Kvant unumining 1 dan ortiq bo'lishi yorug'lik nuri ta'sirida yuzaga kelgan birlamchi fotokimyoviy protsess nur ishtirokida bormaydigan ikkilamchi protsessni (ya'ni qorong'ida boradigan reaksiyani) vujudga keltirishi bilan tushuntiriladi. Yuzaga kelgan ikkilamchi protsesslar oddiy yoki zanjir reaksiyalar bo'lishi mumkin.

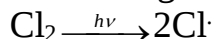
Zanjir reaksiyalar nazariyasini 20-30-yillarda N.N.Semyonov va ingliz olimi S.Xinshelvd ishlab chiqdilar. Ular bu ishlari uchun Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar.

Vodorod va xloridan iborat aralashma yoritilganida:

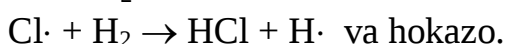
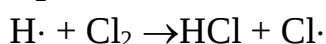
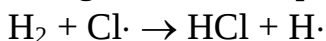


Reaksiyaning kvant unumi 10^4 - 10^6 ga yetadi. Bu reaksiya zanjir reaksiya bo'lib, uni quyidagicha izohlash mumkin:

Birlamchi protsess – vodorod bilan xlor aralashmasi yoritilganida xlor molekulari nur kvantlarini yutib, xlor atomlariga ajraladi:



Bunda zanjir reaksiyaning aktiv markazlari vujudga keladi; ikkilamchi protsess reaksiyalar zanjirining davom etish protsessidir:



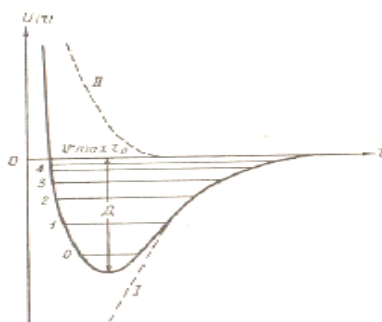
Bu reaksiyalarning har birida bittadan aktiv zarracha yo'qolib uning o'rniga boshqa bitta aktiv zarracha va bir molekula HCl hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalarning soni, ya'ni "zanjirning uzunligi" nihoyatda katta. Shuning uchun ham bu reaksiyaning kvant unumi katta.

II. ASOSIY QISM

2.1. Birlamchi fotokimyoviy reaksiyalarning mexanizmi

Fotokimyoviy reaksiyalar mexanizmini tushuntirishdan oldin, potensial chuquri deb atalgan diagramma bilan tanishib o'tamiz. Ma'lum sistemani hosil qilgan massalar oralig'idagi masofani o'zgarishi bilan sistemaning potensial energiyasi (energiya zapasi) o'zgaradi. Masalan, molekuladagi atomlarning bir-biriga nisbatan siljishi natijasida molekulalarning potensial energiyasi o'zgaradi. Shu bilan bir qatorda, ba'zan molekulalar deformatsiyalanganida atomlar orasidagi masofa o'zgarmasdan qolishi mumkin. Bu vaqtda ham deformatsiyalanish natijasida molekulaning potensial energiyasi o'zgaradi.

Potensial chuquri diagrammasi yuqoridagi hollarda molekula potensial energiyasining o'zgarishini ifodalaydi.



1-rasm. Potensiallar egri chizig'i.

Atomlar bir-biriga yaqinlashganda ular orasidagi tortishuv va itarishuv kuchlari o'zgaradi. Odatda, tortishuv kuchi manfiy, itarishuv kuchi musbat ishora bilan belgilanadi. 1-rasmda atomlar orasidagi masofaning o'zgarishi bilan tortishuv (I) va itarishuv (II) kuchlarining o'zgarishi ko'rsatilgan.

Masofa o'zgarganda tortishuv kuchi itarish kuchiga qaraganda kamroq o'zgaradi. Natijada bu ikki kuchning yig'indisi (potensial energiya) masofa o'zgarishi bilan o'ziga xos tarzda o'zgaradi. Odatda, bu o'zgarish 1-rasmda ko'rsatilgan shaklda bo'ladi. Rasmda absissalar o'qiga atomlar orasidagi masofa, ordinatalar o'qiga esa molekulalarning potensial energiyasi $U(r)$ qo'yilgan. Ordinatalar o'qiga noldan yuqoridagi qiymatlar itarishish kuchini; noldan pastdagi qiymatlar esa tortishish kuchini ko'rsatadi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, egri chiziq potensial chuqurini hosil qiladi. Chuqurning chap tomonidagi enegriya musbat ishorali bo'lib, cheksiz qiymatga ega, ya'ni atomlar bir-birini itaradi. Chuqurning o'ng tomonidagi energiyaning qiymati masofa cheksiz ($r \rightarrow \infty$) bo'lganda egri chiziq asimptota bo'lib ketadi.

Energiyaning $r \rightarrow \infty$ dagi qiymati nolga teng deb qabul qilingan. Boshqacha qilib aytganda, bir-biridan cheksiz uzoqlashgan atomlar bir-biriga ta'sir qilmaydi. Atomlar orasidagi masofa r_0 ga teng bo'lganda, potensial chuquri eng katta chuqurlik, molekulaning potensial energiyasi esa minimum (D) bo'ladi. Demak, termodinamika qonuniga muvofiq, bu vaqtda molekula eng barqaror holatda bo'ladi.

Molekulaning birinchi fotokimyoviy o'zgarishi, ya'ni nur kvantlarni yutgandan so'ng qanday o'zgarishi normal va hayajonlangan ayni molekulalar

potensial egrilarining bir-biriga nisbatan joylanishiga va ularning shakllariga bog'liqdir.

