



А.А.ЮЛЧИБАЕВ



МОДДА ТУЗИЛИШИ



Кимёнинг барча йўналишлари учун мутахассислар тайёрлашда умумтаълим аҳамиятига эга бўлган «Модда тузилиши» фани бўйича тузилган мазкур ўқув қўлланма Ўзбекистон Республикаси давлат университетлари кимё факультетларида амалда бўлган ўқув дастурига биноан ёзилган.

Қўлланмада материянинг модда ва майдон кўринишидаги икки хил мавжудлик шакли ва улар ўртасида ўзаро таъсир ва боғланишга тегишли бўлган ҳозирги замон назарий ва амалий изланишларнинг моддалар кимёвий ва физикавий хоссаларни ўрганишдаги роли ва аҳамиятини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги масалалар ёритилган: квант механикасининг асослари, микроразрачаларнинг тузилиши ва хоссалари; моддаларнинг фазавий ва агрегат ҳолатларининг ўзига хос томонлари, мавжуд бўлиш қонуниятлари; атом ва молекулаларнинг симметрияси ва фазовий тузилиши; моддаларнинг электр ва магнит хусусиятлари; микротўлқин, инфрақизил, кўринувчи, ультрабинафша сохаларидаги спектрлар; молекулалараро таъсир ва унинг хиллари, пайдо бўлиш сабаблари; водород боғи ҳақида маълумот; кимёвий, физикавий ва технологик хоссаларни олдиндан айтиб бериш ва керакли параметрларга эга бўлган материалларни яратиш асослари ва бошқалар. Бу масалаларни баён этишда материя ва унинг таркибий қисмлари тўғрисидаги ҳозирги замон таълимотларига таянилган. Қўлланмадан модда тузилиши масалалари билан қизиқувчи ва кимёнинг исталган соҳасини ўрганаётган талаба ва мутахассислар фойдаланиши мумкин.

Тақризчилар: кимё фанлари доктори,
профессор Акбаров Х.И.,
кимё фанлари доктори,
профессор Тўраев АС.

Кириш

Кимё фанининг бизгача маълум бўлган икки ярим минг йиллик тарихига назар солсак, унинг бир қанча муҳим даврлардан иборат эканлигини кўрамыз. Лекин уларни ўз навбатида тарихан қуйидаги иккита катта босқичга бўлиш мумкин: биринчи босқич – кимёнинг рационал йўлга ўтишигача ва иккинчиси – унинг рационал йўлга ўтишидан бошланган босқич. Икки минг йилдан ортиқ давом этган биринчи босқич давомида кишилар табиатдаги минераллар, рудалардан ўз кундалик эҳтиёжлари учун унумли равишда фойдаландилар. Алхимиклар фаолияти туфайли турли тузлар, кислоталар, ишқорлар очилди. Уларни ажратиб олиш, тозалаш учун кимёвий технология асосларини ташкил қилувчи буглатиш, хайдаш каби жараёнлар ишлаб чиқилди ва улардан фойдаланилди. Лекин моддалар асосан сифат жиҳатидан таърифланар, уларга хос бўлган тавсифлар жуда кам ҳолларда маълум эди.

Кимёвий элемент (Бойль, Ломоносов), атом (Дальтон), молекула (Авагадро, Гассенди, Бутлеров, Канницаро) каби тушунчаларнинг кимё фанига киритилиши туфайли, унда таркиб масаласи мустахкам ўрин эгаллади. Моддаларнинг индивидуаллиги, яъни ўзига хос хусусият ва таркибга эга эканлиги тўғрисида маълумотларнинг тўпланиши, кимёвий тузилиш тўғрисидаги фикрларнинг пайдо бўлиши ва ривожланиши уларнинг таркиб, тузилиш ва хоссадан ташкил топган тенг томонли учбурчак шаклида ўзаро боғлангалигини кўрсатди. Бу ютуқлар туфайли кимё тарихининг иккинчи улкан босқичи – унинг рационал изга бурилиб олишидан кейин ўтган ва ўтаётган босқич бошланди. Турли изомерларнинг, шу жумладан, оптик изомерларнинг кашф қилиниши моддаларнинг кимёвий тузилиши ва уни ўрганиш масаласини таркибни ўрганиш (анализ) билан бир қаторга қўйди. Кимёвий таркиби бир хил бўлишига қарамай ҳар хил хоссага эга бўлган оддий моддаларнинг аллотропик шакл ўзгаришларининг мавжудлиги фақат улар тузилишининг ҳар хиллиги билан тушунтирилиши аён бўлиб қолди. Шу сабабдан моддаларнинг кимёвий таркибини аниқлаш билан бир қаторда, уларнинг кимёвий тузилишини ўрганиш муҳим эканлиги аниқ бўлди.

Модда тузилишини ўрганиш бир вақтнинг ўзида ҳам кимёвий ва ҳам физикавий усуллар ёрдамида бажарилиши мумкин. Барча кимёвий усуллар мазкур модда таркибидаги кимёвий боғлар, функционал гуруҳлар, айрим элементлар атомларига хос бўлган реакциялардан фойдаланишга асосланади. Бу реакцияларни ўтказиш маълум вақт ва кўп меҳнатни талаб қилади. Шунинг учун олимлар модда тузилишини аниқлашнинг физикавий усулларини ҳам ишлаб чиқишга эътибор қаратдилар. Физикавий усуллар аксарият ҳолларда, жуда кам миқдордаги модда ва меҳнатни талаб қилади. Бу усуллар модда билан ташқи майдон кучларининг таъсирлашуви

оқибатида модда тузулиши қонуниятларини ўрганиш ва таркибий қисмларини аниқлашга асослангандир.

Модда тузилишини ўрганиш ва унинг натижасида тупланган маълумотлар кимёнинг барча соҳаларини ўрганиш ва бу соҳаларда тегишли илмий изланишлар олиб боришга имконият яратади. Кимёвий ишлаб чиқариш ва технологиянинг самарадорлиги модда тузилиши тўғрисидаги маълумотлардан фойдаланишга асосланган. Моддаларнинг таркиби, тузилиши ва хоссалари ўртасидаги боғланишни ўрганиш ҳозирги замон техникаси ҳамда саноатининг олдиндан кўзда тутилган хусусиятларга эга бўлган турли-туман материалларни тайёрлаш учун дастуриламал бўлиб хизмат қилиши ҳеч шубҳасиздир.

Атомни мураккаблиги кашф қилиниши кимёда янги давр очди. Турли зарядларга ва массаларга эга бўлган заррачаларнинг мавжудлиги, уларнинг атом таркибини ташкил қилиши, материянинг ана шундай заррачаларнинг турли ҳилдаги мажмуаларидан иборат эканлигининг аниқланиши бу мажмуаларнинг мавжуд бўла олиш шарт-шароитлари, таркиби ва хоссаларини ўрганишни тақазо этди. Бу ўринда электромагнит майдонининг модда билан таъсирлашувини ўрганиш ва бу йўлда олинган натижалар хайратланарлидир. Бу маълумотлар жуда ҳам хилма-хил бўлиб, уларга таянган ҳолда моддаларнинг ички тузилиши, кимёвий боғланишининг турлари, энергетикаси, молекуланинг кутбли ёки кутбсизлиги ва шунга ўхшаш қатор хусусиятлар тўғрисида аниқ ва бир қийматли хулосаларга келиш мумкин.

Мазкур ўқув қўлланмада ушбу маълумотлар билан изчил танишиш, уларнинг назарий асосларини ўрганиш, улардан ҳар бир кимёгарни қизиқтирган саволларга жавоб олиш йўлида эришилган ютуқлар, кашф қилинган қонун-қоидалар, зарурият пайдо бўлганда бундай тадқиқотларни амалга ошириш имкониятига эга бўлиш йўллари изохлаб бурилган.

Атомлар оптик спектрларининг қизиқли тузилишга эга бўлиши. Франк-Герц тажрибаларининг натижалари, Бор постулатлари, Ритц тенгламалари ва қатор бошқа ҳодиса ва натижалар микрообъектлар классик физика қонунларига бўйсунмаслигини, уларнинг энергияси аксарият ҳолларда дискрет равишда ўзгаришини, траектория тушунчасини уларнинг фазодаги ҳаракатига қўллаб бўлмаслигини очиқ ойдин кўрсатди. Бунинг асосида уларнинг дуалистик табиати ётади. Де-Бройл формуласига биноан микрозаррачаларнинг массаси жуда кичик бўлганлиги учун уларнинг ҳаракатига маълум сезиларли тўлқин узунлиги тўғри келадики, натижада тўлқинларга хос бўлган ҳодисалар—интерференция, дифракция ёрқин ҳолда намоён бўлади. Шу каби қатор ҳодисалар асосида квант механикаси яратилди ва у микрообъектларни ўрганиш воситасига айланди. 1926 йилда Австрия физиги Эрвин Шредингер томонидан ёруғлик назариясига таянган ҳолда, ишлаб чиқилган тенглама энг муҳим постулат бўлди. Ψ - функциясининг физик маъносини тадқиқ қилиш микрообъектларнинг

қўпгина квант механика ҳоссаларини асослаш ва тушунтириш имкониятини берди. Масалан, айланма ва тебранма ўтишларда кузатиладиган танлаш кондалари асосида Шредингер тенгламасининг дискрет қийматли счимлари ётади. Шу сабабдан қўлланмага кириш сифатида квант механикасининг энг муҳим элементлари эслатиб ўтилди.

Қадимги грек олимлари Демокрит, Эмпидокллар тасаввур қилгандек, материянинг дискрет тузилиши тўғрисидаги фикрлар ва қарашлар XIX ва XX асрларда электронлар, протонлар, нейтронлар, мезонлар ва бошқа қатор элементар заррачалар мавжудлигини кашф этилиши билан тасдиқланди. Улардан ташкил топган атомлар, молекулалар, ионлар қанчалик мураккаб таркибга ва тузилишига эга бўлмасин, лекин массаларининг абсолют қиймати макрообъектларникига нисбатан жуда кичикиялигича қолаверганлиги учун, микрзаррачалар номи билан умумлаштирилди ҳамда квант механика қонунлари ва усуллари ёрдамида ўрганилмоқда. Шу сабабдан, қўллаида уларнинг ўзига хос хусусиятлари тўғрисида ҳам маълумотлар берилган. Кимёнинг барча соҳаларида элементлар атомларининг электрон тузилишига алоҳида эътибор берилади. Бу шубҳасиз асосли, албатта. Чунки элементлар ва улар ҳосил қиладиган кимёвий заррачаларнинг тузилиши, энергетикаси, ҳоссалари атомларнинг электрон тузилиши билан боғлиқ. Бу кимёвий боғланиш айниқса, ноорганика, аналитика, кинетика ва каттализ масалаларини ҳал қилишда муҳим роль ўйнайди.

Радиоактивлик, хусусан табиий радиоактивлик туфайли α, β, γ - нурларининг ядролар таркибидан ажралиб чиқиши, айниқса ЯМР спектроскопик усулнинг яратилиши ва кимёда жуда кенг қўламда қўлланилиши атомлар ядроларининг тузилиши тўғрисида ҳам етарли маълумотларга эга бўлишимизни тақоззо қилади. Шу сабабдан, атом ядросининг тузилиши тўғрисидаги илк маълумотларга алоҳида ўрин ажратилди ва урғу берилди. Маълумки, қаттиқ моддалар уларни ташкил қилувчи кимёвий заррачаларнинг бир-бирига нисбатан ўзаро фазовий жойлашишига қараб кристалл ва аморф ҳолатда мавжуддир. Кристалл моддаларда уларни ташкил қилувчи атомлар, молекулалар, ионлар ўзаро узоқ т артибли йўсинда жойлашадилар. Шунинг учун қўлланмада кристаллларни ҳосил қилувчи атом, молекулалараро, электростатик, металл боғлари тўғрисида ҳам маълумотлар келтирилган. Шунингдек, қўлланмада симметрия элементлари, кристалл ва молекулаларнинг фазовий тузилиши, молекулаларнинг электрмагнит хусусиятлари, айланма, тебранма ва электрон ўтишлар, нурнинг комбинацион тарқатилиш спектрлари тўғрисида ҳам имконият борича батафсил тўхталинган. Молекулаларнинг энергетикаси ва молекулулараро (дисперсион, поляризация, ориентацион) таъсирга ва уларнинг энергия қийматлари, кимёвий боғ ва молекулалараро таъсирнинг ўзига хос қўрилиши сифатида

намоён бўладиган водород боғини изохлашга ҳам алоҳида эътибор берилган.

Атомнинг мураккаблиги. Атом тузилиши тўғрисидаги асосий маълумотлар

Атом сўзи қадимги грек олимлари ва файласуфлари томонидан материянинг эиг кичик, бўлинмас қисмини англатувчи маънода қўлланилган бўлсада, XIX асрга келиб бу сўзнинг том маъноси тарихий аҳамиятга эга бўлиб қолажаклиги равшан бўлди.

Радиоактивлик, фотоэффект, электролиз, катод нурларининг кашф қилиниши моддани ташкил қилувчи бир хил, ёки ҳар хил турдаги атомлар бўлинмас заррачалар эмас, аксинча улар негизда α , β , γ -нурлари (радиоактивлик), электрон оқимлар пайдо бўлишини (катод нурлари ва фотоэффект) ва мусбат зарядланган металл ионлари ўзларига бир ёки бир неча электронларни бириктириб, авваллари бўлинмас деб ҳисобланган атомларни эмас, балки мураккаб таркибий қисмлардан иборат бўлган оддий модда, масалан, хоҳлаган металлни ҳосил қилишини кўрсатди. Дарҳақиқат, ташки магнит майдони билан таъсирлаша олувчи Крукс найчасидаги тоза мисдан ясалган катодни электр токи ёрдамида қиздирсак, катод ва анод ўртасида электр токи ҳосил бўлишининг сабабчиси бўлган зарядланган заррачалар оқими пайдо бўлишини кузатамиз. Инглиз олими Ж. Томсон биринчилардан бўлиб бу заррачалар манфий электр зарядига эга эканлигини аниқлади ва 1890 йилда Стони томонидан таклиф қилинган электрон атамасини уларга нисбатан қўллади. Бу заррачаларнинг тўхтовсиз равишда чиқарилиб турилиши атомларнинг мураккаб таркиб ва тузилишга эга эканлигидан ва уларда айниқса электронлар мавжудлигидан далолат беради.

Моддаларни ташкил қилувчи атомлар ўз табиати билан электронейтрал заррачалар бўлганлигидан, атомда манфий зарядланган электронлар билан бир қаторда, албатта, мусбат зарядланган заррачалар ҳам бўлиши шарт эканлигини Томсон тушуниб етди. Натижада, атомнинг тузилиши тўғрисидаги масала пайдо бўлди ва унинг ечимини топиш олимлар олдидаги янги муҳим вазифага айланди. Бу масалани ҳал қилиш йўлидаги биринчи уриниш ҳам электрон кашфиётчиси Томсонга тегишлидир. Томсон 1903 йилда тизимнинг барқарорлиги, унинг энергиясининг минималлиги принциpidан келиб чиққан ҳолда, мусбат ва манфий зарядланган заррачалар атомда ўзаро текис аралашган ҳолда жойлашган бўлади, деган гипотезани таклиф қилди. У шунингдек, α -нурларининг табиатини изчил ўрганиб, улар мусбат зарядли, анчагина катта массага эга бўлган заррачалар эканлигини кўрсатди. Эрнест Резерфорд Томсон гипотезаси устида иш олиб бориб, вакуумда жуда юпка олтин пластинкасига α -нурларини тик ҳолда йўналтирди. Агар атомларнинг ички тузилиши Томсон ўйлагандек бўлса, мусбат зарядланган

α -нурлар атомларда текис тақсимланган мусбат заррачалардан электростатик равишда итарилиб, атрофга сочилиши, ёки электронлар томонидан тортилиб, кинетик энергияси катта бўлганлиги учун пластинкадан ҳеч қандай қийинчиликсиз ўтиб кетиши кузатилиши керак. Амалда на у ва на бу ҳол кузатилмади, α -нурларининг деярли 99.9 фоизи пластинкадан ҳеч қандай тўсқинликка учрамаган ҳолда ўтиб кетди. Лекин унинг 0.01 фоизи худди бетон деворга урилган коптокдек ўз йўналишларини 180° , ёки ундан кичикроқ бурчакка ўзгартириб орқага қайтади. Бундай қутилмаган натижа Резерфордни жиддий ўйлантириб қўйди. Таҳриба бир неча марта қайтарилиб, унинг натижасига ишонч ҳосил қилинган, Резерфорд Томсон гипотезаси тасдиқланмаётганлигини тушуниб, ўзининг атом тузилиши тўғрисидаги планетар моделини таклиф қилди. Олтин пластинкадан қайтган заррачалар сонининг қайтарилиш бурчаклари бўйича тақсимланишини ўрганиш натижасида атомдаги мусбат зарядлар жойлашган сфера радиусининг ўлчами 10^{-13} см эканлигини, атом радиуси эса 10^{-8} см чамасида бўлиб бундай атом α -нурлари учун юқори даражада тўсқинсиз ўтказувчан тиниқ муҳит эканлигини кўрсатди. Мусбат зарядлардан ташкил топган сфера атомнинг ядроси деб аталди. Алохида - алохида мавжуд бўлиб, мусбат ва манфий зарядланган заррачалардан ташкил топган атомнинг барқарорлигини тушунтириш учун Резерфорд ўша вақтда қўлланилиб келаётган классик механика ва электродинамика қонунларига биноан атомнинг, бир томондан, электроннинг ядро атрофида айланиши натижасида пайдо бўладиган марказдан қочирма, иккинчи томондан мусбат ва манфий зарядланган заррачалар ўртасидаги тортилиш кучи билан қиймат томондан тенг йўналишлари бўйича ўзаро қарама-қарши бўлганликлари учун Ньютоннинг 3-қонунига биноан атом барқарор ҳолатда бўлади, деган хулосага келди ва ўзининг куйидаги тенгласмасини таклиф қилди:

$$F_{\text{мк}} = \frac{m_e V^2}{r} \quad (\text{марказдан қочирма куч}) \quad F_{\text{эл ст}} = -\frac{e^2}{r^2} \quad (\text{тортилиш кучи})$$

$$\text{Атом барқарор бўлганлигидан } F_{\text{мк}} + F_{\text{эл ст}} = 0, \text{ яъни } \frac{m_e V^2}{r} - \frac{e^2}{r^2} = 0$$

$$\text{тенглама келиб чиқади. Уни } r \text{ га кўпайтирсак, } m_e V^2 = \frac{e^2}{r} \text{ бўлади.}$$

Афсуски, тенгламада иккита номаълум ўзгариувчи V ва r лар мавжуд бўлганлиги учун, уни ечиб бўлмаслиги Резерфордга аён бўлди. Бу Дания олими Н. Бор ўзининг электроннинг атомдаги стационар ҳолатларини ифодаловчи тенгласини таклиф қилгунга қадар ечимсиз қолди. Н. Бор 1913 йилгача барча маълум элементлар учун чуқур ўрганиб бўлинган ва дискрет-чизикли тузилишли атом оптик спектрларини тушунтириш учун ўзининг стационар орбиталар постулатини фанга киритди Унинг фикрича, электрон ядро атрофида, биринчидан, маълум стационар орбиталар бўйича айланма ҳаракат қилади, иккинчидан, бундай ҳолда электроннинг

энергияси ўзгармас кийматга эга бўлади. Унингча, ядро атрофида айланаётган электроннинг ҳаракат микдори моменти фақат маълум дискрет кийматларнигина қабул қилиб ўзгара олади. Бу фикрни у математик равишда қуйидагича ифодалади:

$$m_e v r = n \hbar$$

Бу ерда m_e -электроннинг массаси;

V -унинг ядро атрофида айланиш тезлиги;

r -электрон ва ядро марказлари орасидаги масофа;

$n=1, 2, 3, \dots$ лар каби бутун сонлар

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ -Планкнинг келтирилган доимийлиги.

Битта элемент, масалан, водород атоми учун ёзилган Резерфорд тенгламаси ва Бор шартининг математик ифодасини бирга тенгламалар тизими, деб қабул қилиб, уни ечиш натижасида водород атомидаги электроннинг айланиш тезлиги $V=2110$ м/с ва радиуси $r=0,0529$ нм эканлиги топилди.

Атомлар оптик спектрларининг чизикли тузилишга эга эканлиги

Ҳозирги квант механикаси назариясига биноан ёруғлик фотонлардан иборат бўлиб, фазода унинг электромагнит майдони сифатида тарқалишидир. Ёруғлик бирон манба томонидан чиқарилиб тарқалиши ва ўз йўлида бошқа бир тизим томонидан синдирилиши, сочилиши, қайтарилиши мумкин. Элементларнинг нурланаётган атомлар тўпламига ёруғлик манбаи деб қаралади. Улар ўз энергияларининг камайиши ҳисобига турли частотага эга бўлган электромагнит тўлқинларини чиқариш хусусиятига эгадирлар. Кўринувчи соҳага тўғри келган нурларни бизнинг кўзимиз оқ ёки бошқа, турли ранглар сифати сезади ва кузатади.

Ҳар бир кимёвий элемент ўзининг атом спектрига эга. Бу спектрларнинг оптик соҳага тўғри келганлиги, биз юқорида айтганимиздек, турли ранглар ҳосил бўлишининг сабабчисидир. Шу сабабдан Na атомлари алангани сарик рангга, K атомлари пушти рангга бўяйди. Атом спектрлари ичида энг оддийси водород атоми спектридир. У жуда кўп олимлар ва мутахассислар томонидан текширилган, ҳосил бўлиш қонуниятлари ва сабаблари аниқланган. Оқ нурни, тўлқин узунликларига қараб, таркибий қисмларга ажратувчи асбобга спектроскоп дейилади. Агар ҳосил бўлган спектрни ёзма равишда қайд қила олувчи қурilmалар билан жиҳозланган бўлса, у спектрограф дейилади. Спектрлар туташ (яхлит), йўлли ва чизикли бўлиши мумкин. Атомларнинг спектрлари аксарият ҳолларда чизикли тузилишга эга. Водород атомидаги кўринувчи соҳага тўғри келувчи H_α , H_β , H_γ ва H_δ чизикларининг тўлқин узунлигини қуйидаги эмпирик формула орқали ифодалаган олим Бальмер бўлди(1885):

$$\lambda = B \frac{n^2}{n^2 - 4}$$

Бу формулада: В-доимий сон, n-иккидан катта бўлган бутун натурал сонлар каторидан иборат (n=3,4,5 ...).

Спектроскопияда купчилик ҳолларда тўлқин узунлиги ўрнига тўлқин сони деган катталиқдан фойдаланилади.

Тўлқин сони деб, 1см масофада жойлаштирила олиши мумкин бўлган тўлқинлар сонига айтилади.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \text{ см}^{-1} \text{ га частота эса } \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ с}^{-1} \text{ га тенг.}$$

Частота, деб электромагнит майдонининг 1 с мобайнида неча марта тебрана олишини кўрсатувчи сонга айтилади. Модомики, нур 1 секундда С см йўлни босиб ўтар экан, бунинг учун ν марта тебранган бўлади.

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \text{ ва } \nu = \frac{c}{\lambda} \text{ дан } \nu = \nu c \text{ га тенглиги келиб чиқади. Агар}$$

электромагнит майдони 1 см масофни босиб ўтаётган пайтда ν марта тебранса, частота деб унга нисбатан с марта катта бўлган масофани босиб ўтиш учун 1 дақиқа мобайнида рўй берадиган тебраниш сонига айтилади.

(1) формуладан

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{n^2 - 4}{n^2} \right) = \frac{4}{\beta} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

келтириб чиқарилади. Агар β ни R орқали белгиласак, охириги ифода куйидаги кўринишга бўлади:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \text{ Бор назарияси асосида.}$$

Бу ердаги R –Ридберг доимийлиги, дейилади. Ридберг доимийлиги

$$R = \frac{2\pi^2 m_e e^4}{ch^3} \text{ эканлиги маълум. R нинг унверсал доимийликларининг}$$

қийматларидан фойдаланиб топилган катталиги тажриба натижасида аниқланган $R = 109678 \text{ см}^{-1}$ қийматга жуда яқин келади. Водород спектрини ультрабинафша ва инфрақизил соҳаларда ўрганиш Бальмер сериясининг формуласидаги 2²ўрнига 1², 3², 4² ва 5² ларни қўйиб чиқиш йўли билан Лайман (1²) (УБ-сохада), Пашен (3²), Брекет (4²) ва Пфунд 5² (ИК-сохада) сериялари борлигини кашф қилишга имкон берди. Афсуски, водороддан кейинги элемент бўлган гелийнинг спектрал чизиқларини тажриба асосида аниқланган частоталарини Бор назарияси асосида ҳисоблаб топилганда олинган натижалар ўртасидаги тафовут анча катта бўлди. Маълумки, агар тажрибалар ҳам услубий, ҳам қўлланиётган қурилмалар жихатидан тизимли, принципиал хатоларга йўл қўйилмаган ҳолда ўтказилган бўлса, амалий ва назарий ишларимизда доимо тажрибавий натижаларга амал қиламиз, уларга таяниб иш олиб борамиз. Н.Бор назарияси асосида топилган натижалар ҳатто анчагина оддий тузилишга эга бўлган гелий

атоми учун тажрибага мос келмас экан, бундан назария нуқсонли деган хулоса келиб чиқади.

Н.Бор назариясининг даставвал иккита камчилиги бор эди.

1. Электроннинг ҳаракатини классик механика қонунлари асосида тушунтиришга уриниш.

2. Электронларнинг ҳаракати олдиндан маълум бўлган траекториялар бўйича рўй беради, деб ҳисоблаш.

Бу фаразларда микрозаррачаларнинг корпускуляр ва тўлқин табиати билан боғлиқ бўлган дуализм табиати ҳисобга олинмаган. Атомларнинг тузилишини ана шу дуалистик тайянч ҳисобга олиш билан яратилган квант (тўлқин) механикаси асосида ўрганилиши шартлиги аён бўлди.

Квант механикаси ва унинг асослари

Квант механикаси ҳозирги замонда барча микрообъект (атомлар, молекулалар, ионлар, озод радикаллар, комплекс бирикмаларнинг тузилишини, металллар, ярим ўтказгичлар, диэлектриклардаги кимёвий боғларнинг ҳосил бўлишини ва табиатини, молекулалараро таъсир хиллари ва сабабларини, умуман олганда, модда тузилиши тўғрисидаги деярли барча масалаларни ҳал этишда ягона назария сифатида кенг ва самарали қўлланмоқда. Ушбу қўлланманинг деярли барча қисмларида назарий асос сифатида квант механикасидан фойдаланилганлиги, унга таянилганлиги ва унинг қонун-қоидалари асосида хулосалар чиқарилганлиги сабабли, биз қуйида унинг асослари ва ўзига хос томонлари тўғрисида тўхталиб ўтамиз.

Квант механикасининг айрим муҳим тушунчалари ва катталиклари

Маълумки, жисмларнинг ўзидан ёруғлик чиқариб нурланиши кўпчилик ҳолларда уларнинг ҳароратига боғлиқ. «Квант» сўзи қандайдир физик катталикнинг навбатдаги ғалда бўлинмайдиган қисми, улуши («порцияси») деган маънони англатади. Унинг келиб чиқиши физикада атомизм (бўлинмаслик, атом – бўлинмас), принципининг қарор топиши билан боғлиқ. Антик дунёдан бошлаб материянинг тузилиши тўғрисида икки хил тушунча, қарама-қарши қарашлар мавжуд бўлган. Уларнинг биринчисига биноан материя узлуксиз тузилишга ва чексиз равишда бўлинувчанлик хоссасига, иккинчисига биноан эса, у, навбатдаги ғалда, яъни бўлиш жараёни энг охирига келганда бўлинмайдиган ҳисса, ташкилий миқдорлардан, порциялардан иборат бўлади. Материянинг бундай «охирги» бўлаклари атомлар дейилади. Ньютон ҳам модда ёруғлик каби бўлинмас атомлардан (корпускула)лардан ташкил топган, деган фикрнинг тарафдорларидан бири эди. Аммо модда ёки ёруғликнинг қандай бўлагини атом дейиш мумкинлиги тўғрисида аниқ фикр йўқ эди.

Дальтоннинг атомистик таълимоти бу масалага анчагина ойдинлик киритди. Маълумки, унинг гипотезасига кўра ҳар бир кимёвий элемент бир хил турдаги, муайян массага, шаклга ва бошқа хоссаларга эга бўлган бўлаклардан, яъни унинг атомларидан ташкил топган. Шундай қилиб, атомизм принципining ҳозирги кўриниши дастлаб кимёда берилган эди.

Лавуазье моддани мавжуд кимёвий усуллар воситасида таркибий қисмларга ажратиш мумкин бўлмаса, демак у, кимёвий элемент, деб атади. Унинг фикрича, водород, кислород, азот, хлор, фосфор ва бошқа кимёвий элементлар мавжуд бўлиб, уларни янги таркибий қисмларга ажратиш, бўлиш мумкин эмас. Шундай қилиб, айтиш мумкинки, Дальтон Лавуазьенинг элементларнинг бошқа оддий моддаларга бўлинмаслиги тўғрисидаги қарашларига таяниб, ўзининг атомизм назариясини яратди. Дальтон фикрича, атом кимёвий элементнинг минимал бўлинмас қисми, «порция»сидир. У муайян массага эга. Модданинг берилган массаси айрим атом массасининг қандайдир аниқ сонга кўпайтирилганига тенг. Масалан, бир моль элементнинг грамларда ифодаланган массаси (у «моляр масса» дейилади) шу элемент атомининг абсолют массасини Авогадро сони деб аталувчи N_A сонга кўпайтирилганига тенг.

Атомизм принципining табиатдаги иккинчи кўриниши сифатида элементар электр зарядининг кашф қилинишини кўрсатиш мумкин. Бу тушунча ва унинг миқдорий сони Фарадей томонидан электролиз ҳодисасини ўрганиш жараёнида киритилган бўлсада, электрон XIX аср охирида гипотеза сифада Гельмгольц томонидан асослаб берилган ва Дж.Томсон томонидан эса тажрибавий йўл билан кашф қилингандан кейингина аниқ маънога эга бўлди. Фарадей ва Гельмгольц элементар зарядга, барқарор, тинч массага, спинга эга бўлган ва фермионлар гуруҳига кирувчи фундаментал заррача деб қарадилар. Айрим олимлар электрон учта кваркдан иборат, деган фикрни айтган бўлсаларда, лекин экспериментал йўл билан бу фикрлар ҳозирча тасдиқланмаганлиги сабабли, электронни элементар (бўлинмас) электр зарядига эга бўлган заррача, деб ҳисоблаш давом этади. Худди шу тарзда протонни элементар мусбат заряднинг ташувчиси, деб айтиш мумкин. Протон – мусбат электрнинг «атоми», ташувчиси, яъни энг кичик мусбат электрни ўзида тутган фундаментал заррачадир.

Элементар электр зарядининг абсолют қиймати $|e|=1,602 \cdot 10^{-19}$ кл га тенг бўлганлиги, яъни жуда кичик қийматни ташкил қилганлиги учун макроскопик тажрибаларда заряднинг ўзгаришлари шартли равишда узлуксиз рўй беради, деб айтиш мумкин.

Классик электродинамика қоидаларига биноан, маълум марказ, хусусан, атом ядроси атрофида айланма ҳаракат қилаётган зарядланган элементар заррача – электрон ўзидан тўхтовсиз равишда энергия чиқариб, провардида, атом ядросига йиқилиши керак. Лекин бу атомлар барқарор тизим деган фикрга зид келади. Бу номувофикликни бартараф қилиш учун

электрон ядро атрофида текис таксимланган, сферик кават сифатида жойлашган деб айтиш мумкин. Бу вақтда электроннинг ядро атрофида айланиши кузатилмади ва у шарт ҳам эмас, айланиш тезлиги нолга тенг. Бундай ҳолдаги электрон атрофга энергия тарқатиб ядрога йиқилмади. Лекин бундай фараз ўз навбатида электроннинг корпускуляр хоссасига ва элементар (бўлинмас) электр зарядига эга эканлигига зид бўлади.

Энди микрообъектларни макрообъектлардан ажратишнинг объектив чегараси, шarti, мезони борми деган саволга жавоб берайлик. Агар биз ана шундай масалага аниқлик киритсак, унга таяниб иш тутишимиз ва маълум ҳолларда классик физика, қолган ҳолларда эса квант механикаси қондаларидан фойдаланиш лозимлигини ҳамда бунга амал қилишимиз шарт эканлигини идрок этамиз. *Микрообъектларда рўй берадиган ҳодисаларнинг ҳаммаси учун хос ва умумий бўлган мезон — бу таъсир квантидир.*

Элементар таъсир квантининг мавжудлиги — табиатнинг фундаментал қонуни эканлиги

Маълумки, биз ҳар қандай объектни кузатиш йўли билан ўрганамиз. Агар у кузатиш вақтида, кузатиш давомида, масалан, ёруғлик таъсирида ўзгармаса, унга «эътибор» қилмаса, уни «сезмаса» бундай объектни макрообъект, дейиш мумкин. Макрообъектга таъсирнинг ҳар қандай миқдори тўғри келаверади. Классик физикада макрообъектни кузатиш вақтида унга кўрсатиладиган минимал таъсир чегараси тўғрисида масала кўтарилмади, акс ҳолда уни микрообъект, деб айтишга тўғри келади.

Атомлар микрообъектларга энг яққол мисол бўла олади. Чунки, улар макрообъектлардан ўз ўлчамлари билан тубдан фарқ қиладилар ($r_{\text{атом}} \approx 10^{-10}$ м), ўзаро эса ўлчамларининг ва боғланиш энергияларининг яқинлиги билан тавсифланадилар. Шундай экан, микрообъектларни кузатиш вақтида уларга кўрсатиладиган таъсирнинг минимал миқдорига ҳам қандайдир чеклаш шартлари қўйилиши керак. Бошқача қилиб айтганда, микрообъектларни кузатаётган пайтимизда уларга кўрсатилаётган таъсирнинг минимал катталигига оид қандайдир шарт қўйилиши керакми, агар керак бўлса, унинг қиймати қандай бўлиши керак?

Микротизимларга кўрсатиладиган таъсирнинг қандайдир минимал қийматга эга бўлишлик шarti — бирор жараён натижасида бундай объектларнинг энергиясини, импульсини ва импульс моментини дискрет равишда «сакраб» ўзгаришидир. Атомлар оптик спектрларининг чизикли тузилишга эга эканлиги (бу XIX асрнинг иккинчи ярмидаёқ тажрибада, амалий кўрсатилган, аниқланган эди) юқорида айtilган ўзгаришнинг дискретлигидан келиб чиқади.

Демак, микрообъектлар учун таъсирнинг универсал, минимал қиймати мавжуд бўлмоғи керак. Шуниси қизиқки, табиатда таъсирнинг

бундай минимал қиймати ҳақиқатда ҳам мавжуд экан. Масса ва заряднинг дискрет ўзгариши, яъни «атомистик» табиатга эга эканликлридан Макс Планк 1900 йилда таъсир ҳам дискрет қийматга эга бўлишини ва унинг табиатда учрайдиган энг кичик бўлаги – атоми h га тенг эканлигини фанга киритди. Бу кашфиёт табиатнинг янги фундаментал қонуни бўлиб чиқди. Бу кашфиётга Планк Вин ва Релей Джинсларнинг абсолют қора жисмнинг нурланиш равшанлигини нурлар частотаси ёки тўлқин ўзунлигига боғлиқлигини тушунтиришга уринган ва классик физика принципларига асосланиб чиқарилган формулаларини тажриба натижалари билан келиштириш мақсадида, ҳар бир ҳароратда қора жисм ўз энергиясини $E=h\nu$ формуласи билан ифодаланадиган энергия миқдори (порцияси, кванти) сифатида чиқаради, деган инкилобий фикр асосида эришди. Планк гипотезасига биноан, абсолют «қора жисм» қатор гармоник осцилляторлар – нур чиқарувчи ёки нур ютувчилардан иборат ва уларнинг энергияси нурланиш вақтида дискрет равишда сакраб ўзгаради. $h\nu$ -квант осциллятор нурланиш энергиясининг бўлиnmас қиймати, порциясидир.

Планк абсолют қора жисмнинг атомлари электромагнит майдони билан таъсирлашади ва бу таъсир вақтида иккита моддий объект классик физика принципларига биноан исталганча кичик миқдордаги энергия билан алмашмасдан, унинг энг кичик қисми $E=h\nu$ га тенг бўлган квант сифатида алмашади, деб таъкидлади ва тажриба натижаларига мос келадиган ифодани асослашга муваффақ бўлди. Бу ифодадаги h -Планк доимийлиги дейилиб, табиатда мавжуд бўлган минимал таъсирнинг универсал миқдорий тавсифидир. $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ дж/Гц, $h=2\pi=1,0510^{-34}$ дж/сек.

Демак, h таъсирнинг элементар кванти (порцияси), таъсирнинг «атоми»дир. Табиатда турли тизимлар ўртасида рўй берадиган таъсирлашув вақтида улар ўзаро $Nh\nu$ ($N=1, 2, 3, \dots$) квантлар миқдорида алмашадилар. h -нинг борлиги микрообъектлар, атом тизимларининг энергияси сакраб ўзгариши ва дискрет қийматларга эга бўлиши асосида ётади. h жуда кичик қийматга эга бўлганлиги учун макрообъектлар билан рўй берадиган жараёнларда ўзини намоён қила олмайди. Чунки, бу жараёнлар энергиянинг катта миқдорда ($\Delta E \gg h\omega$) ўзгариши билан боғлиқ равишда содир бўлади. Шу сабабдан макрообъектларнинг энергияси узлуксиз ўзгараётгандек туюлади. Бундай жараёнлар объект энергия алмашинаётган вақтда, айтайлик, битта ёки иккита квантнинг кам, ёки кўплигининг тизим учун ҳеч қандай аҳамияти йўқ.

Ҳозирги вақтда таъсир кванти h нинг мавжудлиги хилма-хил микрообъектларда ўтказилган жуда кўп тажрибалар йўли билан тасдиқланган. Барча ҳолларда h учун бир хил қиймат келиб чиқади. Бу эса унинг у ёки бу аниқ тизимга бевосита алоқадор эмас, балки ҳар қандай тизим учун умумийлигини, универсаллигини кўрсатади. Ёруғлик тезлиги c фақат ёруғликка алоқадор эмас, у ҳар қандай моддий объектнинг тезлиги

«С» дан катта бўлаолмаслигини, тезликка кўйилган максимал чегара, универсал доимийлик эканлигидан далолат беради. Худди шунга ўхшаб, \hbar таъсир қийматига кўйилган минимал чегара бўлиб, у ҳам универсал хусусиятга эга. Унинг универсаллиги шундан иборатки, микрообъектлар ўзаро алмашина оладиган ҳар хил физик катталиклар у орқали бевосита ифодаланиши мумкин: масалан, $[\hbar] = [\text{энергия} \cdot \text{вакт}]$ $[\text{импульс} \cdot \text{масофа}] = [\text{момент}]$. Микродунёда масофа ва вақт ўзлуксизлигича қолганлиги сабабли, импульс моментларининг алмашилиши дискрет равишда порциялар кўринишида рўй беради, яъни \hbar бу катталикларнинг дискрет ўзгаришини белгилайди. XX асрда \hbar ни эътиборга олиб яратилган квант механикаси микрообъектлар механикасидир. \hbar ни эътиборга олмаса ҳам бўладиган ва макрообъектларда рўй берадиган жараёнлар учун квант физикасини классик физика билан алмаштирилса бўлади. Демак, классик физика квант физикаси доирасида жузъий кичик ҳолдир. Бу ҳол Н.Борнинг мослик принципи, дейилади.

Спин. Электроннинг спин ҳолати тўғрисида

Айрим фотон билан алоҳида олинган электроннинг илгариланма ҳаракат хоссалари кўп томондан ўхшашдир. Фотонда қутбланиш каби ички хосса бўлганидек, «тинч» турган ҳолатидаги массаси нулдан фарқ қилувчи микрозаррачалар вақили бўлган электронда ҳам унинг илгариланма ҳаракати билан мутлақо боғлиқ бўлмаган ички ҳолатлар мавжудми деган саволга квант механикаси ижобий жавоб беради. Дарҳақиқат, биз ҳозирги кунгача эга бўлган маълумотларга биноан, электрон таркибий қисмларга уни ташкил этувчи қисмлари бўлмаган (кварклар тўғрисидаги гипотезалар ҳозирча ўз тасдиғини топганича йўқ) яхлит нуктавий заррачадир. Шунинг учун унга фақат илгариланма ҳаракатга хос деб қараш мумкин эди. Аммо атомларнинг кўпчилик хоссаларини, хусусан ташқи магнит майдонида ўз тўғри чизиқли йўлидан четланишини, тушунтириш учун электрон ўзига хос ички ҳолатларга эга, деб ҳисоблаш лозим бўлди. Бундай фикрни биринчи бўлиб илгари сурган олим австриялик Вольфганг Паулидир. У 1924 йилда атомларнинг турли хоссаларини тушунтириш мақсадида, уларнинг ажралмас конституцион таркибий қисми бўлган электронлар учун икки хил ички ҳолат хос бўлиб, бу ҳолатларнинг физикавий таснифлари классик аналогларга эга эмас деган фикрни ўртага ташлади. Бу ҳолатлар электрон жуда кичкина ($r_e = 1 \cdot 10^{-13}$ см) заррача бўлишига қарамай, ўзига хос механик моментга эга деган хулосага келишни тақозо этади. Агар биз Дж. Уленбек ва С.Гаудсмитлар ўйлагандек (1925 йил), бу механик момент электроннинг ўз «ўқи» атрофида айланма ҳаракат қилиши (спин-spinning-айланиш) билан боғлиқ десак, $M = r_e \cdot p_e = m_e \cdot v_e \cdot r_e$ ифодасидаги айланиш тезлиги $v_e = v_{\text{айланиш}}$ ёруғлик тезлигидан ҳам катта қийматга эга бўлиши керак. Аммо

нисбийлик назариясига биноан табиатдаги энг катта тезлик — бу ёруғлиkning тезлиги $c=300000\text{ км/с}$ дир. Демак, юқорида қайд қилинган ва электронга хос бўлган ички ҳолатни айланиш билан эмас, балки бошқа сабаб билан тушунтириш, боғлаш зарурияти туғилади. Электрон қанчалик кичик бўлмасин, барибир, у маълум ҳажмга, ўлчамга, ўзига хос ички тузилишга эгаки, бунинг натижаси сифатида унинг ичида ўзаро нозквивалент йўналишлар мавжуд бўлишини кутиш мумкин.

Ана шу ҳажм чегарасида электроннинг массаси нотекис, носимметрик, қолаверса, носферик тақсимланган, деб қараш лозим. Ваҳоланки, шундай экан электрондек зарядланган заррачанинг электр заряд зичлиги ҳам унинг ҳажми доирасида носимметрик тақсимланган бўлиши керак. Демак, электронга хос бўлган тегишли электр майдони носимметрикдир. Бундан унинг магнит моментиға эга бўлиши келиб чиқади. Электронга хос бу ноумумий магнит моменти, албатта, йўналишға эга бўлган вектор катталиқ бўлиб, у атомнинг ички магнит майдонида ёки ташқи магнит майдониға нисбатан икки хил йўналишға эга бўла олишлиги лозимлигини тақозо этади. Бу ҳолатда уларни спин ҳолатлар деб айтиш одат бўлиб қолган. Ўзига тегишли механик момент икки хил йўналишға эга бўла олиши билан боғланган:

$$m_s(1) = \hbar \sqrt{s(s+1)} \quad \text{ва} \quad m_s(2) = -\hbar \sqrt{s(s+1)}$$

Ушбу ифодалардаги s -спин квант сони дейилади. У $\frac{1}{2}$ га тенг. s -ўрниға унинг қиймати қўйилса:

$$m_s(1) = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{1}{2} \hbar \sqrt{3} \approx +\frac{1}{2} \hbar$$

$$m_s(2) = -\hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = -\hbar \sqrt{\frac{3}{4}} = -\frac{1}{2} \hbar \sqrt{3} \approx -\frac{1}{2} \hbar$$

Одатда $m_s = \pm \frac{1}{2} \hbar$ деб ҳисобланади.

Электронларда бўлгани каби, фотонда ҳам унинг циркуляр кубтланиши билан боғлиқ спини мавжуд бўлиб, у \hbar га тенг. Атом физикаси турли спин ҳолатларининг мавжудлиги ҳар қандай микрозаррчаларға хос бўлган хусусият бўлиб, улар ўзаро Планк константаға тенг ҳолатда фарқ қилишини кўрсатади. Электроннинг икки хил спин ҳолати ҳам ўзаро \hbar га фарқ қилади:

$$\Delta E = E_1 - E_2 \approx \frac{\hbar}{2} - (-\frac{\hbar}{2}) = \hbar$$

Агар элементар таъсир квантланмаган катталиқ бўлганда эди, Планк доимийсига эҳтиёж қолмас ва микрозаррачаларнинг ҳолатлари узлуксиз равишда ўзгараверар эди. Ваҳоланки, универсал, фундаментал катталиқ бўлган \hbar нинг мавжудлиги элементар заррачаларнинг турли ҳолатлари ўзаро энг камида \hbar га тенг қиймат билан фарқ қилишини асослайди, буни унутмасликни талаб қилади. Микрозаррачалар ҳолатини белгилаш уларнинг энергияси ўзгаришини ҳисоблашда, \hbar хал қилувчи омилдир.

Хулоса. Микротизимларнинг ҳолатларига хос катталиқлар энергия импульс, импульси моменти \hbar га бозлиқ ҳолда дискрет равишда ўзгаради.

Элементар заррачалар

Материянинг, хусусан модданинг дискрет тизимга эга эканлиги, у элементар заррачалардан ташкил топган, деган ғояга олиб келди ва ҳозирги вақтда бу фикр ҳеч кимда шубҳа туғдирмайди.

Элементар заррачалар, деб материянинг энг кичик бўлакларига айтилади. Элементар деган тушунча аслида бу хилдаги заррачалар мутлақо бўлинмайди деганидир. Лекин қатъий хулоса чиқаришга шошилмаслик лозим. Чунки, ҳозирги кунда элементар, деб ҳисобланган айрим муҳим барқарор заррачаларнинг анчагина мураккаб ички тузилишга эга эканлиги аниқланмоқда. Шундай экан, бугунги кунда элементар заррачалар, деб нималарга айтилади? Энг кичик манфий электр заряд миқдорига эга бўлган электрон, электромагнит майдонини ташкил қилувчи ва унинг энергияси узатилишини амалга оширувчи фотонлар ҳам элементар заррачалардир. Элементар заррачаларнинг ўлчамлари (10^{-13} см= / ферми= / фемтометр), массалари, зарядлари, спинлари билан яқиндан танишмасдан, қаттиқ кристал моддаларнинг, молекулалар, ионлар, радикаллар ва атомларнинг, атом ядроларининг тузилиши ва хоссалари тўғрисида тўғри илмий-назарий тасаввурга эга бўлиш мумкин эмас. Чунки, улар кимёвий заррачалардир Қуйидаги жадвалда айрим, энг муҳим элементар заррачаларга тегишли маълумотлар келтирилган.

Энг муҳим элементар заррачаларга тегишли маълумотлар жадвали

Ойласи		Номи	Белгиси		Тинч масса (электрон- нинг тинч массаси ўлчамлари)	Спин	Парчаланиш схемаси	Яшаш даври
			Зар-рача	Антив- рача				
Электромаг- нит майдон		Фотон	\square		0	1	Барқарор	∞
Лептонлар	Электрон ойласи	Электрон нейтрино	ν_e	$\bar{\nu}_e$	0	1/2	Барқарор	∞
		Электрон	e^-	e^+	1	1/2	Барқарор	∞
	Мю – мезон ойласи	Мю – мезон нейтриноси	ν_μ	$\bar{\nu}_\mu$	0	1/2	Барқарор	∞
Барйонлар мезонлар	Мю – плос ойласи	Пи – плос мезон	π^+	π^-	273	0	$\pi^+ \rightarrow \mu^+ + \nu_\mu$ $\pi^+ \rightarrow e^+ + \nu_e$	$2,6 \cdot 10^{-6}$
		Пи – нуль мезон	π^0		264	0	$\pi^0 \rightarrow 2\gamma$	$1,8 \cdot 10^{-16}$
	Нуклонлар	Протон	p	\bar{p}	1836	1/2	Барқарор	∞
		Нейтрон	n	\bar{n}	1839	1/2	$n \rightarrow p + e^-$	$1,0 \cdot 10^8$
	Гиперонлар	Сигма – плос заррача	Σ^+	Σ^-	2328	1/2	$\Sigma^+ \rightarrow p + \pi^0$ $\Sigma^+ \rightarrow n + \pi^+$	$0,8 \cdot 10^{-10}$
		Сигма – нуль заррача	Σ^0	Σ^-	2343	1/2	$\Sigma^0 \rightarrow \lambda^0 + \pi^0$	$1 \cdot 10^{-14}$
		Сигма – минус заррача	Σ^-	Σ^+	2333	1/2	$\Sigma^- \rightarrow n^0 + \pi^-$	$1,6 \cdot 10^{-10}$

Жадвалда келтирилган элементар заррачаларга изоҳ берамиз.

Фотонлар ёруғлик, рентген нурлари, радиактив парчаланиш вақтида ҳосил бўладиган нурларни ташкил қилади.

Электрон нейтриноси ядроларнинг β парчаланиши вақтида пайдо бўлади.

Ҳозирги вақтда фанда 200 га яқин заррачалар маълум бўлиб, улардан 34 тасини энг муҳим, асосий, фундаментал заррачалар, деб аташ мумкин. Булардан 6 таси тинч массага эга бўлмай, ёруғлик тезлиги – С га тенг тезлик билан ҳаракат қиладилар. Булар жумласига – фотон, гравитон, иккита нейтрино ва иккита антинейтринолар кирази. Қолган 28 та заррача ёруғлик тезлигидан секин ҳаракат қиладилар ва ҳар хил катталикларга эга бўлган тинч массаларга эгадир.

34 та фундаментал заррачаларни куйидаги синфларга ажратиш мақсадга мувофиқдир:

1). Фермионлар

8-барион - протон, нейтрон ва 6 та янада оғирроқ бўлган заррачалар.

8-антибарионлар

8-лептонлар ва антилептонлар

2). Бозонлар

8-мезонлар ва антимезонлар

г- фотон, гравитон.

Фермионларнинг ноумумий механик моменти - спинлари $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ каби бутун каср сонлардан биттасига эга бўлиб улар Ферми-Дирак статистикасига бўйсундиладир. Мазкур статистикага биноан кўп заррачали тизимда ҳар бир заррача факат ўзига хос ҳолатга эгадир. Фермионларнинг ҳолати Паули принципига бўйсунди.

Бозонлар фермионлардан шу билан фарқ қиладиларки, уларнинг ноумумий механик моментлари—спинлари 0.1.2 каби бутун сонларнинг биттасини қабул қилади. Бозонларга хос бўлган хусусият шундан иборатки, тизим учун хос бўлган айнан бир ҳолатда жуда кўп, чексизгача тенг бўлган сонли заррачалар жойлашиши мумкин. Бозонларни изоҳловчи статистика Бозе - Энштейн статистикаси, деб юритилади.

Фундаментал заррачаларнинг баъзилари модда асосини ташкил қилса, айримлари уларнинг антизаррачаларидир. Бизнинг атрофимизда асосан моддалар мавжуд ва улар барионлар (протон, нейтрон) ва лептонлар электронларидан ташкил топган. Антизаррачалар ва антимоддалар мавжудлигини квантмеханик назария асосида инглиз олими П.Дирак қаромат қилган. Улар коинотнинг бошқа қисмларида мавжуд бўлиб, агар мободо Ер яқинига келиб қолсалар, ўз заррачалари моддалар билан учрашиб аннигиляцияга учрайдилар ва тинч массага эга бўлган заррача ҳолидан квантлар (фотонларга) айланиб кетадилар. Масалан;

электрон+позитрон \rightarrow $2h\nu$
(заррача) + (антизаррача) $\rightarrow 2h\nu$ электромагнит майдон квантлари.

Шу сабабдан бизнинг атрофимизда асосан заррачалардан ташкил топган моддаларгина мавжуд. Заррача ва антизаррачаларни ўзаро таққосласак, уларнинг баъзи кўрсаткичлари айнан бўлиб, баъзилари бир-бирига тесқари эканлигини кўрамиз; агар заррача ва антизаррачалар зарядга эга бўлсалар, уларнинг массалари ўзаро тенг, зарядлари эса тесқари қийматларга эга бўлади.

Демак, $m(\text{электрон})=m(\text{позитрон})$; лекин: $e(\text{электрон})<0$

$e(\text{позитрон})>0$

$m(\text{протон}) = m(\text{антипротон})$

e (протон) >0 , e (антипротон) <0 бўлади.

Фотон ёки электромагнит майдоннинг бир бўлаги бўлган ёруғлик кванти фундаментал заррачалардан биридир. Ньютон ёруғликнинг ҳам корпускуляр, ҳам тўлқинлик табиатини ҳисобга олган эди. XIX асрга келиб дифракция ҳодисалари муваффақиятли равишда ўрганила бошлангач, ёруғликнинг тўлқин назарияларига эътибор кучайди. Ҳозирги кунда квантларга бир вақтнинг ўзида ҳам заррача ва ҳам тўлқин табиатига эга, деб қаралади. Дарҳақиқат, 1905 йилда А.Эйнштейн агар ёруғлик заррачаларнинг айрим кўрсаткичларини ўзида намоён қилувчи объект деб қаралса, ўша вақтгача тушунтирилиши қийин бўлган жуда кўп ҳодисаларни осонлик билан тушунтириш мумкинлигини асослаб берди ва уларни ёруғлик заррачалари (ИК билан кўрунувчи, ультрабинафша нурлар, радио тўлқинлари, гамма-нурлар), деб аташни таклиф қилди. Ўша даврдан бошлаб бу атама кенг қўлланила бошланди. 1926 йилда Льюис бу заррачаларни фотонлар деб аташни таклиф қилди.

Ўз навбатида, микрозаррачалар тўлқин табиатига эга бўла олишини 1924 йилда француз физиги Луи де Бройль кўрсатди. Массаси m га тенг бўлган ва v тезлик билан тўлқинсимон ҳаракат қилаётган микрозаррача билан боглиқ бўлган тўлқиннинг узунлиги λ қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

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

Электронларнинг тўлқин табиатига эга эканлиги тажриба йўли билан, уларнинг юпка металл кристаллари орқали ўтганларида, дифракцияланиш ҳодисаси туфайли тасдиқланди. Фақатгина элеткронлар эмас, балки нейтронлар ва бошқа микрозаррачалар ҳам дифракцияга учрайди. Нейтронларнинг молекулалардаги ядролар томонидан сочилиб дифракцияланиши нейтронография асосини ташкил қилади. Бу усул воситасида координталари бошқа усуллар билан аниқлаб бўлмайдиган енгил ядролар, хусусан, водород атомларининг молекулалардаги ҳолати аниқланади.

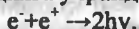
Фотон билан моддий заррачалар ўртасидаги асосий фарқлардан бири шундан иборатки, фотон вакуумда доимий тезлик-ёруғлик тезлиги ($C=300000$ км катталиқка эга бўлган тезлик) билан ҳаракат қилади.

Доконлар тебранаётган электр диполлар, масалан, атомлар томонидан чиқарилиши ёки ютилиши мумкин. Ҳар бир атом ядро ва унинг атрофида айланиб юрган электрондан иборатлиги учун, у айнан электр диполи деб қаралади. Иккита масса (масалан Ер ва Ой, турли жисмлар) ўртасидаги таъсир гравитацион тўлқинларнинг асосини ташкил қилувчи гравитонлар воситасида амалга ошади, деб ҳисобланади. Аммо ҳозиргача гравитонлар тўғрисида деярли ҳеч қандай маълумотга эга эмасмиз.

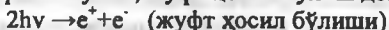
Фундаментал заррачаларнинг кашф қилиниши

Электрон 1897 йилда катод нурлари сифатида Дж.Дж. Томсон (Лорд Кельвин) томонидан кашф қилинди. Протон 1886 йилда немис физиги Е.Гольдштейн томонидан Крукс найчасида + зарядли заррачалар сифатида кузатилди. В.Вин унинг массасини зарядига нисбатини аниқлади. $m(p)/e(p) = 1836$ га тенг яъни, протоннинг заряди электрон зарядининг тескари қийматига тенг, массаси эса электроннинг массасидан 1836 марта катта эканлиги аниқланди.

Позитрон–мусбат зарядли электрон-антиэлектрон 1932 йилда К.Д. Андерсон (АҚШ) томонидан кашф қилинди. У космик нурлар таркибида ва катод нурларнинг моддалар билан таъсирланиши вақтида пайдо бўлади. Электронлар ва позитронлар антизаррачалар булганликлари учун, улар ўзаро тўқнашган вақтда аннигиляцияга учрайдилар:



Натижада, катта энергияга эга бўлган иккита фотон (квант) пайдо бўлади. Андерсон томонидан кузатилган позитронлар юқори энергияга эга бўлган космик нурларнинг Ердаги моддалар билан тўқнашган пайтда электрон ва позитронга айланиши туфайли кузатилган эди. Бу ҳодиса аннигиляциянинг тескариси бўлиб, жуфт ҳосил бўлиш дейилади:



Бу мисолларда материянинг модда кўриниши (e^+ елар) билан унинг майдон кўриниши ($h\nu$ лар) ўртасида ўзаро бир-бирига ўтиши кузатилади.

Нейтрон 1932 йилда Англия физиги Чедвик томонидан кашф қилинган.

${}^9_4\text{Be} + \alpha \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ α - нур моддадан ажралиб чиқаётган гелий ядроларидир.

Нейтронлар электр зарядига эга бўлмаганлиги учун ядролар ичига анча осон кириб бораверади. Агар қўшни ядрогача бўлган масофа 10^{-14} м кичик бўлса, нейтрон ядро билан таъсирлашиши, масалан, унинг томонидан бириктириб олиниши мумкин. Бу эса янги ядрони беқарор ҳолатга ўтказди ва натижада радиоактив парчаланиш ҳодисаси рўй бериши мумкин.

Антипротон 1955 йилда Сегре, Чимберлен, Вейганд ва Инсилантис деган олимлар томонидан Берклидаги синхротрон ёрдамида кашф қилинди.

Космик нурлар жуда катта энергияга эга бўлган ва коинотдан Ерга келадиган заррачалардир. Космик нурларни ўрганиш позитрон билан бир қаторда жуда кўп бошқа фундаментал заррачаларни кашф қилиш имкониятини берди.

Юқори энергияга эга бўлган бундай заррачалар ўзаро ёки муҳит билан таъсирлашуви натижасида янги заррачаларнинг ҳосил бўлиши Вильс камераси (совуши натижасида ўта тўйинган сув буғи билан

тўлган идиш), ёки Глайзер камераси (1952 йилда кашф қилинган) воситасида ўрганилади. Унда ўта совитилган водород буғидан фойдаланилади.

Ноаниқлик ифодаси

Атомлар энергиясининг дискрет равишда сакраб ўзгаришини, электрон оқимининг ёруғлик тўлкинлари каби, моддаларнинг кристалл панжаралари орқали ўтганда интерференцияга учрашини классик физика нуктаи-назаридан тушунтириб бўлмайди.

Бу саволларга жавоб беришда квант механикаси қўл келади. Квант механикаси яратилишининг сабаби шундан иборатки, ёруғлик ва нурланишга, Ньютон корпускуляр нуктаи назардан, Гюйгенс эса эластик мухитда кўндаланг тўлкинларнинг тарқалиши деб қараб келган бўлишига қарамай, фотоэффект, Комптон эффекти, интерференция, дифракция ходисаларини фақат корпускуляр (Планк, Эйнштейн), ёки фақат тўлкин гипотезаси (де Бройль – Шредингер назарияси) асосида тушунтириб бўлмайди.

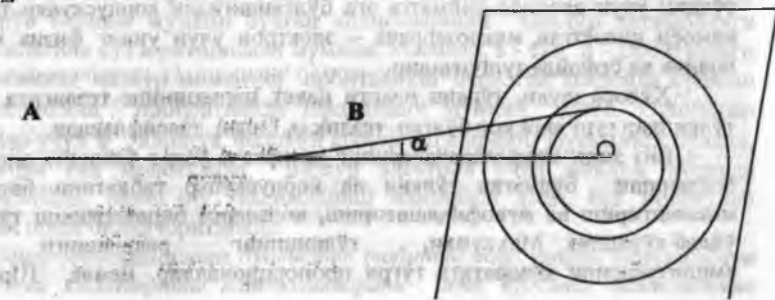
Квант механикаси ёруғлик ва микрозаррачаларнинг дуалистик табиатини биргаликда, бараварига тўлиқ равишда ҳисобга олиш асосида яратилди. У электроннинг ҳам тўлкин, ҳам заррача сифатида намоён бўлишини тушунтиради.

Электронларнинг тўлкин табиати улар оқимининг дифракцияланишида намоён бўлади. Ўз вақтида дифракцияланиш ходисасидан Рентген нурларининг тўлкин табиатини исботлаш учун фойдаланилган эди. Концентрлик халқалардан иборат бўлган дифракцион манзарадан фойдаланиб, дифракцияланаётган нурнинг тўлкин узунлигини Вульф-Брэггларнинг қуйидаги формуласи асосида топиш мумкин:

$$n\lambda = 2d \sin \alpha \quad (1)$$

У ернига $\sqrt{\frac{2eF}{M_{\text{э}}}}$ қўйсак, $\lambda = \frac{h}{m\sqrt{\frac{2eE}{m}}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{\text{э}} \cdot e} \sqrt{E}}$ бўлади. Бу ифодани

$\lambda = \frac{h}{p}$ деб ёзиш мумкин.



Электрон окими учун Вульф-Брэгтлар формуласини тадбик қилаётган пайтда тўлқин узунлиги λ сифатида нимани тушуниш керак? Крукс найчасида тезлаштирилаётган электроннинг кинетик энергияси $m_e v^2/2$ га, у эса, ўз навбатида, электронни электр майдонидан олган энергияси eE_0 тенг. Бу ерда e -электроннинг заряди ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл), E_0 -эса катод ва анод орасидаги тезлаштирувчи потенциал (V). Анод томонга ҳаракат қилиб кетаётган электрон учун $m_e v^2 = 2eE_0$ бўлади. Бундан $V = \sqrt{\frac{2eE_0}{m_e}}$ келиб чиқади.

Де-Бройль формуласига биноан $\lambda = h/p = h/mv$.

Демак, электрон ҳаракатига тўғри келган тўлқин узунлиги майдон қучланишлигига тескари пропорционал бўлган катталик экан.

Бунда биз электроннинг корпускуляр табиати билан боғлиқ тезлиги v , импульси $p = mv$ ва кинетик энергияси $mv^2/2$ дан ҳамда тўлқин табиати билан боғлиқ бўлган тўлқин узунлиги (λ), частотаси $\nu = E/h$ ва тезлиги v дан баб-баробар фойдаланаямиз. Лекин шу ўринда тезлик тўғрисида андак мулоҳаза юритиш ўринлидир. Агар электроннинг тўлқин табиатини эътиборга оладиган бўлсак, у билан боғлиқ бўлган тўлқин учала катталик – Де Бройль тўлқин узунлиги λ_d , частота ν ва фазовий тезлик v_ϕ билан тавсифланади. $\lambda_d \nu = v_\phi$ (ёруғлик учун бу боғланиш $\lambda \nu = c$ кўринишига эга). Биз юқорида λ_d ва ν ўртасидаги боғланишни аниқладик: $\lambda_d = h/m v$. Шунингдек, частота билан фазовий тезлик ўртасидаги боғланишни аниқлаш мақсадга мувофиқдир. Аммо на частота - ν , на v_ϕ ни тажриба йўли билан аниқлашнинг имконияти йўқ. Бундан ташқари фазовий тезлик чексиз давомийликка эга бўлган монохроматик тўлқинни хусусиятлайди. Электрон эса фазовий чекланган, корпускуляр тавсифга эга бўлган объект бўлганлиги сабабли, уни тўлқин пакетидан ва шу пакетга хос бўлган турли тўлқинлар гуруҳининг ўртача тезлиги v_r билан тавсифлаш мумкин. Монохроматик тўлқин учун $v_\phi = v_r$. Тўлқин пакетидagi ҳар бир монохроматик тўлқиннинг ўзига хос фазовий тезлиги бор. Тўлқин пакети учун эса унинг марказининг тезлигини ифодаловчи v_r дан фойдаланамиз. Тўлқин пакети баъзи ҳолларда цуг деб аталади ва унинг учун $v_r \neq v_\phi$ дир. Фазовий тезлик тўлқин пакетини ташқил қилувчи ҳар бир монохроматик тўлқин учун алоҳида қийматга эга бўлганлигидан корпускуляр табиатни намоён қилаётган микрозаррача – электрон учун унинг физик маъноси ноаниқ ва бефойда тушунчадир.

Хулоса шуки, тўлқин пакети пакет марказининг тезлигига тенг ва тўлқинлар гуруҳига хос бўлган тезлик v_r билан тавсифланади.

Биз энди микрозаррачаларнинг ҳозиргача ўзаро бевосита алоқаси ва боғланиши бўлмаган тўлқин ва корпускуляр табиатини бир-бирига мослаштириш ва мувофиқлаштириш, қолаверса бирлаштириш тўғрисида ўйлаб кўрайлик. Маълумки, тўлқиннинг равшанлиги унинг амплитудасини квадратига тўғри пропорционал дир. Демак, Шредингер

киритган ψ ни электрон ψ ни электрон ψ ни электроннинг амплитудаси десак, ψ ни навбатида, ψ^2 ни электрон ψ ни электроннинг равшанлиги дейишимиз мумкин. Иккинчи томондан, электронлар дастасининг зичлиги ҳам бирлигидаги (1см^3) электронлар сонига тенг. Кучли электрон оками учун ψ^2 ни 1см^3 ҳамдаги электронлар сонига тенг деб ҳисоблашимиз мумкин. Агар электронларни дифракцияловчи кристалл кукун орқали битталаб, кетма-кет, алохида-алохида ўтказсак ва тушган жойини сцинтилланаётган С ни экранда ўша захотиёк белгилаб борсак, қандай натижага эришилди, деган қонуний савол туғилади. Электрон корпускулами ёки ψ ни? Агар электрон ҳам у, ҳам бу бўлса, у қандай қилиб бир вақтнинг ўзида ҳам корпускула (тугал заррача) ва ҳам ψ ни бўла олади?

Бундай саволга асосли жавоб бериш муҳим аҳамиятга эга бўлганлиги учун биз қуйидаги тажриба натижаларидан фойдаланамиз.

Агар алохида олинган ҳар бир электрон ҳақиқатан тугал ψ ни бўлса, у В кристаллдан ўтгандан сўнг интерференцияга учраб, экранда унга тегишли бўлган дифракцион халқалар намоён бўлиши ва кристалл орқали ўтказилаётган электронларнинг сони ортиб борган сари дифракцион халқаларнинг қуюқлиги ортиб бориши керак.

Битта электронга тегишли бўлган ψ^2 электронни экраннинг қайси соҳасига тушиш эҳтимоллигини ифодалайди. Бу эҳтимоллик экранда халқалар эгаллайдиган соҳалар учун катта, халқалар орасидаги соҳалар учун энг кичик бўлади. Демак, ψ^2 ўрганилаётган заррачани экраннинг у ёки бу соҳасига тушиш эҳтимоллигини ифодалайди. ψ^2 ни битта электрон учун эҳтимоллик нуқта-назаридан талқин қилиш Макс Борнга тегишлидир.

Мана шу ерда масалага классик физика билан квант механикаси томонидан ёндошиш натижалари ўртасидаги фарқ ёрқин намоён бўлади. Классик физикада сабабият принципи мавжудлиги туфайли тизимга кўрсатилаётган ташқи таъсир натижасида, унда бу таъсирга мос равишда ўзгариш рўй беради. Масалан, жисмларнинг маълум бир траектория бўйлаб ҳаракат қилиши айнан шунинг натижасидир. Планк константаси ҳал қилувчи роль ўйнаганлиги сабабли микротизимларнинг ҳолати ўзгаради. Сабабият принципи квант механикасида кучга эга эмас, шунинг учун рўй бериши мумкин бўлган ҳодисаларнинг маълум эҳтимоллиги тўғрисидагина сўз юритишимиз мумкин. Масалан, s - ёки p - орбиталдаги электроннинг мазкур моментда орбиталнинг берилган соҳасида бўлиши эҳтимоллигини процентларда ифодалаши мумкин, холос. Стационар ҳолатлар учун ψ^2 , албатта, фазовий координаталарнинг функцияси бўлади, ва атом ёки молекулада мазкур электрон учун маълум йўсинда тақсимланади. Мана шу тақсимланиш манзараси атом, ёки молекуляр орбитал номи билан юритилади.

Микрообъектларнинг дуалистик табиати боис уларни тавсифловчи физикасий хоссаларнинг катталикларини аниқ кўрсата олмастимиз

Электрон окими учун Вульф-Брэгтлар формуласини тадбик қилаётган пайтда тўлқин узунлиги λ сифатида нимани тушуниш керак? Крукс найчасида тезлаштирилаётган электроннинг кинетик энергияси $m_{\text{эл}} v^2/2$ га, у эса, ўз навбатида, электронни электр майдонидан олган энергияси eE_0 тенг. Бу ерда e -электроннинг заряди ($6,602 \cdot 10^{-19}$ Кл), E_0 -эса катод ва анод орасидаги тезлаштирувчи потенциал (v). Анод томонга ҳаракат қилиб кетаётган электрон учун $m_{\text{эл}} v^2 = 2eE_0$ бўлади. Бундан $v = \sqrt{\frac{2eE_0}{m_{\text{эл}}}}$ келиб чиқади.

Де-Бройль формуласига биноан $\lambda = h/p = h/mv$.

Демак, электрон ҳаракатига тўғри келган тўлқин узунлиги майдон қучланишлигига тескари пропорционал бўлган катталик экан.

Бунда биз электроннинг корпускуляр табиати билан боғлиқ тезлиги v , импульси $p = mv$ ва кинетик энергияси $mv^2/2$ дан ҳамда тўлқин табиати билан боғлиқ бўлган тўлқин узунлиги (λ), частотаси $\nu = E/h$ ва тезлиги v дан баб-баробар фойдаланаямиз. Лекин шу ўринда тезлик тўғрисида андак мулоҳаза юритиш ўринлидир. Агар электроннинг тўлқин табиатини эътиборга оладиган бўлсак, у билан боғлиқ бўлган тўлқин учала катталик – Де Бройль тўлқин узунлиги λ_d , частота ν ва фазовий тезлик v_ϕ билан тавсифланади. $\lambda_d \nu = v_\phi$ (ёруғлик учун бу боғланиш $\lambda \nu = c$ кўринишига эга). Биз юкорида λ_d ва ν ўртасидаги боғланишни аниқладик: $\lambda_d = h/m \cdot v$. Шунингдек, частота билан фазовий тезлик ўртасидаги боғланишни аниқлаш мақсадга мувофиқдир. Аммо на частота - ν , на v_ϕ ни тажриба йўли билан аниқлашнинг имконияти йўқ. Бундан ташкари фазовий тезлик чексиз давомийликка эга бўлган монохроматик тўлқинни хусусиятлайди. Электрон эса фазовий чекланган, корпускуляр тавсифга эга бўлган объект бўлганлиги сабабли, уни тўлқин пакетидан ва шу пакетга хос бўлган турли тўлқинлар гуруҳининг ўртача тезлиги v , билан тавсифлаш мумкин. Монохроматик тўлқин учун $v_\phi = v$. Тўлқин пакетидagi ҳар бир монохроматик тўлқиннинг ўзига хос фазовий тезлиги бор. Тўлқин пакети учун эса унинг марказининг тезлигини ифодаловчи v_r дан фойдаланамиз. Тўлқин пакети баъзи ҳолларда цуг деб аталади ва унинг учун $v_r \neq v$, д-р. Фазовий тезлик тўлқин пакетини ташкил қилувчи ҳар бир монохроматик тўлқин учун алоҳида қийматга эга бўлганлигидан корпускуляр табиатни намоён қилаётган микрозаррача – электрон учун унинг физик маъноси ноаниқ ва бефойда тушунчадир.

Хулоса шуки, тўлқин пакети пакет марказининг тезлигига тенг ва тўлқинлар гуруҳига хос бўлган тезлик v , билан тавсифланади.

Биз энди микрозарчаларнинг ҳозиргача ўзаро бевосита алоқаси ва боғланиши бўлмаган тўлқин ва корпускуляр табиатини бир-бирига мослаштириш ва мувофиқлаштириш, қолаверса бирлаштириш тўғрисида ўйлаб кўрайлик. Маълумки, тўлқиннинг равшанлиги унинг амплитудасини квадратига тўғри пропорционалдир. Демак, Шредингер

киритган ψ ни электрон ψ ни электрон ψ ни электронининг амплитудаси десак, ψ ни навбатиди, ψ^2 ни электрон ψ ни электронининг равшанлиги дейишимиз мумкин. Иккинчи томондан, электронлар дастасининг зичлиги ҳам бирлигидаги (1см^3) электронлар сонига тенг. Кучли электрон оками учун ψ^2 ни 1см^3 ҳажмдаги электронлар сонига тенг деб ҳисоблашимиз мумкин. Агар электронларни дифракцияловчи кристалл кукун орқали битталаб, кетма-кет, алохида-алохида ўтказсак ва тушган жойини сцинтилланаётган С ни экранда ўша захотиёк белгилаб борсак, қандай натижага эришилди, деган қонуний савол туғилади. Электрон корпускулами ёки ψ ни? Агар электрон ҳам у, ҳам бу бўлса, у қандай қилиб бир вақтнинг ўзиди ҳам корпускула (тугал заррача) ва ҳам ψ ни бўла олади?

Бундай саволга асосли жавоб бериш муҳим аҳамиятга эга бўлганлиги учун биз қуйидаги тажриба натижаларидан фойдаланамиз.

Агар алохида олинган ҳар бир электрон ҳақиқатан тугал ψ ни бўлса, у В кристаллдан ўтгандан сўнг интерференцияга учраб, экранда унга тегишли бўлган дифракцион халқалар намоён бўлиши ва кристалл орқали ўтказилаётган электронларнинг сони ортиб борган сари дифракцион халқаларнинг қуюқлиги ортиб бориши керак.

Битта электронга тегишли бўлган ψ^2 электронни экраннинг қайси соҳасига тушиш эҳтимоллигини ифодалайди. Бу эҳтимоллик экранда халқалар эгаллайдиган соҳалар учун катта, халқалар орасидаги соҳалар учун энг кичик бўлади. Демак, ψ^2 ўрганилаётган заррачани экраннинг у ёки бу соҳасига тушиш эҳтимоллигини ифодалайди. ψ^2 ни битта электрон учун эҳтимоллик нуқтаи-назаридан талқин қилиш Макс Борнга тегишлидир.

Мана шу ерда масалага классик физика билан квант механикаси томонидан ёндошиш натижалари ўртасидаги фарқ ёрқин намоён бўлади. Классик физикада сабабият принципи мавжудлиги туфайли тизимга кўрсатилаётган ташқи таъсир натижасида, унда бу таъсирга мос равишда ўзгариш рўй беради. Масалан, жисмларнинг маълум бир траектория бўйлаб ҳаракат қилиши айнан шунинг натижасидир. Планк константаси ҳал қилувчи роль ўйнаганлиги сабабли микротизимларнинг ҳолати ўзгаради. Сабабият принципи квант механикасида кучга эга эмас, шунинг учун рўй бериши мумкин бўлган ҳодисаларнинг маълум эҳтимоллиги тўғрисидагина сўз юритишимиз мумкин. Масалан, s - ёки p - орбиталдаги электроннинг мазкур моментда орбиталнинг берилган соҳасида бўлиши эҳтимоллигини процентларда ифодалаши мумкин, холос. Стационар ҳолатлар учун ψ^2 , албатта, фазовий координаталарнинг функцияси бўлади, ва атом ёки молекулада мазкур электрон учун маълум йўсинда тақсимланади. Мана шу тақсимланиш манзараси атом, ёки молекуляр орбитал номи билан юритилади.

Микрообъектларнинг дуалистик табиати боис уларни тавсифловчи физикский хоссаларнинг катталикларини аниқ курсата олмаслигимиз

квант механикасига хос ҳолдир. Гейзенберг томонидан бунинг асоси ва ҳулосаси сифатида ноаниқлик принципи, деган фундаментал тушунча таърифланди. Бу принципга биноан баъзи катталиқлар юқори аниқлик билан ўлчанса, бошқаларини, аксинча, маълум ноаниқлик билан ўлчашга тўғри келади. Масалан, $\lambda = h/p$ формуласида λ аниқ ўлчанган бўлсин. Бундай бўлиши учун импульс p ҳам аниқ ўлчанган бўлиши керак, чунки h жуда юқори аниқлик билан ҳисобланган константадир. Дифракция пакетида импульс p ва энергия $E = mv^2/2 = p^2/2m$ ларнинг қиймати аниқ, лекин заррачаларнинг координаталари ноаниқлик билан ўлчанган. Электронларнинг атомдаги ҳолатлари ҳам ноаниқлик принципига мисол бўла олади. Биз электрон энергиясининг дискрет E_1, E_2, E_3 қийматлари тўғрисида аниқ маълумотга эга бўлган ҳолда, уни атомнинг каерида турганлиги тўғрисида аниқ маълумотга эга бўла олмаيمиз. Электрон мазкур орбиталнинг турли соҳаларида бўла олишининг эҳтимоллиги тўғрисидагина сўз юритишимиз мумкин, ҳолос.