Benzoldan murakkabroq moddalar bundan ham ko'proq xil deformatsiyalanishi mumkin. Bu deformatsiyalanishlarda molekula energiyasini o'zgarishi atomlar bir-biriga nisbatan bir xil siljiganida ham har xil bo'ladi. Masalan, benzol halqasi shakli saqlagani holda kengaytirilsa (3-rasm, II), kengayishga halqadagi oltita mustahkam bog'ning hammasi qarshilik qiladi. Agar benzol halqasi yuzasi o'zgartirilmadan bukilsa (3-rasm, V), molekulalar bu deformatsiyalanishga kam qarshilik ko'rsatadi. Bu vaqtda faqat π - elektronlarning zichligi o'zgaradi, xolos. Molekulalarning deformatsiyalanish xillariga oson yoki qiyin berilishi bilan deformatsiyalanish takrorligi orasida ma'lum bog'lanish bor. Agar tebranishda (deformatsiyalanishda) ishtirok qilgan massalar baravar bo'lsa, takrorlikning kvadrati (ω_i^2) molekulaning deformatsiyalanishiga ko'rsatgan qarshiligi (f) ga proporsional bo'ladi.

Molekulalarning nur yutish va chiqarish protsesslari tebranish vaqtida ε ning hamma qiymatida yuz berishi mumkin, lekin bu protsesslar molekula uzoq vaqt mavjud bo'ladigan qaytish nuqtalarida ko'proq yuz beradi. Nur yutish va protsessi shu qadar tez boradiki, sekin harakat qilayotgan atomlar o'z holatlarini (oraliqlarini) o'zgartirishga ulgura olmaydi (Frank-Kondon prinsipi). 5-rasmda bu prinsip turli hollarda ko'rsatilgan.

Agar elektron energiya darajalarining hayajonlanishi natijasida molekulaning mustahkamligi kamaysa, 5-rasm, **b** da tasvirlangan holat chiqadi. Bu vaqtda yadrolar orasidagi masofa ortadi, dissotsilanish energiyasi hayajonlangan holatda normal holatdagidan kam bo'ladi. Demak, elektron energiya darajasining hayajonlanishi tebranish energiya darajasini ko'paytiradi va dissotsilanish osonlashadi. Bunday hollarda o'tishning xarakteriga qarab, nur yutish natijasida molekula hayajonlanibgina qolishi yoki dissotsilanishi mumkin. Chap tomonda strelka bilan ko'rsatilgan o'tish yuz bersa, molekula potensial chuqurdan yuqoriga o'tadi, ya'ni dissotsilanadi. Agar o'ng tomonda strelka bilan ko'rsatilgan o'tish yuz bersa, molekula faqat hayajonlanibgina qoladi. Kislorod va gaz holatidagi galogenlarda shunday hollar kuzatiladi.

Agar hayajonlangan molekulaning potensial chuquri normal holatdagi molekulaning potensial chuquriga nisbatan o'ng tomonga ko'p siljigan bo'lsa, hayajonlanish doimo dissotsilanishga olib keladi.

Agar hayajonlangan molekulaning potensial egri chizig'i minimum qiymatga ega bo'lmasa, ya'ni potensial chuquri bo'lmasa, yadrolar orasida hamma masofalarda faqat itarish kuchigina mavjud bo'lsa (5-rasm, **c**), nur yutish hamma vaqt dissotsilanishga olib keladi: HCl, HBr molekulalarida ana shunday hol yuz beradi.

Fotokimyoviy reaksiyalar mexanizmini tekshirishning eng samarali metodlaridan biri impul's fotolizidir.

Fotoliz (foto... va ...liz) – yutilgan nur ta'sirida molekulalarning parchalanishi. Parchalangan mahsulotlar atomlari kam bo'lgan molekulalar, erkin radikallar yoki atomlar (fotodissatsiatsiya), musbat va manfiy zaryadli ionlar (fotomonizatsiya) bo'lishi mumkin. Impul's fotolizining mohiyati reaksiya

aralashmasiga qisqa muddatli, lekin kuchli yorug'lik ta'sir ettirib yuqori konsentratsiyali uyg'ongan molekulalar hosil qilishdan iboratdir. Bunda hosil bo'lgan qisqa umrli zarralar, ya'ni birlamchi jarayonning mahsulotlari "zandlovchi" nurni yutishiga qarab aniqlanadi. Zarralarning nur yutishi va ularning vaqt bo'yicha o'zgarishi fotoko'paytirgich va ossillograf yordamida qayd qilinadi.

2.2. Fotokimyoviy reaksiyalarning turlari

Biror modda nur (umuman, elektromagnit tebranishi) yutganda, yuqorida ko'rib o'tilganidek, uning energiyasi, binobarin izotermik potentsiali ham oshadi. Buning natijasida nur yutishdan oldin ximiyaviy reaksiyaga kirisha olmaydigan molekulalar reaksiyaga kirisha oladigan bo'lib qoladi. Ma'lumki, o'z-o'zidan boruvchi reaksiyalarda sistemaning izotermik potentsiali kamayadi. Nur yutilgandan so'ng, ximiyaviy reaksiya izotermik potentsialning ko'payishi bilan ham borishi mumkin. Shu jihatdan fotoximiyaviy reaksiyalar ikki turga bo'linadi.

1. $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ reaksiya termodinamika shartiga ko'ra, reaksiyaga kirisha oladigan bo'lib, nur ta'sirisiz ham ma'lum sharoitda, o'z-o'zidan boruvchi reaksiyadir. Bu reaksiyada nurning yutilishi reaksiyani hayajonlantirishga, ya'ni aktivlanish energiyasi g'ovini yengishga yordam beradi yoki aktivlanish energiyasini pasaytiradi. Bunday reaksiyalarda ximiyaviy reaksiyaga kirishgan moddalarning miqdori yutilgan nur energiyasi miqdoriga proporsional bo'lmasligi mumkin. Bu reaksiyalar fotokatalitik reaksiyalar deb ataladi. Ko'pchilik izotermik reaksiyalar shu reaksiya tipiga kiradi.

2. Ba'zi reaksiyalar o'z-o'zicha bormaydi, ya'ni ma'lum sharoitda ularning borishi termodinamik manfiydir. Bu reaksiyalarning borishi uchun, termodinamikaning ikkinchi qonuniga ko'ra, tashqaridan energiya sarf qilish kerak. Bu energiyani nur energiyasi tarzida berish mumkin. Bunday fotoximiyaviy reaksiyalarda reaksiyaga kirishgan moddalarning miqdori yutilgan nur energiyasining miqdoriga proporsional bo'ladi, ya'ni bu reaksiyalar Eynshteynning ekvivalentlik qonuniga bo'ysunadi.

Bu xil fotoximiyaviy reaksiyalarga o'simliklarda boradigan fotosintez protsesslari misol bo'la oladi. Fotosintezni K.A.Timiryazev sistemali suratda tekshirib, uglevodlarning uglerod (IV)-oksid va suv bug'idan quyosh nurlarining ta'siri natijasida hosil bo'lishini aniqladi. Shu bilan birga, bu protsesslarda energiyaning doimiylik qonuni saqlanishi isbotlandi.

2.3. Fotokimyoviy reaksiyalarning kinetikasi

Vant-Goff qonuniga ko'ra, fotokimyoviy reaksiyaga kirishgan moddalarning miqdori yutilgan nur energiyasiga proporsionaldir. Demak:

$$-dc = \text{const} \cdot A dt \quad (2)$$

bo'ladi, bu yerda dc – cheksiz qisqa vaqt (dt) ichida reaksiyaga kirishayotgan modda konsentratsiyasining kamayishi; A – bir sekundda yutilgan nur energiyasi. Agar nur yutayotgan moddaning qalinligi l , konsentratsiyasi c bo'lsa, Lambert-Ber qonuniga muvofiq:

$$A = J_0 (1 - e^{-\alpha c l})$$

bo'ladi, bu yerda J_0 – bir sekunda 1 sm^2 yuzaga tushayotgan monoxromatik nur oqimining energiyasi; ε - molyar nur yutilish koeffitsiyenti. A ning bu qiymati (2) tenglamaga qo'yilsa:

$$-\frac{dc}{dt} = \text{const} J_0 (1 - e^{\varepsilon c l}) \quad (3)$$

Fotokimyoviy reaksiyalarning tezligini ekvivalentlik qonunidan foydalanib ham hisoblash mumkin. Agar cheksiz qisqa vaqt (dt) ichida reaksiyaga kirishgan molekulalarning soni dN_m , shu vaqtda yutilgan fotonlarning soni dN_a bo'lsa, kvant hosili qonuniga binoan:

$$dN_m = \varphi dN_a \quad (4)$$

bo'ladi. Bu tenglamaning ikki tomonini dt ga taqsim qilamiz, ya'ni hamma o'zgarishlarni bir sekunda nisbatan hisoblaymiz:

$$-\frac{dN_m}{dt} = \varphi \frac{dN_a}{dt} = \varphi \frac{A}{h\nu} \quad (5)$$

Bu tenglama Vant-Goffning kinetik tenglamasidagi const ning fizik ma'nosini tushuntirib beradi. Agar nur yutayotgan modda juda yupqa bo'lsa:

$$A = J_0 \varepsilon N_m$$

bo'ladi, bu yerda J_0 – tushayotgan nurning intensivligi. A ning bu qiymatini (5) tenglamaga qo'ysak:

$$-\frac{dN_m}{N_m} \cdot \frac{1}{dt} = \varepsilon \varphi \frac{J_0}{h\nu} \quad (6)$$

kelib chiqadi. Bu tenglama fotokimyoviy reaksiyalar kinetik qonunining asosiy formulasidir.

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, tushayotgan nurning ma'lum J_0 kuchida, vaqt birligi ichida nur ta'sirida o'zgargan molekulaning nisbiy miqdori φ bilan ε ning ko'paytmasiga bog'liqdir (ε -fotonning yutilish ehtimoli yoki fotonning molekulaga mos tushish ehtimoli; φ - fotonni yutgan molekulaning ximiyaviy reaksiyaga kirishish ehtimoli), $\varepsilon\varphi$ ko'paytma ma'lum sistemaning nurga sezgirligi deb ataladi.

Quyosh nuri uchun $\frac{J_0}{h\nu}$ spektrning binafsha qismida taxminan $10^{15} \frac{\text{foton}}{\text{sek} \cdot \text{sm}^2}$ ga teng. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ reaksiyada nurga sezgir bo'lgan Cl_2 ning molekulyar nur yutish koeffitsiyenti (ε) juda kichik bo'lib, taxminan 10^{-21} ga teng. Lekin bu reaksiyaning kvant hosili (φ) juda katta bo'lib, 10^5 ga teng. Demak, $\varepsilon\varphi \approx 10^{-16}$ bo'ladi. Bu qiymatlarni (6) tenglamaga qo'ysak:

$$-\frac{dN_m}{N_m} \cdot \frac{1}{dt} \approx 10^{-16} \cdot 10^{15} = 10^{-1}$$

kelib chiqadi, ya'ni bir sekunda Cl_2 ning konsentratsiyasi 10 protsent kamayadi.

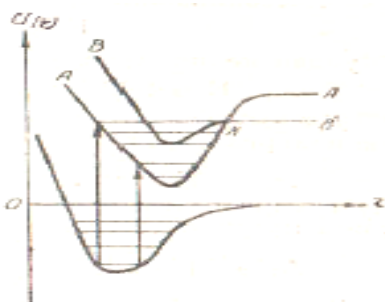
Temperaturaning fotokimyoviy reaksiyalar tezligiga ta'siri, oddiy issiqlik reaksiyalariga bo'lgan ta'siridan ancha kam. Issiqlik reaksiyalarining tezligi temperatura 10^0 ko'tarilganda 2-4 marta oshsa, fotokimyoviy reaksiyalarning tezligi atigi 1 marta, ba'zan esa 1,5 marta ortadi. Temperaturaning fotokimyoviy reaksiyalar tezligiga bu qadar kam ta'sir qilishining sababi quyidagicha.