Яна бир мисол сифатида ясси чизикли кутбланган монохроматик тўлқинни олайлик. Унинг тезлиги аниқ қийматга, ўзи эса чексиз чўзилганликка эга. Агар ясси монохроматик тўлқин билан қисқа тўлқин пакетини ўзаро таққослайдиган бўлсак, биринчи тўлқин аниқ тезлик ($\lambda = h/p = h/mv$) ва чексиз чўзилганликка (dX -катта), иккинчи тўлқин эса кичкина, аниқ чўзилганлик (X -кичкина, dX — ҳам кичкина), лекин ноаниқ тўлқин узунлигига эга. Тўлқин пакети ҳосил бўлиши учун ҳар хил (λ_i) тўлқин узунликларига эга бўлган монохроматик тўлқинлар ўзаро суперпозицияланиб ($d\lambda = h/dp = h/m dv$), ноаниқликка эга бўлишади. *Тўлқин пакети учун энергия ҳам, импульс ҳам ноаниқдир:*

$$E = \frac{mv^2}{2}; \Delta E = \frac{m(\Delta v)^2}{2} = \frac{m^2 \Delta v^2}{2m} = \frac{\Delta p^2}{2m}$$

Тўлқин пакетининг фазовий чўзиқлиги X канчалик кичик бўлса уни ҳосил қилиш учун λ си катта диапазондаги тўлқинлар керак, шу сабабдан импульснинг ноаниқлиги катта, dX жуда кичкина бўлади. Чунки, электроннинг мазкур пакет доирасида бўлиш эҳтимоллигини ифодаловчи ψ^2 нулга тенг. Демак электроннинг координати юқори аниқлик билан белгиланган монохроматик тўлқин учун фазовий чўзилганлик $dX = \infty$, лекин заррачанинг импульси аниқ ўлчанган ($\lambda_0 = h/p_0 = h/mv_0$, $\lambda_0 = 0$, чунки $dv_0 = 0$).

Шундай қилиб биз юқоридаги мисоллар ва олинган натижалар асосида қуйидаги ҳулосага келамиз. *Заррачанинг координатлари* нақадар юқори аниқлик билан ўлчанган бўлса, унинг импульси ва демак, тезлиги шунчалик ноаниқ бўлади (у тўлқин пакетиدير). Ва, аксинча, заррачанининг ҳолати нақадар катта ноаниқликка эга бўлса (монохроматик тўлқин), унинг импульси ва демак, тезлиги шунчалик юқори даражада аниқ бўлади. *Бу Гейзенберенинг ноаниқлик нисбатидир.*

Микдорий кўринишда бу ҳулосани қуйидагича ифодаласа бўлади:

$$\Delta x \cdot \Delta v = \frac{h}{2\pi} \quad \text{ёки} \quad \Delta x \cdot \Delta p = \frac{h}{2\pi}$$

Ноаникликлар кўпайтмаси h га пропорционал қийматга тенг.

Ноаниклик нисбатидан келиб чиққан ҳолда, баъзи бир қўшимча фикрларни айтиб ўтамиз. Дифракцияни амалга ошираётган вақтимизда катоддан чиқаётган электроннинг энергияси, тезлиги импульси аниқ ўлчанган катталиклар бўлиб, лекин унинг ҳолати ноаниқдир. Демак, бу ҳолатда электрон монохроматик ясси тўлқин сифатида ифодаланади: ψ^2 — ноаниқ. Электрон синсинланувчи экранга урилиб кўзимизга кўринган захоти, унинг ҳолати аниқ бўлади. Чунки, у тор тўлқин пакетиға, ψ^2 эса аниқ катталикка айланади. Электрон экранга урилганда тўлқин функцияси ψ^2 нинг беҳосдан ўзгариши, электрон тўлқин майдонининг бизга маълум бўлган электромагнит майдонларидан ўзига хос равишда фарқ қилишини кўрсатади. *Электромагнит майдонлари бевосита кузатилиши ва ўлчаниши мумкин. Улар ҳеч қачон тўсатдан ўзгармайдилар, ўлчати жараёни эса уларға таъсир қилмайди.* Электроннинг тўлқин майдонини (у тўлқин функцияси деб аталадиган ψ^2 — функцияси орқали ифодаланади) бевосита кузатиш мумкин эмас. Физикавий нукта назардан ψ эҳтимолликнинг амплитудаси сифатида қаралиши мумкин, чунки у электроннинг табиати билан боғлиқ бўлиб, уни ўрганишда, изохлашда, унинг тўғрисидаги маълумотлардан фойдаланишда, масалан, кимёвий боғланишни амалга ошишини тушунтириш учун бевосита катта аҳамиятга эга.

Атом физикасидаги ҳеч бир конун ψ функциясини киритмасдан таърифланиши мутлақо мумкин эмас.

Шредингернинг тўлқин тенгламаси ва уни турли тизимларга қўллаш шарт-шароитлари

Микрообъектлар иштирокида рўй берадиган ҳар хил ҳодисаларни изохлаш учун ўзига хос механика яратиш лозим эди. Бундай механика XX асрда яратилди ва у квант ёки тўлқин механикаси, деб аталди.

Микрообъектларда рўй берадиган ҳодисалар классик механиканинг сабабиёт принципиға бўйсунмайди. Бошқача айтганда, уларни ўрганиш учун Ньютоннинг ҳаракат тенгламаларидан фойдаланиб бўлмайди. Микрообъектларда худди рентген нурлари каби электроннинг кристалл панжарада дифракцияланиши, ҳаракат вақтида у ҳар хил атомлар билан таъсирлашиши туфайли фаза сийжиши натижасида рўй беради. Бу эса электроннинг ҳаракати тўлқинсимон эканлигидан дарак беради. Кристалл орқали ўтаётган электронға траектория тушуничасини тадбиқ қилиш мумкин эмас. Траектория бор жойда фаза, дифракция ҳодисалари бўлмайди, электронларнинг тўғри чизик бўйлаб ҳаракат қилишини кутиш керак.

Электронларнинг дифракцияланиши (Девиссон, Джермер, Томсон) микрообъектларнинг ҳаракати тўлқин хоссасига эга: рентген нурлари мисолида кузатишган дифракция каби ҳодиса, манзара рўй бериши учун ҳар бир электрон кристалл панжаранинг алоҳида атомлардан сочилиши керак. Бунини траектория тушунчаси билан уйғунлаштириб бўлмайди. Дифракцияланиш ҳодисаси, электроннинг ҳаракати билан қандайдир катталиқнинг фазаси боғланган, деган хулосага олиб келади. Электронларнинг тўлқин узунлиги уларнинг тезлиги билан де-Бройль формуласи орқали боғланган: $\lambda = h/mv$. Макрообъектлар учун λ шу даражада кичикки, у уларга нисбатан классик механикани тадбиқ қилишга тўсик бўла олмайди.

Атомларнинг ўлчамларини рентген нурларининг дифракцияланишидан ($n\lambda = 2d\sin\alpha$), ёки конденсирланган ҳолдаги 1 моль модданинг ҳажми (моляр ҳажм) ни Авогадро сонига бўлиш йўли билан чамаласа бўлади. Яъни,

$$\frac{V_{\text{мол}}}{N_A} = \frac{N_A \cdot v_{\text{мол-мо}}}{N_A} = \frac{4}{3}\pi r_{\text{ат}}^3, \quad r_{\text{ат}} = \sqrt[3]{\frac{3v_{\text{мол}}}{4\pi N_A}} = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$$

Водород атомига хос λ нинг атом радиусидан тахминан 6 марта, атом диаметрига нисбатан эса 3 марта катта эканлигига ишонч ҳосил қиламиз. Бундан электронни атомдан 3 марта катта ҳажмда учратиш эҳтимоли борлиги келиб чиқади. Бу эса траектория тўғрисида гапириш асосида эканлигини, электроннинг тўлқин табиати аниқ намоён бўлаётганлигини тасдиқлайди. Агар оптикада ёруғлик тўлқин узунлигига тенг бўлган соҳада тарқалаётган бўлса, электроннинг тўлқин узунлиги атом диаметридан 3 марта катта бўлиши, унинг учун траектория тушунчасини қўллаш ноўрин эканлигини кўрсатади.

Электрон тўлқин эмас, балки заррачадир. Чунки, электрон сцинсциланувчи экранга битталаб тушганда дифракцион халка эмас 1та нуқта пайдо бўлади. Лекин, пировард натижада, у дифракцион халкалар кўринишида бўлади. Демак, микрозаррачалар эмас, уларнинг ҳаракати тўлқин табиатига эга.

Хулоса. Корпускуляр заррачалар ҳам ёруғлик квантлари (фотонлар) каби тўлқинсимон ҳаракат қилади. Улар ўз хоссалари билан заррачалардир. Дифракция ёки улар билан боғлиқ бирор бошқа тажрибалар вақтида микрозаррачаларнинг на массаси, на заряди бўлинмайди, аксинча, доимо бир бутунлигича, яхлитлигича сақланади. Дифракция ҳодисаси ва манзараси (натижаси) билан траектория тушунчасини мослаштириш, келиштириш мутлақо мумкин эмас. Электрон аслида траекторияга эгаку, лекин биз физика фани ривожланишининг ҳозирги босқичида уни аниқлаш имкониятига эга эмасмиз, физика фани янада ривожланишга эришгач электроннинг траекторияси аниқланади, дейиш флогистон ёки геоцентрик назарияларга қайтишни умид қилиш

билан баробар. Электрон учун траектория тушунчасини тадбиқ қилиб бўлмас экан, у тўғрида ўйлаш асоссиз фикрдир. Дифракцион манзара статистик қонуниятларга бўйсунди. Кристаллдан яқкалаб ўтказилган кўп сонли ва ҳар хил тезликка эга электронлар, пировардида, уларнинг яхлит оқимиغا мос манзарани қайтаради. Ваҳоланки, ҳар бир электрон билан мустақил равишда бирма-бир ўтказилган тажрибалар ўзаро мутлақо боғлиқ эмас эдилар. Бундай натижанинг сабаби микрообъектларнинг дуалистик табиатидир. Ўтказилган бундай кўп сонли тажрибаларнинг статистика қонуниятларига бўйсунити қайта-қайта тасдиқланган.

Кимёвий боғланиш ва унинг назарияси

Кимёвий боғланиш тўғрисидаги таълимотнинг тарихидан айрим лавҳалар. Қадим замонлардаёқ, материянинг инкор қилиб бўлмайдиган даражада ишонарли бўлган дискрет тузилишга эга эканлиги тўғрисидаги таълимот, заррачалар ўзаро қандай қилиб боғланидилар, деган навбатдаги саволни келтириб чиқарди. Бу саволга берилган дастлабки жавоблар икки хил бўлиб, уларнинг биринчиси, заррачалар ўртасидаги муносабатларни кишилар ўртасидаги муносабатларга ўхшатиб, бир-бирини ёқтираётган заррачалар ўзаро тортишади ва бирлашади, аксинча, ёқтирмаётганлари бир-бирини итаришади, деган жуда содда фикр эди. Бу йўналишни антропоморфистик йўналиш дейишади. Иккинчи йўналиш вакиллари ҳам, худди биринчиси каби, масалага жуда юзаки қараб, атомларда махсус илгаклар, мосламалар мавжуд бўлиб, улар ана шу воситалар ёрдамида ўзаро боғланидилар, деб ҳисоблаганлар. Бу йўналишни масалага содда механистик қараш, деб таърифлаш мумкин.

Шундай қилиб, кимё тарихига назар солсак, элементлар ва улар ҳосил қилган моддалар кашф қилина бошлаганидан кейин бу бирикмалар қандай ҳосил бўладилар, деган масала кимёгарларни қонуний равишда кизиқтириб келди. Бу масалани илмий-назарий ёритишга уриниш натижасида XIX асрда фанга кимёвий мойиллик тушунчаси киритилди. Уни миқдорий ифодалаш учун, Ньютоннинг бутун олам тортишиш қонунига асосланиб, заррачалар ўзаро яқинлашганда бир-бирини тортади, деган фикр пайдо бўлди. Лекин вақт ўтиши билан бу фикрдан ҳам воз кечишга тўғри келди. Чунки енгил заррачаларнинг, аксарият ҳолларда, ўзаро оғирларига қараганда кучлироқ тортилиши тажрибаларда равшан бўлиб қолди.

XIX асрнинг бошларига келиб, Дальтоннинг атомистик таълимоти ва Девининг гальваник элементлар воситасидаги тажрибалари асосида атомлараро таъсир тўғрисида биринчи илмий қараш пайдо бўлди. Бу Берцелиуснинг электрокимёвий дуализм тўғрисидаги таълимоти эди. Кулон қонунининг таърифланиши, баъзи эритмалардан электр токининг ўтиши, электролиз жараёнларининг кашф қилиниши заррачалар ортиқча мусбат ёки манфий электр зарядига эга бўлиши мумкин, деган фикрга олиб келди.

Берцелиус атомларга электр диполи сифатида қаради ва уларнинг ўзаро боғланишини электростатик тортилиш натижаси, деб ҳисоблади. Бундай қарашнинг вужудга келишида ўша давр физика фани намояндалари томонидан Лейден банкаси деб аталган қурилма устида ва унинг воситасида электростатика соҳасида ўтказилган тажрибалар натижаларининг тафсилоти ҳам катта назарий роль ўйнади.

Шу йўл билан қисман зарядланган асос ва кислота оксидларининг ҳосил бўлиши ва уларнинг ниҳоявий электронейтралланиши натижасида тузларнинг ҳосил бўлиши анчагина ишонарли қилиб тушунтирилди. Шу вақтларда нуфузли француз олими Гей-Люссак водород ва хлор ўртасида реакция ўтказиб, унинг натижасида босим камаймаслигини кузатди-ю, аммо унинг сабабини тушунтира олмади. Бу масалани тушунтириш учун Италия олими Авогадро ўз гипотезасини таклиф қилди. У реакцияга киришаётган водород ва хлор газлари оддий атомлардан эмас, балки иккита атомдан ташкил топган молекулалардан иборат, деган фикрни илгарн сурди. Унга кўра реакция вақтида бундай молекулалар атомларга бўлиниб, иккита водородхлорид молекуласини ҳосил қилади, яъни жараён пировардида заррачалар сони ўзгармай қолади. Шундай қилиб Гей-Люссак тажрибаларининг натижалари осонлик билан тушунтирилди. Лекин Дальтон ва Берцелиуслар Авогадро фикрига қарши чиқдилар. Чунки, Дальтон кимёвий элементларни ташкил қилувчи атомлар ўзаро боғланмайди, улар якка-якка ҳолда мавжуддирлар, деб ҳисоблар эди. Агар ҳақиқатда ҳам шундай бўлса, доимий босим ва ҳароратда бир ҳажм водород билан бир ҳажм хлор ўзаро реакцияга киришиб, уларнинг атомлари ўзаро жуфтлашуви натижасида бир ҳажм водородхлорид ҳосил бўлиб, ҳажми икки марта камайиши керак эди. Берцелиус эса атомларга электр диполи сифатида қараб, уларнинг ўзаро боғланишини мазкур диполлар турли кутбларининг электростатик тортилиши натижаси, деб ҳисоблар эди. Шундай экан, Берцелиус фикрича, бир элементнинг иккита атоми ўзаро боғланиб, Авогадро айтганидек, молекула ҳосил қилиши ўша даврда кенг маълум бўлган электростатика қонунларига зиддир.

Шунинг учун, атомларнинг электрон тузилиши кашф қилингунга қадар, кимёвий боғланиш масаласи муаммолигича қолаверди. Бу масалага квант механикаси асосида ёндашиш зарурлиги аниқ бўлди.

Маълумки, квант механикасининг асосий мақсад ва вазифаларидан бири ва энг муҳими атомлар ва молекулаларнинг ички тузилишини физикавий қонунларни тадбиқ қилиш йўли билан тушунтиришдан иборатдир. Шу сабабдан, кимёвий боғланиш амалга ошишини тушунтириш учун квант механикасига таяниш лозимлиги аён бўлди. Бу масалада 2 хил ёндашиш мумкин. Биринчи йўл шундан иборатки, атомларнинг ички тузилиши тўғрисидаги квант-механик маълумотларга тўлиқ асосланган ҳолда масалани ҳал қилишга назарий ёндашилади. Квант механикасининг асосий тенгламаси Шредингер тенгламаси бўлиб, у

ўрганилаётган тизим учун умумий ва схематик ҳолда $H\psi = E\psi$ кўринишда ёзилади. Бундан кўринадики, вазифа тизим учун ҳам Гамильтон операторини тузишдан ва ҳам у таъсир қилиши назарда тутилаётган тизимнинг тўлқин функцияси ψ ни келтириб чиқаришдан иборат. Бундай имконият яратилган тақдирда, бу тенглама қандайдир усул билан аниқ ечилиб, операторга тўғри келган ва унинг ўзига хос қиймати деб номланадиган катталик – тизимнинг энергиясини ва бу энергияга мос бўлган тўлқин функцияси - ψ ни топишдан иборат бўлади.

Бу борада XX аср бошидаги ахволга тўхталадиган бўлсак, шуни айтиш керакки, ҳатто анча оддий тизимлар учун ҳам Шредингер тенгламасини аниқ ечиш анча катта математик қийинчиликларга олиб келди. Масалан, Гамильтон операторини тузаётган пайтда $H\psi = H_{\text{нэя}} + H_{\text{ташқи}} + H_{\text{ички}}$ деб қаралиши керак. Бу ифодада $H_{\text{нэя}}$ - тизим таркибига кирувчи барча электронлар ва ядроларнинг кинетик энергиясини ва тизимнинг потенциал энергиясини ташкил қилувчи электростатик таъсир операторларини ўз ичига олади. H ташқи в операторини англатади. H ички эса ядролар ва электронларнинг спинга эга бўлиши билан боғлиқ бўлган нозлектростатик таъсирларни ҳисобга олувчи оператордир. Кўрииб турибдики, агар тизим учун кузатилиши мумкин бўлган ҳамма катта-кичик таъсирларни эътиборга олгудек бўлсак, нозлектростатик таъсирларни ҳисобга олмаган ҳоғимизда ($H_{\text{ички}} = 0$) ҳам масала анча мураккаблигича қолаверади. Хусусан $H_{\text{нэя}}$ қўйидаги таркибий қисмлардан ташкил топган бўлади:

$$H_{\text{нэя}} = \square_1 + \square_2 + V_{\text{я}} + V_{\text{э}} + V_{\text{яэ}}$$

Бу ерда:

\square_1 - ядроларнинг кинетик энергиясига хос оператор;

\square_2 - электронларнинг кинетик энергиясига хос оператор;

$V_{\text{я}}$ - электронлар ва ядроларнинг ўзаро электростатик таъсирлашув потенциал энергиясининг оператори;

$V_{\text{э}}$ - электронларнинг ўзаро электростатик итарилиши билан боғлиқ бўлган потенциал энергия оператори;

$V_{\text{яэ}}$ - тизимдаги барча ядроларнинг ўзаро электростатик итарилиши билан боғлиқ бўлган потенциал энергия оператори; бир донадан электрон ва протондан иборат бўлган H атомидаги $m(p):m(e) = 10000:5 = 2000:1$ эканлигини ҳисобга олсак, $\chi_e \ll \chi_p$ эканлигига амин бўламиз.

Ньютоннинг иккинчи қонунига биноан, бир хил ташқи куч майдон таъсирида турган электрон эга бўла олувчи тезланиш a_e ядронинг айнан шу майдон таъсирида тезланишидан 2000 марта катта. Электронлар ташқи майдон таъсирига, ядролар конфигурациясининг ўзгарнишига жуда тез мослаша олади. Аксинча, ядролар электронларнинг жуда катта тезлик билан рўй берадиган ҳар бир флуктуацион ўзгаришларини алоҳида-алоҳида сеза олмайди, электрон ҳолатлар ўзгаришларининг ҳар бирига

ҳозиржавоблик билан мослашолмайдилар ва бунинг натижасида бундай электрон ўзгаришларнинг ўртача қийматларини сезадилар, ҳолос.

Аммо ўз замонасидаги (XIX асрнинг I ярми) юксак физик-кимёвий макеиға қарамай, электрокимёвий дуализм таълимоти бундай янги маълумот ва фактларни тушунтира олмас эди. Масалан, Авогадро гипотезаси шундай эдики, Берцелиус ўз вақтида уни инкор қилишға интилиш билан чекланди, ҳолос.

Атом орбиталларнинг гибридланиш концепцияси

Гибридланиш концепцияси фақатгина оддий моддаларнинг ҳосил бўлишини тушунтириш учун талбик қилиниб қолмасдан, шу билан бирга комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлиши ва, хусусан, уларнинг фазовий тузилишини ўрганиш учун ҳам кенг қўлланилади. Шу билан бирга комплекс бирикмалар оддий молекулалар бирикмаларга нисбатан анча мураккаб кимёвий таркибга ва фазовий тузилишга эга бўлганлиги учун, уларни ўрганиш ва тушунтиришда гибридланиш концепциясидан ташқари айрим махсус усуллардан ҳам фойдаланилади.

Координацион бирикмалардаги кимёвий боғларни тавсифлаш учун ҳозирги вақтда қўлланиладиган умумий усуллар қуйидагилардан иборат:

1. Валент боғланиш усули.
2. Кристалл майдон назарияси.
3. Молекуляр орбиталлар усули.

Бу усуллар ичида валент боғланиш усули гибридланиш концепциясига бевосита алоқадордир. Маълумки, Томсон томонидан элементларнинг атомлари мураккаб таркибга эга бўлиб, уларда манфий зарядланган элементар электр заррачалари — электронлар мавжудлигини кўрсатилгандан кейин, кимёвий боғнинг ҳосил бўлишини тушунтириш учун бу заррачаларнинг ролидан фойдаланишга кенг имкониятлар пайдо бўлди. Бу истикболли йўлдан биринчилардан бўлиб В. Коссель ва Г. Льюнслар фойдаландилар.

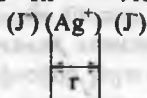
В. Коссель гетерополяр кимёвий боғларни тушунтиришда электро-статик тушунчалардан кенг фойдаланди. Шунинг учун унинг назариясини ионли боғланиш назарияси, деб қараш мумкин. В. Коссельнинг фикрича, кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида, боғланаётган атомларнинг ташки электрон поғонаси даврий тизимда ўзига энг яқин бўлган нодир газнинг 8 электронли электронейтрал конфигурациясига ўхшасада, аммо мусбат ва манфий зарядланган ионларнинг ўзаро электростатик тортилиши ҳал қилувчи роль ўйнайди. Масалан, NaCl моддаси ҳосил бўлаётган пайтда натрий атомининг 11 чи $3s^1$ электрони хлор атомига 18- электрон сифатида ўтиб, унинг ташки электрон қаватини $3s^2 3p^5$ ҳўринишидан $3s^2 3p^6$ га ўтишига олиб келади ва Na^+ ва Cl^- заррачалари ўртасида электростатик тортишиш кучи натижасида ионли боғ ҳосил бўлади:



Электростатик кучлар тўйинмаслик хоссасига эга бўлганлиги учун M^{n+} зарядига эга бўлган катион билан n та -1 зарядли nX заррачаларидан ташкил топган MX_n тизимга нисбатан $MX_n + X \rightarrow [MX_{n+1}]$ заррача барқарорроқ бўлар экан. Бу Коссель фикрича, комплекс бирикмаларнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

AgJ_2 даги Ag^+ иони билан J^- ионининг ўзаро тортилиш кучи e^2/r^2 га, иод ионларининг ўзаро итарилиши эса $e^2/(2r)^2 = e^2/4r^2$ га тенг. Яъни тортилиш кучи 4 марта катта, шунинг учун $(AgJ + J^-)$ тизимнинг потенциал энергисига нисбатан AgJ_2 комплекс анионининг потенциал энергияси кичикроқ бўлади ва натижада:

$AgJ + KJ \rightarrow K[AgJ_2]$ бирикма осонлик билан пайдо бўлади.



$$E(AgJ) = -e^2/r^2; \quad E(J \dots J) = e^2/4r^2; \quad -E(AgJ)/E(J \dots J) = e^2/r^2 : e^2/4r^2 = 4$$

Демак, $[AgJ_2]^-$ да Ag^+ ва J^- ларнинг ўзаро электростатик тортилиш таъсири унинг таркибидаги иккита J^- анионларининг ўзаро итарилиш энергиясидан 4 марта катта, шунинг учун бундай чизикли тузилишга эга бўлган комплекс анион осон ҳосил бўлади. $[AgJ_3]^{2-}$ заррачасида лигандлар тенг томонли учбурчакнинг учларига жойлашган ҳолда, уларнинг ўзаро итарилиш кучи ҳар бир анионнинг мусбат зарядли марказий ионга тортилишининг 0,58 қисмини ташкил этади. Бу ҳол шундай тригонал, квадрат, тетраэдрик тузилишга эга бўлган заррачаларнинг ҳосил бўлишини таъминлайди.

Марказий ионнинг мусбат заряди ортиб бориши билан, табиийки, унинг координацион сони ҳам ошиб боради, яъни у ўз атрофида кўпроқ тескари зарядли заррачаларни тортади.

Нейтрал лигандлар иштирокида комплексларнинг ҳосил бўлишини Коссель мусбат зарядланган марказий ионнинг лиганд молекуласининг манфий кутби билан тортилиш натижаси, деб тушунтиради.

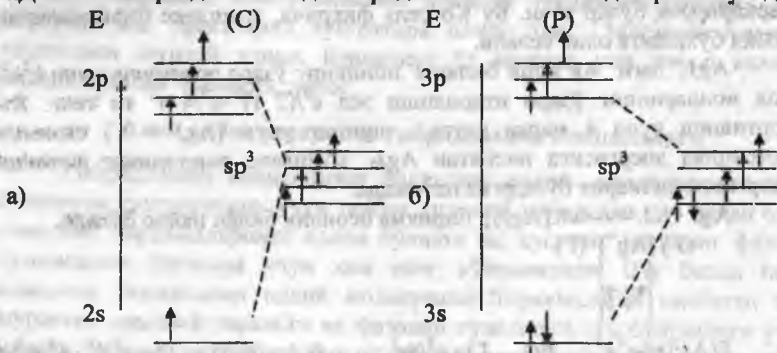
Валент боғланиш назарияси. 1916 йилда Г.Льюис ковалент боғлар боғланаётган атомларнинг валент электронларининг умумлашиши натижасида ҳосил бўлади, деган хулосага келди:

$$Z \text{Esp}^3 - Zes + p^3 = 5935 - (-6555) = 620 \text{ кДж/моль.}$$

Бу ҳолда гибридланиш учун 620 кДж/моль энергия ташқаридан сарфланган. Бу қиймат тахминан иккита кимёвий боғнинг энергиясига тенг. Бундай энергия фосфор атоми бошқа атомлар билан боғ ҳосил қилаётган пайтда қайта чиқарилади. Жараёнинг экзотермиклиги ортади. Бундай жараён термодинамик жиҳатдан ўз-ўзича бора олувчи, қайтмас жараён бўлади.

Юқорида келтирилган энергетик ҳисоблар шунни кўрсатадики, углерод атомининг электронлари гибридланганда энергия сарфланмайди:

$(E_s)+3E(p)=4E_{(sp^3)}$. Фосфор атомидаги $3s^2$ ва $3p^3$ орбиталлар гибридланганда эса $3s$ -АО даги электронларнинг энергияси қисман камаяди (схемага қаралсин). Умуман олганда, тизимнинг энергияси 620 кДж/мольга ортади. Мисолда гибридланиш схемаси эндотермик бўлади.



Ҳүлерод атомидаги $2s$ - ва $2p$ -АОларнинг (а) ва фосфор атомидаги $3s$ - ва $3p$ -АО-ларнинг гибридланиши (б).

Гибридланиш энергияси (фосфор атоми ҳолида бу энергия, юқорида қайд қилинганидек, 620 кДж/мольга тенг)нинг катта бўлиши гибридланишнинг амалга ошиши учун қийинчилик туғдиради. Шу сабабдан, Менделеев жадвалининг VA ва VIA гуруҳларида юқори дан пастга тушганимиз сари гибридланиш энергияси ортиб боргани туфайли гибридланган АО лар ўрнига тоза р-орбиталларнинг боғ ҳосил қилиши осонроқ бўлади. Бунинг натижаси сифатида молекулалардаги валент бурчаклар азотдан сурмага, кислороддан теллурга ўтган сари тетраэдрга ҳос қийматдан тоза р-АОга ҳос бўлган 90° га яқинлашиб боради (жадвалга қаранг), гибридланиш қийинлашади. Сабаби – гибридланиш учун сарфланадиган энергиянинг кўпайиб бориши.

Жадвал.

VA ва VIA гуруҳлари элементларининг водородли бирикмаларида валент бурчакларининг қийматлари.

Бирикмалар	Валент бурчак
VA - гуруҳ	
NH ₃	106°47'
PH ₃	93°30'
AsH ₃	92°0'
SbH ₃	91°30'
VIA- гуруҳ	
H ₂ O	104°27'
H ₂ S	92°16'
H ₂ Se	91°6'
H ₂ Te	89°30'

Демак, гибридланиш энергиясининг киймати АОларнинг гибридланган ҳолга ўтиш йўлида тўсиқ ролини ўйнаши табиий фактор бўлаёпти. Масалан, ушбу 620 кДж/моль энергия мавжудлиги туфайли мазкур атомда АОларнинг гибридланиши қийинлашади, тақсимланмаган электрон жуфти ($3s^2$) ўз орбиталида қолишга интилади. Гибридланишнинг р-хусусияти ортади. Бу тенденцияга қарама-қарши таъсир кўрсатувчи омил мазкур молекуладаги мавжуд боғларнинг ва тақсимланмаган электрон жуфтларининг ўзаро итарилишидир (Гиллепси). Бу валент бурчагининг катталашишига, гибридланишнинг эса кучайишига олиб келади. Буни аммиак ва сув молекулалари мисолида яққол кўриш мумкин: N ва O атомларининг ўлчами кичик бўлганлиги учун электрон жуфтларининг итарилиши кучли даражада намён бўлади. P, As, Sb, S, Se, Te каби элементларнинг нисбатан каттарок ўлчамли атомлари учун гибридланиш энергиясининг киймати (масалан, у фосфор учун 620 кДж/мольга тенг) боғловчи орбиталларнинг кўпроқ р-хусусиятга эга эканлигини асослайди, сабабига айланади.

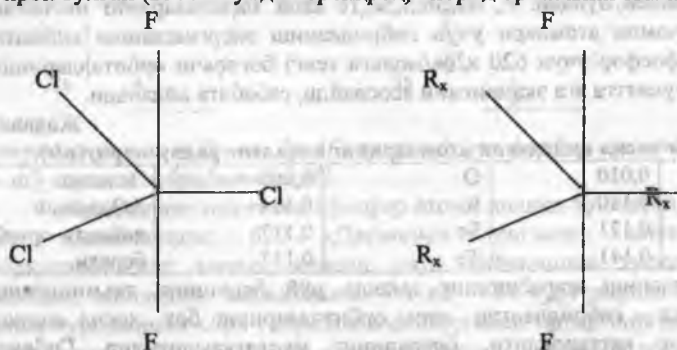
Жадвал.

Бирламчи боғ ҳосил қиладиган атомларнинг ковалент радиуслари, (нм).

N	0,010	O	0,060	Эслатма
P	0,110	S	0,104	АОларнинг
As	0,121	Se	0,117	киймати ортиб
Sb	0,141	Te	0,137	боради.

Гибридланиш жараёнининг амалда рўй беришини таъминловчи иккинчи омил – гибридланган атом орбиталларнинг боғ ҳосил қилиш энергиясининг каттароқлиги, боғларнинг мустаҳкамлигидир. Гибрид орбиталлардаги электронларнинг булутлари боғ ҳосил қилиб жуфтлашаётган пайтда уларнинг копланиш даражаси, яъни копланиш интегралининг киймати каттарок бўлади, бу эса мазкур ковалент боғнинг мустаҳкам бўлишига олиб келади. Бундай ҳолларда гарчи гибридланиш энергияси катта бўлса ҳам, кучлироқ даражада копланиш туфайли мустаҳкам боғ ҳосил бўлиши сабабли гибридланиш амалга ошаверади. Бунга фосфор атомидаги гибридланишни мисол қилиб келтириш мумкин. dsp^3 гибридланишни иккита жузъий sp_xp_y sp^2 p_zd_z –гибридланишларнинг йиғиндиси деб қараш мумкин. sp^2 -гибридланишнинг энергияси ҳам, коплаш интегралли ҳам катта. Шунинг учун бу гибридланиш ўзича, алоҳида рўй беради. $P_zd_{z^2}$ -типидаги гибридланган АОларнинг коплаш даражаси кичкина бўлишига қарамай, уларнинг энергияси ҳам кичик бўлади. Шу сабабдан бу гибридланиш ўзича амалга ошаверади. Фикримизнинг тасдиғи сифатида PCl_5 молекуласининг тузилишини таҳлил қилсак, экваториал P-Cl боғлари аксиал P-Cl боғларига нисбатан қисқарок ва, демак, мустаҳкамроқ, ўзунлиги эса $P_zd_{z^2}$ -гибрид орбиталлар ҳосил қилган иккита узунроқ ва демак номустаҳкамроқ бўлган аксиал P-Cl боғлариникига нисбатан 0,015 нм га қисқароқдир.

Агар фосфор атропоида координацияланган атомларнинг электроманфийлиги PCl_xF_{5-x} ёки PR_xF_{5-x} даги каби ўзаро фарк қилса, аниқланишича, у ҳолда электроманфийлиги нисбатан паст бўлган атомлар масалан, (Cl) ёки гуруҳлар (R_x) молекулада экваториал ҳолатларни эгаллайди, аксинча, электроманфийлиги нисбатан катта бўлган фтор атомлари эса юқорида биз келтирган мисолларда аксиал ҳолатларни эгаллайди. P ва F лар ўртасидаги электростатик таъсир ҳам бирмунча ижобий рол ўйнаши муқаррар. Ушбу ерда биз Бент қондасининг тасдиғини кўра оламиз. Бу қондага биноан электроманфийлиги каттарок бўлган ўринбосарлар s-АО нинг ҳиссаси камроқ бўлган АО ни ва, аксинча, электроманфийлиги кичикроқ бўлган ўринбосарлар s-АОнинг ҳиссаси кўпроқ бўлган (25% ва ундан ортиқроқ) гибрид орбитални эгаллайдилар.



Бу бирикмаларда P-Cl, P- R_x боғлар экваториал ҳолатдаги, P- F боғлари эса, аксиал ҳолатдаги боғлардир.

Фторметанлар ҳам Бент қондасини тўла тасдиқлайди. CH_2F_2 даги бурчак $109,5^\circ$ дан кичик. Демак, C- F боғларини ҳосил қилаётган гибрид орбиталларда s-АОнинг ҳиссаси углероднинг C-H боғларини ҳосил қилаётган гибрид орбиталларидаги s-АОнинг ҳиссасидан кам. F атомлари p-хусусияти нисбатан кўпроқ бўлган sp^3 гибрид орбиталлар воситасида C- F боғларини ҳосил қилгани ҳолда, H атомлари, аксинча, s-АОнинг ҳиссаси нисбатан каттарок бўлган гибрид орбиталлар воситасида боғланган бўладилар. Шу сабабдан, HCN атомлари ўртасидаги бурчакнинг қиймати $109,5^\circ$ дан каттарок.

Бент қондасини Гиллеспининг электрон жуфтларининг ўзаро максимал даражада итарилиши назариясига муқобил сифатида қабул қилиш мумкин. CH_2F_2 даги C- F ёки PCl_xF_{5-x} аксиал P- F боғи ингичка ва узун бўлганлиги учун у эгаллаган бўшлиқ экваториал P-Cl боғининг электрон жуфти эгаллаган фазодан кичикроқ бўлади. Бу эса уларнинг ўзаро итарилишини сусайтиради, бунинг натижасида CH_2F_2 -молекуладаги F-C-F бурчак тетраэдрик бурчакдан кичикроқ бўлади.

Хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, S-AОнинг ҳиссаси катта бўлган гибрид орбитал боғланаётган атомлар ўртасида катта ҳажми талаб қилади. Бу, ўз навбатида, валент бурчагининг катталашишига олиб келади. Кислород атоми ўзининг юқори даражада электроманфийликка эга бўлишига қарамай ($f(F)=4,0$, $f(O)=3,5$, яъни иккинчи ўринда туради. Кўшбоғ ҳосил қилиш вақтида айнан ана шундай S-AОнинг ҳиссаси катта бўлган гибрид орбитални талаб қилади. Бу эса C-O боғининг қисқа бўлишини таъминлайди. Натижада, π -боғнинг ҳосил бўлишига имконият туғилади. Бирламчи C-O боғига нисбатан C=O боғининг қисқарок эканлиги тажрибада аниқланган. C=O боғидаги σ боғи юқори даражада копланиш кўрсаткичига эга. Бунинг асосий сабаби бу боғни ҳосил қилувчи гибрид орбиталда S-AО ҳиссасининг катталагидир. Бенг қондасининг тасдиқланишини $CF_2=CH_2$ ва $CCl_2=CH_2$ бирикмаларида ҳам кузатиш мумкин: $\angle FCF=109,3^\circ$ $\angle CClCl=122^\circ$. Фтор атоми хлор атомига нисбатан каттарок электроманфийликка эга бўлганлиги учун, у C-F боғини ҳосил қилаётган пайтда S-AОнинг ҳиссаси кичикроқ бўлган гибрид -АО ни талаб қилади. Гибрид (sp^2) орбиталда p-AО ҳиссасининг ортиши олефиндаги валент бурчагининг 120° дан камроқ бўлишига сабаб бўлади.

Атомларининг валентлиги ва оксидланиш даражаси

Элементлар атомларининг бирикмаларда ковалент боғлар ҳосил қилиш қобилияти, уларнинг валентлиги дейилади. Дастлаб валентлик деб, мазкур атом ўзига нечта водород атомини бириктира олишини ёки бирикмаларда унинг ўрнини эгаллай олишини кўрсатувчи сонга айтилар эди. Водород атоми H_2 молекуласида ўзи каби атиги битта атом билан боғланганлиги учун, у бир валентли элемент ҳисобланади. Мазкур қондага биноан, сув молекуласининг кимёвий таркибда кислороднинг икки валентлилиги, AsH_3 даги As нинг 3 валентлилиги, метанда C нинг 4 валентлилиги кўриниб турибди. Ҳозирги вақтда валентлик тушунчасининг маъноси янада аниқлашди. Юқорида айтилганидек, валентлик деб, ҳар бир атом молекулада ҳосил қилган ковалент боғлар сонига айтилади. Шу нуқтан назардан H_3O^+ заррачасида кислород 3 валентли, NH_4^+ ионида азот 4 валентлидир. Бундай ҳолларда ковалент боғларнинг аксарияти атомларнинг яққа ҳолдаги валент электронлари умумлашаган жуфтлар ҳосил қилиши туфайли юзага келган бўлса, баъзилари донор-акцептор механизми асосида ҳосил бўлади. Лекин ўзаро боғланаётган атомлар жуфти бир хил, яъни CH_4 да C ва H лар, NH_4^+ да азот ва H лар эканлиги учун ва молекулантнинг симметрия тузилишга эга бўлганлиги туфайли, бу боғларнинг ҳаммаси ўзаро бир хил деб ҳисобланади. Шу сабабдан CH_4 , NH_4^+ лар бир хил тетраэдрик тузилишга эга.

Элементларнинг атомлари бирикмаларда валентлик билан бир қаторда оксидланиш даражаси (ОД) деган катталиқ билан ҳам

тавсифланади. ОД мазкур атом томонга силжиган (манфий ОД) ва ундан нисбатан узоқлашган электронлар жуфтлари (мусбат ОД) сонининг алгебраик йиғиндиси сифатида топиладиган расмий катталикдир. Атомларнинг НЭМ қиймати айнан электрон жуфтининг силжиш йўналишини аниқлашда бевосита қўлланилади. $\chi(c)=2,5$, $\chi(n)=2,1$ бўлганлиги учун метан молекуласида С ва Н боғларининг электрон жуфти С томонга силжиган, деб қабул қилинади ва С нинг ОД -4 га тенг дейилади. NH_4^+ да $\chi(N)=3,1$ $\chi(n)=2,1$ бўлганлигидан электронлар жуфти N томонга силжиган деб ҳисобланади. Бундай электрон жуфтлар 3 тадир, чунки иондаги 4-электрон жуфти боғ ҳосил бўлмасдан аввал ҳам азот атомига тегишли эди. У NH_3 га битта протоннинг қўшимча равишда боғланишида катнашиди, холос. Шу сабабдан NH_4^+ да азотнинг ОД -3 га, валентлиги эса 4 га тенг бўлади. CH_2Cl_2 да С 4 валентли, лекин ОД=0, чунки С-Н боғларига тегишли 2 та электрон жуфти С томонга, айна вақтда қолгач иккита электрон жуфти хлор атомлари томонга силжиган. Шу сабабдан С -формал равишда О зарядли бўлиб қолмоқда. Демак, аксарият ҳолларда валентлик ва ОД ўзаро мос бўлмас экан.

МОДДАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХУСУСИЯТЛАРИ

Электр табиати ва кашф қилиниши тарихидан айрим лавҳалар

Моддаларнинг электр хусусиятлари тўғрисида гап борганда, уларнинг электр зарядига эга бўлган заррачалардан ташкил топганлигини ҳисобга олиш керак. Бир хил зарядланган заррачаларнинг ўзаро итарилиши, ҳар хил зарядланган заррачаларнинг эса бир-бирига тортилиши маълум. Уларнинг пайдо бўлиш йўсинига қараб «шиша» ва «сақич электр» деб юритилди (Ш.Ф.Дюфе, 1733.). Ишқаланиш натижасида ҳосил бўлаётган электр зарядлари бир хил материалларда (қуруқ шиша, матолар) сақланиб туриши, бошқа жисмлар томонидан эса ўтказиб юборилиши аниқланди. Инглиз олими Стивен Грей томонидан ўтказилган бу тажрибалар асосида, фанга биринчи марта электр ўтказгич ва изолятор тушунчалари киритилди.

Лейден банкасининг кашф қилиниши электр конденсатор (заряд тўпловчи, йиғувчи)нинг яратилишига олиб келди. Ҳаво ҳам шиша каби изолятор ролини ўйнаши, чاقмоқнинг пайдо бўлиши билан Лейден банкаси воситасида учкун ҳосил қилинишини физикавий асоси бир хил, яъни мусбат ва манфий электр зарядларини миқдор жиҳатдан ўзаро тенглашиши эканлиги кўрсатилди. Франкланд электр зарядлари ўтқир учли жисмларда йиғилишини ўрганиб, унинг амалий тадбиқи сифатида момақалдиروқни узатувчи (громоотвод)ларни кашф қилди ва баланд биноларни чакмоқ хавфидан асраш учун уларга ер билан туташтирилган

узун металл таёқчалар ўрнатиш мақсадга мувофиқ эканлигини кўрсатди ҳамда бунинг амалга оширилишига эришди. Электр токи ўтказгичлардан ўтаётганда уларни иситиши, ҳатто эритиб юборишга қодир эканлиги кашф қилинди. Генри Кавендиш томонидан турли материаллар ҳар хил қаршиликка эга бўлиши аниқланди. Беккариа деган олим ўтказгичлар ўртасида электр учқуни пайдо бўлаётган пайтда, уларда магнит хоссалари пайдо бўлиши ёки ўзгаришини кузатди. Бу билан у электр ва магнит ҳодисалари ўртасида ўзаро боғлиқлик бўлса керак, деган жуда муҳим тахминий фикрни айтди. Маълумки, бу тахмин кейинчалик тўғри бўлиб чиқди. Бундай тахминга Беккариа Франклиннинг 1791 йилда ўтказган тажрибаси вақтида, электр батареяси темир сим орқали зарядсизланаётган вақтда симнинг магнитланиши ёки магнит кутбларининг ўзаро алмашилиши ҳодисаларини кўрсатганлигини ҳисобга олган ҳолда келган эди. Бу ишлар ва билдирилган фикрлар нақадар муҳимлигини англаб етган Жозеф Пристли ўзининг 1767 йилда Лондонда нашр қилинган «Электр тарихи ва ҳозирги замон ҳолати, оригинал тажрибалар» деган асарида агар бу фикрлар тасдиқланса, улар бизнинг табиат қонунлари тўғрисидаги тушунчаларимизни соддалаштиради, деб қаромат қилган эди. Дарҳақиқат, ҳозирги замонда моддаларнинг тузилиши ва хусусиятлари айтилишда электр ва магнит кучлари асосида батафсил ва изчил тушунтирилиб келинмоқда.

Электр конденсатори яшаш учун шиша ўрнига ҳаво ҳам жуда ўринли изолятор бўла олиши мумкинлигини Петербурглик физик Франц Эпинус (1724-1802) 1756 йилда тақлиф қилган. Бу билан у ҳавонинг ҳам муҳим диэлектрик эканлигини тасдиқлади. Эпинусгача шиша ўзининг алоҳида ички тузилиши туфайли ўз ичида заряд йиғади, деб фараз қилинар эди. Эпинус эса заряд конденсатор пластинкаларда йиғилишини, шиша, ҳаво ёки ҳоҳлаган бошқа электр ўтказмайдиган материал заряднинг пластинкаларда сақланиши ва кузатилиши тўғрисидаги фикрни ойдинлаштирди. Беккариа ҳам, Эпинус каби, 1754 йилда шиша ўрнига изоляцияловчи қават сифатида сургичдан, олтингугурт сақичи, сақич ва канифол аралашмасидан фойдаланиш мумкинлигини ва ҳар хил материал турлича изоляциялаш хоссасига эга эканлигини кўрсатди. Бу диэлектрик доимийлиги тўғрисидаги илк фикр эди.

Электрга тегишли муҳим ҳодисалардан яна бири Кулон қонунининг кашф қилинишидир. Фанлар ва билимлар тарихини ўрганиш шуни кўрсатадики, кўп ҳолларда айрим ҳодисаларни тушунтириш, ўтказилган текширишлар ва тажрибалар асосида айрим қонуниятларни келтириб чиқариш учун ўхшашликлардан унумли фойдаланилади. Шундай ҳолни биз Кулон қонунининг кашф қилиниши мисолида яққол кўраемиз. Зарядланган заррачалар ўртасида тортишиш ёки итарилиш кучининг улар орасидаги масофага қандай боғланганлигини аниқлаш устида фикр юритган олимлар, даставвал Ньютоннинг бутун олам тортилиш қонунига биноан ўзаро тортилаётган jismlar, объектлар ўртасида тортишиш кучи

уларнинг массаларига тўғри пропорционал, оғирлик марказлари орасидаги масофага тескари пропорционал эканлигини назарда тутган бўлишлари керак. *Физикада бундай таъсирлар масофанинг квадратиغا тескари пропорционал бўлган кучлар воситасида рўй берадиган таъсирлар, дейилади.* Улар қаторига гравитацион таъсир ҳам киради.

Электр зарядлари устида иш олиб борган Эпинус, Кавендиш, Пристли, Беккариалар электр зарядларининг ўзаро таъсир кучини ифодаловчи қонунни тахмин қилган бўлсалар ҳам, уни аниқ ҳолда таърифлай олмадилар.

Бунга француз ҳарбий муҳандиси Шарль Огюстен Кулон муяссар бўлди. У математик маятникнинг тебраниш частотаси оғирлик кучининг Ер шарининг ҳар бир нуктасида ўзига хос эканлиги билан боғлиқлигини ҳисобга олган ҳолда, электрланган стрелканинг горизонтал текисликда тебраниш частотаси унга таъсир қилувчи электр кучининг миқдорига боғлиқ, деган фикрга асосланиб, ўзи кашф қилган бурилма тарозилар воситасида тажрибалар ўтказди ва жуда кичик кучларни ҳам ўлчай олиш имкониятига эга бўлди. Бу ишлар натижасида ўз номини абадийлаштирган олим Кулон қонунини (1789) кашф қилди. Бу қонун қуйидагича ифодаланади:

$$F = \frac{e_1 e_2}{4\pi\epsilon r^2}$$

Бу ерда: e_1 ва e_2 лар ўзаро таъсирлашувчи электр зарядларининг миқдори;

ϵ - муҳитнинг диэлектрик доимийлиги:

r - ўзаро таъсирланаётган электр зарядларининг оғирлик маркази орасидаги масофа.

F нинг 0 дан катта ёки кичик бўлиши, яъни ишораси e_1 ва e_2 ларнинг заряд ишораларига боғлиқ.

Элементлар атомларининг электрманфийлиги ва кимёвий боғларнинг қутблилиги

Моддаларнинг кимёвий хусусиятларини ўрганишда айниқса муҳим аҳамиятга эга бўлган электр хоссалари қаторига кимёвий элементлар атомларининг электрманфийлиги, қутбланувчанлиги, молекулаларнинг дипол моменталари ва бошқалар киради.

Кимёвий элементлар атомларининг нисбий электрманфийлиги. Бу тушунча фанга Полинг ва Малликен томонидан 1928 йилда киритилган бўлиб, у кимёвий боғланишни ўрганаётган пайтда боғларнинг ковалент, қутбли ёки ионли бўлиши, шу жумладан, ионлик даражасини тавсифлашда анча қулайлик туғдиради. Полинининг фикрича, молекулада элементнинг электрманфийлиги, унинг атоми томонидан электронларни ўз яқинида ушлаб туриш қобилияти, ушлаб туришга интилиш кучидир.

Полинг электрманфийликни топишнинг куйидаги усулини таклиф қилди. Тажрибадан маълумки, бирор мураккаб бирикманинг диссоцилланиш энергияси, уни ҳосил қилувчи оддий модда молекулариининг диссоцилланиш энергиясининг ярим йигиндисидан каттарок бўлади. Бунинг сабаби турли табиатли атомлар ўртасида электронларнинг делокалланиши туфайли ион ҳолатларининг ҳам намоён бўла олишидир. Масалан, хлорнинг диссоцилланиш энергияси 239,7 кЖ/моль, фторники 154,8 кЖ/мольга тенг. Айни вақтда хлор-фтор молекуласининг диссоцилланиш энергияси 248,9 кЖ/мольга тенг. Бу натижалардан гомоядроли молекулаларга нисбатан улардан ҳосил бўлган гетероядроли молекулалар мустахкароқ эканлиги келиб чиқади. Яна бир мисол келтирамыз: $E_d(H-H)=104,18 \cdot 4,18=435,47$ кЖ/моль $E_d(H-F)/134,3 \cdot 4,18=561,37$ кЖ/моль $E_d(F_2)/38,76 \cdot 4,18=162,01$ кЖ/моль $\Delta E_d(A-B)=[E_d(A-A)+E_d(B-B)]/2$ деб белгиласак, E_d нолдан катта чиқади.

Муайян бирикмалар учун элементларнинг нисбий электрманфийликлари фарқи $\Delta\chi=0,102\sqrt{\Delta\epsilon}$ га тенг. Куйидаги жадвалда баъзи кимёвий боғлар учун $0,102\sqrt{\Delta}$ ифодасининг кийматлари келтирилган:

Кимёвий боғ	Si-H	Br-H	C-O	As-Cl	S-Cl	F-Cl
Br-J	Δ 8,78	52,5	96,9	99,5	22,1	65,6
$0,102\sqrt{\Delta}$	0,30	0,74	1,00	1,01	0,58	0,82
НЭМ фарқи	0,3	0,7	1,0	1,0	0,5	0,9

НЭМ фарқи $0,102\sqrt{\Delta}$ нинг ортиб бориши боғнинг ионлик даражасини ортиб бориши билан симбат равишда боғланган. Масалан, $(Cs)=0,75, (F)=3,9$ Cs-F боғининг ионлилик даражаси энг юқори бўлиб, деярли 1 га тенг.

НЭМни топишнинг Малликен таклиф қилган усулига биноан, элемент атомидан энг биринчи ташқи электронни чиқариб юбориш учун сарф қилинадиган ионланиш энергияси $i(A)$ билан нейтрал атом ўзига ташқаридан битта электронни қабул қилиб, манфий бир зарядли онионга айлангандаги энергия эффекти $E(A)$ нинг алгебраик йигиндисини ярмига айтилади:

$$\chi(A) = \frac{i(A) + e(A)}{2}$$

Литийнинг eV ларда ўлчанган электрманфийлиги нисбий деб қабул қилиниб, фойдаланиш қулай бўлган кичкина яхлит сонлар кўринишида ифодаланди.

Электрманфийлик концепциясидан фойдаланилаётган пайтда, биринчидан, у эмпирик тушувча сифатида таклиф қилинганлигини, унинг бирон қатъий физик катталик эмаслигини эсда тутмоқ лозим. Иккинчидан,

мазкур элементнинг нисбий электрманфийлиги доимий сон бўлмай, уни қандай атомлар билан боғланганлигига боғлиқ. Учинчидан, мазкур атом бирон бирикмада ҳам электрон донор, ҳам электрон акцептор ролини ўйнаши мумкин. Масалан, металлларда валент электронлар электрон газини ҳосил қилса, ундан олдинги қаватдаги электрон жуфтлари ўз қўшнисининг вакант орбиталларини эгаллаш ёки, аксинча, ўз навбатида қўшни атомдан электрон жуфтларини қабул қилиб металл кристалл панжарасини мустаҳкамланишига олиб келиши мумкин. Бундай ҳолни СО молекуласида кузатса бўлади. Кислороднинг электрманфийлиги углеродникидан катта бўлганлиги учун $C=O$ боғи кутбли боғ бўлиб, δ ва π боғларининг электрон жуфтлари О томон силжиган. Лекин молекуладаги С атомининг ташқи қаватида атиги 6 та электрон мавжуд бўлганлиги сабабли, у октет конфигурациясига эришиш учун кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфтини ўз ташқи орбиталига тартади. Бунга, биринчидан, $C=O$ боғининг нисбатан қисқалиги, иккинчидан, тақсимланмаган электрон жуфтларнинг ўлчамн каттарок бўлганлиги учун нисбатан осон кутбланувчанлиги сабаб бўлади. Малликен усули Полинг усули воситасида топилган қийматларга олиб келади. Лекин электронга мойилликнинг сон қиймати фақат айрим элементлар атомларигагина аниқ топилганлиги бу усулнинг кенг қўлланилишига имконият бермайди.

Сендерсен НЭМ қийматларини ҳисоблаб топиш учун атомларнинг молекулалардаги ковалент радиусидан фойдаланишни таклиф қилди. Унинг фикрича, элемент қанчалик юқори НЭМга эга бўлса, унинг яқинидаги электрон зичлиги шунчалик катта бўлади. Аммо атомларнинг ковалент радиусларини аниқ топишнинг қийинлиги Сендерсен усулининг кенгрок қўлланилишига йўл қўймади. Ҳозир адабиётларда элементларнинг НЭМ бўйича келтирилаётган қийматлари боғларнинг хили ва табиатини тушунтиришда, дастлабки сифат аҳамиятига эга бўлган материал сифатида кенг қўлланилади.

НЭМ ни диполь моментлари, кимёвий боғларнинг куч доимийлиги, фотоэлектрик ионланиш асосида топишга урунишлар ҳам маълум. Лекин бу кўрсаткичлар асосида олинган маълумотлар жузъий аҳамиятга эга, ҳолос.

НЭМ тушунчасидан фойдаланиб, кимёвий боғларнинг хилини, атомнинг молекуладаги оксидаланиш даражасини, молекуланинг доимий диполь моментига эга бўлиш сабаларини яхши тушунтириш мумкин. Бу ва шу каби маълумотларга эга бўлиш мазкур концепциянинг етарли даражада амалий аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

Кимёвий элементларнинг НЭМ

1	H	2.1	22	Ti	1.32	43	Tc	1.36	64	Gd	1.11	85	At	1.90
2	He	-	23	V	1.45	44	Ru	1.42	65	Tb	1.10	86	Rn	-
3	Li	0.97	24	Cr	1.56	45	Rh	1.45	66	Dy	1.10	87	Fr	0.86
4	Be	1.47	25	Mn	1.60	46	Pd	1.35	67	Ho	1.10	88	Ra	0.97
5	B	2.01	26	Fe	1.64	47	Ag	1.42	68	Er	1.11	89	Ac	1.00
6	C	2.50	27	Co	1.70	48	Cd	1.46	69	Gm	1.11	90	Th	1.11
7	N	3.07	28	Ni	1.75	49	In	1.49	70	Yb	1.06	91	Pa	1.14
8	O	3.50	29	Cu	1.75	50	Sn	1.72	71	Lu	1.14	92	U	1.22
9	F	4.10	30	Zn	1.66	51	Sb	1.82	72	Hf	1.23	93	Ne	1.22
10	Ne	-	31	Ga	1.82	52	Te	2.01	73	Ta	1.33	94	Pu	1.22
11	Na	1.01	32	Ge	2.02	53	I	2.21	74	W	1.40	95	Am	1.20
12	Mg	1.23	33	As	2.20	54	Xe	-	75	Re	1.46	96	Cm	1.20
13	Al	1.47	34	Se	2.48	55	Cs	0.86	76	Os	1.52	97	Bk	1.20
14	Si	1.74	35	Br	2.74	56	Ba	0.97	77	Ir	1.55	98	Cf	1.20
15	P	2.06	36	Kr	-	57	La	1.08	78	Pf	1.44	99	Es	1.20
16	S	2.44	37	Rb	0.89	58	Ce	1.08	79	Au	1.42	100	Fm	1.20
17	Cl	2.83	38	Sr	0.99	59	Pr	1.07	80	Hg	1.44	101	Md	1.20
18	Ar	-	39	Y	1.11	60	Nd	1.07	81	Tl	1.44			
19	K	0.91	40	Zr	1.22	61	Pm	1.07	82	Pb	1.55			
20	Ca	1.04	41	Nb	1.23	62	Sm	1.07	83	Bi	1.67			
21	Sc	1.20	42	Mo	1.30	63	Eu	1.01	85	Po	1.76			

Диэлектриклар ва диэлектрик доимийлик

Моддаларнинг диэлектрик доимийликлари тўғрисида. Молекулалар кутбсиз ва кутбли бўладилар. Доимий диполь моментиغا эга бўлган молекулалар кутбли молекулалар, деб айтилади. Агар диполь моменти ташқи электр майдони таъсирида кам ўзгарса, ундай диполь қаттиқ диполь дейилади. Диполь моменти йўналишга эга бўлган вектор катталиқдир. У манфий кутбдан мусбат кутбга қараб йўналган, деб қабул қилинган:



Ташқи электр майдони таъсирида дипол моментининг катталашиши унинг кутбланувчанлиги билан белгиланади. Диполининг кутбланувчанлиги ҳароратга, таъсир қилаётган ташқи электр майдонининг кучланишчилигига, частотасига, диполнинг қаттиқлигига, молекулалараро таъсирларнинг таснифига боғлиқ. Агар доимий диполь моментини $\mu_0 = qd$ орқали, қўшимча ҳосил бўлган қисмини $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$ орқали белгиласак, $\mu = \mu_0 + \mu_{\text{инд}} = \mu_0 + \alpha E$ бўлади. Кутбланувчанлик α қуйидаги таркибий қисмлардан иборат:

$$\alpha = \alpha_{\text{ор}} + \alpha_{\text{ст}} + \alpha_{\text{эл}}$$

Бу ерда: $\alpha_{ор}$ —ориентацион кутбланувчанлик, $\alpha_{ат}$ —атом кутбланувчанлик, $\alpha_{эл}$ —электрон кутбланувчанлик.

Электретлар. Агар асал муми билан смола аралашмасини доимий ташки электр майдонига киритган ҳолда аста-секин совутсак, у котади ва ҳосил бўлган тизимнинг бир томони + зарядланган, унга карама-карши томони манфий зарядланган ҳолда бўлади. Бундай тизимларга электретлар дейилади. Уларнинг карама-карши сатҳларида диполлар ориентацияланган бўлиб, бу тизимлар йиллар давомида сакланиши мумкин. Уларнинг электр сизими босим ўзгариши билан ўзгарганлиги сабабли микрофон, тебранишни сезувчи датчик, эшикни очувчи, электр лампочкани матълум муддатдан кейин автоматик равишда ўчирувчи воситалар сифатида кенг қўлланилиши мумкин. Улардан энг дастлабкилари 1919 йилдаёқ, япон тадқиқотчиси Ягучи томонидан яратилиб, сезгир микрофон сифатида қўлланилган эди. Электретлар токни ўтказувчи диэлектрик ҳоссага эга бўлган моддалар воситасида ҳосил қилинади. Диэлектрикларда электронлар атомларда (олмос, олтингугурт), ёки молекулаларда мустаҳкам ҳолда жойлашган. Доимий диполлар эса ташки майдон таъсирида ориентацияланиши мумкин. Бу ҳодисага диэлектрикнинг кутбланиши дейилади. Кутбланган жисм, масалан, ўзгармас кутбли электр конденсатор умумий ҳолда электрнеутрал бўлиб, унинг бош ва охириги ёки устки ва остки қисмлари—пластинкаларигина бир-бирига тескари ишорали зарядланган бўлиб, ичида эса зарядлар ўзаро нейтралланган бўлади. Бунинг сабаби уларнинг диполлари тартибсиз, ёки қаватлар ҳосил қилиб жойлашганлигидадир.

Молекулаларнинг электр диполь моменти

Электр диполь деб, бир-биридан l масофада жойлашган, карама-карши ишорали электр зарядига эга бўлган ва ўзаро боғланган заррачалар тўпламига айтилади. Зарядларнинг оғирлик марказлари орқали ўтувчи чизик диполнинг ўқи дейилади. Диполни ташкил қилаётган электр зарядларини $+q$ ва $-q$ орқали белгиласак, уларнинг фазони диполь ўқи йўналиши бўйича жойлашган A нуқтасида ҳосил қилган электростатик кучланиши, диполлар ҳосил қилувчи электростатик майдон билан боғлиқ. Агар диполнинг ўрта нуқтаси билан A нуқта орасидаги масофани r орқали белгиласак, A нуқтасидаги кучланиш:

$$E_A = \frac{2ql}{r^3}$$

билан ифодаланади. Молекуланing диполь моменти деб, ундаги мусбат ва манфий зарядларнинг “оғирлик марказлари” орасидаги масофани заряд қиймати ($-q$ ёки $+q$)га кўпайтмасига айтилади:

$$p = q \cdot l$$

Бу ерда: p -диполнинг электр моменти, q -заряд қиймати, l эса $-q$ ва $+q$ зарядлар орасидаги масофа. Диполь ўз атрофида ҳосил қиладиган электростатик майдоннинг ундан r масофадаги кучланиши диполь моментига тўғри пропорционал, масофанинг кубига тескари пропорционал бўлади. $p = ql$ лигини ҳисобга олсак,

$$E = \frac{2p}{r^3} \text{ дир.}$$

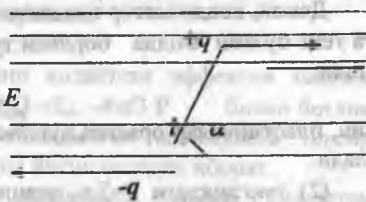
Диполнинг ўқига перпендикуляр йўналишда ва r масофада жойлашган B нуктадаги кучланиш $E = \frac{p}{r^3}$ бўлишини исботлаш мумкин.

Кутблари кетма-кет жойлашган иккита қаттиқ диполнинг ўзаро таъсирлашув кучи $f = \mp \frac{6p_1 p_2}{r^4}$ га тенг.

Диполнинг электр майдонидаги энергияси

Агар диполь электр майдонга параллел йўналган бўлса, унинг энергияси минимал бўлиб, у барқарор ҳолда турган бўлади.

Диполнинг мусбат ва манфий кутбларига таъсир қилувчи кучлар мос равишда $+qE$ ва $-qE$ га тенг. Бу жуфт кучларига тўғри келган куч моменти $M = qEl \sin \alpha = pE \sin \alpha$. Бу ерда: $p = ql$ электр диполнинг моменти. $\alpha = 0$ бўлган ҳолда куч моменти M ҳам нольга тенг.



Диполь E билан 90° бурчак ҳосил

қилганда момент максимал бўлади. $M = pE \sin \alpha$, $\alpha = \pi/2$ бўлса, $\sin \alpha = 1$ ва $M = pE$. Диполнинг энергияси $W = -pE \cos \alpha$ билан белгиланади. $\alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$ ва $W = -pE$ (энергиянинг минимал қиймати – тизимнинг барқарор ҳолатига тўғри келади). $\alpha = 90^\circ$, $\cos \alpha = 0$ ва $W = 0$ (энергиянинг максимал қийматига тўғри келади), яъни диполь моменти билан ташқи электр майдони ўртасида таъсир йўқ. Бу ерда E -майдон кучланиши, α эса l ва E ларнинг йўналиши ўртасидаги бурчакни англатади.

Конденсатор пластинкалари орасига жойлаштирилган диэлектрикнинг кутбланиши

Агар конденсатор пластинкалари ўртасида вакуум бўлса ($\epsilon = 1$), уларни зарядлаб, потенциаллар фарқини E_0 га тенглаш мумкин. Вакуумдан иборат бўлган муҳит ($\epsilon = 1$) диэлектрик доимийлиги $\epsilon > 1$ га бўлган модда билан алмаштирилса, диэлектрикнинг молекулалари конденсатор пластинкалари ўртасидаги электростатик майдон таъсирида

кутбланади, яъни йўналиши E_0 га тескари бўлган қўшимча E^1 майдон ҳосил бўлади. Агар ҳар бир молекуланинг доимий диполь моментини $p=ql$ билан белгиласак, ҳажм бирлигидаги молекулаларга хос бўлган кутбланиш $P=\sum p$ бўлади. E^1 нинг $4\pi P$ га тенглиги назарий ҳисоблашлар асосида аниқланган.

Молекулалар доимий электр майдонида кутбланганлиги боис, диэлектрик ичидаги майдон E_0 дан $E^1=4\pi P$ қийматга кам бўлади. Бу ерда $E^1=4\pi P$ кутбланиш туфайли диэлектрик молекулалари ҳосил қилган тескари майдон эди. Конденсатор пластинкалари ўртасидаги ўзгарган майдоннинг кучланишлигини E орқали белгиласа, у юқорида таъкидланганидек, E_0 дан E^1 га кам бўлади, яъни

$$E=E_0-E^1=E_0-4\pi P \quad (1).$$

E нинг қийматини дастлабки E_0 га етказиш учун, конденсатор пластинкаларига қўшимча микдорда электр зарядлари киргизиш керак. (1) тенгликдан

$$E_0=E+4\pi P=\epsilon E \quad \text{бундан} \quad 4\pi P=\epsilon E-E=E(\epsilon-1) \quad (2).$$

$$P = \frac{E(\epsilon-1)}{4\pi}$$

Демак, конденсатор пластинкалари орасида диэлектрик доимийлиги ϵ га тенг бўлган модда борлиги туфайли, унинг электр сизими ϵ марта ортади:

$$C=\epsilon C_0 \quad (3)$$

Яъни, пластинкалар орасига қўшимча зарядлар киритиш имконияти пайдо бўлади.

(2) тенгликдаги $P=\sum p_i$ эканлигини эсда тутган ҳолда, диэлектрикнинг 1 см^3 ҳажмида N_1 та молекула мавжуд десак ва уларнинг ҳаммаси майдонга мос ҳолда йўналган деб қабул қилсак, $P=N_1 p_i$ дейиш мумкин. Ҳар бир молекуланинг ташқи майдон таъсирида кутбланиши p_i , унинг кутбланувчанлиги α га, диэлектрик молекуласига таъсир қилаётган мавжуд майдоннинг кучланишлиги E га боғлиқ: $p_i=\alpha E$. Бундан

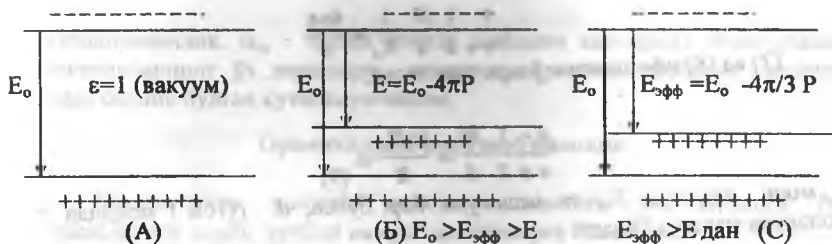
$$P=Np_i=N_1\alpha E \quad (4)$$

(2) ва (4) ифодаларнинг ўзаро тенглигидан

$$N_1\alpha E = E(\epsilon-1) / 4\pi, \quad \epsilon=4\pi N_1\alpha+1 \quad (5) \text{ ни келтириб чиқариш мумкин.}$$

Демак, майдоннинг диэлектрик доимийлиги, яъни электр зарядлари ўртасидаги таъсир кучларини камайтира олиш қобилияти унинг зичлигига ($N_1=1 \text{ см}^3$ ҳажмдаги молекулалар сони) ва ташқи майдон таъсирида ўз + ва - кутбларини майдонга нисбатан нақадар йўналтира олиши, силжита олиши (α)га боғлиқ экан. Шу нуқтаи назардан, турли тизимлар (ҳаво, вакуум) ва моддалар турли ϵ қийматлари билан тавсифланади.

Диэлектрик доимий йўналиши ўзгарувчи конденсаторнинг электр майдонида



(Б) ва (C) даги $E_{эфф}$ нинг $E_{дан}$ катталигининг сабаби ҳарорат билан боғлиқ бўлган хаотик ҳаракат туфайли E_0 катталиқ $4\pi P$ га эмас, $4\pi/3 P$ га камаяди.

$E=E_0-4\pi P$ ифодадаги $E+4\pi P=D$ деб қабул қилиниб, D -диэлектрик индукция дейилади. Иккинчи ифода диэлектрик изотроп бўлганда ва ташқи майдонга нисбатан тўлиқ ориентацияланганда тадбиқ қилиниши мумкин. Реал тизимларда турли молекулалар ташқи майдон E_0 га нисбатан маълум даражада турлича йўналган бўлганлиги учун уларнинг ташқи майдон кучланишлиги E_0 ни камайтира олиш қобилияти $4\pi P$ га эмас, ундан 3 марта кам, яъни $4\pi P/3$ га тенг деб, қабул қилинади. Диэлектрик нчдаги бу майдонни эффектив майдон, деб аташ мумкин.

$$E_{эфф} = E_0 - 4\pi/3 P$$

Демак, ҳар бир молекулага таъсир қилаётган эффектив майдон конденсатор пластинкасидаги зарядлар $E_{эфф} = E_0 - 4\pi/3 P$ билан боғлиқ бўлган макроскопик майдон E ва қутбланаётган молекулага таъсир қилувчи маҳаллий майдон ($4\pi/3 P$) ларнинг йигиндисидан иборат.

Шундай қилиб, қутбланаётган молекулага таъсир қилаётган эффектив майдон E дан бироз каттарок бўлади.

$$E_{эфф} = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (6)$$

$$p_i = \alpha E_{эфф} = \alpha \left(E + \frac{4\pi}{3} P \right) = \alpha \left(E + \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E \right) = \alpha \left(1 + \frac{\epsilon - 1}{3} \right) = \alpha \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right);$$

$$p_i = \frac{P}{N_1} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \cdot \frac{1}{N_1} = \alpha \left(\frac{\epsilon + 2}{3} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi N_1} = \alpha \frac{\epsilon + 2}{3}$$

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N_1 \alpha}{3} \quad (8)$$

$$N_1 = \frac{d}{M} N_A$$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \cdot \frac{1}{N_A} = \frac{4\pi\alpha}{3}$$

(7) ва (8) ифодаларни ўзаро тенгласак,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha \quad (9)$$

1 моль моддада N_A та молекула бор бўлса, d $\text{г(1 см}^3\text{)}$ моддада N_1 молекула мавжуд бўлади.

$$N_1 = \frac{N_A \cdot d}{M} \quad (10)$$

10 - ифодани 9- га олиб бориб қўйсак,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha \quad (11)$$

ифода келиб чиқади. 1- ифода Клаузиус-Моссоти тенгламаси дейилади. У диэлектриклар назариясига катта ҳисса қушган Италия олими Моссоти ва Клаузиус томонидан 1868 йилда ишлаб чиқилган.

10-ифодадаги $\frac{4\pi N_A}{3} \alpha$ катталики молекуляр кутбланиш дейилади. У факат модданинг кутбланувчанлиги (α)га боғлиқ.

$$P = \frac{4\pi N_A}{3} \alpha$$

Молекулаларнинг кутбланувчанлиги

Молекулаларнинг кутбланувчанлиги, уларнинг электрон қобилининг хажмига ва ташқи электр майдонида ўзининг мувозанат ҳолатига нисбатан нақадар силжий олишига боғлиқ. У ҳажм бирликларида ифодаланади:

$$P = E\alpha \text{ дан } \alpha = P/E = eI/E$$

Кулон конунига биноан, кучланиш (E) заряд бирлигига таъсир қилаётган куч билан ўлчанади:

$$f = \frac{e \cdot e_0}{r^2}; E = \frac{f}{e_0} = \frac{e \cdot e_0}{e_0 r^2} = \frac{e}{r^2}; \alpha = \frac{eI}{e} r^2 = I \cdot r^2 = [r^3]$$

Бу ерда f e_0 мусбат зарядга, ундан r масофада турган, e заряд томонидан таъсир қилинаётган кучдир. Демак, кутбланувчанликнинг ўлчов бирлиги ҳажм экан. У см^3 ларда ўлчанади ва микдор жиҳатдан молекула ҳажмига яқин бўлади.

Молекулаларнинг кутбланувчанлиги 3 қисмдан иборат:

$$\alpha = \alpha_{\text{оп}} + \alpha_{\text{т}} + \alpha_{\text{эл}}$$

$\alpha_{\text{оп}}$ - ориентацион кутбланувчанлик дейилади ва ташқи электр майдони таъсирида доимий диполь моментига эга бўлган молекулаларнинг шу майдонга мос ҳолда йўналиши билан боғлиқдир. $\alpha_{\text{т}}$ —молекуладаги турли нисбий электрманфийликка эга бўлган элементлар атомларининг доимий ташқи майдонда бир-бирига нисбатан силжиши билан боғлиқ бўлган

кутбланувчанлик. α_{Σ} - ташки электр майдони таъсирида молекуладаги электронларнинг ўз зарядлари оғирлик марказига нисбатан силжиши билан боғлиқ бўлган кутбланувчанлик.

Ориентацияон кутбланувчанлик

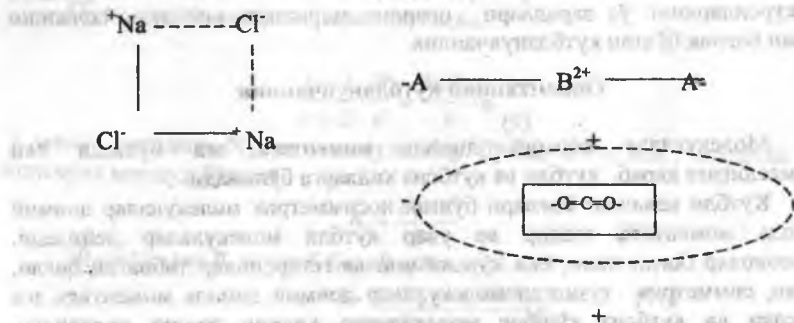
Молекулалар доимий диполь моментига эга бўлиши ёки бўлмаслигига қараб, кутбли ва кутбсиз хилларга бўлинади.

Кутбли ковалент боғлари бўлган носимметрик молекулалар доимий диполь моментига эгадир ва улар кутбли молекулалар дейилади. Гомеополар боғли икки, ёки кўп атомли ва гетерополар табиатли боғли, лекин, симметрик тузилган молекулалар доимий диполь моментига эга эмаслар ва кутбсиз қўшбоғ молекулалар хилини ташил қиладилар. Молекулаларнинг кутбли бўлишида, улар таркибига кирган боғларнинг диполь моменти ва молекуланинг носимметриклиги ҳал қилувчи роль ўйнайди.

Баъзи $A^{+}-B^{-}$ боғларнинг диполь моментлари

Боғ	$\mu 10^{30}$ Кл.м	μD	Боғ	$\mu 10^{30}$ Кл.м	μD
H-C	1,3	0,4	P-Cl	2,70	0,81
H-N	4,44	1,33	As-F	6,77	2,03
N-O	5,04	1,57	S-Cl	2,0	0,7
H-P	1,2	0,36	C=N	3,0	0,9
H-S	2,3	0,68	C=O	7,7	2,3
C-N	0,73	0,22	C=S	6,7	2,0
C-O	2,5	0,74	P=O	9,0	2,7
C-S	3,0	0,9	P=S	10,3	3,1
C-Se	2,0	0,7	P=Se	10,7	3,2
C-F	4,64	1,39	As=O	14,0	4,2
C-Cl	4,90	1,47	Sb=S	15,0	4,5
C-Br	4,74	1,42	S=O	10,0	3,0
C-I	4,17	1,25	Se-O	0,3	3,1
Si-H	3,3	1,0	Ge-O	7,7	2,3
Si-C	2,0	0,6	C=N	11,8	3,5
Si-N	5,17	1,55	N=C	10,0	3,0
Ge-Pr	7,0	2,1	N-B	8,51	2,55
Sn-Cl	10,0	3,0	N-O	14,3	4,3
Pb-J	11,0	3,3	P-B	14,7	4,4
Hg-Br	11,8	3,5	O-B	12,0	3,6
N-F	0,57	0,57	S-B	12,7	3,8

Квадруполь моменти.