Reaksiyaning birinchi bosqichida yutilgan kvant energiyaning miqdori, molekulalarning issiqlik harakati energiyasidan va bu energiyaning temperaturaga qarab o'zgarishidan juda ko'p marta oshiq. Agar reaksiyaning umumiy tezligi birinchi bosqich tezligi bilan belgilansa, temperaturaning o'zgarishi, yuqorida aytilgan sababga muvofiq, reaksiyaning tezligiga juda kam ta'sir qiladi. Agar reaksiyaning umumiy tezligi reaksiya ikkinchi bosqichining tezligi bilan belgilansa, bu bosqich aktiv markazlarning to'qnashishi bilan borganligidan, reaksiyaga temperatura katta ta'sir qiladi.

2.4. Fotokimyoviy reaksiyalarning gruppalari

Fotokimyoviy reaksiyalarni quyidagi asosiy gruppalariga bo'lish mumkin: 1) fotoparchalanish, 2) foto qayta gruppalanish, 3) fotosintez, 4) elektronning foto o'tishi, 5) fotosensibillanish.

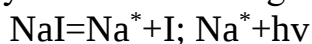
Fotoparchalanish (fotoliz). Bu gruppada reaksiyalar dissotsilanish oldi deb ham ataladi. Bu protsessning mexanizmini 6-rasmdan tushunsa bo'ladi.



6-rasm. Dissotsilanish oldi.

Molekula ikki xil hayajonlangan bo'lib, bu holatlarning potensial egri AA va BB bir-birini kesib o'tgan bo'lsin. Agar hayajonlanish natijasida tebranish darajasi k nuqtaga yaqinlashsa, yadrolarning tebranishi natijasida molekula AA egri chizig'idan BB egri chizig'iga o'tishi mumkin. K nuqta BB egri chiziqning dissotsilanish darajasiga yaqin. Demak, bu vaqtda molekula fotokimyoviy reaksiyaga tayyorlangan bo'ladi. Bu molekuladagi bog'ni uzishga boshqa molekulalardagi bog'ni uzishqagiga qaraganda kam energiya ketadi va natijada radikallar yoki ionlar hosil bo'ladi. Atom gruppalari valent elektronlarini qaytadan gruppalash natijasida energiya ajralib chiqadi. Agar valent elektronlarning qayta gruppalanishi foton yutish bilan bir vaqtda yuz bersa, bu ikki protsessdagi, energiya, ya'ni ajralib chiqqan va yutilgan energiya qo'shiladi, molekulaning parchalanishi uchun kerak bo'lgan energiya miqdori esa kamayadi.

NaI bug'i to'lqin uzunligi $2450\text{\AA}$ dan kam bo'lgan nurlar bilan yoritilgandagina nurlanib, spektrda D chizig'ini hosil qiladi. NaI hayajonlanib, D chizig'ini hosil qilishi uchun unga 48 kkal/mol energiya yuttirish kerak, $2450\text{\AA}$ li nurning energiyasi esa 116 kkal/mol ga teng. Bu narsa faqat dissotsilanib, nurlanish xususiyati bor hayajonlangan natriy atomi hosil bo'lgandagina mumkin, ya'ni:



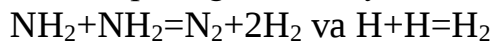
(bu yerda * belgisi atomning hayajonlanganligini ko'rsatadi). Bu protsessning borishi uchun dissotsilanish va hayajonlanishga yetadigan miqdorda

energiya berish kerak. NaI ning dissotsilanish energiyasi 68 kkal/mol. Demak, unga $48+68=116$ kkal/mol dan kam bo'lmagan energiya berish kerak, bu energiya esa $2450 \text{ \AA}$ li to'lqinga to'g'ri keladi.

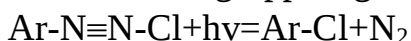
Ammiakning ul'trabinafsha nur ta'sirida parchalanishi ham dissotsilanish protsessi bilan boshlanadi:



Shundan keyin ikkilamchi – "qorong'i" reaksiya boshlanadi:



Diazobirikmalarning fotolizi ham shu gruppadagi reaksiyalarga kiradi:



Bu grupp reaksiyalarni umumlashtirgan holda quyidagicha yozish mumkin:

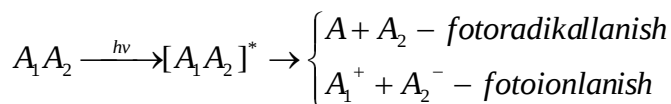


Foto qayta gruppalanish. Bu xil reaksiyalarda nur ta'sirida molekulalarda atomlar qayta gruppalanadi. Molekuladagi atomlarning bir gruppasi ikkinchi gruppasiga nisbatan aylanadi. Atomlarning fazodagi geometrik o'rinlari o'zgaradi. Natijada fotoizomerlanish reaksiyasi sodir bo'ladi. Bu reaksiyalarga ul'trabinafsha nur ta'siri ostida azobenzolning trans formadan sis formaga o'tishi misol bo'la oladi:



Bu reaksiyalar foton yutib hayajonlangan molekulalarning mumkin bo'lgan o'zgarishlaridan biridir.

Hayajonlangan molekula energiyasining bir qismini bir grupp atomlarni ikkinchi grupp atomlarga nisbatan, shu gruppalarni birlashtirgan o'q atrofida aylantirishga sarf qiladi. Ikkala stereoizomer uchun mansub bo'lgan hayajonlangan molekulaning barqaror holatga o'tishi fotonlar chiqarish (fluoressensiya) yoki ikkilamchi bog'larning bo'shashuvi bilan boradi.