NaCl буз ҳолда димер кўринишида бўлади ва айланганда Квадруполь моменти пайдо бўлади. *CO₂* молекуласи диполь моментига эга бўлмасада, квадруполь моментига эга.

Молекула таркибида кутбли боғ бўлсада, у кутбли, ёки кутбсиз бўлиши мумкин. Бу ундаги электр зарядларнинг нақадар носимметрик ёки симметрик тақсимланиб жойлашганлигига боғлиқ. Қуйидаги жадвалда ана шундай молекулалар келтирилган:

Жадвал.

Баъзи молекулаларнинг диполь моментлари (μ , дин^{1/2}, см¹)

Молекула	μ	Молекула	μ	Молекула	μ
Cl ₂	0	CsI	10,2	C ₂ H ₆	0
J ₂	0	HCl	1,03	C ₂ H _{2n+2}	0
N ₂	0	NO	0,13	CH ₃ Cl	1,92
O ₂	0	H ₂ O	1,84	CH ₂ Cl ₂	1,55
CO ₂	0	SCl ₂	0,6	CHCl ₃	1,02
CS ₂	0	SO ₂	1,60	CHJ ₃	0,80
HgCl ₂	0	AsCl ₃	2,1	CH ₃ OH	1,68
PJ ₃	0	AsH ₃	0,15	CH ₃ COOH	1,73
CCl ₄	0	NH ₃	1,46	C ₂ H ₅ OH	1,70
CH ₄	0	PCl ₃	1,1	(CH ₃) ₂ O	1,30
...O ₄	0	PH ₃	0,55	(CH ₃) ₂ CO	2,80
SnCl ₂	0	SbCl ₃	3,2	C ₆ H ₆	0
SF ₆	0	LiClO ₄	7,84	C ₆ H ₅ CH ₃	0,37

Бу жадвалдан кўринадики, биринчи устунда жойлашган молекулалар фазовий симметрик тузилишга эга бўлганлиги учун, таркибида C-Cl, S-F, C=O каби кутбли боғлар бўлишига карамай, доимий диполь моментига эга эмас. Улар кутбсиз молекулалар ҳисобланади. Аксинча, HCl, H₂O, NH₃, C₂H₅OH каби молекулалардаги электр зарядларининг огирлик

марказлари мос бўлмаганлиги сабабли, улар доимий диполь моментига эга бўладилар.

Доимий диполь моментининг мавжудлиги умумий кутбланишнинг хароратга боғликлигида ўз аксини топади. Атом ва электрон кутбланишларнинг ифодасига молекуланинг хароратга хос бўлган хусусияти кираётгани йўқ. Шунинг учун бу икки хил кутбланиш хароратга амалда даярли боғлиқ эмас. Ориентацияон кутбланиш эса харорат ортиши билан камаяди. Буни кузатиш мақсадида ориентацияон кутбланувчанлик учун келтириб чиқарилган Дебай формуласига мурожаат қилайлик.

Дебай формуласи:

$$\alpha_{op} = \frac{\mu_o^2}{3KT} \quad \text{эди.}$$

Бу ерда: α_{op} - ориентацияон кутбланувчанлик, μ_o - модда молекуласи доимий диполь моментининг қиймати. $K=R/N$ -Больцман доимийлиги, T -абсолют харорат.

$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A}{3} (\alpha_{am} + \alpha_{at} + \alpha_{op})$ - Клаузиус-Моссотти тенгламасини қўлласак:

$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi N_A}{3} (\alpha_{am} + \alpha_{at}) + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu_o^2}{3KT}$ келиб чиқади. Бу тенглама Клаузиус-Моссотти-Дебай тенгламаси дейилади, α_{at} , α_{am} T га боғлиқ эмаслигини ҳисобга олган ҳолда, $P_{am} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$ деб қабул қилиб, бу формулани икки хил харорат учун ёзамиз:

$$P_1 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{at} + \frac{4\pi}{3} N \alpha_{am} + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu_o^2}{KT_1}$$

$$P_2 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_{at} + \frac{4\pi}{3} N \alpha_{am} + \frac{4\pi}{3} N \frac{\mu_o^2}{3KT_2}$$

$$P_{am} = A + \frac{B}{T}$$

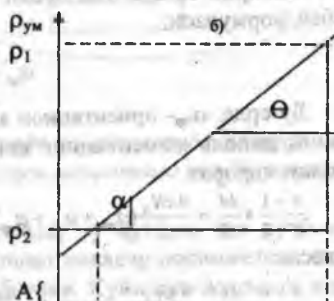
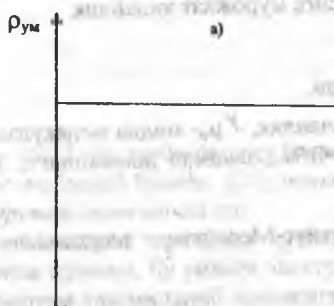
Бу ифодалардан харорат ортган сари умумий кутбланишнинг камайиши кузатилади. Бунинг сабаби молекулаларнинг кинетик энергияси $T_k = mv^2/2$ харорат ортиши билан кўпайиши натижасида, уларнинг бетартиб хаотик ҳаракати интенсификацияланиши ва оқибатда ташқи электр майдони таъсирида ориентацияланиш қийинлашишидир.

Бу боғланишдан диполь моментини ҳам жадвал ва ҳам аналитик усул билан ҳисоблаб топишда фойдаланиш мумкин. Жадвал усулидан фойдаланиши учун Клаузиус-Моссотти-Дебай (К-М-Д) тенгламасини тўғри чизикнинг тенгламаси қўрилишида ёзайлик.

$$\rho_{\text{ам}} + \rho_{\text{м}} = \frac{4\pi N}{3}(\alpha_{\text{ам}} + \alpha_{\text{м}}) = A; \quad \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu_0}{3K} = B \quad \text{деб қабул қилинган ҳолда,}$$

$$\rho_{\text{м}} = A + \frac{B}{T} \quad \text{кўринишга ўтади.}$$

Қутбсиз ва қутбли молекулали моддалар учун умумий қутбланишни T_1 ва T_2 интервали орасидаги турли ҳароратларда ўлчасак, қутбсиз молекулали моддалар учун (а) кўринишда боғланиш, қутбли молекулали моддалар учун (б) кўринишдаги боғланиш кузатилади.



$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta \rho}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}$$

$$B = \operatorname{tg} \theta = \frac{\Delta \rho}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu_0^2}{3K}; \quad \mu_0^2 = \frac{9K}{4\pi N} \frac{\Delta \rho}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}$$

$$\mu_0 = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{K}{\pi N} \frac{\Delta \rho}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}}$$

Диполь моментини ҳисоблашнинг таҳлилий усули К-М-Д тенгласидан фойдаланиб, диполь моментини ҳам ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун умумий қутбланишни иккита: T_1 ва T_2 ҳароратда ўлчас билан қифояланиш мумкин.

$$T_1 \text{ учун: } \rho_1 = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_{\text{ам}} + \alpha_{\text{м}} + \frac{\mu_0^2}{3KT_1});$$

$$T_2 \text{ учун: } \rho_2 = \frac{4}{3} \pi N (\alpha_{\text{ам}} + \alpha_{\text{м}} + \frac{\mu_0^2}{3KT_2});$$

$$\rho_1 - \rho_2 = \mu_o^2 \left(\frac{1}{3KT_1} - \frac{1}{3KT_2} \right) \frac{4}{3} \pi N = \frac{\mu_o^2}{3K} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{4}{3} \pi N = \frac{4\pi N}{9K} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \mu_o^2;$$

$$\mu_o^2 = \frac{9KT_1 T_2 (\rho_1 - \rho_2)}{4 (T_2 - T_1) \pi N}; \mu_o = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{KT_1 T_2 (P_1 - P_2)}{(T_2 - T_1) \pi N}}$$

Тахлилий усул график усулга нисбатан ишни киска вақт ичида бажаришга имконият беради, лекин олинган натижаларнинг аниқлиги жиҳатидан пастрок даражада туради.

Бу усуллардан диполь моментининг қиймати 0,2 Д дан катта бўлган моддалар устида иш олиб бориш учун фойдаланиш маъқулдир. Акс ҳолда, атом қутбланишининг қиймати аниқ топилмаганлиги сабабли, хато анчагина катта бўлиши мумкин.

К-М-Д формуласидан газ ҳолатдаги, яъни молекулалар ўртасидаги ўзаро таъсир деярли бўлмаган ҳолларда фойдаланса бўлади.

Тажриба шуни кўрсатадики, қутбли моддаларнинг қутбланиши уларнинг агрегат ҳолатларига бевосита боғлиқ (жадвалга қаранг)

Турли агрегат ҳолатдаги моддаларнинг қутбланиши, см

	Газ	суюқлик
CH ₃ J	77	42
CH ₃ COSCH ₃	176	63
C ₂ H ₅ OCH ₃	62	52

Бу ҳол К-М-Д тенгламасидан фойдаланиш доирасини анчагина торайтириши мумкин эди. Лекин диэлектрик доимийлигини моддаларнинг қутбсиз эритувчилардаги суюқ эритмасида ўлчаш молекулалараро таъсирининг ориентацион қутбланишга кўрсатадиган салбий эффектани деярли нолга тенглашишига имкон беради ва диполь моментининг ўлчами хатолигини камайтиради.

Қутбланишни аддитив катталиқ деб ҳисоблаб, танланган суюқ эритма учун қуйидаги ифодани ёза оламиз:

$$\rho_{эп} = \rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 \quad (ж)$$

Бу ерда: $\rho_{эп}$ - таёрланган эритманинг моляр қутбланиши;

ρ_1 - тоза эритувчининг моляр қутбланиши;

ρ_2 - эриган қутбли модданинг моляр қутбланиши;

x_1 - эритувчининг, x_2 - эриган модданинг эритмадаги моляр қисми

(ж) дан

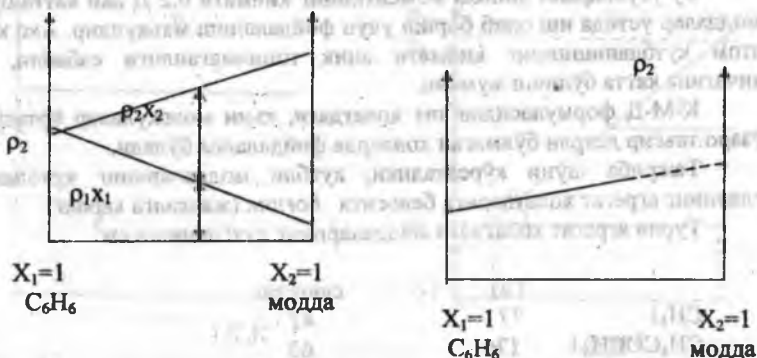
$$\rho_2 = \frac{\rho_{эп} - \rho_1 x_1}{x_2}$$

$\rho_{эп}$ ва ρ_1 ни топиш учун эритма ва тоза эритувчи учун ϵ ва d ларни ўлчаймиз. Улар асосида $\rho_{эп}$ ва ρ_1 ларни топа оламиз:

$$\rho_{\varphi} = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{(M_1 x_1 + M_2 x_2)}{d}; \rho_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_1}{d_1}$$

$$\rho_2 = \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{d} - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon_2 + 2} \frac{M_1}{d_1} x_1 \right] \frac{1}{x_2}$$

ρ_2 ни тажрибада эритманинг маълум концентрациясигача ўлчаш мумкин. ρ_2 нинг тоза моддага хос қийматларини топиш учун $\rho_2 = f(x_2)$, уни $x_2 = 1$ нуқтасигача етгунча экстраполяция қилиш керак.



Шу йўл билан бир неча T учун ρ_2 топилади ва $\rho = A + B/T$ боғланиши асосида тўғри чизик чизишиб, унинг бурчак коэффициентидан μ_0 ҳисоблаб топилади. Бу усулдан фойдаланилганда эриган модда молекулаларига фақатгина эритувчи молекулаларининг таъсирини инобатга олиш керак. Лекин эритувчи сифатида қутбсиз модда танлангани ва қўлланилгани учун μ_0 ни топишдаги хато $\pm 0,2D$ дан ортмайди. Бундай натижа бизни кўпчилик ҳолларда қаноатлантиради. Усулнинг яна бир афзаллиги шундаки, у қийин учадиган ёки парчаланмай учмайдиган, демак, буг ҳолига ўта олмайдиган моддаларнинг ҳам диполь моментини ҳисоблаб топиш имкониятини беради.

Молекулаларо таъсир

Юқорида қайд этилган ва кўриб чиқилган ҳодисалар молекулаларо таъсир билан боғлиқ. Молекулалардаги кимёвий боғларнинг ҳосил бўлишига сабабчи бўлган, мусбат ва манфий зарядланган заррачаларнинг мавжудлиги молекулаларо таъсирлар асосида ҳам ётади. Аммо молекулаларо таъсир каттароқ масофада рўй берганлиги учун унга тўғри келувчи қучлар, табиийки, кичикроқ бўлади. Молекулаларо таъсирнинг сабабчиларидан бири диполь моментларидир.

Мусбат ва манфий зарядлар гомодролн молекулаларда текис тақсимланганлиги сабабли, уларнинг «оғирлик» марказлари битта нуқтага

тўғри келади ва бундай молекулалар доимий диполь моментига эга бўлмайди. Гетероядроли молекулаларда атомларнинг электрманфийликлари ўзаро кўпми, ёки озми фарқ қилганлиги учун боғ ҳосил бўлиш вақтида электр зарядларининг носимметрик тақсимланиши рўй беради ва доимий диполь моменти пайдо бўлади. Ҳосил бўлган кимёвий боғ, қутбли ковалент боғ, деб аталади. Демак, диполь моменти мусбат ва манфий электр зарядларининг молекуланинг турли қисмларида концентрлашиши, нотекис тақсимланиши ёки тўпланишининг ўлчамидир.

$\mu^\circ = e \cdot l$ ифодасида μ° ҳам e га ва ҳам l га боғлиқ.

Молекулалар таркибида қутблилик даражаси ҳар хил бўлган боғларнинг бўлиши, уларнинг диполь моментининг қутблилиги катта бўлган боғлар асосида, вектор моделдан келтириб чиқариш мумкинлигини кўрсатади. Масалан, тўйинган 1 атомли спиртларнинг гомологик қатори азоларининг ҳаммаси учун доимий диполь моментнинг қиймати ўзаро яқин:

CH3OH 1,66

C2H5OH 1,70

.....

C8H17OH 1,62

.....

C11H23OH 1,66

Бу маълумотлар асосида R-OH типигаги молекулаларнинг диполь моментлари -OH гуруҳининг диполь моменти қиймати билан боғлиқ, деган хулоса чиқариш мумкин. Бошқа хил молекулали бирикмаларда ҳам худди шундай манзара кузатилади.

R-Cl хилидаги бирикмалар R-Cl бирикмалардаги C-Cl боғи учун:

CH3-Cl 1,92

C2H5Cl 2,05

n-C3H7Cl 2,10

n-C4H9Cl 2,12

(CH3)2CHCl 2,15

CH3CH2

>CHCl 2,12

CH3

(CH3)3CCl 2,13

R-CHO хилидаги бирикмалардаги CH-O

гуруҳи боғи учун:

R-CHO

HCHO 2,27

CH3CHO 2,72

CH3CH2CHO 2,73

CH3CH2CH2CHO 2,72

Демак, альдегидларнинг диполь моменти улар таркибидаги CHO гуруҳларнинг диполь моменти билан боғлиқ бўлиб, унинг ўртача қийматини $\mu^\circ(\text{CHO})=2,61$, деб қабул қилиш мумкин экан.

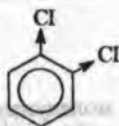
Нитрилларда ҳам худди шундай ҳолат кузатилади:

HCN - 2,93 CH_3CN - 3,94 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CN}$ - 4,02
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CN}$ - 4,05 $\text{C}_4\text{H}_9\text{CN}$ - 4,09 $\mu^\circ(\text{CN})=4,02$

Юқорида келтирилган барча R-X типидagi бирикмаларда (X-OH, Cl, CN, CHO ...) C-X боғларининг диполь моментининг шу синф вакиллари учун деярли бир хиллиги радикалларнинг моментлари жуда кичиклигидан ва шу билан бирга ўзаро яқинлигидан далolat беради, яъни радикаллар нормал ёки изотузилишга, ёки кичик ва катта бўлишларидан катий назар, улар ҳиссасига тўғри келаятган диполь моменти доимий ва жуда кичкина қийматга эга.

Диполь моментининг вектор моделидан фойдаланиб, бир неча функционал гуруҳларга эга бўлган молекулаларнинг диполь моменти тўғрисида сўз юритиш мумкин.

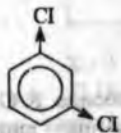
Мисол учун дихлорбензолларни олайлик:



О-дихлорбензол

$\mu_o(\text{хис})=2,6$

$\mu_o(\text{топ})=2,27$



м-дихлорбензол

1,5

1,48



п-дихлорбензол

0

0

Тажириба натижалари асосида ва ҳисоблаш йўли билан топилган катталикларнинг ўзаро тўлиқ даражада мос бўлишини кўриш қийин, чунки реал молекулаларда диполлар бир-бирига нисбатан қандай йўналганлигига қараб, қўшимча ички таъсир кўрсатиши мумкин.

Дарҳақиқат, о-дихлорбензол учун $\nabla\mu_o=0,33$ Д ни ташкил этса (векторлар орасидаги $\angle 60^\circ$ га тенг), м-дихлорбензолда бу фарқ атиги 0,02 Дга тенг. Бензолнинг айрим ҳосилаларининг диполь моментларини келтирайлик:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -1,55, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ -1,52, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ -3,95, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ -1,52.

C_6H_5 -радикалининг диполь моментини нольга тенг десак, бу қийматларни C-Cl, C-Br, C-NO₂, C-NH₂ атом гуруҳларига тегишли деб, қабул қилиш мумкин. Бундан фойдаланиб айрим бирикмаларнинг диполь моментини вектор модели усули ёрдамида ҳисобласа бўлади. Фараз қилайлик, р-нитробромбензолининг диполь моментини назарий чамалаш

лозим бўлсин. Векторларнинг $[(C \rightarrow N) \text{ ва } (C \rightarrow Br)]$ йўналишини эътиборга олган ҳолда, $\mu_o(p\text{-HBB})=3,95-1,52=2,43$ ни чиқарамиз. Тажрибада топилган қиймат 2,60 га тенг ва у 2,43га анча яқин. Бу натижа вектор модели усулининг амалий аҳамиятга эга эканлигини кўрсатади.

Куйидаги мисол эса бу фикримизни тасдиқлайди. Р-аминобром бензолнинг диполь моментини ҳисоблайлик. Худди аввалгидек, $C \rightarrow N$ ва $C \rightarrow Br$ векторлар билан иш кўраяпмиз десак, $\mu_o(p\text{-ABB})=1,53-1,52=0,01$ бўлади. Тажрибада эса 2,41Д топилган. Бу натижа NH_2 гуруҳининг суммар вектор диполи $C \rightarrow Br$ томонга йўналганлигидан далолат беради. Бу ерда N атомидаги тақсимланмаган электрон жуфтининг тетраэдр учида жойлашганлиги ва уни бензол ҳалкаси томон йўналганлиги, бундан ташқари мезомер эффекти туфайли NH_2 -гуруҳи электрон донор ролини ўйнаётганлиги тажрибада олинган анчагина катта қийматни пайдо бўлганлигини асослайди ва тушунтириш имкониятини беради. Демак, р-АББ мисолида $C \rightarrow NH_2$ ва $C \rightarrow Br$ векторлари бир томонга йўналган деб ҳисоблаб, уларнинг скаляр қийматларини бир-биридан айириш эмас, қўшиш керак экан:

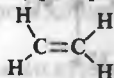
$\mu_o(p\text{-ABB})=1,53+1,52=3,05$. Бу қиймат тажрибада топилган 2,91 га анча яқин.

Айтилган фикрларнинг тасдиғи сифатида куйидаги жадвалда икки қарра алмашган бензол ҳосилаларининг диполь моментлари келтирилган.

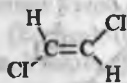
Орто			Мета		Пара	
	Тажр.	Ҳисоб.	Тажр.	Ҳисоб.	Тажр.	Ҳисоб.
NH_2, NO_2	4,26	3,64	4,85	4,74	6,17	5,81
Cl, NO_2	4,59	5,26	3,69	3,68	2,78	2,52
I, NO_2	3,92	4,72	3,43	3,48	3,64	3,65
Br, NO_2	4,20	4,88	3,41	3,45	2,60	2,43
Cl, CN	4,75	4,88	3,38	3,40	2,53	2,35

Келтирилган жадвалда ва ҳисоблаб топилган қийматлар билан тажрибада топилган катталикларнинг ўзаро қаноатлантирарли даражада мослиги кўзга ташланиб турибди. Шу билан бирга, μ_o (ҳис) - μ_o (таж) сезиларли эканлигининг сабаблари функционал гуруҳларнинг ўзаро таъсирлашуви, қутбланиши ва валент бурчакларининг назарий қийматларидан четланиши натижаси, деб ҳисобланиши мумкин.

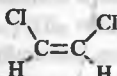
Диполь моменти фазовий изомерларнинг тузилишини аниқлашда ва улар ўртасидаги тафовутларни билиш йўлида хизмат қила оладиган сезгир восита (критерий)дир.



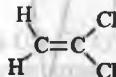
$\mu_o 0$



0
(транс)



1,8
(цис)



1,18

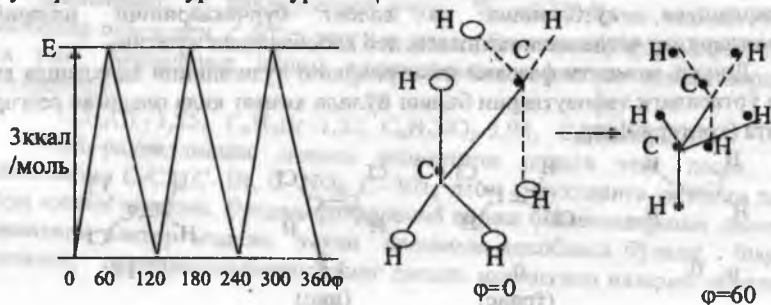
Диполь моментини вектор схемаси бўйича топиш усули сифат аҳамиятига эга бўлиб, микдорий ҳисоб-китоблар учун унчалик ярокли эмас. Лекин ундан тажрибада олинган натижаларни тушунтиришда, уларни тизимга солишда оқилона фойдаланиш мумкин. Бу усулдан фойдаланиб, тажрибада ҳисоблаш натижаларининг катта фарқ қилиши сабаблари тўғрисида уйлаб кўриш ва молекулаларнинг реал тузилиши устида фикр юритиш мумкин. Кимёда масалага бундай тарзда ёндашиб, интуитив йўл билан ундан кўпгина ҳолларда эмпирик усул сифатида кенг фойдаланилади.

Молекулаларда ички айланиш ва бурилиш изомерлари

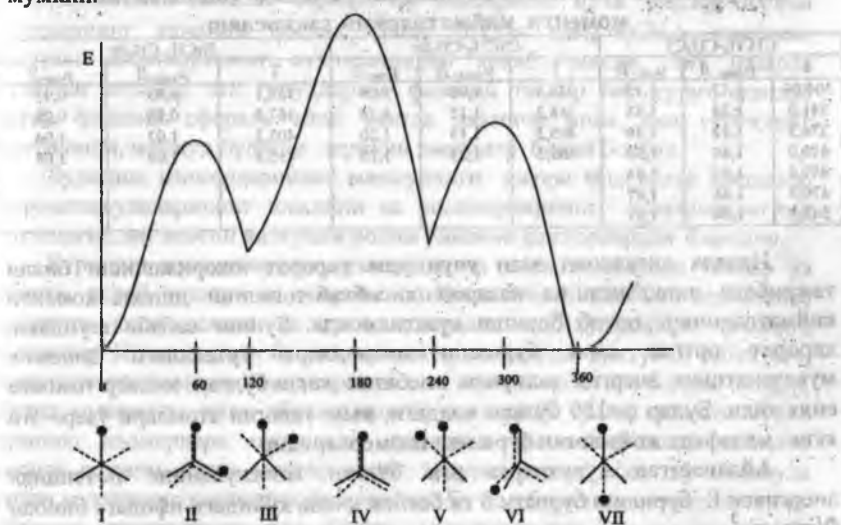
Кўп атомли молекулаларда (уларга бутун, яхлит индивидуал заррача сифатида қаралса) илгариланма, айланма ҳаракатлардан ташқари уларнинг ичидаги айрим атом гуруҳчаларини ўзаро боғлаб турган бирламчи кимёвий боғлар атрофида айланиш билан боғлиқ бўлган ҳаракатини ҳам кузатиш мумкин. Бундай ҳаракатлар дастлабки вақтларда эркин ички айланиш, деб юритилган эди. Лекин кейинги текширишлар бу айланишларга қаршилиқ қилувчи ва маълум кийматга эга бўлган потенциал тўсик борлигини кўрсатди. Дарҳақиқат, этан молекуласида метил гуруҳларининг бундай ички молекуляр айланишларини амалга ошириш учун керак бўлган энергия тахминан 3 ккал/моль ни ташкил қилади. Бу унчалик катта бўлмаган потенциал тўсиқдир. Уй ҳароратида турган этан молекулалари бу микдордаги ички энергияга эга бўлганликлари сабабли, метил гуруҳлари бир-бирларига нисбатан «бемалол» 360° га айлана оладилар. Лекин, аслида, амалда кичкина бўлса ҳам потенциал тўсиқнинг борлиги бундай айланишларни эркин айланишлар эмас, тўсиқли ички айланишлар, деган ном билан юритишни тақозо қилади.

Энергетик потенциал тўсиқнинг пайдо бўлиши сабаби айланаётган гуруҳларнинг ўзаро фазовий ва электростатик таъсиридир. Табиийки, таъсирлашаётган атомлар орасидаги масофа катта бўлса, таъсир кучи камаяди ва аксинча.

Этан молекуласи айланиш вақтидаги потенциал энергияси ўзгаришининг бурилиш бурчаги φ га боғлиқлиги:



Бундан кўринадики, этандаги метил гуруҳлари уларни ўзаро боғлаб турувчи C-C боғлари атрофида 360° га айланганда ҳар бир молекуланинг потенциал энергияси 3 марта максимал ва 3 марта минимал қийматларга эга бўлади. Яни потенциал эгри даврий симметрикликка эга. Агар ҳар бир метил гуруҳидаги 1та водород атоми бошқа элемент атомига, масалан, хлор ёки бром атомларига алмаштирилиб, 1,2-дихлор- ёки 1,2-дибромэтан ҳосил қилинса ва уларнинг ҳар биридаги ички айланиш вақтида тегишли молекулаларнинг потенциал энергияси ўзгариши кузатилса, энергияси минимал бўлган ҳолатга нисбатан бурилиш бурчаги аста-секин 360° га ўзгарганда кузатиладиган минимал ва максимал қийматлар ҳам ҳар хил бўлиши билинади. Бунни қуйидаги расмдан кўриш мумкин.



1,2-дихлорэтанда CH_2Cl гуруҳлари бир-бирига нисбатан 360° га айланганда потенциал энергиянинг ўзгариши ($E=f(\varphi)$).

I, VII- транс ҳолат.

IV, I- сояланган цис ҳолат.

I, VI- сояланган ҳолат.

III, V- гош ҳолат.

Энергия қийматларининг ўзаро жойлашиши қуйидагича:

$$(E_I = E_{VII}) < (E_{III} = E_V) < (E_{II} = E_{VI}) < E_{IV}$$

Расмдан кўринадики, 1 марта тўлиқ айланиш давомида CH_2Cl гуруҳлари 1 марта транс, 1 марта цис, 3 марта сояланган, 2 марта гош ҳолатларга ўтар эканлар.

Ички молекуляр жараённинг ўзига хос томони шундаки, турли ҳолатларга тўғри келган потенциал тўсиклар ўзаро анчагина яқин ва умуман эса, унчалик катта бўлмаганлиги учун бурилиш изомерлари қийинчиликсиз бир-бирига ўтиб туради ва мувозанатда турган аралашмалар тизимини ташкил қилади. Турли фазовий ҳолатларга хос бўлган изомерларнинг концентрацияси, ёки 1 моль моддадаги моляр улуши ҳароратга боғлиқ. Бу боғлиқликни диполь моментининг ҳароратга қараб ортиб боришида кузатиш мумкин (жадвалга қаранг).

Жадвал.

Газ ҳолатидаги 1,2-дихлорэтан ва 1,2-дибромэтан учун турли ҳароратларда тажрибада ва назарий ҳисоблаб топилган диполь моменти қийматларини таққослаш

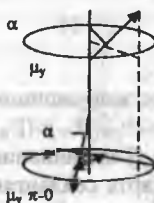
ClCH ₂ -CH ₂ Cl			ClCH ₂ -CH ₂ Br			BrCH ₂ -CH ₂ Br		
T	$\mu_{\text{теор. Д}}$	$\mu_{\text{эксп. Д}}$	T	$\mu_{\text{теор. Д}}$	$\mu_{\text{эксп. Д}}$	T	$\mu_{\text{теор. Д}}$	$\mu_{\text{эксп. Д}}$
304,99	1,12	1,15	338,9	1,08	1,08	339,1	0,93	0,93
341,0	1,24	1,23	368,2	1,12	1,14	367,8	0,98	0,98
376,3	1,32	1,30	405,3	1,19	1,20	405,2	1,03	1,04
419,0	1,40	1,38	435,6	1,25	1,25	435,8	1,09	1,08
457,0	1,45	1,44						
479,8	1,48	1,47						
543,7	1,54	1,57						

Иккала дигаллоид этан учун ҳам ҳарорат юкорилашиши билан тажрибада аниқланган ва назарий ҳисоблаб топилган диполь моменти қийматларининг ортиб бориши кузатилмоқда. Бунинг сабаби шундаки, ҳарорат ортган сари бурилиш изомерлари ўртасидаги динамик мувозанатнинг энергия захираси нисбатан катта бўлган изомер томонга силжийди. Булар $\varphi=180$ бўлган ҳолдаги, яъни галоген атомлари ўзаро эга яқин масофада жойлашган бурилиш изомерларидир.

Айланаётган гуруҳларга эга бўлган молекуланинг потенциал энергияси E бурилиш бурчаги θ га боғлиқ ҳолда қуйидаги ифодага биноан ўзгаради:

$$E=E_0(1-\cos\theta)$$

Бу ерда θ диполлар ўзаро транс ҳолда йўналган ҳолатга нисбатан бурилиш бурчаги. Битта тўлиқ айланиш мобайнида у 0 дан π орқали 2π гача ортиб боради.



E_0 нинг қиймати 1,2-дибром этан учун диполь моментининг йўналиши 1,2-дихлорникка CH_2X ва CH_2Y қараганда катта чиқади. Демак, ўзаро итарилишда электростатик кучлардан бошқа кучлар ҳам бевосита ҳал этувчи роль ўйнаши муқаррар экан. Чунки, агар фақат электростатик кучлар роль ўйнайдиган бўлса 1,2-дихлорэтан учун E_0 1,2-дибромэтанга нисбатан, албатта, каттароқ бўлиши керак эди. Лекин тажрибада 1,2-дихлорэтан учун $E_0=1,2$ ккал/моль бўлган ҳолда 1,2-дибромэтан учун унинг қиймати 4,7 ккал/моль эканлиги аниқланган. Бундан ташқари, кутбсиз табиатли гуруҳларда ташкил топган н-бутан учун (унда Cl ёки Br атомлари ўрнида CH_3 гуруҳлари мавжуд, деб қараш мумкин) $E_0=0,8$ ккал/моль эканлиги электростатик кучлардан ташқари фазовий таъсир муқаррарлигидан далолат беради. Бу таъсирнинг кучи таъсирлашувчи гуруҳларнинг ҳажмига боғлиқ бўлиб ($r(\text{Cl}) < r(\text{Br}) \approx r(\text{CH}_3)$), уларнинг электрон қобилиятининг итарилишидан келиб чиқади. Биз назарда тутатган атомлар ёки гуруҳлараро фазовий таъсир бир гуруҳ эгаллаб турган фазовий сферада айна вақтда иккинчи атом, ёки гуруҳнинг учратиши, мавжуд бўлиши мумкин эмаслиги билан боғлиқ.

Бурилиш изомерларининг мавжудлиги юқори молекуляр моддалар макромолекулаларининг шаклини ва полимерларнинг қовушқоқлигини белгиловчи энг асосий ва муҳим ролни ўйнаовчи факторлардан биридир.

Бурилиш изомерларида кузатиладиган ички молекуляр таъсир ўз табиати, келиб чиқиши ва энергия қиймати жиҳатидан Ван-дер-Ваальс таъсирига яқин келади ва суюқликлардаги молекулалараро таъсирга ўхшашдир. Шунинг учун бу таъсир ҳам эритмаларда эритувчи табиатига, модданинг эритманинг концентрациясига, агрегат ҳолатига боғлиқ бўлади. Айтиш мумкинки, ички айланишининг потенциал тўсиқ қиймати турли бурилиш изомерлари орасидаги мувозанат доимийлигининг қиймати асосида олинган ёлғиз молекуланинг хусусиятигина эмас, шу молекула турган муҳитнинг хоссасини белгилайди. Бу ҳол бурилиш изомерларининг тебранма спектрларига хос бўлган экспериментал маълумотларда ўз тасдиғини топгандир.

Диполь моментига тегишли айрим муҳим маълумотлар

Турли моддаларнинг физикавий хоссалари ўртасида мавжуд бўлган фарқлар уларни идентификация қилишда кенг қўлланилади. Бундай хоссалар қаторига фазовий ўтиш, суюқланиш ва қайнаш ҳароратлари (t_c, t_k), эрувчанлик, адсорбцияланиш ва бошқалар киради. Бу хоссалар эса, ўз навбатида, моддаларнинг диполь моментлари ва электр қутбланувчанлиги билан бевосита боғлиқ. Шу билан бирга, молекулаларнинг эластиклиги, моддаларнинг қовушқоқлиги, электр ўтказувчанлиги, механик мустаҳкамлиги ҳам диполь моментига бевосита боғлиқдир.

МАГНИТ МАЙДОНИНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ

Ҳаракат қилаётган электр зарядлари, ўз навбатида, магнит майдонини ҳосил қилади. Бундай майдонга киритилган бошқа зарядлар унинг таъсирига дуч келади. Шу нуқтаи назардан, парамагнит (жуфтлашмаган спинли электронга эга бўлган) моддалар магнит майдонига тортилади. Молекуладаги ҳамма электронларнинг спинлари бир-бирига қарама-қарши йўналиб, ўзаро жуфтлашган спинли электронларга эга бўлган моддалар ташқи магнит майдони томонидан итарилиш кучининг таъсирини сезади ва шу сабабдан ундан сиқиб чиқарилади. Бундай моддалар, парамагнитларга нисбатан тескари табиатга эга бўлганлиги учун, диамагнит моддалар дейилади. Спинлар жуфтларининг ўзаро итарилиши Гиллесли концепциясидан келиб чиқади. Фазовий фактор заррачалар қанчалик кичик бўлмасин, улар эгаллаган ҳажм нолга тенг эмаслиги, заррачалар ўзларининг корпускуляр табиати тугайли муайян радиусга (ўлчамга) эга эканлиги, фермионларнинг Ферми – Дирак статистикасига бўйсунishi, Аррениус тенгламаси $K = PZe^{-\frac{dE}{kT}}$ даги P коэффициентидида ўз аксини топадики, кимёвий жараёнларнинг энергетикаси, термодинамикаси ва кинетикасини ўрганаётган вақтда у мутлақо инкор қилиб бўлмайдиган муҳим реал факторлардан бири саналади.

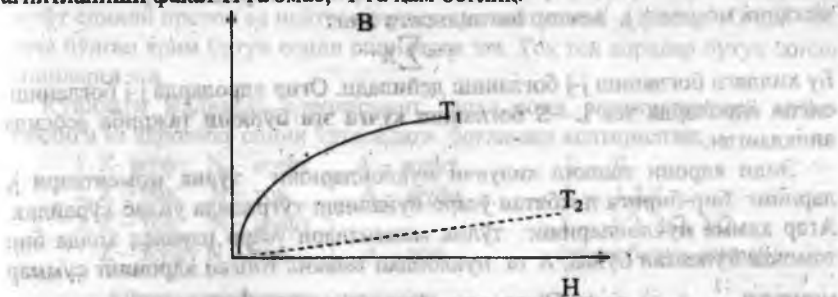
Ҳаракат қилаётган ҳар бир зарядланган заррача ўз атрофида электр ва магнит майдонларидан иборат бўлган электромагнит майдонни ҳосил қилиши маълум. Бу майдон электр зарядининг ҳаракати билан боғлиқ бўлганлиги учун унинг хоссалари мазкур заряднинг фазодаги ҳолатига, демак, вақтга боғлиқ бўлади. Магнит хоссалари ўтказгичдан ўтаётган тоқлар воситасида ўрганилади ва бу майдоннинг вақтга боғлиқ бўлмаслигини таъминлайди, шунингдек, магнит хоссаларини ўрганишни осонлаштиради. Парамагнит эффект диамагнит эффектга қараганда 10-100 марта кучлидир. Шунинг учун тоқ сонли электрон спинли моддаларнинг магнит майдон билан таъсири, яъни парамагнит эффекти уларда доимо мавжуд бўлган диамагнит эффектга нисбатан устун бўлади. Ташқи магнит майдонига киритилганда, магнитланиш хоссаси жуда юқори бўлган тизимлар ферромагнитиклар, дейилади. Магнит индукцияси, деб модданинг ташқи магнит майдони таъсирига берилиш қобилятига айтилади. Агар уни B ҳарфи билан ифодаласак, $B = \gamma H$ бўлиб, бу ерда H – магнит майдонининг кучланганлиги, γ – магнитланувчанликдир. Диамагнитиклар учун $\gamma < 1$, парамагнитиклар учун $\gamma > 1$ ферромагнитиклар учун эса $\gamma \gg 1$ дир.