Ayrim atomlarning molekulada bir joydan ikkinchi joyga o'tish – fototautomirlanish ham qayta gruppalanish protsessiga kiradi. Bu protsessga misol qilib to'lqin uzunligi $\lambda > 436 \text{ \AA}$ bo'lgan nur ta'sirida o-nitrobenzal'degidning o-nitrobenzoy kislotaga aylanishini ko'rsatish mumkin:

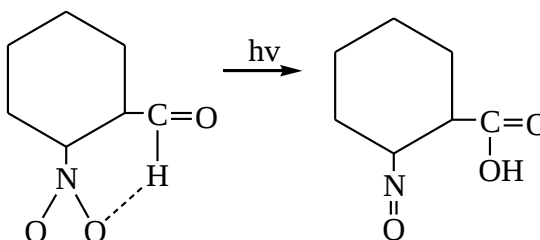
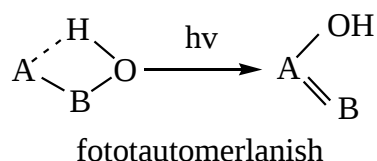
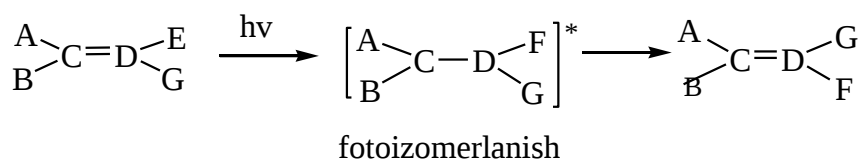


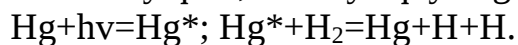
Foto qayta gruppalanish reaksiyasini umumlashtirilgan holda quyidagicha ifodalasa bo'ladi:



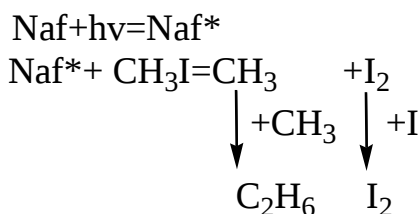
Fotosensibillanish. Ko'pgina hollarda fotokimyoviy reaksiya borishi mumkin bo'lgan nur ta'sirida reaksiya bormaydi. Buning sababi shuki, reaksiyaga kirishuvchi modda bu nurni yuta olmaydi. Masalan, H_2 molekulasi bog'ni uzish uchun 103,4 kkal/mol energiya kifoya qiladi. Lekin shunday energiya nur berilganda H_2 reaksiyaga kirishmaydi.

Fotosensibillanish. Ko'pgina hollarda fotokimyoviy reaksiya borishi mumkin bo'lgan nur ta'sirida reaksiya bormaydi. Buning sababi shuki, reaksiyaga kirishuvchi modda bu nurni yuta olmaydi. Masalan, H_2 molekulasi bog'ni uzish uchun 103,4 kkal/mol energiya kifoya qiladi. Lekin shunday energiya nur berilganda H_2 reaksiyaga kirishmaydi.

Bunday hollarda, reaksiyaga kirishuvchi moddaga shu nurni yuta oladigan boshqa biror modda qo'shiladi. Qo'shiladigan bu modda sensibillovchi modda deb ataladi. Qo'shilgan modda berilgan nurni yutib hayajonlanadi va hayajonlanish energiyasini reaksiyaga kirishuvchi moddalarga beradi, natijada ular fotokimyoviy reaksiyaga kirishadi. Bu xil fotokimyoviy reaksiyalar sensibillangan fotokimyoviy reaksiyalar deb ataladi. Masalan, vodorod molekulasiga H_2 ga simob bug'i qo'shilsa, simob bug'i berilgan nurni yutib hayajonlanadi va hayajonlanish energiyasini (112 kkal/mol) vodorod molekulasi beradi. Bu energiya esa vodorod molekulasi bog'ni uzishga kifoya qiladi. Shunday qilib, reaksiya quyidagicha boradi:

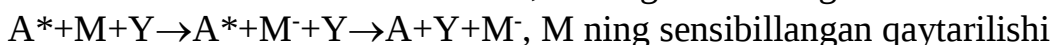
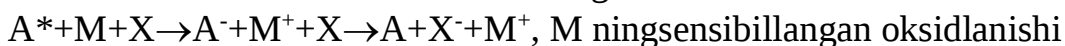
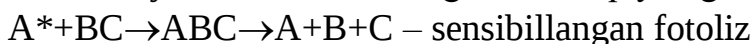


Hayajonlangan simob Hg^* ning ko'pchilik qismi o'z energiyasini vodorod molekulasi berishga ulgura olmasdan nur chiqarib yana normal simobga aylanadi. Naftalin yordamida metilyodidning ajralishi ham shu xildagi reaksiyalarga misol bo'la oladi.



Yuqorida bayon etilgan fotokimyoviy reaksiya xillari sensibillanish bilan borishi mumkin.

Bu reaksiyalar umumlashtirilgan holda quyidagicha yozsa bo'ladi.



2.5. Fotokimyoviy reaksiyalarga erituvchilarning ta'siri

Agar fotokimyoviy reaksiya eritmada kechsa, erituvchi tanlash juda muhim hisoblanadi. Erituvchi tipiga mutlaqo bog'liq bo'lmagan fotokimyoviy reaksiyalar soni juda kam. Shu bilan birga juda kam hollarda fotokimyoviy tekshirishlar vaqtida erituvchi ta'siri hisobga olinmaydi.

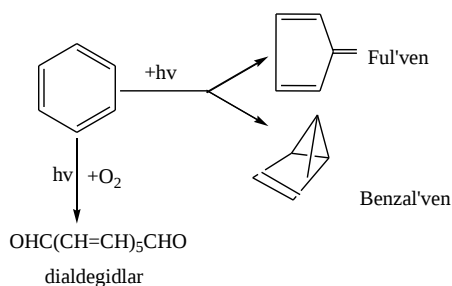
Fotokimyoviy reaksiyalarda qo'llaniladigan erituvchiga qo'yiladigan talablar:

1. Tushayotgan yorug'likni yutmasligi lozim.
2. Spektral tozaligi. Erituvchidagi ozgina aralashma ham fotosensibilizator yoki yorug'likni yutuvchi bo'lishi mumkin.
3. Fotokimyoviy stabillik (erituvchi birlamchi va ikkilamchi jarayonlarga qatnashmasligi lozim).