Диамагнит заррачалар (атомлар, молекулалар)нинг тўлиқ магнит моменти майдон бўлмаган ҳолда нолга тенг. Улар ташқи магнит майдонига

киритилганда, электронларнинг магнит майдонлари манфий киймагга эга бўлган ҳолатларга ўтади ва $\gamma < 1$, $B < H$ бўлади.

Магнит заррачаларда ҳар бир атом ўзининг нолдан фарқ қилувчи магнит моментига эга. Лекин улар ўзаро бетартиб, хаотик йўналган бўлганликлари учун тизимнинг суммар магнит моменти нолга тенг бўлади. Парамагнит заррачалар ташқи майдонга киритилган пайтда уларнинг магнит моментлари майдон таъсирида унга мос равишда йўналадилар ва тартибли магнитланган ҳолга ўтадилар. Юқорида айтилганидек, парамагнит моддалар учун $B > H$ дан, чунки $\gamma > 1$ дан бўлади.

Ферромагнит моддалар юқори даражада магнитланган ва чизикли ўлчамлари 10 см гача сохалар — доменлар тўпламларидан ташкил топгандир. Доменлар ичида заррачаларни ўзаро тартибли равишда йўналишини таъминловчи кучларнинг пайдо бўлиши, 1928 йилда Гейзенберг ва Я. Френкель томонидан квант механикасига таянган ҳолда, электронларнинг тўлқин табиати туфайлидир, деб тушунтирилди. Ташқи магнит майдони йўқ бўлган ҳолда, турли доменлар ўзаро бетартиб жойлашган бўлади. Шунинг учун макроскопик объектнинг магнит моменти нолга тенг. Лекин ферромагнит модда ташқи магнит майдонига киритилган пайтда айрим атомларининг магнит моментлари эмас, доменлардаги кўплаб магнит моментлар ташқи майдонга спонтан равишда мос йўналади ва модда кучли магнитланган ҳолатга ўтади. Шу сабабдан ферромагнитиклар учун $B \gg H$ чунки $\gamma \gg 1$ дан. Ферромагнитик тизимлар билан бир қаторда антиферромагнитик моддалар ҳам маълум. Уларнинг магнитланиши факат H га эмас, T га ҳам боғлиқ:



Ядро магнит резонанс спектрлари

Ҳар бир кимёвий элемент атомининг ядроси юқорида таъкидлаб ўтилган масса ва мусбат электр зарядидан ташқари ядро спини деб аталувчи муайян ҳаракат микдори моментини белгиловчи катталиқ (I) га эга эканлиги, ядро билан ташқи магнит майдони ўртасидаги таъсирни ўрганиш йўли билан аниқланди.

Маълумки, атом ядроси мусбат зарядланган заррачалар — протонлар ва электр зарядига эга бўлмаган заррачалар — нейтронлардан ташкил

топгандир. Эслатиб ўтиш лозимки, ядродаги протон ва нейтронлар биргаликда нуклонлар, деб аталади. Фақатгина водороднинг изотопи бўлган протий ядросида нейтрон йўқ. У битта протондангина иборат.

Ядроларнинг нуклон таркиби ва хоссаларини ўрганиш шуни кўрсатадики, А та нуклондан ташкил топган ядронинг тўлиқ ҳаракат микдори моментининг квант сони l мазкур нуклонларнинг жузъий механик моменти (спини) ва орбитал моментларининг вектор йиғиндисига тенг. Бундай ҳисоблаш мумкин бўлиши учун бажарилиши керак бўлган шарт шундан иборатки, заррачаларда, масалан, атомларда электронларнинг, ядрода эса нуклонларнинг спин-спин таъсири шу тизимлардаги спин-орбитал таъсирга нисбатан кучсизроқ бўлиши керак. Демак, биз нуклонларнинг спин-спин таъсири уларда бўлиши мумкин бўлган спин-орбитал таъсиридан анча кучсиз бўлади, деб ҳисоблаймиз ва

$$L = \sum_i L_i \quad \text{ва} \quad S = \sum_i S_i$$

заррачалар тизимининг орбитал моменти L ни ва суммар спин моменти S ни топамиз. Буларнинг вектор йиғиндиси тўлиқ моментини беради:

$$J = L + S$$

L ва S лар ўртасидаги бундай боғланиш L - S боғланиш дейилади.

Бу боғланиш атомларда кузатилганидек, марказий симметрик кучлар учун тўғри келади.

Аммо ядро кучлари умуман марказий кучлар эмас. Ядронинг орбитал моменти билан спин моменти ўртасидаги таъсир скаляр кўпайтма (LS) га боғлиқ. Ядроларда ҳар бир нуклоннинг спин ва орбитал моментининг йиғиндиси унинг тўлиқ моментини беради. Ядронинг тўлиқ механик моменти j_k вектор йиғиндисига тенг:

$$J = \sum j_k$$

Бу ҳилдаги боғланиш j - j боғланиш дейилади. Оғир ядроларда j - j боғланиш, енгил ядроларда эса L - S боғланиш кучга эга бўлиши тажриба асосида аниқланган.

Энди ядрони ташкил қилувчи нуклонларнинг тўлиқ моментлари j_k ларнинг бир-бирига нисбатан ўзаро йуналиши тўғрисида ўйлаб кўрайлик. Агар ҳамма нуклонларнинг тўлиқ моментлари ўзаро паралел ҳолда бир томонга йўналган бўлса, А та нуклондан ташкил топган ядронинг суммар моменти $\frac{1}{2} A$ га тенг бўлар эди. Амалда эса у $\frac{1}{2}$ дан анчагина кичик

қийматга эга. Масалан, ^{235}U учун тахминан $116 \frac{1}{2}$ ўрнига $2 \frac{1}{2}$ га, ^{239}Pu учун

$119 \frac{1}{2}$ ўрнига $\frac{1}{2}$ га тенг, ҳолос. Бу ҳол ядролардаги тўлиқ моментлар алоҳида олинган айрим нуклонлар учун ўзаро қарама-қарши ҳолда йўналганлиги ва натижада суммар моменти 0 га айланаётганлигидан далолат беради. Демак, U -233 да 114 жуфт нуклонларнинг тўлиқ

моментлари ўзаро компенсацияланган бўлиб, атига 5 тасиники $5/2$ тўлиқ моментни намоён қилади.

Плутонийга келсак, ρ_v 239 да 119 нуклонлар жуфтлари учун тўлиқ моментлар ўзаро тескари йуналган бўлиб, атиги 1 та нуклоннинг спини компенсацияланмаган. Бунинг натижасида унинг суммар спини $1/2$ га тенг кийматга эга.

Биз бу мулохазалар асосида қандай ядроларнинг спинлари ноль ёки бутун сонлардан, қандайлариники тўғри ва нотўғри каср сонлардан иборат бўлишини тушуниб олишимиз мумкин. Агар $A=(Z+N)$ жуфт сон бўлса, ядро спини бутун сонлардан иборат бўлади. Чунки, бу ҳолда ёки нуклонлар жуфтлари учун спинлар карама-қарши ёки 2та, 4 та, 6 таси учун бир-бирига параллел бўлганлигидан суммар спин 1,2,3...ларга тенг кийматларга эга бўлади.

$A=N+Z$ тоқ сондан иборат бўлса, компенсацияланмаган тўлиқ момент 1,3,5,7...га бўлиши мумкин. Бу ҳолда ядро спини $1/2, 3/2, 5/2, 7/2$ га тенг бўлган тўғри ёки нотўғри каср кийматларга эга бўлади. Шу малумотларга таянган ҳолда, H^1 нинг ^{19}F , ^{31}P ларнинг $1/2$ га ^{12}C , ^{14}N , ^{32}S ларнинг 0 га тенг эканлигини англаб етиш қийин эмас.

Кўпчилик ядроларда Z жуфт, N жуфт бўлган нуклонлар тўплами учратилади. Бу ҳолда A ҳам, албатта, жуфт бўлади. Бундай жуфт жуфтликларда нуклонлар спинлари карама-қарши томонларга йуналган бўлади ва бир-бирини компенсациялайди. Ҳамма жуфт нуклонларга эга бўлган ядроларнинг 0 га тенг спинга эга эканлиги тажрибада кўрилди. Бу қоидадан четлашиш ҳозиргача кузатилган эмас. Барқарор жуфт-ток ва ток-жуфт спинли протон ва нейтронлардан ташкил топган ядролар $1/2$ дан $9/2$ гача бўлган ярим бутун сонли спинларга эга. Тоқ тоқ ядролар бутун сонли спинларга эга.

Қуйидаги жадвалда ядроларнинг заряд сони, нуклонларнинг жуфт-тоқлиги ва ядронинг спини ўртасидаги боғланиш келтирилган:

- | | | | |
|---------------|------------|-------------|------------------------|
| 1. Z - жуфт | N - жуфт | A - жуфт | I - 0 |
| 2. Z - тоқ | N - тоқ | A - жуфт | I - 1,2,3... |
| 3. Z - тоқ | N - жуфт | } A - тоқ | I - 1/2, 3/2, 5/2... |
| Z - жуфт | N - тоқ | | |
- (ярим бутун сонлар)

Айрим ядроларнинг спинлари

Ядро	Z (р сони)	N (п сони)	I
1H	1	0	$1/2$
2H	1	1	1
^{10}B	5	5	3
^{11}B	5	6	$3/2$
^{12}C	6	6	0

^{13}C	6	7	$\frac{1}{2}$
^{14}N	7	7	1
^{16}O	8	8	0
^{19}F	9	10	$\frac{1}{2}$
^{31}P	15	16	$\frac{1}{2}$

Бу ерда: p-протон; n – нейтрон.

Ядронинг заряди ва массаси, унинг нуктавий тавсифидир. Улар ядронинг геометриясига боғлиқ эмас. Бурчак механик момент эса, ядронинг шакли ва ўлчами билан боғлиқ. Шу сабабдан, турли массаларга эга бўлган (^1H , ^{19}F , ^{31}P) ядроларнинг ҳаракат микдори моменти улар учун бир хил бўлан спини $I=1/2$ билангина белгиланади.

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

Атом ядроси жузъий механик момент- спин билан бир каторда жузъий магнит моментига ҳам эга.

Малумки, заррачаларнинг магнит моментлари Бор магнетони бирлигида ўлчанади.

Бир Бор магнитони $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ га тенг. Электроннинг орбитал магнит моменти $\mu = I \mu_B = I \cdot \frac{e\hbar}{2m_e c}$. Агар $I=1$ (p-электронлар) бўлса, бундай электроннинг магнит моменти 1 Бор магнетонига тенг бўлади. Ядро ва нуклонларнинг магнит моменти бирлиги қилиб

$$\mu_N = \frac{e\hbar}{2m_p c}$$

Ядро магнетони Бор магнетонидан 1836,5 марта кичик қийматга эга. Ядро зарядланган заррача бўлганлиги учун магнит моменти пайдо бўлиши ядро спини, яъни тўлиқ механик момент билан боғланган. Агар магнит моментининг йўналиши спин йўналишига параллел бўлса, у мусбат деб ва, аксинча, спин йўналишига антипараллел бўлса, манфий магнит моменти деб ҳисобланади.

Ядронинг магнит моменти протоннинг спини ва у зарядланган заррача бўлганлиги сабабли, унинг орбитал ҳаракати туфайли, нейтроннинг эса фақат спини туфайли ҳосил бўлган деб ҳисобланади. Нейтрон зарядга эга бўлмаган заррача бўлганлиги учун, унинг орбитал ҳаракати магнит момент ҳосил бўлишига олиб келмайди.

Нуклоннинг ядро магнетони бирликларида ўлчанган μ билан h бирликларида ўлчанган спини (S) ўртасида $\mu_z = g_s S$ боғланиш мавжуд. g_s катталиқ гиромангнит нисбат деб аталади. Орбитал моментлар учун ҳам шундай муносабатга эга бўламиз, $\mu_l = g_l l$: L ва S мос равишда орбитал

ва спин квант сонларн. Протон учун $g^p = 1$, нейтрон учун $g^n = 0$. Протон ва нейтронларнинг спини $\frac{1}{2}$ га тенг, магнит моментлари эса $\mu_p^+ = +2,79276 \mu_0$;

$\mu_n^- = -1,91314 \mu_0$. Бундан гидромагнит нисбат протон учун $g^p = 5.5855$, нейтрон учун эса $g^n = -3.8263$ эканлиги келиб чиқади. Бу рақам олдидagi $s(-)$ ишора магнит моментининг йўналиши спин йўналишига қарама-қарши эканлигини кўрсатади.

Нейтрон зарядсиз заррача бўлгани ҳолда, магнит моментга эга эканлиги унинг мураккаб ички тузилганлигидан дарак беради. Бу мураккаблик хусусан протон билан $n = p + \pi^-$ схемада акс эттирилгандек, манфий пион алмашиб туришида ўз тасдигини топади. α заррачаларнинг сочилишига тегишли дастлабки тажрибалардан ядро $r < 10^{-11}$ см масофада нуктавий заряд хоссаларига эга эканлиги аниқланган эди. Аммо кейинги вақтларда ўтказилган тажрибалар ядро ҳажмида заряд тақсимланишининг сферик симметриядан четга чиқиш ҳоллари борлигини кўрсатади. Табиийки, бу ҳол фазода ядро вужудга келтираётган $V(r)$ потенциалнинг $V(r) \approx r^{-1}$ қонундан четланишига олиб келади. Ядро ўз марказидан r масофадаги нуктада вужудга келтирган потенциал $V(r)$ электродинамикадан маълум бўлган $V_0(r) + V_1(r) + V_2(r) \dots$ қатор билан ифодаланади. Қаторнинг биринчи хади нуктавий кулон потенциаллини ифодалайди, яъни $V_0(r) = \frac{1}{r} \sum_i e_i = \frac{Ze}{r}$ га тенг. Иккинчи хад магнит диполь моменти μ юзага келтирган потенциалга тўғри келади. Учинчи хад ядрога тегишли бўлган квадруполь моментнинг умумий потенциалга қўшган хиссасини ифодалайди. Агар майдонни ҳосил қилаётган электр зарядлари бирор X ўқи бўйича қўзилган эллипсоид шаклида ва манбада зарядлар текис тақсимланган бўлса, учинчи хад қуйидаги кўринишда бўлади:

$$V_2(r) = q \frac{3x^2 - r^2}{2r^5}$$

q - коэффицент квадруполь моменти дейилади.

Атом спектрларининг ўта нозик тузилишини ўрганиш шуни кўрсатадики, агар ядронинг моменти $\mu = 0$ га тенг бўлса, унда $V_1(r)$ нинг $V(r)$ га қўшадиган хоссаси йўқ ва уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Бироқ, бундай ядро $q = \frac{1}{5} \sum e_i (a^2 - b^2) = \frac{Ze}{5} (a^2 - b^2)$ га тенг бўлган квадруполь моментга эга. Бу ерда a ва b лар мос равишда эллипсоиднинг катта ва кичик ярим ўқларидир. Шундай қилиб, ядронинг шакли бирор X ўқ бўйлаб қўзилган айланма эллипсоид кўринишга эга деб ҳисоблаш мумкин. Бу ҳолда, агар $a > b$ бўлса, $q > 0$ бўлади ва, аксинча, $a < b$ бўлса $q < 0$ бўлади (биринчи ҳолда ядро ўз спини йўналиши бўйича қўзилган, иккинчи ҳолда, аксинча, сиқилган деб ҳисоблаш мумкин.)

Агар ядронинг квадруполь моментини $q=eQ$ десак, бу ерда e электростатик заряд бирлиги бўлиб, Q эса ядро зарядининг сферик симметрия ҳолидан четлашиш даражасининг ўлчамини ифодалайди.

У ҳолда куйидаги шакллардаги ядролар бўлади, деб ҳисоблаш мумкин:

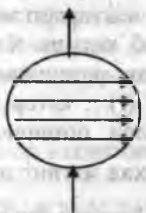


$I=0$ $eQ=q=0$
Сфера $\mu=0$



$eQ=q=0$
 $I=1/2$ лекин $\mu \neq 0$

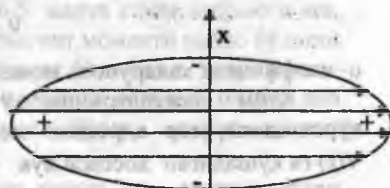
$V_1(r) \neq 0$ (сабаб спиннинг борлиги)



$V_2(r)=0$, $V_1(r) \neq 0$, (спин бор, яъни механик момент бор. Ядро зарядланган заррача бўлгани учун I бор жойда магнит momenti ҳам бўлади).



$eQ=q>0$ $I \geq 1$ $\mu \neq 0$



$eQ=q<0$ $I \geq 1$ $\mu \neq 0$

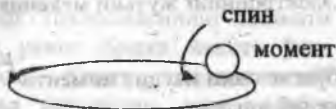
1-шаклдаги кўринишга эга бўлган ядро механик ва магнит моментларига эга бўлмайди. 2,3,4 ларда ядролар $P = \hbar/2\pi \sqrt{I(I+1)}$ ифодасига биноан механик моментга ҳамда у билан боғлиқ бўлган магнит моментига эгадирлар ва ЯМР спектрини пайдо бўлишига сабаб бўладилар.

Атомда компенсацияланмаган орбитал ёки спин momenti бўлса, у доимий магнит моментига эга бўлиши керак.

Физикадан малумки, электроннинг орбитал механик моменти

$$\vec{p} = m_e \vec{v} \vec{r}$$

орбитал
момент



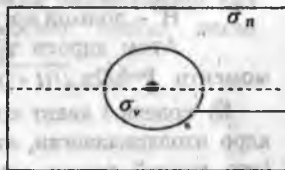
Бу ерда:

m_e – электрон массаси;

\vec{v} – орбитал чизиқли тезлиги;

\vec{r} – ядро марказигача бўлган масофа (радиус вектор).

Ядро атрафида ҳаракат қилаётган электрон айланма ток деб қаралиши мумкин, чунки электр токи электрон ёки ионнинг ҳаракати туфайли пайдо бўлади. Электроннинг ядро атрафидаги орбиталини унга перпендикуляр бўлган текислик билан кессак, электроннинг ядро атрафида ўз орбитали бўйлаб ҳар бир айланганида бу текислик орқали қиймати



e га тенг бўлган манфий электр заряд ўта-

ди. Агар n ватт бирлиги ичида содир бўлади-

ган ўтиш сони бўлса, ўтган заряд миқдори ne тенг бўлади. Ток кучи ватт бирлиги ичида ташиб ўтилган заряд миқдорига — ne га тенглигидан, $i = ne$ ни ёзамиз.

Агар электроннинг айланиш тезлигини V см/сек орбитални бир марта айланиб чиққанида босиб ўтган йўлини $2\pi r$ десак, 1 с даги айланиш сони

$$n = \frac{V}{2\pi r} \text{ бўлади. Шунга биноан ток кучи } i = ne = \frac{V}{2\pi r} e \text{ дир.}$$

Электродинамикага биноан, сатҳи $S = \pi r^2$ га ундан ўтаётган ток кучи I га тенг бўлган контурнинг магнит моменти $P_m = iS = \frac{V_e}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{V_e r}{2}$ бўлади.

$P = m_e v r$ лигидан $V_r = P/m_e$ га тенг. Электрон ҳосил қилган контурнинг магнит моменти $P_m = Pe/2m_e$ бўлади. Агар $P = m_e v r$ эканлигини ҳисобга олсак, $P_m = \frac{m_e v r}{2m_e} e = \frac{1}{2} V_e r e$, $\frac{P_m}{P} = \frac{1}{2} \frac{V_e r e}{m_e v r} = \frac{e}{2m_e}$, $P_m = \frac{Pe}{2m_e}$ бўлади.

Демак, электрон ҳаракат қилаётган контурнинг магнит моменти бўлади. У электроннинг механик моменти P билан бевосита боғланган. Хулоса қилиб айтиш мумкинки, механик моментга эга бўлган зарядланган заррачанинг магнит моментига эга бўлиши аниқдир ва у ЯМР ни тушунтиришда қўлланилади.

Квант механикасига биноан электроннинг орбитал магнит моменти квантланган бўлиб,

$$\mu_o = \frac{eh}{4\pi m_e c} \sqrt{l(l+1)} = \mu_o \sqrt{l(l+1)} \approx \mu_o l \quad \text{ифодаси орқали ҳисоблаб}$$

топилиши мумкин.

Электроннинг жузъий механик моменти $\frac{h}{2\pi} \sqrt{S(S+1)}$ билан боғлиқ

$$\mu_s = \frac{eh}{2\pi m_e c} \sqrt{S(S+1)} = 2\mu_o S \approx \mu_o \quad \text{эканлиги}$$

бўлган спин магнит моменти келиб чиқади.

Агар магнит моментга эга бўлган атом ядроси доимий, бир жинсли H^0 кучланишга эга бўлган ташки магнит майдонига киритилса, унга H^0 ориентацияловчи куч сифатида бурувчи момент билан таъсир қилади.

Таъсир энергияси

$$E = -\mu_n H^0 \cos \theta$$

Бу ерда:

μ_n - ядронинг суммар магнит моменти;

H^0 - доимий магнит майдоннинг кучлиниши.

Атом ядроси тўғрисида сўз юритадиган бўлсак, унинг механик моменти $P = h/2\pi \sqrt{I(I+1)}$ формуласи воситасида ифодаланади.

Бу ердаги I квант сони бўлиб, у ядронинг спини, деб айтилади. Агар ядро изоляцияланган, яъни ҳеч қандай ташки таъсир доирасида бўлмаса (ҳар қандай ташки таъсир доирасидан ташқарида бўлса), моментнинг сакланиш қонунига биноан тўлиқ механик момент на йўналиши ва на қиймати бўйича ўзгармайди, яъни бу кўрсаткичлар доимий сакланади. Лекин агар ядро симметрия ўқиға эга бўлган ташки магнит майдонга киритилса, кўпчилик ҳолларда унинг механик момент вектори майдон ўқи атрофида конус сатҳи бўйича айлана бошлайди. Бу хил ҳаракатга прецессия дейилади. Прецессиянинг сабаби шундаки, агар μ_n ва H^0 векторлари ўзаро параллел бўлса, ноаниқлик ифодасига биноан электроннинг ҳаракат координаталари катий қийматга эга бўлади. Бундай ҳолатлар бўлиши мумкин эмас. Фазовий квантланиш қоидаларига биноан прецессияланаётган векторларнинг H^0 майдон йўналишига проекцияси P_z дискрет қийматларгагина эга бўлиши мумкин.

Улар $P_z = \frac{h}{2\pi} M$ асосида белгиланади. Ундаги M магнит квант сони, дейилади ва берилган I учун у $(2I+1)$ та ҳар хил қийматларга эга бўлади. Спин квант сони I бутун сон бўлган ядролар учун M нинг ҳамма қийматлари бутун сонлардан иборат бўлади. Улар ичида $M=0$ $P_z=0$ бўлган қийматлар ҳам бўлади. Масалан, $I=2$ бўлган ядро учун m нинг қийматлари 2, 1, 0, -1, -2, яъни беш хил бўлиши мумкин. Аксинча, спини ярим бутун сонлардан иборат бўлган ядролар учун m ҳам шундай сонларга эга бўлади. Чунончи, $I=1/2$ бўлса, мултиплетлик ифодасига

$(2l+1)$ биноан, атиги икки хил қиймат $+\frac{1}{2}\hbar$ ва $-\frac{1}{2}\hbar$ тенг бўлади.

Классик механикасида векторнинг узунлиги билан унинг проекциясининг максимал қийматини таққослаб ўтиришга эҳтиёж йўқ. Чунки улар доимо тенг бўлади. Квант механикасида проекциянинг қиймати векторнинг қийматидан доимо кичикроқдир. Бунинг сабаби магнит моменти вектори μ_z нинг H^0 атрофида прецессияланишидир. Проекциясининг қиймати векторнинг қийматига тенг бўлиши учун унинг бошқа иккита ўққа проекцияси нолга тенг бўлмоғи керак. Квант механикасида фойдаланаётиб, ноаниклик ифодасига амал қилмаслик, уни ҳисобга олмаслик мумкин эмас.

Агар ҳаракатланаётган заррача мусбат зарядланган бўлса (масалан, атом ядроси), унинг механик ва магнит моментлари векторларининг йўналиши ўзаро мос, яъни улар бир-бирига параллелдир. Аксинча, заррача манфий зарядланган бўлса, унинг механик ва магнит моментлари ўзаро антипараллел йўналган бўлади. $P = mvr$ ва $\mu = \frac{1}{2} * \frac{evr}{r}$ ифодаларидан кўриниб турибдики, уларнинг иккаласи ҳам тезликка радиусга бир хил мақомда боғлиқ. Шу сабабдан, баъзан гиромагнит нисбат деган катталиқдан (γ) фойдаланиш қулайлик туғдиради.

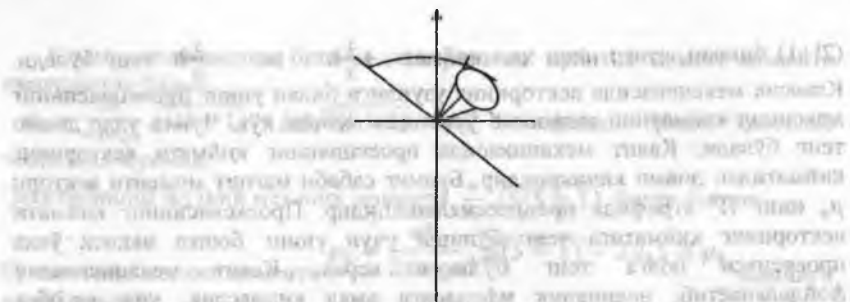
$$\gamma = \frac{\mu}{P} = \frac{\frac{evr}{2c}}{mvr} = \frac{e}{2cm}$$

Бу ифодадаги γ гиромагнит нисбат дейилади.

Гиромагнит нисбат заррача ҳаракатининг тавсифларига боғлиқ

бўлмай, унинг зарядини массасига нисбати $\frac{e}{m}$ орқали тўлиқ ифодалайди.

Энди биз доимий магнит майдон H^0 га нисбатан Θ бурчак остида йўналган ядро магнит моменти μ ни кузатайлик. H^0 майдон μ_z билан таъсирлашиб, уни ўз йўналишига параллел ҳолатга келтиришга интилади. Чунки улар ўртасида $E = -\mu_z H^0 \cos \theta$ қийматга тенг бўлган потенциал энергияси пайдо бўлади. Аммо ядро ўз ўқи атрофида айланма ҳаракат қилувчанлиги сабабли μ_z H^0 га параллел йўнала олмайди, аксинча, унинг атрофида прецессияланади. Бу ҳодисани Ернинг гравитацион куч чизиги Z ўқига нисбатан оғган гироскопнинг бу ўқ атрофида прецессияланишга ўхшатиш мумкин. Гироскоп ҳам ўз ўқи атрофида тез айлана олиши боис Z йўналиши атрофида прецессияланади ва шу сабабдан довул вақтида денгиз сатҳига нисбатан оғган кеманинг палуба текислигини денгиз сатҳига параллел ҳолга келтириш йўли билан кема ҳалокатининг олдини олишда хизмат қилади. Гироскоп ўз айланиш ўқини доимо Ернинг гравитацион куч чизигига параллел ҳолда йўналтиришга интилади. Шунда у турган текисликнинг ҳолати барқарор, яъни горизонтга параллел бўлади.



μ_n нинг ўз йўналишини ўзгартириб, ХУ текислиги томон оғиши, унинг прецессия частотаси ω ўзгарувчан H , майдон частотасига ν , тезлашгач, рўй беради.

Энди ядро магнит моментининг йўналишини ўзгартиришни амалга ошириш масаласига ўтамиз. Айтайлик, H , H^0 га перпендикуляр бўлган текисликда даврий равишда айланиб турувчи, унчалик катта кучланишга эга бўлмаган, ўзгарувчан частотали магнит майдони бўлсин. У H^0 га, яъни z ўқига мос равишда йўналган ядро магнит моментини ХУ текислик томон оғдиришга ҳаракат қилади. Йўналиши даврий равишда ўзгариб турадиган H , майдонининг айланиш частотаси ν , ядронинг прецессия частотаси ω га тенг бўлган моментда резонанс рўй беради ва ядронинг магнит моменти μ_n ўзининг H^0 га нисбатан йўналишини дискрет равишда ўзгартиради. Бу ўзгариш ядронинг спин квант сонига боғлиқ ҳолда $2I+1$ та турга эга бўлади. Бу $(2I+1)$ мультиплетлик дейилади. У ядронинг механик ва магнит моментларининг H^0 йўналишига проекцияларини белгилайди. Агар $I=1$ бўлса, проекциялар сони $2I+1=3$ та бўлади. Уларнинг қийматлари $P_z = I\hbar/2\pi$, 0 ва $-I\hbar/2\pi$, яъни $+\hbar/2\pi$, 0 ва $-\hbar/2\pi$ ларга тенг бўлади.

Ташқи магнит майдон бўлмаган вақтда бу проекциялар гапиришга ўринсиздир, чунки, тизим айланиб турган ҳолатда, яъни u , уч хил эмас, балки битта қийматли энергияга эга бўлади. Демак, ядро ташқи H^0 майдонга киритилгандагина, унинг учун 3 та ҳолат вужудга келади, яъни, H^0 майдон μ_n векторини фазовий квантлайди.

Агар ЯМР спектроскопияда жуда кенг учратилган водород атомининг ядроси – протонини кўрадиган бўлсак, унинг учун ядро спин квант сони $1/2$ га тенг, $2I+1$ формуласига биноан ташқи магнит майдон H^0 да протон учун 2 хил ҳолат мавжуд бўлади: $2 \cdot 1/2 + 1 = 2$. Улардан биттаси учун магнит квант сони $m_z = +1/2$ га, иккинчиси учун $-1/2$ га тенг. Кўриниб турибдики, ташқи магнит майдони таъсирида тизим учун айланиш ҳодисаси

Йуқолади, ядронинг механик моменти $\vec{P} = \frac{\hbar}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$ P

нинг H^0 га проекциялари P_z лар I – нинг бирга фарқ қиладиган дискрет қийматлари билан белгиланади. $\Delta I = 1$ бўлиши шартига биноан, $u + I$

$=1/2$ дан $-1=-1/2$ гача, яъни $P_z = +1/2$ ва $-1/2$ лар оралигида ўзгаради. I нинг максимал қиймати $+1/2$, минимал қиймати $-1/2$ $\Delta I = 1/2 - (-1/2) = 1$, I нинг қийматидан келтириб чиқариладиган ва P_z нинг қийматларини белгилловчи $m_z \pm 1/2$ бўлган сонлар магнит квант сонлари дейилади.

Келтирилган чизмадан $P_z = \bar{p} \cos \theta$



$\bar{p} = \hbar \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2} + 1)} = \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$ $P_z = m_z p = \pm 1/2 p = \pm 1/2 \hbar \frac{\sqrt{3}}{2}$, яъни механик моментнинг проекцияси P_z $(2I+1)$ та қийматга, яъни ташки H^0 майдонига нисбатан $(2I+1)$ та турлича йуналишларга эга бўлади. Протон учун $I=1/2$ лигидан $(2I+1) = (2 \cdot 1/2 + 1) = 2$ хил қиймат мавжуд бўлади.

Ядронинг магнит моменти μ_n нинг H^0 га проекцияси μ_n ўз навбатида, P_z билан боғланган ва у билан биргаликда квантланади. μ_n билан H^0 нинг таъсирлашув энергияси $E = -(\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0) = -\mu_n H^0 \cos(\mu^{\wedge} H^0) = -\mu_n \cos(\mu^{\wedge} H^0) \cdot H^0 = -\mu_n H^0$. Бу ерда чизмадан $\mu_z = \mu_n \cos(\mu^{\wedge} H^0)$ эканлиги эътиборга олинган.

P_z ни топайлик: $\bar{p} = \hbar/2\pi \sqrt{I(I+1)}$ бўлганда, фазовий квантланиш кондасига биноан $P_z = m_z \cdot \hbar/2\pi$ бўлиб, бу ерда M – магнит квант сони, дейилса бўлади. Берилган I учун $m_z +1$ дан -1 гача $\Delta I = 1$ ҳолда сакраб ўзгарадиган қийматлар тўпламига эга. $I=1$ учун m_z 1, 0, -1 га $I=1/2$ учун эса $+1/2$ ва $-1/2$ қийматларга эга бўла олади.

\bar{p} ва P_z ўртасидаги боғланишни топайлик:

$$\bar{p} = \hbar/2\pi \sqrt{I(I+1)} = \hbar/2\pi \sqrt{I^2 + I} = \hbar \sqrt{I^2 \frac{(I^2 + I)}{I^2}} = \hbar \sqrt{1 + \frac{1}{I}};$$

$I\hbar = P_z (+\hbar, 0, -\hbar)$, чунки $m_z: +1, 0, -1$ қийматларни қабул қилар эди)

Демак, $\bar{p}/P_z = \sqrt{1 + \frac{1}{I}} > 1$ $\bar{p}/P_z > 1$, яъни P_z ҳеч вақт \bar{p} дан катта

бўлолмайди. Агар I катталашса, у $\sqrt{1 + \frac{1}{I}}$ 1га интилади, у ҳолда $\bar{p} \geq P_z = I\hbar$ бўлади. Шундан фойдаланган ҳолда, протон учун бўла оладиган нормал ва кўзгалган ҳолатлар ўртасидаги энергия фарқининг ифодаси ва қийматини топайлик:

$P_z = \hbar m_z$ лиги маълум. $l=1/2$ учун \vec{P} ни топайлик:

$$\vec{P} = \hbar/2\pi \sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)} = \frac{\sqrt{3}}{2} \hbar \quad P_z = 1/2\hbar : \quad P_z/\vec{P} = \cos\theta$$

$$\cos\theta = \frac{\frac{1}{2}\hbar}{\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar} = \frac{1}{\sqrt{3}} \quad \theta_1 = 54^\circ, 44'$$

Агар $P_z = -1/2\hbar$ дан фойдалансак, $\cos\theta_2 = -\frac{\frac{1}{2}\hbar}{\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar} = -\frac{1}{\sqrt{3}}$ бўлади.

$$\theta_2 = 180^\circ - 54^\circ, 44' = 125^\circ, 16'$$

Демак, магнит моменти H^0 га $54^\circ, 44'$ бурчак остида йуналиб прецессияланаётган пайтда, унинг энергияси $E_1 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \mu H^0$ эди, $125^\circ, 16'$

бурчакли йўналиш учун $E_2 = +\frac{1}{\sqrt{3}} \mu H^0$. Резонанс ўтиш натижасида ядро энергиясининг ўзгариши $\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \mu H^0 - (-\frac{1}{\sqrt{3}} \mu H^0) = \frac{2}{\sqrt{3}} \mu H^0$

Ядро бу микдор энергияни генератор ишлаб чиқараётган радио тўлқинлари соҳасидаги $h\nu$ сифатида соленоиддан қабул қилган. Демак, $h\nu = \frac{2}{\sqrt{3}} \mu H^0$ (1) $\nu = \frac{2}{\sqrt{3}} \mu H^0 / h = \frac{2}{\sqrt{3}} \gamma H^0$

Прецессиянинг бурчак тезлиги $\omega = 2\pi\nu$ га, иккинчи томондан $\omega = \gamma H_0$ га тенг. Бундан $2\pi\nu = \gamma H^0$ ва $\nu = \gamma H^0 / 2\pi$ келиб чиқади. γ нинг бу қийматини биринчи тенгламага олиб бориб қўйсак, $h\gamma H^0 / 2\pi = \frac{2}{\sqrt{3}} \mu H^0$; $\gamma = 4\pi / \sqrt{3} \cdot \mu / h$; $\nu = \nu_{\text{рез}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \mu / h H^0 = \frac{2}{\sqrt{3}} \gamma H^0$ келиб чиқади.

Демак, $\gamma = 4\pi / \sqrt{3} \mu / h$ $\nu_{\text{рез}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \gamma H^0$ (2).

Прецессия частотаси $\nu_{\text{прец}} = \nu_{\text{рез}} - \nu$ 1 секундда μ_H вектори H^0 атрофида неча марта айланиб чиқишини, ω эса прецессиянинг бурчак тезлиги дейлиб, у магнит моменти μ_H 1с да неча радиан йўл босишини кўрсатади. Шу сабабдан, ω нинг қиймати 2π ни ν га қўпайтирилганига тенг: $\omega = 2\pi\nu$, яъни прецессиянинг бурчак тезлиги прецессия частотасига тўғри пропорционал.

Юқоридаги ифодага биноан, прецессия частотаси $\nu_{\text{рез}} H^0$ га боғлиқ. Ташки магнит майдон кучланишлиги қанчалик катта бўлса, прецессия частотаси ҳам шунчалик катталашиб боради ва аксинча. $\nu_{\text{прец}} = \nu_{\text{рез}} - \nu$ ни H_1 майдонининг резонанс ютиш ёки чиқариш вақтидаги частотаси, дейиш

мумкин. Шунга биноан ЯМР спектрини чизиб олиш учун иккита йўлдан фойдаланилади:

1) H^0 ни резонанс частотасига яқин соҳада доимий сақлаган ҳолда H_1 нинг частотаси ν ни маълум интервал орасида қўпайтириш, ёки камайтириш йўли билан резонансга эришилади $\nu_{\text{рез}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \gamma H_0$

Бу ерда γ ва H^0 лар доимий қийматлар. Дастлаб $\nu > \nu_{\text{рез}}$ ёки $\nu < \nu_{\text{рез}}$, резонанс вақтида - $\nu = \nu_{\text{рез}}$ ва спектрда мос чўкки пайдо бўлади.

2) ЯМР қурилмасини маълум резонанс частотасига мулжаллаб (25, 40, 60, 100, 200, 400 мГц), унга эришиши учун H^0 мос қийматлар яратамиз.

Бунга эришиш учун $\nu_{\text{рез}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \gamma H^0$ дан $H^0 = \frac{\sqrt{3} \nu_{\text{рез}}}{2\gamma}$ ни келтириб чиқарамиз ва резонансга эришиш учун H^0 нинг қийматини $H < H^0$ ва $H > H^0$ оралигида аста ўзгартириб бориб, $H^0 = H_{\text{рез}}$ қийматини аниқлаб оламиз. Бу вақтда ядронинг $H^0 = H_{\text{рез}} = \frac{\sqrt{3} \nu_{\text{рез}}}{2\gamma}$ шарти бажарилади ва магнит моменти билан H_1 майдон ўртасида $h\nu_{\text{рез}}$ квантини алмашиш содир бўлади. Амалда иккинчи йўл кенгрок қўлланилади. Чунки, H^0 жуда катта қиймат бўлганлиги учун, унинг ўзгаришини юқори аниқлик билан бошқариш мумкинки, бу тажриба хатосини кичрайтиради.