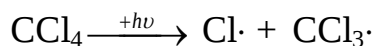
Fotooksidlanish reaksiyalari reagentlardan ko'ra eritmada tezroq boradi. Fotoliz natijasida hosil bo'lgan erituvchi radikallari boshlang'ich reagentlar bilan reaksiyaga kirishib, boradigan reaksiyalar kinetikasi va mexanizmini to'liq o'zgartirishi mumkin.

To'yingan uglevodorodlar va sirtlar to'lqin uzunligi 200-700 nm yorug'lik ta'sirida nurlantirilganda reaksiya qobiliyati yuqori birikmalarni hosil qilmaydi, birlamchi fotokimyoviy jarayonlarda hosil bo'lgan erkin radikallar bilan reaksiyaga kirishishi mumkin.

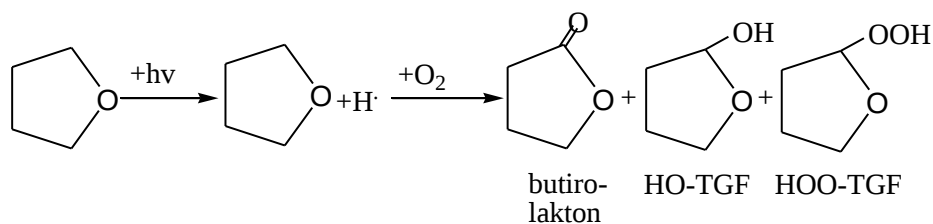
Benzol UB-nur bilan nurlantirilganda kislorodsiz atmosferada fulven yoki benzolvenni, kislorod ishtirokida esa halqa uzilib, zanjir uzunligi katta bo'lgan aralashma dialdegidlarni hosil qiladi:



Xloroform va uglerod tetraxlorid UB-nur ta'sirida reaksiya qobiliyati yuqori bo'lgan $Cl\cdot$ va $CCl_3\cdot$ radikallarini hosil qiladi.



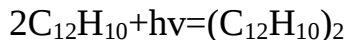
Tetragidrofuran (TGF) kislorod ishtirokida TGFning erkin radikallarini hosil qiladi; TGFning kislorod bilan ta'sirlashuvining oxirgi mahsulotlari butirolakton, α -oksitetragidrofuran va α -peroksitetragidrofuran hisoblanadi:



2.6. Fotosintez

Fotosintez. Bu protsess fotoliz reaksiyasining aksidir. Bu reaksiyalarga bir xil molekulalarning bir-biri bilan birikishi – fotodimerlanish, turli molekulalarning bir-biri bilan birikishi – fotosintez va kislorodning birikishi kiradi.

Fotodimerlanishga misol qilib, ultrabinafsha nur ta'siri ostida benzol eritmasida antratsenning dimerlanishini ko'rsatish mumkin:

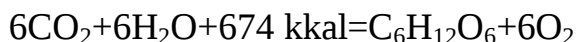


Qorong'ida dimer qaytadan yakka molekulalarga aylanadi.

Quyosh har yili $3 \cdot 10^{30}$ kkal energiya chiqaradi. Bu energiyaning $1,4 \cdot 10^{21}$ kkal miqdorigina yerga tushadi. Quyosh nurining yerga tushgan qismi asosan yerni isitish va suvlarni bug'latish uchun sarf bo'ladi. Yerga kelgan quyosh energiyasining 0,001 qismi fotosintez tufayli organik moddalarning kimyoviy energiyasiga aylanadi.

Uglerodning o'simliklar tomonidan assimilyatsiyalanishi, ya'ni fotosintez fotokimyoviy protsesslar qatoriga kiradi. Fotosintez quyosh energiyasi hisobiga sodir bo'ladi: quyosh energiyasi o'simlikning yashil qismida organik moddalarning kimyoviy energiyasiga aylanadi. K.A.Timiryazev 1877 yili o'zining mashhur tadqiqotlari natijasida fotosintez protsessida quyosh energiyasi va xlorofill moddasining rolini aniqladi. U, quyosh spektridagi nurlardan o'simlik qizil va ko'k nurni yutishini va nurlar bilan yoritilgan o'simlikda fotosintez borishini tajribada isbot qildi. Fotosintez reaksiyasida xlorofill sensibilizatorlik rolini o'ynaydi. Bu reaksiyaning kvant unumi (bir molekula CO_2 uchun hisoblanganda) $\varphi=0,1$.

Fotosintez vaqtida o'simliklarda boradigan protsess balansini sxematik ravishda quyidagicha yoza olamiz:



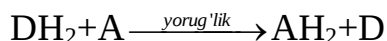
Karbonat angidrid va suvdan endotermik reaksiya tufayli glukoza va erkin molekulyar kislorod hosil bo'ladi. Demak, 1 mol CO_2 ni glukozaga aylantirish uchun 112,3 kkal energiya kerak bo'lib, bu energiya quyosh nuridan olinadi.

Fotosintez (foto...va sintez)-yuksak o'simliklar, suvo'tlar va fotosintezlovchi bakteriyalarning oddiy birikmalar (masalan, CO_2 va suv) dan xlorofill va boshqa fotosintetik pigmentlar o'zlashtirgan yorug'lik energiyasi hisobiga ham o'zi, ham boshqa hamma organizmlar uchun zarur bo'lgan murakkab organik moddalar hosil qilishi muhim biologik protsesslardan biri. Yer sharida o'simliklar har yili fotosintez natijasida 100 mlrd T organik modda hosil qiladi (yarmiga yaqini dengiz va okean o'simliklariga to'g'ri keladi), bunda o'simliklar 200 mlrd T CO_2 qabul qilib, havoga 145 mlrd T ga yaqin erkin kislorod ajratadi. Atmosferadagi hamma kislorod fotosintez tufayli yuzaga keladi, deb hisoblanadi. Hayot uchun zaruriy energiyaning ko'p qismi okean va quruqlikdagi o'simliklarda hosil bo'ladi. Shu sababli fotosintez energetikasi hamda mexanizmini o'rganish kelajakda kishilarni energiya, ozuqa bilan va ishlab chiqarishni xom-ashyo bilan ta'minlash masalasini hal etishda juda katta rol o'ynashi mumkin. Fotosintezni o'rganish ingliz olimi J.Pristli, golland olimi Ya.Ingenxauz, shved olimlari J.Senebe, N.Sossyur va boshqalarning ishlari bilan boshlandi. K.A.Timiryazev (19-asrning II yarmida)