Ядронинг магнит моменти аниқлаш

(1) тенгликдан ҳамда резонанс рўй бераётган шароитда $\nu_{\text{рез}}$, $H^0_{\text{рез}}$ лар маълумлигидан фойдаланиб, турли элементлар атомлари ва уларнинг изотопларининг магнит моментларини топиш мумкин. Бунинг учун

қуйидаги тенгликдан фойдаланамиз: $\nu_{\text{рез}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \mu/h * H^0$; $\mu_A = \frac{\sqrt{3} \nu_{\text{рез}} h}{2H^0}$

(1) формуладан бирор конкрет ядро учун $\nu_{\text{рез}}$ ва H_0 лар ўзаро бевосита алоқадор эканлиги яққол кўриниб турибди. Масалан, протон учун агар резонанс частотаси 40 мГц бўлган қурилмада иш олиб борилаётган бўлса, H^0 айнан 9400 гауссга тенг бўлади. Бордию қурилма 60 мГц частотада ишлайдиган бўлса, у $H_0 = H^0_{\text{рез}}$ 14100 гаусс ни ташкил қилади. Ҳар хил ядролар учун ташки майдон H^0 доимий бўлган ҳолда преессия частотаси ($\nu_{\text{рез}}$) мазкур ядро учун унинг гиромангнит нисбати $\gamma = \mu/h$ га боғлиқ.

$H^0 = 14100$ гаусс бўлганда, турли ядроларга қуйидаги резонанс частоталари тўғри келади.

Ядро	^1H	^2H	^{10}B	^{11}B	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{16}O	^{19}F
$\nu_{\text{рез}}$, мГц	60.00	9.21	6.45	19.27	—	15.10	4.34	—	56.5
Спин квант	1/2	1	3	3/2	0	1/2	1	0	1/2 сони.

Ядро магнит резонансида электрон ўрамнинг эффекти ва спин спин таъсир

Биз юқорида кучланишлиги H^0 14100 гауссни ташкил қилувчи ташқи майдонда протон резонанс тахминан 60 МГц частотада содир бўлади дедик. Дарҳақиқат, ҳамма протонлар бир хил бўлганлиги учун $\nu = \frac{2}{\sqrt{3}} \gamma H^0$

тенглигига биноан, уларнинг доимий кучланиш H^0 га эга бўлган майдондаги резонанс частотаси айнан бир хил бўлиши керак. Агар ҳақиқатан ҳам шундай ҳол кузатиладиган бўлса эди, у вақтда ЯМР спектрнинг қўлланиш доираси жуда ҳам тор бўларди. Хусусан, ундаги бир моль турли хил бирикмалардаги у ёки бу ядронинг у орқали мазкур элемент атомлари ёки протонларининг суммар миқдорини аниқлаш билан чекланиб қолар эдик. Бундай маълумотларни амалда кимёвий анализ, γ – спектроскопия (Меэсбауер эффекти), активацион анализ усуллари билан топиш ҳам мумкинлиги учун ЯМР спектрометр каби мураккаб қурилмани ишлатишга эҳтиёж қолмайди.

Ҳап шундаки, ҳар бир магнит моментига эга бўлган ядронинг резонанс частотаси ёки кучланишлиги унинг молекуладаги электрон ўрамига ва қандай ташқи ядролар билан ёнма-ён, қўшни ҳолда бўлганлигига боғлиқ. Бу эса ЯМР усулининг моддаларни кимёвий тузилишини ўрганишда киёс қилиб бўлмайдиган кенг имкониятларга эга бўлишини таъминлайди. ЯМР қурилмаларининг дунёдаги энг машхур илмий текшириш институтлари ва лабораторияларидаги илмий жиҳозлар орасида катта ўрин тутганлигининг сабаби ана шунда. Бу усул рентгенография, электронография усуллари ечиб бера олмайдиган масалаларни ҳал қилишда таққослаб бўлмайдиган даражада юқори ўрин эгаллайди. Мисол сифатида молекулалардаги водород атомларининг хили, сони, ўрами тўғрисида жуда аниқ маълумотлар олиш мумкинлигини келтириб ўтиш мумкин.

Кимёвий силжиш. Водород атоми ядросининг резонанс частотаси унинг электрон ўрамига боғлиқ. Ҳар хил кўринишда боғланган протонлар ҳар хил таъсир қилаётган доимий H^0 майдони билан ўзаро муносабати ҳар хил бўлиши мумкин. Бу эса молекуладаги протонларни осонлик билан бир-биридан фарқлашга имконият яратadi.

ЯМР усули шу даражада сезгирки, протон яқинида унга таъсир қилаётган H^0 майдони кучланишлигининг озгина ўзгариши, албатта, резонанс частотасини силжишига олиб келади. Демак, молекулага ягона ташқи H^0 майдони таъсир қилаётганлигига карамай, унинг ҳар хил протонлари ҳар хил ўрамга эга бўлганлиги учун уларнинг ҳар бири H^0 дан у ёки бу даражада фарқланувчан эффектив майдонлар таъсирида бўладилар ва шу туфайли уларни бир-биридан фарқлаш имконияти туғилади.

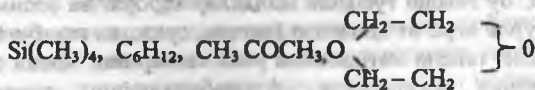
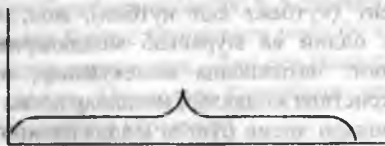
Берилган протонга таъсир қилаётган ўрамнинг суммар эффекттини икки қисмга бўлиш мумкин. Улардан бири протонни ўраб турган электронлар билан боғлиқ, иккинчиси эса магнит моментига эга бўлган қўшни ядроларнинг мавжудлиги ва ҳосил қиладиган магнит майдони билан боғлиқ. Бу таъсирларнинг ҳар бирини алоҳида кўриб чиқамиз.

1. Электрон экранлаш ёки кимёвий силжиш. Ташқи H^0 майдони молекуладаги факат магнит моментига эга бўлган ядроларга, хусусан протонларгагина эмас, балки уларни ўраб тўрган электронларга ҳам ўз таъсирини кўрсатади. Бунинг натижасида электронлар ҳам худди ядроларнинг магнит моментлари векторлари – μ лар каби, H^0 майдон атрофида айлана бошлайдилар. Агар $H^0 + Z$ бўйича йўналган деб қабул қилсак, электронлар унинг атрофида соат стрелкасига тескари йўналишда айланадилар ва ўз жузъий магнит майдонларини ҳосил қиладилар. Бу магнит майдони H^0 атрофида соленоид кўринишида бўлиб, унинг куч чизиклари H^0 нинг йўналишига тескари бўлади. Демак, ядронинг ўраминида турган электронлар ташқи майдон H^0 нинг ядро магнит моментига таъсир кучини камайтираётган экан.

Бу ерда ҳамма ҳодисалар чап қўл қондасига биноан рўй беради. Электронлар манфий зарядланган заррачалар бўлганлиги учун улар яратган майдон H_{el} йўналиши H^0 нинг йўналишига қарама – қарши бўлади. Бунинг натижаси ўлароқ, ядрога таъсир қилаётган магнит майдонининг кучланишлиги H^0 дан кичикроқ бўлади.

Электронларнинг ташқи майдонни ядроларига таъсирини камайтиришига электрон экранлаш, дейилади. Агар биз текшириляётган модда сифатида метанни олсак, унинг молекуласидаги 4 та водород атомлари ўзаро эквивалент бўлганлиги учун улар тамонидан электрон экранлаш туфайли ядроларга таъсир қилаётган ташқи майдон бир хил даражада камаяди ва бунинг натижасида резонанс спектр битта чизикдан иборат бўлади.

Молекулалари эквивалент водородларга эга бўлган моддаларни ЯМР усулида кузатайлик. Бундай моддаларга қуйидагилар мисол бўлади:



Эквивалент водородларга эга бўлган бу моддаларнинг ҳар бири ўзига хос таркиб ва тузилишга эга бўлганлиги учун, уларнинг протонларини электрон экранланиш даражаси ҳам ҳар хил бўлади.

Лекин уларнинг ҳар бири учун ЯМР спектри жуда оддий ва битта чўқкига эга бўлади. Баъзан чўқкиларнинг сони бир нечта бўлади. Бу спектрни тушунтиришни осонлаштиради, унинг ахборотлилигини бойитади, чунки бу ҳолда у кўпроқ индивидуаллик хоссасига эга бўлади.

ЯМР спектр кўринишига караб, тор чизикли ва кенг чизикли хилларга бўлинади. Биринчи хил спектр газ, суюқ ёки эриган ҳолдаги моддалар учун кузатилади. Иккинчи хили эса қаттиқ jismlar, юқори қовушқоқликка эга бўлган смолалар, елимлар ўрганилаётган пайтда намоён бўлади. Суюқликларда ва эритмаларда, шу жумладан, газларда қўшни молекулаларнинг таъсири бетартиб (хаотик) иссиқлик ҳаракати бўлганлиги боис, ўзаро компенсацияланиб, деярли йўқ даражада бўлади. Кристалл моддаларда қўшни ядроларнинг магнит моментлари кристалл панжара тугунларида муқимлашган ҳолда бўлади ва уларнинг ўзаро доимий таъсири натижасида резонанс частота ўқининг маълум интервалларига тўғри келади, яъни чўққи абсцисса ўқи бўйича кенгайган бўлади.

Резонанс частотасига ёки қурилманинг доимий частотаси ушланганда ташқи H^0 майдоннинг резонансни амалга оширувчи кийматига, масалан, одатдаги мисол сифатида протоннинг ядро магнит momenti $\mu = 1,42 \cdot 10^{-23}$ эрг гауссни оладиган бўлсак, частотаси 42,6 МГц вақтда H^0 майдоннинг кучланганлиги $H^0 = 10000$ гаусс ни ташкил қилиши керак. Лекин мазкур магнит моментли ядроларнинг таъсири (магнит диполь таъсири) туфайли резонансловчи майдон 50-60 гаусс кийматига тенг ҳолда, иккала томонга ўзгаради.

МОЛЕКУЛАЛАРАРО ТАЪСИР ВА УНИНГ ХИЛЛАРИ

Кимёвий элементларнинг атомлари ўртасидаги ўзаро мойиллик туфайли, улар ковалент (кутбсиз ёки кутбли), ион, металл боғлари воситасида хилма-хил оддий ва мураккаб моддаларни ҳосил қилиш қобилиятига эга. Бунинг натижасида молекулалар, атом, ёки иони тузилишга эга бўлган кристалл моддалар, металллар ҳосил бўлади. Бундай кимёвий боғлардан ташқари ҳосил бўлган моддаларнинг молекулалари, ионлари, атомлари ўртасида молекулалараро таъсир деб аталадиган муносабат ҳам мавжуд. Бу таъсир туфайли моддалар ҳарорат ва босимга боғлиқ бўлган ҳолда турли агрегат ҳолатлар (қаттиқ, суюқ, ва газ, буғ)да бўладилар. Айни шундай таъсир натижасида реал газларнинг идеал газ қонунларидан четланиши кузатилади. Адсорбцияланиш, нормал шароитда 1 моль модда учун кенгайиши $A = p dV = 1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л} = 22,4$ лардан ортиқча бўлиши ҳам ана шу молекулалараро таъсир билан боғлиқ.

Молекулалараро таъсир (МОТ) нинг энергияси, умуман олганда, кимёвий боғлар энергиясидан анчагина кичик бўлишига қарамай, табиатда, техника ва саноатда катта аҳамиятга эгадир. МОТ деб айрим молекулалар ичидаги ёки турли молекулалар таркибидаги ўзаро бевосита боғланмаган атомлар, атом гуруҳлари ўртасида рўй берадиган таъсир натижасида ҳосил бўладиган тортишиш ва итарилиш энергиясига айтилади. Ички молекуляр таъсир хусусан водород боғи ҳосил қилиш қobiliятига, ёки қутбли табиатга эга бўлган гуруҳлари бўлган моддаларда, шу жумладан, полимерларда яққол намоён бўлади. Масалан, ички молекуляр водород боғларининг ҳосил бўлиши баъзи полимерлар макромолекулаларининг глобулалар, копток (клубок) лар кўринишида бўлишининг асосий сабаби ички молекуляр таъсирдир. Ички молекуляр фазовий таъсир натижасида молекулалардаги δ -боғлар атрофида эркин равишда рўй бериши мумкин бўлган ички молекуляр айланма ва бурилма тебраниш ҳаракатлари қийинлашиши ва содир бўлаолмай қолиши мумкин.

МОТ асосида, бошқа ҳамма ҳолларда бўлганидек, моддаларнинг биринчи навбатда, мусбат ва манфий зарядланган заррачалардан ташкил топганлиги ётади. Шундай экан, МОТ ҳам электростатик ва ҳам квант-механик табиатга эгадир.

Молекуланинг ўзаро бевосита боғланмаган атом гуруҳлари ўртасидаги таъсир тўғрисида сўз борганда, масалан, о-нитрофенолда ички молекуляр водород боғларининг ҳосил бўлишини, кучли даражада шохланган молекулаларнинг, уларнинг нормал тузилишга эга бўлганларига нисбатан камроқ энергияга эга бўлишини, малеин кислотадаги карбоксил гуруҳларининг ўзаро таъсирлашуви натижасида малеин ангидриднинг осонлик билан ҳосил бўлишини мисол қилиб келтириш мумкин.

МОТ ни биринчи бўлиб ҳисобга олган ва идеал газнинг ҳолат тенгламаси бўлган $pV=nRT$ ифодани реал газларга тадбиқ қилиш мақсадида ички босим (a/v^2) ва v молекулаларнинг хусусий ҳажмлари йиғиндисининг уч баробарини ($v=3N_A V_0$) ташкил қилишини эътиборга олган олим Ван-дер-Ваальс бўлганлиги учун бу кучлар, умумий ҳолда, унинг номи билан юритилади. Ван-дер-Ваальс ўз тўғрилашларини ҳисобга олган ҳолда, Менделеев-Клапейрон тенгламасини қуйидаги тарзда ёзиш лозимлигини кўрсатди:

$$(p+a/v^2)(v-b)=nRT$$

Бу ифода реал газлар учун энг содда ва тажриба натижаларини қониқарли даражада тасдиқловчи тенглама сифатида қабул қилинган.

МОТ ни тизимдаги молекулаларнинг хилларига қараб диполь-диполь, диполь-ион, диполь-кутубланмаган молекула ва кутубланмаган молекулалар ўртасидаги таъсирларга ажратиш мумкин. Булар, ўз

навбатида, қуйида санаб ўтилган уч хил таъсирлар сифатида намоён бўлади:

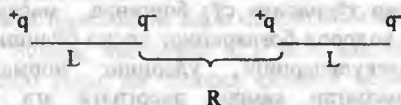
1. Ориентацион МОТ (Кеезом кучлари ва эффекти, 1921)
2. Индукцион (поляризацион) МОТ (Дебай кучлари ва эффекти, 1920)
3. Дисперсион МОТ (Лондон кучлари ва эффекти, 1930).

Ориентацион МОТ (Кеезом эффекти, 1921)

Бу хилдаги МОТ диполь - диполь, ион - диполь ва ион - ион кўринишида содир бўлади. Доимий диполь моменти μ_0 га эга бўлган молекулаларни кутбли молекулалар, деб атадик. Кимёвий тўйинган, электр заряди нуктаи назаридан аксарият холларда нейтрал бўлган бундай заррачаларнинг ўзаро тортилишининг сабаби, улар ўртасида рўй берадиган диполь-диполь таъсирдир.

Доимий диполь моментига эга бўлган иккита молекула диполларининг энг қулай жойлашиши $\begin{matrix} + & - & & + & - \end{matrix}$ ҳолда (ёнаки ориентацияланиш) бўлиши мумкин. Улар Кулон қонуни асосида ўзаро таъсирлашади. Шунга бинаон қуйидаги схема бўйича таъсирлашаётган иккита диполнинг таъсир энергиясини топайлик.

Диполларнинг ўзаро таъсирлашиш чизмаси.



Юқоридаги чизмада акс эттирилган турли хил зарядларнинг тортилиши ва бир хил зарядларнинг итарилиш энергиясини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$U_{op} = -\frac{q^2}{R+2L} - \frac{q^2}{R} + \frac{2q^2}{R+L} = -\frac{2q^2 \cdot L^2}{(R+2L)(R+L)R}$$

$L \ll R$ бўлганлиги учун махраждан L ни олиб ташлаймиз ва ориентацион таъсир энергияси U_{op} учун қуйидаги ифодани оламиз:

$$U_{op} = \frac{2(q \cdot L)^2}{R^3} = -\frac{2\mu^2}{R^3} \quad \text{Бу ерда } \mu = q \cdot L \text{ - электр диполь моменти.}$$

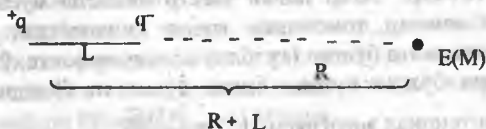
Агар электр диполь моментлари ҳар хил (μ_1 ва μ_2) бўлган иккита диполь ўзаро ориентацион мақомда таъсирлашаётган бўлса, уларнинг ориентацион таъсир энергияси $U_p = \frac{2\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3}$ бўлади. Кўриниб турибдики, U_{op} тортилиш энергиясидир.

Доимий диполь моментига эга бўлган молекулалар бир-бири билан ўзаро фақат юқорида айтиб ўтилган ориентацион типдагина таъсирлашиб қолмай, шу билан бирга, улардан биринчиси иккинчисини индукцион

кутблайди ва аксинча. Ҳосил бўлган қўшимча индукцияланган диполлар мавжуд доимий диполлар билан таъсирлашади. Бу таъсирнинг энергияси

$$U = -\frac{\alpha E^2}{2}$$

Бу ерда: α индукцион кутбланаётган диполнинг кутбланувчанлиги, E -эса унга таъсир қилаётган ва биринчи диполь ҳосил қилган электростатик майдон. Бу майдоннинг дипол M йўналиши бўйича ундан r масофада турган M нуктадаги кучланишлиги $E(M)$ ни топайлик. Бу кучланишлик диполнинг мусбат (+ q) ва манфий (- q) зарядлари томонидан M нуктадаги қийматидан иборат.



Расмга мувофиқ,

$$E(M) = \frac{q}{R^2} - \frac{q}{(R+L)^2} \approx \frac{q}{R^2} - \frac{q}{R^2 + 2RL} = \frac{2\mu_0 q R}{R^4 + 2R^3 L} = \frac{2\mu_0 q}{R^3 + 2R^2 L} \approx \frac{2\mu_0 q}{R^2}$$

Бу тенгламада $L \ll R$ эканлигини эътиборга олиб, охириги ифодада махражидagi $2R^2 L$ ни тушириб қолдирдик.

Демак, $E(M) = \frac{2\mu_0 q}{R^2}$ га тенг бўлади.

Мадомики, гап ориентацион таъсир тўғрисида бораётган экан, ориентацион кутбланувчанлик α_{op} ни Дебай формуласи орқали ифодалаб:

$\alpha_{op} = \frac{\mu_0^2}{3KT}$ деб ёзиш ва $U = -\alpha E^2/2$ тенгламадаги α ўрнига α_{op} нинг қийматини қўйиб, U_{op} учун қуйидаги формулани оламиз:

$$U_{op} = -\frac{\alpha_{op} E^2}{2} = -\frac{\mu_0^2}{6KT} \cdot \frac{4\mu_0^2}{R^6} = -\frac{2\mu_0^4}{3KR^6}$$

Агар диполь моментлари μ_1 ва μ_2 га тенг бўлган икки хил молекулалар ўзаро таъсирлашаётган бўлса, у ҳолда $U_{op} = -\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3KTR^6}$ деб ёзиш мумкин.

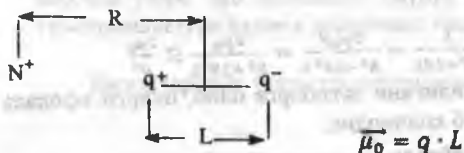
Демак, кутбли молекулалар ўртасида рўй берадиган ориентацион МОТ диполларнинг ўзаро тортишиш энергияси бўлиб, буни ишора кўрсатайпти. У таъсирлашаётган молекулалар доимий электр диполь моментларининг қийматлари $\mu_1 \mu_2$ ларга тўғри пропорционал, ҳарорат (T) ва диполлар орсидagi масофа (R) нинг 6-даражасига тескари пропорционал экан.

Охириги формуладан яна шу нарсa кўринадики, ориентацион таъсирни ўрганаётган ва таҳлил қилаётган пайтда унинг энергиясини

хароратга ва таъсирлашаётган кутбли молекулларда, уларнинг бир-бирига кутбловчи таъсири туфайли, қўшимча тортишиш энергияси пайдо бўлишини ҳисобга олиш лозим экан.

Дарҳақиқат, ориентацион таъсир иккита доимий диполь моментига эга бўлган молекулалар ўртасида рўй берар экан, унинг энергияси бу диполларнинг бир-бирига нақадар мос равишда ориентацияланганлигига боғлиқ. Энг қулай ҳолатлар диполларнинг ўқи бўйича ва ёнаки ориентацияланишидир. Бошқа барча ҳолларда электростатик тортишиш энергияси нисбатан кичикроқ бўлади. Диполларнинг ўзаро мос ҳолда жойлашишига тўсқинлик қиладиган ҳар қандай омил ориентацион тортишиш энергиясини камайтиради. Бу омиллардан энг муҳимлари — харорат ва молекуласи кутбсиз бўлган эритувчидир.

Ион - диполь таъсир. Агар ташки электр майдони мусбат ёки манфий зарядланган ионлар томонидан ҳосил қилинаётган бўлса, доимий диполь моментига эга бўлган (кутбли) молекула ионга, ўзининг унга нисбатан тескари бўлган кутби билан йўналган бўлади. Ион-диполь таъсирнинг потенциал энергияси $U_{и-д} = \frac{|N^{\pm}| \cdot \vec{\mu}_0}{R^2}$



Ион-диполь таъсир ион-ион, ёки диполь - диполь таъсирга ўхшаш бўлса ҳам, унинг энергияси ўртасидаги масофа R га кучсизроқ даражада сезгир экан. Чунки, $U_{ион-ион} = f(1/R)$ Кулон конунидан келтириб чиқарилади:

$$f_{ион-ион} = \frac{q_1 q_2}{R^2} : U_{ион-ион} = -f \cdot R = -\frac{q_1 q_2 R}{R^2} = -\frac{q_1 q_2}{R}$$

$U_{ион-дипол} < U_{ион-ион}$ дан, чунки диполларда электр зарядлари кутбли ковалент боғга тегишли бўлганлиги учун зарядларнинг оғирлик марказлари ўзаро тўлиқ ажратилган эмас. Ион-диполь таъсир гидратлар ва сольватлар ҳосил бўлишининг асосида ётади. Масалан, CsF сувда эритилса, Cs ва F ионлари эритмада $Cs(H_2O)_x$ ва $F(H_2O)_y$ ҳолда сувнинг x, y сонли кутбли молекулалари томонидан ўралган (гидратланган) бўлади. Ион-диполь таъсир ҳам масофага боғлиқ бўлганлиги учун, x ва y лар биринчи диполь ўрам учунгина қатъий кийматга эга. Масалан, сувда $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ таркибли суюқ аммиак эритмасида $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ таркибли комплекс катионлар мавжудлиги аниқланган. Ион-диполь таъсир диполь-диполь таъсирга қараганда ҳам кучлироқ МОТ ҳисобланади

Индукцион таъсир (Дебай эффекти, 1920 йил)

Бу хил МОТ доимий электр диполь моментига эга бўлган кутбли молекулалар билан кутбсиз молекулалар орасида рўй беради. Кутбли молекула ўз атрофида ҳосил қилган электр майдони билан кутбсиз молекуланинг электрон қобиғига таъсир қилади ва уни маълум даражада кутблайди. Натижада, бу икки молекула ўртасида тортишиш вужудга келади. Индукцион кутбланиш молекулаларнинг индукцион кутбланувчанлиги $\alpha_{\text{инд}}$ ва индукцияловчи ташқи майдон кучланиш-лигига боғлиқ. $\mu_{\text{инд}} = \alpha_{\text{инд}} E$. Бу ерда: $\mu_{\text{инд}}$ - индукцион диполь моменти, $\alpha_{\text{инд}}$ - молекуланинг индукцион кутбланувчанлиги, E - молекулани индукциялаётган майдоннинг молекулага таъсир қилаётган кучланишининг қиймати.

Индукцияланган диполь моменти- $\mu_{\text{инд}}$ доимий диполь моменти μ_0 дан шу билан фарқ қиладики, у вақтинча диполь моменти бўлиб, ташқи электр майдони таъсиридагина пайдо бўлади. Агар $E=0$ бўлса, яъни ташқи майдон бўлмаса, $\mu_{\text{инд}}=0$ бўлади.

Доимий ва индукцияланган диполь моментли молекулаларнинг ўзаро таъсирлашиш энергиясини ҳисоблаш мақсадида қўлланилиши мумкин бўлган формулани келтириб чиқариш учун $\mu_{\text{инд}}$ билан индукцияловчи майдон E ўртасидаги таъсир энергиясини топайлик:

$$U = -\mu_{\text{инд}} E \cos(\mu_{\text{инд}}, E)$$

$\mu_{\text{инд}}$ ва E нинг йўналиши мос, яъни улар ўзаро параллел бўлганлиги учун $\cos(\mu_{\text{инд}}, E) = 1$ бўлади. Индукцияланувчи молекулага таъсир қилувчи майдоннинг кучланиши o ва E ўртасида ўзгаради деб ҳисоблаб,

$$U_{\text{инд}} = - \int_0^E \mu_{\text{инд}} dE = - \int_0^E \alpha_{\text{инд}} E dE = - \alpha_{\text{инд}} \int_0^E E dE = - \frac{\alpha_{\text{инд}} E^2}{2} \text{ ни}$$

$$\text{чиқарамиз. } E = \frac{2\mu_0}{R^3} \text{ эканлигини эътиборга олган ҳолда, } U_{\text{инд}} = - \frac{2\alpha_{\text{инд}}\mu_0^2}{R^6}$$

Молекула ташқи электр майдони таъсирига берила олувчи таркибий қисмлар — атомлар (айниқса кутбли боғлар воситасида боғланган юқори НЭМ га эга бўлган атомлар) ва электронлардан иборат бўлганлиги учун $\alpha_{\text{инд}} = \alpha_{\text{ат}} + \alpha_{\text{эл}}$ дан иборат бўлади.

Демак, индукцион таъсир кутбсиз молекуланинг индукцион кутбланувчанлиги $\alpha_{\text{инд}}$ га ва кутбли молекуланинг доимий диполь моменти μ_0 нинг квадратига тўғри пропорционал, таъсирлашаётган молекулалар орасидаги масофанинг олтинчи даражасига тескари пропорционал равишда боғлиқ бўлган тортишиш энергиясидир. Унинг қиймати ҳароратга боғлиқ эмас, чунки муайян ҳарорат оралигида кутбсиз молекула доимо осонлик билан кутбли молекулага, яъни ташқи электр майдони градиентига мос равишда параллел жойлашган бўлади.

Ацетон ва бензол молекулалари ўртасидаги МОТни индукцион таъсир дейиш ўринлидир. Индукцион таъсир ҳам ориентацион таъсир каби, масофа ортиши билан камаювчанлиги сабабли, хусусан ацетон-бензол тизимини иситганимизда, бу суюқ тизим кенгайди, молекулалар ўртасида тортишиш энергияси камаяди ва қиздириш давом эттирилса, бензол молекулалари МОТ кучини енгиб, буғ холига ўтадилар. Бундай ҳодиса аралашмаларни бўлаклаб ҳайдаш йўли билан айрим компонентларга ажратиш ва тоза ҳолда олиш асосида рўй беради.

Индукцион таъсирнинг энергияси унчалик катта эмас ва у жуда яқин масофалардагина намоён бўлади.

Индукцион таъсир кутбсиз молекулалар фақат кутбли молекулаларгагина эмас, балки мусбат, ёки манфий зарядланган ионларга яқинлашганда ҳам рўй беради. Ион таъсирида кутбсиз молекуланинг электронлари ядроларнинг оғирлик марказига нисбатан силжийди. Бу ҳодисани аслида кутбсиз молекула электрон бўлутининг деформацияланиши, деб ҳам қараш мумкин. Демак, Дэбай эффектининг сабаби кутбсиз молекуланинг индукцион кутбланувчанлигидир.

Ион ва индукцияланган диполь ўртасидаги тортишув таъсирининг потенциал энергияси қуйидагича ифодаланади:

$$E_{\text{ион-инд диполь}} = -|N^{\pm}|^2 \cdot \frac{e_{\text{ион}}}{2R^4} = -|N^{\pm}|^2 \cdot \frac{e_{\text{ион}}}{2R^4}$$

Бу ифодадан кўринадики, масофага қараб диполь-индукцияланган диполь таъсирига нисбатан ион-индукцияланган диполь таъсири секинроқ камаяди, яъни узокроқ масофаларда ҳам ўз кучини етарлича сақлайди. Буни ионларнинг соф мусбат (катионлар) ёки соф манфий (анионлар) зарядга эга эканлиги ва бундай зарядлар таъсирининг эффективлиги юқорилиги билан тушунтириш мумкин.

Дисперсион таъсир (Лондон эффекти, 1930 й.)

Дисперсион таъсир ҳар қандай кутбли ёки кутбсиз молекулаларга ҳосдир ва умумий таъсирлар балансида катта ҳиссага эга. Агар дисперсион таъсир бўлмаганда эди, асл газларни суюқ, қолаверса қаттиқ ҳолатга ўтказиш мумкин эмас эди. Ваҳоланки, энг енгил, демак, атоми кам сонли нуклонлар ва электронлардан ташкил топган гелий моддаси ҳам жуда паст ҳарорат ва юқори босимда суюқ ҳолга ўтади. Ҳатто, гелий қаттиқ ҳолатга ўтказилганлиги тўғрисида маълумотлар тарқатилган эди. Дисперсион таъсирнинг мавжудлиги ҳам, бир неча марта таъкидлаб ўтганимиздек, моддаларнинг мусбат ва манфий ишорали электр зарядига эга бўлган заррачалардан ташкил топганликлари билан боғлиқ.

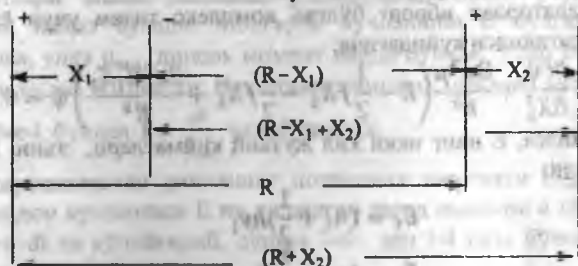
Дисперсион таъсирнинг пайдо бўлишини асослаш учун қизикли осцилляцияланаётган, яъни синхрон равишда тебранаётган диполлар жуфтининг ўзаро таъсирлашувини кузатайлик.

Водород, азот, кислород, метан, асл газларники каби, симметрик тузилишга эга бўлган, кутбсиз молекулалар ўртасида ҳам, шубҳасиз, тортишиш кучлари бор, акс ҳолда улар, юқорида айтилганидек, конденсацияланган ҳолатларда бўла олмас эдилар. Бундай молекулалар ўртасида вужудга келувчи таъсир кучини тушунтирган олим Лондон бўлди. Унинг фикрича, ҳатто бир атомли молекулада ҳам ҳар бир электрон ядроси ва электронлари бир-бирига нисбатан ўз ҳолатларини фазода ўзгартириб турадилар. Масалан, элементлар ядро атрофида ўз АО ларига ҳос равишда тўхтовсиз ҳаракатланиб турадилар. Бунини равишда тебранишга ўхшатиш мумкин. Агар биз жуда қисқа вақт – дақиқа мобайнида ана шундай атомлар ёки молекулалар тўпламига назар солсак, уларнинг ҳар бирининг ядролари ва электронлари бир-бирига нисбатан турли кимёвий заррачаларда турли даражада силжиган ҳолатда эканликларини кўрамиз.

Электронларнинг ўз ядроларига нисбатан бундай силжиганларига атомларнинг қўбланган ҳолати, деб қараш мумкин. Ядро ва электронларнинг нисбий силжиши туфайли ҳар бир молекуланинг диполь моменти доимий даврий равишда бўлмай, ўзгариб туради ва молекула, қутбли ёки қутбсиз бўлишдан қатъий назар, ўзини осцилляцияланувчи (тўхтовсиз, даврий, тебранма ҳаракат қилувчи) диполь сифатида намоён қилади.

Электронларнинг ядроларга нисбатан тебраниши (силжиши) натижасида ҳосил бўлган диполь моменти дақиқа диполь моменти дейилади. Уларнинг ҳар бири, ўз навбатида, қўшни молекулада ўзига ўхшаш диполь моментини индукциялайди ва бу икки дақиқа диполлари ўртасида тортишиш таъсири пайдо бўлиб, молекулалар бир-бирига тортилади.

Дисперсион таъсир энергиясини ҳисоблаш учун иккита осцилляцияланаётган диполни кузатайлик:



x_1 ва x_2 лар атомлардаги электронларнинг ўз ядроларига нисбатан гармоник тебраниш вақтидаги силжиши.

Кулон қонунига биноан зарядларнинг ўзаро таъсирлашиш потенциал энергияси 4 хил – $(++)$, $(--)$, $(+-)$ ва $(-+)$ типдаги таъсирлардан иборат.

Уларнинг потенциал энергияси $F = -\frac{e^2}{R^2}$; $U = fR$ $U = \frac{e^2}{R^2} R = \frac{e^2}{R}$, шунга
 биноан $U_d = e^2 \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R+x_2-x_1} - \frac{1}{R-x_1} - \frac{1}{R+x_2} \right)$.

Бу ерда мусбат ишорали хадлар бир хил зарядлар, манфий ишорали хадлар — ҳар хил ишорали зарядларнинг ўзаро таъсирини ифодалайди. $x_1 \approx x_2$ бўлганлиги учун $r+x_2-x_1 \approx r$ деб қабул қилсак,
 $U_d = e^2 \left(\frac{2}{R} - \frac{1}{R-x_1} - \frac{1}{R+x_2} \right) \approx -e^2 \frac{2x_1 x_2}{R(R-x_1)(R+x_2)}$ ни оламиз. Агар $R > x_1$, $R > x_2$ деб олсак, $R-x_1$ ва $R+x_2$ лар ўрнига R^2 ёзиш мумкин. Демак,
 $U_d = -\frac{2e^2 x_1 x_2}{R^2}$.

Осцилляторнинг электростатик таъсирлашуви билан боғлиқ бўлган потенциал энергия U_g дан ташқари массаларнинг силжиши билан боғлиқ квазиэластик куч f билан боғлиқ бўлган потенциал энергия ҳам мавжуд, у $\frac{1}{2} f x_1^2 + \frac{1}{2} f x_2^2$ га тенг.

Умумий потенциал энергия $U = \frac{1}{2} f (x_1^2 + x_2^2) - \frac{2e^2 x_1 x_2}{R^2}$ га тенг. Агар осцилляторлар бир-биридан анчагина ўзоқда жойлашган бўлса, яъни $R > x_1$, $R > x_2$ бўлса, охириги ҳад 0га интилади, чунки R^3 катта сондан иборат бўлади, силжиш камайиб, $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 0$ бўлиб қолади. Бу ҳам охириги хадни 0га яқинлаштиради.

Бундай ҳолда бу икки осциллятор ўзаро тенг қайтарувчи куч тизими сифатида бир хил тебраниш частотасига эга бўлган ягона комплексга айланади.

Тебраниш частотаси бизга маълум бўлган $\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ифода билан белгиланади. Бу ерда: f -осцилляторнинг қайтарувчи кучи, μ -ҳар бир осцилляторнинг келтирилган массаси $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$. μ_1 ва μ_2 лар мос равишда ядро ва электронларнинг массаси. Иккита осциллятордан иброат бўлган комплекс тизим учун ёзилган Шредингер тенгламаси куйидагича:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial X_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial X_2^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} \left(E - \frac{1}{2} f X_1^2 - \frac{1}{2} f X_2^2 + \frac{2e^2 X_1 X_2}{R^2} \right) \psi = 0$$

Бу тенглама ечилса, E нинг икки хил жузъий қийматлари, яъни E_1 ва E_2 лар келиб чиқади:

$$E_1 = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) h \nu_1$$

$$E_2 = \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) h \nu_2$$

Жузъий қийматлар йиғиндиси иккита осциллятордан иборат бўлган қуш тизимнинг энергиясини беради:

$$E = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) h \nu_1 + \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) h \nu_2$$

Бу ерда v_1 ва v_2 лар ўзаро таъсирлашаётган осцилляторларнинг тебраниш частотаси: $v_1 = v_0 \left(1 - \frac{2e^2}{fR^2}\right)^{1/2}$ $v_2 = v_0 \left(1 + \frac{2e^2}{fR^2}\right)^{1/2}$ (а)

Демак, бир-биридан узоқда тўрган осцилляторлар ўзаро таъсирлашмайди ва бир хил v_0 частотага эгадирлар. Улар яқинлаштирилгани сари ўртада ўзаро таъсирлашув пайдо бўлади ва натижада улардан бири $v_1 < v_0$ иккинчиси эса $v_2 > v_0$ частота билан тебрана бошлайди. Тизимнинг тўлиқ энергияси $E_0 = \frac{1}{2} h(v_1 + v_2)$ га тенг

бўлади. Бу энергия $\frac{1}{2} h v_1 + \frac{1}{2} h v_2 = h v_0$ дан кичикроқ. Бунга иккору бўлиш учун v_1 ва v_2 ларнинг ўрнига (а) тенгликларни қўйиб, келтирилиб чиқарилган биномни даражали қаторга ёйилса, E_0 учун $E_0 = h v_0 \left(1 - \frac{e^4}{2f^2 R^4}\right)$ ифода келиб чиқади. Бу ерда E_0 ўзаро таъсирлашаётган иккита осцилляторнинг тўлиқ энергиясидир.

Ундан осцилляторларнинг ўзаро таъсирлашмаётган пайтидаги нолинчи энергияларини айирсак, таъсир энергияси қийматининг ифодаси келиб чиқади:

$$U_d = E_0 - \frac{1}{2} h v_1 - \frac{1}{2} h v_2 = h v_0 \left(1 - \frac{e^4}{2f^2 R^4}\right) - h v_0 = h v_0 - \frac{h v_0 e^4}{2f^2 R^4} - h v_0;$$

$$\text{Бундан } U_d = -\frac{h v_0 e^4}{2f^2 R^4} < 0;$$

$U_d < 0$ эканлиги молекулалар ўзаро тортишаётганлигидан далолат беради. Реал молекулалар уч ўлчамда тебранганлиги учун

$$U_d = -\frac{3 h v_0 e^4}{2f^2 R^4} \text{ деб ёзиш керак.}$$

Агар бу ифодага кирган катталикларни молекулаларнинг айрим хусусиятлари билан боғласак, ундан фойдаланиш учун анчагина қулайлик пайдо бўлади. Молекула кучланиши E бўлган майдонга киритилса, унда $\mu_{\text{инд}}$ диполь момент пайдо бўлади. Улар ўзаро $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$ тенглиги билан боғланган. Иккинчи томондан, $\mu_{\text{инд}} = e \cdot l$ бўлганлигидан $\mu_{\text{инд}} = \alpha E = e \cdot l$, бундан $E = \frac{e l}{\alpha_{\text{инд}}}$ келиб чиқади.