quyosh yorug'lik energiyasi o'simlikdagi xlorofill orqali fotosintetik o'zgarishlar jarayonida ishtirok etishni aytgan. Fotosintez intensivligi yorug'lik intensivligiga bog'liq. Ingliz olimi F.Blekman fotosintezni tez kechuvchi yorug'lik va sekin kechuvchi qorong'ulik reaksiyalaridan iboratligini aniqladi (1905). Buni 1937 yili ingliz olimi R.Xili biokimyoviy tadqiqotlar natijasida isbotladi. Keyinchalik nemis olimi O.F.Barburg hamda amerikalik X.Gafron bu sohaga katta hissa qo'shdilar. 1941 yili sovet olimlari A.P.Vinogradov va M.V.Teys hamda AQSh olimlari E.Ruben va boshqalar fotosintez jarayonida ajraladigan kislorodning manbai CO₂ gazi emas, balki suv ekanligini aniqladilar.

20-asrning birinchi choragidan boshlab fotosintezning fiziologiyasi va ekologiyasini o'rganishga V.V.Sapojnikov, S.P.Kostichev, V.N.Lyubimenko, A.A.Nichiporovich va boshqalar katta hissa qo'shdilar. 20-asrning o'rtalaridan boshlab fotosintezni o'rganishda yangi metodlar (masalan, gaz analizi, izotop metodi, spektroskopiya, elektron mikroskopiya) qo'llanildi. Shundan so'ng, fotosintezda xlorofillning qatnashishi mexanizmlarini ishlab chiqish mumkin bo'ldi.

Fotosintezdagi oksidlanish va qaytarilish reaksiyasi va undagi ikki xil fotokimyoviy reaksiya Angliya olimi R.Xili, S.Ogoa, AQSh olimlari M.Vishnyak, R.Emerson, golland olimi L.Deysens, fotofosforlanish hodisasini AQSh olimi D.Arnon, uglerodning boshqa moddalarga aylanish yo'llarini AQSh tadqiqotchisi M.Kalvin, J.Bassam, A.Benson hamda sovet olimi A.A.Nichiporovich, avstriyalik olimlar M.Xetch va K.Slek, suvning parchalanish mexanizmini V.Kok, fransuz olimlari A va P.Jolio vaboshqalar aniqladilar. Fotosintezda o'simliklar CO₂ va suvdan organik moddalar, aminokislotalar, oqsillar hamda xlorofill hosil qiladi. Fotosintez xususiyatiga ega bo'lgan bakteriyalar molekulyar kislorodni ajratmaydi va qabul ham qilmaydi, ularning ko'pchiligi anaerob oziqlanadi. Shunday qilib, har xil organizmlarga fotosintez jarayonini umumiy sxemada quyidagicha ko'rsatish mumkin:



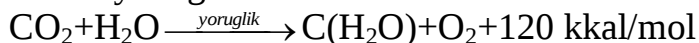
DH₂ – donor, A – akseptor, AH₂ – fotosintez mahsuloti

Yuksak yashil o'simliklarda fotosintez effektivligining yuqoriligi hujayra tarkibida xloroplast borligidadir (yashil bargning bir hujayrasida 200-100 donagacha xloroplast uchraydi).

Xloroplast ikki qavat membrana bilan o'ralgan. Uning uchi tilakoiddan tuzilgan. Tilakoidlar tarkibida oqsil, yog' moddalar, xlorofill, karotinoidlar tashuvchi komponentlar, ferment va boshqalar bor.

O'simliklarda fotosintez oksidlanish va qaytarilish jarayonidan iborat bo'lib, suvning oksidlanishi, CO₂ ning qaytarilishi yorug'lik energiyasining kvanti yordamida sodir bo'ladi.

Fotosintezning umumiy tenglamasi:



Fotosintez jarayonida xlorofill o'zlashtirgan yorug'lik kvant energiyasi ATF (adenozin trifosfat) birikmasida kimyoviy energiya sifatida yig'iladi va shu jarayon fotofosforlanish deyilib, qorong'ulikda ketadi.

Yerda fotosintezlovchi o'simliklarning paydo bo'lishi geterotrof organizmlar-bakteriya, zamburug', hayvon va odamlarning rivojlanishiga olib keldi. Organik moddalarning oksidlanishi sababli yerda moddalar almashinuvi sodir bo'ladi. Atmosferani tozalash uchun hozirgi mavjud o'simliklarning fotosintezlovchi kuchi yetarli bo'lmaganligidan ular yer yuzidagi CO₂ gazini to'liq o'zlashtira olmaydi. Buning uchun fotosintez manbaini saqlash, ko'paytirish hamda undan to'liq foydalanish asosiy muammolardan hisoblanadi.

Fotosintez aktivligini oshirish faqatgina tashqi sharoitga bog'liq bo'lmasdan, balki bargning anatomik tuzilishiga, ferment sistemasi aktivligiga ham bog'liqdir. O'simliklar seleksiyasining ahamiyati ham kattadir, chunki CO₂ ni tez o'zlashtira oladigan hamda hosil bo'lgan organik moddalardan effektiv foydalana oladigan yangi navlarni yaratish maqsadga muvofiqdir.

Fotosintez jarayoni – bu o'simliklarda kechadigan fotokimyoviy jarayon bo'lib, bunda o'simlik quyosh nuri vaxlorofill vositasida CO₂ va suvni tezlashtiradi. Xlorofill-bu magniy tutuvchi yashil rangli murakkab organik kompleks birikma. U qizil, ko'k, juda kam miqdorda yashil nurlarni yutadi. Xlorofill ko'rinadigan nurlarni yutib, fotosintez uchun yaroqli holatga keltirib, fotosensibilizator funksiyasini bajaradi. Bunda qizil nurlar reaksiyani keltirib chiqaradi, lekin qizil nurlarni faqat 40 kkal/mol to'g'ri keladi, reaksiya vujudga kelishi uchun esa 112 kkal/mol talab etiladi. Ko'rinib turibdiki, reaksiya bosqichma-bosqich sodir bo'ladi. Laboratoriyada al'ga suv o'ti bilan olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, bitta CO₂ molekulasiga uchun 8 ta foton talab etiladi. Agar fotosintezda to'lqin uzunligi 600 nm bo'lgan yorug'likning sakkizta fotoni yutilganda bir molekula O₂ hosil bo'lsa, yutilgan yorug'likning kimyoviy energiyaga aylanish effektivligi 30% ni tashkil etadi.

Biologik obyektlarda endogen xromoforlar borligi sababli ular yorug'likka nisbatan juda sezgirdir. Fotobiologik protsesslar – ko'rish, fotomutagenез, fotokantserogenез, eritma boshqalar tegishli to'lqin uzunlikdagi yorug'lik ta'sirida ko'rish pigmentlari, oqsillar, nuklein kislotalar molekulari qo'zg'algan holatga o'tib indutsirlanadi. Ba'zi hollarda biologik obyektning yorug'lik sezgirligi keskin ortadi.

Fotobiologiyada biologik obyektning yorug'likka nisbatan sezgirligini oshiruvchi moddalarga fotosensibilizatorlar deyiladi. Fotosensibilizatorlar fotokimyoviy reaksiyalarining mexanizmlari turlichadir. Fotosensibilashtirilgan jarayonlarni 2 tipga ajratish mumkin:

1. Kislorod ishtirokida boradigan
2. Kislorod ishtirokisiz boradigan

Oqsil makromolekulalarida to'lqin uzunligi 280 nm bo'lgan UB-nurlar ta'sirida sistinning fotolizi kislorod ishtirokisiz boradigan fotosensibilashtirilgan fotokimyoviy reaksiyalarga misol bo'ladi. Bu jarayonda aromatik aminokislotalar triptofan va tirozin sensibilizator vazifasini bajaradi. Aromatik aminokislotalarning qo'zg'algan molekulalari elektron chiqarib ionlashadi. Sistin elektronlarni biriktirib olib, anion – radikalni hosil qiladi, anion esa –S-S– bog' bo'yicha parchalanadi.

2.7. Fotokimyoviy reaksiyalarning ahamiyati

Fotokimyoviy reaksiyalar turmushda, texnikada, tabiatda, sanoatdagi ahamiyati beqiyosdir. Fotosintezning tabiatda va inson hayotidagi o'rni benihoya kattaligi hammamizga ma'lum. Fotokimyoviy reaksiyaga asoslangan kimyoviy sintez usuli ishlab chiqilgan. Informatsiyalarni yozishda fotoxrom birikmalardan foydalaniladi. Fotokimyoviy protsesslardan mikroelektronikada rel'ef tasvirlar hosil qilishda foydalaniladi.

Fotokimyoviy galogenlash oksidlash kabi reaksiyalar asosida sanoat uchun muhim birikmalar olinadi.

Fotokimyoning eng muhim amaliy qo'llanilish joyi fotografiyadir.

Fotokimyoviy reaksiyalar asosida sanoat miqyosida juda katta ahamiyatga ega bo'lgan polistirol, polivinilxlorid, polimetilmetakrilat kabi polimerlar olinadi.

Fotokimyoviy reaksiyalar fotomeditsinada ham katta ahamiyatga ega. Ular asosida fotoximio – va fototerapiya usullari ishlab chiqilgan. UF – nurlar eritem va suberitem dozada profilaktik va davolovchi ta'sir ko'rsatadi.

Lazerlarning paydo bo'lishi bilan intensiv monoxromatik nurdan xirurgiya va terapiyada foydalanishning yangi imkoniyatlari paydo bo'ldi.

Hozirgi kunda PUFA – terapiya usuli teri kasalliklari bo'lgan – prosiyaza va vitiligo, soch to'kimni kasalliklari davolanmoqda.

Fotoximioterapiya – sensibilizatori ishtirokisiz yangi tug'ilgan chaqaloqlardagi sariq kasalligi – gepatitni davolashda qo'llaniladi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Бобоев Т.М., Раҳимов Х.Р. Физикавий ва коллоид кимё. – Т.: “ЎАЖБНТ” Маркази, 2004. – 504б.
2. Рустамов Ҳ.Р. Физик кимё: Олий ўқув юртлари талабалари учун дарслик. – Т.: Ўзбекистон, 2000. – 487б.
3. Раҳимов Х.Р. Физикавий ва коллоид химия. – Тошкент. Ўқитувчи, 1978. – 412б.
4. Рабек Я. Экспериментальны методы в фотохимии и фотофизики. М.: “Мир” 1985. – С. 35-38.
5. Турро Н.Д. Молекулярная фотохимия. - М.: 1967. – С. 86 – 90.
6. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. – Л.: 1967. – С. 107-110.
7. Калверт Д.Д., Питтс Д.Н. Фотохимия. – М.: 1968. – С. 56-58.
8. Багдасарьян Х.С. Двухквантовая фотохимия. – М.: 1976. – С. 206-208
10. Любименко В.Н. Фотосинтез и хемосинтез в раствильном мире. – М.: Ленинград, 1935. – С. 110-114.
11. Теренин А.Н. Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. – М.: 1951. – С. 90-94.
12. Ничипорович А.А. Фотосинтез и теория получения высоких урожаев. – М.: 1956. – С. 49-54.