Индукцияланган диполнинг потенциал энергияси $U_{\text{инд}}$ ни топиш учун майдон кучланиши E ни силжиган заряд миқдори e га ва силжиш ўзунлиги dl га қўпайтириб, сўнгра $l=0$ дан $l=l$ гача бўлган ораликда аниқ интеграллаш керак.

$$U_{\text{инд}} = \int_0^l E \cdot e dl = e \int_0^l E dl; E = \frac{e l}{\alpha_{\text{инд}}} \text{ эканлигини ҳисобга олиб,}$$

$$U_{\text{у.л.}} = e \int_0^l \frac{e}{\alpha_{\text{у.л.}}} dl = \frac{H^2}{\alpha_{\text{у.л.}}} \frac{l^2}{2} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{у.л.}} \cdot f^2$$

$$U_{\text{мд}} = \frac{1}{2} \alpha_{\text{мд}} \cdot E^2.$$

Осцилляторларнинг юқорида муҳокама қилинган механик силжиш потенциал энергияси $\frac{1}{2} p^2$ электр майдони таъсирида ядро ва электронларнинг силжиш потенциал энергияси билан ўзаро тенг деб ҳисоблаш мумкин, яъни

$\frac{1}{2} p^2 = \frac{1}{2} \alpha_{\text{мд}} E$, бундан $\alpha_{\text{мд}} = \frac{p^2}{E^2}$ келиб чиқади. Бундаги E^2 ўрнига унга тенг бўлган ифода

$E^2 = \frac{e^2 l^2}{\alpha_{\text{мд}}^2}$ ни қўйсак, $\alpha_{\text{мд}} = \frac{p^2 \alpha_{\text{у.л.}}}{e^2 l^2}$ бўлиб, ундан $\alpha_{\text{мд}} = \frac{e^2}{f}$ эканлиги маълум бўлади.

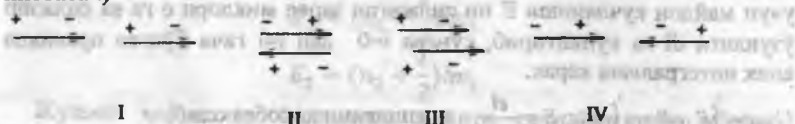
$U_{\text{мд}} = -\frac{3h\nu_e e^2}{4f^2 R^2}$ даги $\frac{e^2}{f^2}$ ўрнига $\alpha_{\text{мд}}^2$ ни қўйсак,

$U_{\text{мд}} = -\frac{3h\nu_e \alpha_{\text{мд}}^2}{4R^2}$ ифода келиб чиқади.

Бу формулани $U_{\text{мд}}$ ни ҳисоблаш учун қўлланиши мумкин бўлган сўнгги ифода, дейиш мумкин. Унга биноан дисперсион таъсирнинг потенциал энергияси тортишиш энергияси бўлиб, у осцилляторларнинг жузъий тебраниш частотаси ν_0 га ва индукцион кутбланувчанлик ($\alpha_{\text{инд}}$)нинг квадратига тўғри пропорционал, осцилляторлар орасидаги масофанинг олтинчи даражасига тескари пропорционал экан. Демак, осцилляциаланаятган молекулалар орасидаги масофа озгина ортса, таъсирлашувнинг потенциал энергияси жуда кучли равишда камайиб кетади.

Диполь-диполь таъсир

Носимметрик тузилишга эга бўлган кутбли молекулалар ўртасида кучли молекулалараро таъсир намоён бўлади. Конденсацияланган фазаларда бундай молекулалар тартибли жойлашишга интилади. Бу тенденция туфайли моддалар юқорида хароратларда суоқланади ва қайнайди (молекуляр массалари яқин бўлган кутбсиз молекулаларга нисбатан)



Ўзаро I-II хилдаги йуналишлар III-IV ҳолатларга нисбатан сон жиҳатидан кўп бўлади. Ацетонитрил молекуласидаги метил гуруҳини

инерт сфера деб қаралса бўлади ($\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ ацетонитрил). Симметрик жойлашган кутбли боғли бирикмаларда айрим боғлар ўзаро кучли таъсир қилиб жойлашган бўлиши мумкин.

Доимий диполь моментига эга бўлмаган, лекин кутбли боғли молекулаларнинг конденсирланган фазодаги ўзаро жойлашиши моддаларнинг физик кимёвий константаларига бевосита таъсир қилади. Масалан :

о-дихлорбензол	$t_c = -18^\circ, t_x = 179^\circ$
п-дихлорбензол	$t_c = 55^\circ, t_x = 174^\circ$

Кутбланувчанлик

Доимий диполь моментига эга бўлган молекулаларга электр майдон билан таъсир қилиб, кутблантириш мумкин. Пайдо бўлган диполь momenti индукцияланган диполь momenti дейилади ва у молекуланинг кутбланувчанлигини ифодалайди: $\mu_{\text{инд}} = \alpha E$, Бу ерда:

α -кутбланувчанлик, E-ташки электр майдонининг кучланувчанлиги.

Кутбланиш кучсиз боғланган валент электронларни силжиши туфайли рўй беради. Электронларнинг кутбланиши, пировардида, ионланишга олиб келади. Ишқорий металлларнинг атомлари осон кутбланади. Катионлари эса жуда кичик кутбланувчанлик хусусиятига эга (чунки, булар тўлган ташки қобиклардир $\text{Li}^+ \approx \text{He}, \text{Na}^+ \approx \text{Ne}, \text{K}^+ \approx \text{Ar} \dots$). Анионлар осон ва юқори даражада кутбланади (ўз атомига нисбатан). Элементларнинг гуруҳлардаги тартиб номери ортиши билан кутбланиш ортади. Молекулаларнинг кутбланиши боғловчи ва боғламовчи электрон булутларининг деформацияси туфайли рўй беради, яъни молекулар кутбланиш электрон булутларининг деформацияси демакдир. Туйинмаган, конъюгирланган ва кучсиз боғлар осонлик билан ва юқори даражада кутбланадилар.

Кучсиз боғларнинг электронлари молекулаларга кучсиз боғлангандир. Кутбланиш билан бевосита боғлиқ бўлган ҳодиса — синдириш кўрсаткичидир. Ёруғлик нурлари тиниқ физикавий кўрсаткичли материаллар муҳити бўйлаб вакуумдагига нисбатан секинроқ ҳаракат қиладилар. Нурнинг секинлашуви унинг материалдаги электронлар билан таъсирлашувидан келиб чиқади. Синдириш кўрсаткичининг катталашуви нур ва муҳит ўртасидаги таъсир кучаяётганлигидан далолат беради, п-нурнинг λ -сига боғлиқ. Шунинг учун п-ни келтираётган пайтда λ -ни ҳам кўрсатиш зарур. п-ҳароратга ҳам кучли равишда боғлиқ. Бу ҳол тебранма ҳаракатнинг кристалл панжараларда интенсивлашуви билан боғлиқ бўлса керак, шунинг учун $p \rightarrow p_d^T$ кўринишда берилиши лозим. p_d^T — кимёвий тоза тизимлар учун бериладиган энг муҳим катталиқ — доимийликдан иборат.

	n_D^T		n_D^T
H_2O	1,3330	$CH_3(CH_3)_4J$	1,4955
CH_3COCH_3	4,3591	C_6H_6	1,5017
$CH_3CH_2CH=C\equiv CN$	1,4156	$C_6H_5NO_2$	1,5529
$CH_3(CH_3)_4Br$	1,4444	госсипол	1,7083

Жадвалдан кўринадики, кўшбоғлар осон кутбланувчи галоидлар групухи ($Br \rightarrow J$) га ўтганимиз сари, n_D^T мунтазам ортиб бормокда.

Молекулалараро кутбланиш

Кутбловчи ва кутбланувчи молекулаларнинг ўзаро таъсирини кутбли-кутбсиз молекулалар ўртасидаги индуктив кутбланиш таъсири белгилайди ва у бундай моддаларни қаттиқ кристалл ёки суюқ агрегат ҳолатда бўла олишининг асосий сабабларидан биридир. $F-H$, $O-H$, $N-H$ боғлар мавжуд бўлган молекулаларда водород боғлари руёбга чиқади ва моддаларнинг суюқланиш ва қайнаш ҳарорати ортади. HF_2 , $(HF)_x$ заррачаларнинг ҳосил бўлиш сабаби – H боғи $E_{H...O} = 45 \text{ ккал/моль}$, $E_{O-H} = 80 \text{ ккал/моль}$.

Моддаларнинг физикавий хоссалари

Моддаларнинг физикавий хоссаларини сон қийматлари ўртасида мавжуд бўлган фарқлар, уларни идентификациялаш учун қўлланилади. Бундай хоссалар қаторига фазавий ўтиш ҳароратлари (t_c , t_f), эрувчанлик, адсорбцияланиш киради.

Адсорбция

Моддаларнинг қаттиқ сатҳда ютилиши ҳам ютилувчи ва ҳам ютувчи (адсорбент) нинг табиатига боғлиқ. Хроматография турли моддаларнинг адсорбент сатҳида турли даражада куч ва ўзига ҳослик билан адсорбцияланишига асосланган. Элюат воситасида адсорбцияланган моддани ажратиб олиш вақтида, у колонка бўйлаб бир неча марта қайта-қайта адсорбцияланади ва десорбцияланади. Чунки, адсорбент сатҳининг жуда кам қисми адсорбат томонидан эгалланган бўлади.

Фазовий ўтиш ҳарорати

Суюқланиш ҳарорати деб, қаттиқ ҳолдаги модда суюқ ҳолга ўтадиган ҳароратга айтилади. У тоза моддалар учун қатъийдир. Тоза бўлмаган моддалар муайян ҳарорат оралиғида суюқланадилар ва ҳажмнинг ўзгариши сезиларсиз даражада бўлади. Шунинг учун суюқланиш ҳарорати ташқи босимга деярли боғлиқ эмас. Шу сабабли, суюқланиш ҳарорати кенг қўлланиладиган физикавий доимийликлардан биридир. Икки хил кристалл модда аралаштирилса, аралашманинг суюқланиш ҳарорати энг осон

суюкланадиган моддаларниқидан ҳам бир неча градус пастга силжиши мумкин. Лекин турли манбалардан олинган битта кристалл модданинг суюкланиш ҳарорати ўзгармас ҳолда қоладик, бу тадқиқ қилинаётган модда намуналарнинг тозалиги ва айнийлигини тасдиқловчи далилдир. Баъзан бир бирикма бир неча хил кристалл панжара (қутича) ҳосил қилиши мумкин. Бу ҳодисага полиморфизм дейилади. Полиморф кристаллар ўзаро фарқланувчи суюкланиш ҳароратига эга бўлиши мумкин. Баъзида моддалар қаттиқ ҳолати доирасида, яъни ўз қаттиқ ҳолатини сақлаган ҳолда, бир кристалл модификациядан иккинчисига ўта олиши мумкин. Қаттиқ ҳолдаги кислородни совутилганда кузатилган бу ҳодиса бундай ҳолатда ҳам молекулаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати рўй бериши мумкинлигидан далолат беради ва у кинетик энергиянинг ҳароратга боғлиқлигининг натижасидир.

Молекуляр кристаллдаги молекулалараро таъсир кристалл панжаранинг барқарорлигини таъминлайди. Кристалл панжарадаги молекулалар «музлаган» ҳолатда бўлиб, ички молекуляр айланиш содир бўла олмайди. Бу ички молекуляр потенциал тўсиқнинг анчагина катта қийматга эга эканлиги билан боғлиқ. Лекин молекулалараро таъсир энергия нуктаи назардан унчалик катта бўлмаганлиги сабабли, ҳатто кристалл ҳолат доирасида ҳам ўзгаришларни кузатиш мумкин.

Молекуляр кристаллнинг суюкланиш сабаби кристалл ичидаги молекулаларнинг кинетик энергиясини уларнинг кристалл панжарадаги потенциал энергиясидан ортиб кетишидир. Қайнаш ҳарорати шундай ҳароратки, бунда суюқликнинг тўйинган буг босими ташқи босимига тенг бўлади. Сувнинг учламчи нуқтасини бир вақтнинг ўзида музнинг ҳам буғланиши, ҳам суюкланиши ва суюқ сувнинг қайнаш ҳарорати, дейиш мумкин. Чунки бир нуктада суюқ сув \leftrightarrow буг \leftrightarrow муз бўлақчалари ўзаро термодинамик мувозанатда бўлади. Тўйинган буг босими билан мувозанатда турган суюқ сувнинг қайнаши вақтида моляр ҳажмнинг ўзгариши анча катта қийматга эга бўлганлиги учун, қайнаш ҳарорати ташқи босимга боғлиқ. Қайнаш ҳарорати модда тузилишига бевосита боғлиқ. Доимий ҳароратда суюқ аралашмалар компонентларининг қайнаш ҳароратлари ўртасидаги фарқ уларни бўлақлаб ҳайдаш йўли билан бир-бирдан ажратишга имкон беради.

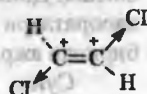
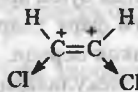
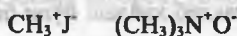
Суюқ модда молекулаларининг бир-бирига нисбатан кинетик энергияси уларнинг ўзаро силжишига етарли бўлса ҳам, лекин ораларидаги масофани катталаштиришга етарли эмас. Суюқ моддаларда ички молекуляр айланишлар рўй беради, чунки молекулалар нисбатан эркинлашади. Кинетик энергия тортишиш энергиясини енгган ва ташқи босимга қарши бажарилиши керак бўлган $f = p \cdot dv$ ишни бажаришга етарли бўлганда модда буғланади. Бу ҳолда унинг тўйинган буг босими ташқи босимга тенг бўлади ва у қайнайди. Бундай ҳароратга қайнаш ҳарорати дейилади.

Эрувчанлик

Модданинг бирор суюқликда эриши унинг суюқланишига ўхшайди. Суюқ ҳолдаги эритмаларда асосан эриган модда ва эритувчи молекулалари ўртасидаги таъсир мавжуд ва намоён бўлади. Ўзаро ўхшаш моддаларнинг эрувчанлиги уларнинг суюқланиш ҳарорати ортиб бориши билан камаяди. Масалан, бундай ҳолни спиртлар ва карбон кислоталарнинг гомологик қаторида кузатиш мумкин. *Ҳар хил табиатли моддалар аралаштирилганда* молекулалар ўртасида ўзаро таъсир кучи каттароқ бўлган компонентларнинг айрим фаза ҳосил қилишга интилиши юқори бўлганлиги учун гомоген тизим ҳосил бўла олмайди. Шу сабабдан спиртлар гомологик қаторининг дастлабки намоёндалари сув билан яхши аралашади, яъни сувда яхши эрийди. Лекин сув билан гексан турли, иккита фаза ҳосил қилади. Аралашмаларда сув кўп бўлса, гексанинг сувдаги эмульсияси, агар гексан кўп бўлса, сувнинг гександаги эмульсияси ҳосил бўлади (стабиллаш шарт). Пировардида, улар иккита мустақил фазга ажралади. Ўзаро аралашмовчи суюқликларда моддаларнинг турли масса нисбатларида тақсимланиши ана шу молекулалараро таъсир энергисига ва эрувчанликка боғлиқ.

Агар эриш вақтида тизимда эритувчи ва эриган модда ўртасида кимёвий реакция рўй берса, бу эришнинг ортишига олиб келади. Масалан, аммиакнинг сувда эриши ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH}$) водород хлориднинг сувда эриши ($\text{HCl} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_x + \text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_y$, $n=x+y$), анилиннинг кислотали муҳитда эриши, унинг туз ҳолига ўтиши билан боғлиқ, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$. HFда H ва F атомларининг радиуслари нисбатан кичик, электрманфийликларининг фарқи эса катта (4-2,1=1,9) HBr, HI ларда эса $\Delta\chi$ кичкина r_+ катта бўлганлиги учун барча HNaI молекулалари ўзаро яқин қийматига μ_0 эгадирлар.

Диполь моменти вектор катталиқ эканлиги аввал таъкидлаб ўтилган эди. Шунинг учун қутбلى боғли молекулалар баъзан симметрик тузилишга эга бўлганликлари бонс, жамланган диполь моментига эга бўлмайдилар. Бундай молекулалар жумласига CCl_4 , CO_2 , $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ кабилар киради:



Метилйодид триметиламин-

$\mu_0=1,6\text{Д}$

$\mu_0=5\text{Д}$

нинг оксиди

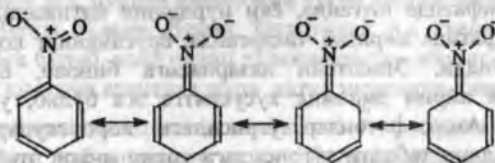
цис-1,2-Дихлор -
этилен. $\mu_0=1\text{Д}$

транс-1,2-Дихлорэти-
лен, $\mu_0=0\text{Д}$

Агар қарама-қарши зарядланган атом ёки атом гуруҳининг ўзаро таъсири узоқроқ масофада рўй берса, аномал юқори диполь моменти пайдо бўлиши мумкин:

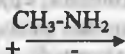


Нитрометан $\mu^0=3,50\text{Д}$

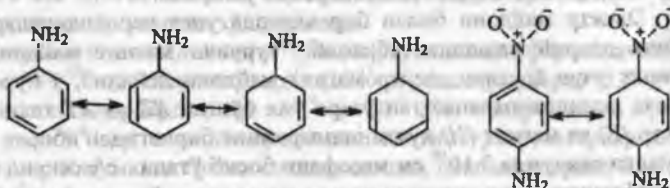


Нитробензол, $\mu^0=3,95\text{Д}$

Аксинча, N O NaI ларнинг атомларидаги каби таксимланмаган электрон жуфтларнинг мезомер эффект туфайли делокалланиши молекуланинг нормал кутбланишини камайтириши мумкин:



Метиланилин $\mu_0=1,33\text{Д}$



Анилин, $\mu_0=1,53\text{Д}$ п-нитроанилин, $\mu_0=6,10\text{Д}$

Тўйинган галондалкилни тўйинмаган ҳосилага ўтиши мобайнида диполь моментининг камайиши иккинчи ҳолатни намоён қилувчи мисол бўла олади. Масалан:



X	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$	$\text{CH}_2=\text{CH-X}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-X}$
Cl	2,05	1,44	1,73
Br	2,02	1,41	1,71
I	1,90	1,26	1,50

МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ОПТИК СПЕКТРЛАРИ

Молекула ва нур

Ёруғлик дуалистик табиатга эга. Молекулалар нурни айрим $h\nu$ квантлар сифатида ютганда, ёки нурланиш натижасида ўзидан оптикча энергия сифатида ажратиб чиқарганда, ёруғликнинг корпускуляр табиати намоён бўлади. Эйнштейн назариясига биноан, ёруғлик квантлари заррачалари айрим динамик хусусиятга эга бўлиб, улар фотонлар деб номланади. Аммо фотонлар тўғрисидаги корпускуляр ғояга таянсақ-да, нурнинг тўлқин табиати тўғрисидаги ғояни инкор этиб бўлмайди, чунки ҳаммага маълум бўлган интерференция, дифракция ҳодисаларини айнан шу ғоя асосида тушунтириш мумкин. Бундай ўзига хос дуализм фақат ёруғликкагина хос бўлмасдан, у модданинг бошқа барча элементар заррачаларига ҳам тааллуқлидирки, бу ҳолни хусусан электронлар ва нейтронларнинг дифракцияланиши мисолида яққол кузатиш мумкин.

Тўлқин назариясига биноан, ёруғлик электромагнит майдонининг фазода тебраниб тарқалиши натижасидир. Агар электромагнит майдони абсцисса ўқи бўйича тарқалаётган бўлса, унинг равшанлиги E ордината ўқи бўйича синусоидал кўринишда тебраниб ўзгаради.

Электр майдони билан бир қаторда унга перпендикуляр текислик бўйича даврий равишда тебраниб турувчи магнит майдони мавжуд. Шунинг учун ёруғлик электромагнит майдони дейилиб, у нур йўналиши бўйича осцилляцияланаётган ўзаро тик бўлган XZ ва XY текисликларида электр (E) ва магнит (H) кучланишларининг бирлигидан иборат. Ёруғлик 1 секундда вакуумда $3 \cdot 10^{10}$ см масофани босиб ўтади. c/v секунд мобайнида у ўз тебраниш синусоидасининг исталган иккита ўзаро эквивалент нуқтаси оралиги λ см масофани босиб ўтадики, бу катталиқ (λ) тўлқин узунлиги дейилади. $C=3 \cdot 10^{10}$ см/с универсал катталиқлардан биридир. Нур шу масофани босиб ўтиши учун неча марта тебраниши кераклигини кўрсатувчи сон унинг частотаси (ν) дейилади.

Шундай қилиб, частота ёки тўлқин узунлигининг қийматидан нурни ифодалаш учун фойдаланиш мумкин. Агар булардан биттаси (ν ёки λ) маълум бўлса, иккинчисини $\nu=c/\lambda$ ёки $\lambda=c/\nu$ ифодалар орқали осонлик билан топиш мумкин.

Ёруғлик тўлқинларини 1 см масофада жойлаша оладиган сони $\bar{\nu}$ орқали ифодаласа ҳам бўлади. $\bar{\nu} = \nu/c$ ёки $= 1/\lambda$ бўлиб, у ν дан c марта кичикдир. Частота ν тўлқин сони $\bar{\nu}$ га пропорционал бўлганлиги учун аксарият ҳолларда ν га қараганда анчагина кичикроқ сон ν дан фойдаланилади. Демак, у ν билан $\bar{\nu}$ ўртасидаги пропорционаллик коэффициентига тенг.

Тўлқин узунлиги см \AA ларда, частота $1/\text{с}$ ёки с^{-1} ларда, тўлқин сони см^{-1} ларда ўлчанади.

Тўлқин узунлиги бўйича электромагнит тўлқинлари ўзгарувчан ток (масалан, $\lambda = c/50 = 3 \cdot 10^8 / 50 = 6 \cdot 10^6 \text{ см} = 6 \cdot 10^6 \text{ м} = 6 \cdot 10^3 \text{ км}$ нурлари учун λ жуда катта қийматга эга. Бундай квантларга тўғри келган энергияни $E = h\nu$ ифодаси орқали топса бўлади. Демак, ўзгарувчан ток квантлари жуда кичик энергияга эга бўлиб, улар радио тўлқинларидан иборат. Космик ва γ нурларни ташкил қилувчи квантлар жуда катта энергияли квантлардир.

Юқорида келтирилган ҳоҳлаган катталиқ ($\nu, \bar{\nu}, \lambda$) лардан фойдаланган ҳолда, электромагнит майдонларини турли соҳаларга ажратиш мумкин. Бу соҳаларнинг ҳар бири модда тузилишини ўрганиш усуларидан энг муҳими ва бири бўлган спектроскопияда қўлланилади.

γ - нурлар Мэсбауэр эффектини

R- нурлар атомлар ўлчамларини ва боғлар узунлиklarини

Ультра бинафша ва кўринувчи ($\lambda = 340\text{--}720 \text{ нм}$) соҳалар атомлар ва молекулалардан электрон ўтишларни ўрганишда кенг қўлланилади.

Яқин ИК соҳа – молекулалардаги атомларнинг бир-бирига нисбатан тебранма ҳаракатини, узок ИК – соҳа – молекулалар ва уларнинг қисмларига хос бўлган айланма ҳаракатларни, радио тўлқинлари ЯМР, ЭПР спектрларни ўрганишда қўлланилади.

Электромагнит майдонининг тўлқин узунлиklари фермиларда ($f\text{м} = 10^{-13} \text{ см} = 10^{-15} \text{ м}$), пикометрларда (10^{-12} м), ангстремларда ($1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м} = 10^{-8} \text{ см}$), нанометрларда ($1\text{нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см}$), микронларда ($1\mu = 10^{-3} \text{ м} = 10^{-4} \text{ см} = 10^{-6} \text{ м}$), миллимикронларда, сантиметрлар, метрлар ва км ларда ўлчаниши мумкин. Оптик соҳада, одатда, нанометрлардан $1\text{нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см} = 10\text{\AA}$ фойдаланилади.

Частота герцлар (Гц) да ўлчанади, Гц – 1с даги тебранишлар сони $10^6 \text{ Гц} = 1\text{МГц}$, мегагерц $10^9 \text{ Гц} = 1\text{ГГц}$ (гигогерц).

Моддалар томонидан нурнинг ютилиши

Квант механикаси нуқтаи назаридан нур квантлардан (фотонлардан) иборат бўлиб, модда ўзига тушаётган квантни ютиши ёки ютмаслиги мумкин. Агар молекулада мазкур квантни ютиши натижасида, унинг қўзғалган янги ҳолатига тўғри келувчи дискрет энергетик поғона мавжуд бўлса, ютилиш рўй беради, акс ҳолда молекула мазкур монохроматик нурни ютмайди. Чунки, у мабодо шу квантни ютадиган бўлса ўз энергетик поғоналари тўпламида мавжуд бўлмаган энергетик поғонага, яъни беқарор ҳолатга ўтиб қолган бўлар эди. Бундай ҳодисанинг юз бериши эҳтимоли жуда ҳам кичик бўлади. У амалда рўй бермайди.

Монохроматик нур квантининг Планк формуласи $E = h\nu$ орқали ифодаланадиган энергияси билан, унинг равшанлиги ўртасидаги муносабатни яхши англаб олиш керак. Монохроматик нурнинг

равшанлиги унинг энергияси $h\nu$ бўлган квантларнинг сонига боғлиқ. Моддага йўналтирилаётган квантларнинг сони канчалик кўп бўлса, нур равшанлиги шунчалик юқори бўлади. Нурнинг модда томонидан ютилиши унга туширилаётган ва яроқли тўлқин узунлигига эга бўлган квантлар сонининг камайиши деганидир. Нур ютилиши вақтида мазкур монохроматик нурнинг амплитудаси камаяди, чунки ютилиш модда орқали ўтаётган квантлар сонининг камайишини билдиради.

Тушаётган нурнинг
тавсифлари

Модда орқали ўтган нурнинг
тавсифлари

$$I_0(\text{равшанлик}) = n_0 h\nu$$

λ – тўлқин узунлиги

ν – нурнинг частотаси

A_0 – нурнинг амплитудаси



нурни ютувчи модда

A_1 – нурнинг амплитудаси

$$I_1 = n_1 h\nu \quad (n > n_1)$$

λ – тўлқин узунлиги

ν – нурнинг частотаси

Нурнинг модда томонидан оддий ютилиши вақтида унинг квантларининг бир қисми ($n_0 - n_1$) $h\nu$, модда молекулалари томонидан ютилиб, улар қўзғалган ҳолатга ўтади. Ютилмай қолганлари эса ҳеч қандай ўзгаришсиз $n_1 h\nu$ миқдорида моддадан ўтиб кетади. Амплитуданинг A_0 дан A_1 гача камайиши ($n_0 - n_1$) $h\nu$ та квантларнинг модда заррачалари хусусан, молекулалар томонидан ютилиб қолиши билан боғлиқ. Бундай ҳодисалар моддага туширилаётган полихроматик нурнинг айрим-айрим “монохроматик” соҳаларига хос. Бу соҳаларнинг ҳар хил даражада ютилиши натижасида ўрганилаётган намунанинг у ёки бу соҳадаги ютилиш спектри пайдо бўлади.

Ютилиш натижасида монохроматик нурнинг равшанлиги, амплитудаси ўзлаштирилиши камаяди, частотаси эса ўзгармайди. Ҳар бир квант ютилиши ёки ютилмаслиги мумкин. Лекин ютилмай ўтиб кетган қисмида частота нуқтаи назаридан ўзгариш бўлмайди.

Полихроматик нур учун эса мазкур ютилаётган айрим монохроматик соҳаларнинг равшанлиги камаяди.

Ютилган нурнинг ўзгаришлари

Молекулаларнинг ички энергияси квантланган бўлиб, улар томонидан нур ютилиши асосий нормал, яъни энг пастки айланма, тебранма ва электрон энергетик поғоналарда турган ҳолида рўй беради. Чунки, молекулаларнинг оптик соҳага тўғри келган қўзғалган ҳолатларда туриш даври $10^{-3} - 10^{-8}$ с ни ташкил қилади, холос. Бу давр, пировардида, улар ортқча энергияларини люминесценция, флуоресценция ёйинки каттароқ яшаш даврига эга бўлган фосфоресценция ёки бўлмаса, нурланмай тарқатиб юбориш йўли билан иссиқликка айлантириш, ўзаро тўқнашиш, ё идиш деворларига урилиш йўллари билан сарфлайдилар,

ундан холи бўладилар. Баъзи ҳолларда бу йўлларнинг баъзилари биргаликда, олдинма – кейинлик йўли билан рўй бериши мумкин. Масалан, баъзан қўзғалган виртуал ҳолатда турган молекула ўз орбитча энергиясининг бир қисмидан ўзаро яқин бўлган тебранма ва айланма тебранма поғоналар ўртасида уларнинг биридан иккинчисига нурланмасдан ўтиш йўли билан холи бўлиб қўзғалган дискрет (нисбатан стабил) ҳолатга ўтиб, сўнгра эса бу поғонадан асосий нормал ҳолатга ўтиши тажрибада кузатилади. Шу сабабдан, қўзғалган ҳолатда турган молекуланинг навбатдаги иккинчи квантни ютиб ўз энергиясини кумулятив равишда янада ошириш эҳтимоллиги амалда деярли нолга тенг. Бунинг устига айрим дискрет энергетик поғоналар ўртасида ўтишлар танлаш қондасига биноан таъқиқлангандир. Борнинг частоталар қондалари ҳам рўй бериши мумкин бўлган ўтиш имкониятларини бирмунча чеклайди.

Электромагнит тўлкинлари ўз частоталарига қараб, жуда катта интервални камраб олиши айтиб ўтилган эди. Агар ана шу интервалдаги частоталарнинг ҳар бирига эга бўлган фотонларнинг 1 моль микдорининг энергиясини каллорияларда ифодаласак, уларнинг қўзғалган ҳолатга ўтган молекулани қандай ўзгаришларга олиб келиши мумкинлиги тўғрисида тахмин қилиш пайдо бўлади. Бунинг учун қуйидаги формулалардан фойдаланиш мумкин. Планк формуласига биноан, ҳар бир квант (фотон) нинг энергияси $E = h\nu$, $\nu = c/\lambda$, $\bar{\nu} = 1/\lambda$, демак $\nu = c/\lambda$. Буни E даги ν ўрнига қўйсақ $E = hc\bar{\nu}$ келиб чиқади. $hc\bar{\nu}$ ни каллорияларда ўтказиш учун керакли универсал доимийликларнинг маълум қийматларидан фойдаланамиз. Улар қуйидагилар:

Ёруғликнинг тезлиги C	$2,998 \cdot 10^{10}$ см/с
Планк доимийлиги h	$6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Авогадро сони, N_A	$6,023 \cdot 10^{23}$ атом/моль
Больцман доимийлиги, k	$1,380 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Тўлкин узунлиги 1 см га тенг бўлган ($\nu = 1/\lambda$, $\nu = 2,998 \cdot 10^{10}$) нурланиш квантэрг/молекуланинг энергияси қуйидагича бўлади:

$$hc\bar{\nu} = 6,625 \cdot 10^{-27} \cdot 2,998 \cdot 10^{10} \text{ эрг/молекула} = 19,862 \cdot 10^{-17} \text{ эрг/кал}$$

$$1 \text{ кал} = 4,185 \cdot 10^7 \text{ эрг эканлигини ҳисобга олсак, } hc\bar{\nu} = 19,862 \cdot 10^{-17} \text{ эрг/молекула} = 19,862 \cdot 10^{-17} / 4,185 \cdot 10^7 = 4,751 \cdot 10^{-24} \text{ кал/молекула. Агар } hc\bar{\nu}$$

$$\text{ни Авогадро сонига қўпайтирсак, } hc\bar{\nu} N_A = 4,751 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 2,858 \text{ кал/моль келиб чиқади.}$$

ν нинг электромагнит майдони спектрининг турли соҳаларига тўғри келган қийматларидан фойдаланиб, мос ҳолдаги фотонларнинг энергиясини кал/мольларда топиш мумкин.

Спектрнинг айрим соҳалари учун бу қийматлар қуйидаги жадвалда келтирилган:

Жадвал

Спектр соҳаси	Тўлқин узунлиги, см	Тўлқин сони	$h\nu = hc\bar{\nu}$ кал/моль
Радиочастоталар	500	0,002	0,00572
Микротўлқинлар	1	1,0	2,858
Инфракизил соҳа	10^{-3} (10мк)	1000	2858
Кўринувчи соҳа	$5 \cdot 10^{-5}$ (500 м мк)	20000	57170
Ультрабинафша	$2 \cdot 10^{-5}$ (200 м мк)	50000	142924

Молекулаларнинг илгариланма ҳаракат энергиялари квантланмаганлиги учун, улар электромагнит майдони спектрини ютмайдилар, яъни илгариланма ҳаракат спектри кузатилмайди.

Молекулалардаги ички айланма, тебранма, электрон ўтишлар, электромагнит майдони спектрининг турли соҳаларига тўғри келганлиги учун, ўзини деярли алоҳида-алоҳида, ўзига хос соҳаларда намоён қилади.

Айланма энергетик поғоналар ўртасида ўтишга тўғри келувчи квантларнинг тўлқин сони $\bar{\nu} \approx 1 \text{ см}^{-1}$ бўлганлиги учун λ лар микротўлқинлар соҳасида намоён бўлади. Тебранма ўтишлар эса λ 3-30 мк интервалига тўғри келади. Бу инфракизил соҳадир. Ушбу соҳага тўғри келган энергия 1-10 ккал/мольни ташкил қилади. Электрон ўтишлар кўпчилик молекулалар учун ультрабинафша соҳада рўй беради. Мазкур соҳага тўғри келган квантларнинг энергияси 60-70 ккал/моль артофида бўлиб, бу миқдор кимёвий боғларнинг узилиш энергияси билан таққосланиши мумкин. Лекин мураккаб таркибли ва тузилишли. Конъюгирланган қўшбоғли тўйинмаган бирикмаларда электрон поғоналар бир-бирига нисбатан яқин бўлади ва улар ўртасида ўтиш кўринувчи ва ҳатто яқин инфракизил соҳада ҳам рўй бериши мумкин. Бундай молекулалар кўринувчи нурни танлаб, юта олиши сабабли, ўзига хос рангга эгадир. Бўёқлардаги, гуллардаги электрон ўтишлар шундай ўтишлардан иборат бўлганлиги учун, улар хилма-хил рангларни намоён қилади. Бундай ўтишларда π - π ўтишлар билан бир қаторда, n - π ўтишлар ҳам фаол катнашади. Шу сабабдан, аксарият бўёқлар ксньюгирланган қўш боғли N , O , S элементлари тутган молекулалардан иборат бўлади. Масалан, сарик сабзининг ранги ана шундай π - π ўтиш туфайли пайдо бўлади. Чунки унда конъюгирланган қўшбоғлар занжири мавжуд.

Молекулаларнинг айланма ҳаракат спектри

Айланма ҳаракат қилаётган молекулани қаттиқ ротаторга ўхшатишимиз мумкин. Унинг фазодаги ҳаракати, умуман олганда, мураккаб ҳаракат бўлиб, уни механика қонунларига биноан икки қисмга — илгариланма ва айланма ҳаракатларга ажратиш мумкин. Илгариланма ҳаракат молекула оғирлик марказининг фазода силжиши билан боғлиқ бўлиб, молекула марказидан бошланадиган Декарт координат тизимини ўқлари - x , y , z ларнинг вақт ўтиши билан ўзгариши орқали ифодаланади. Илгариланма ҳаракат молекулаларнинг чизикли тезлиги ва ҳарорат билан боғлиқ бўлганлиги учун, унинг энергияси квантланмаган бўлади ва узлуксиз равишда ўзгаради. Бу ҳаракат молекулаларнинг бетартиб, хаотик ҳаракати, ўзаро тўқнашишлари, бундай тўқнашишлар вақтида ўзаро энергия алмашилиши ва тезликнинг статистик равишда (Максвелл коидасига биноан) тақсимланиши аниқланган.

Мураккаб ҳаракатнинг иккинчи ташкил қилувчиси бўлган айланма ҳаракат эса, молекуланинг фазодаги ҳаракати йўналишини ўзгариши билан боғлиқ ва унинг энергияси квантлангандир. Бу ҳаракатни изохлаш учун айланма ҳаракат қилаётган тизимнинг y билан бевосита боғлиқ бўлган координат тизими ўқлари — x, y, z ларга нисбатан инерция моментлари ва уларнинг дискрет равишда ўзгаришлари тўғрисида сўз юритиш керак. Айланма ҳаракат спектри чизикли тузилишга эга бўлиб, бундай ҳаракат қилаётган молекула квант механик тизим бўлганлиги учун, бу ҳаракатга хос энергияни топиш формуласи Шредингер тенгламасидан фойдаланган ҳолда чиқарилади.

Айланма ҳаракат қилаётган молекулаларнинг инерция моментлари тўғрисида

Инерция моментининг x, y, z ўқлари бўйича компонентларининг қийматлари молекулаларнинг ҳилига боғлиқ ва маълум даражада уларни таснифлаш, синфларга ажратиш учун қўлланилиши мумкин.

Айланма ҳаракат қилаётган молекула абсолют қаттиқ тизим ҳисобланиб, айланиш вақтида унинг конформацияси ва конфигурацияси ўзгармайди.

Молекулалар икки атомли симметрик $^{16}\text{O}_2$, $^{14}\text{N}_2$ ва носимметрик ($^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{N}^{14}\text{N}$) NO , CO , HCl каби бўлиши мумкин.

Айланаётган молекула эркин ҳолатда турибди, деб ҳисобланади. Координат тизимининг боши молекуланинг оғирлик марказига жойлашган бўлиб, y билан бирга ҳаракатланади. Айланаётган молекуланинг инерция моменти унинг айланишга қаршилигини белгилайди ва шунинг учун y , инерция моменти, деб номланган.

Айланаётган молекула учун икки хил тезлик хос:

1. Чизикли тезлик - V_i

2. Бурчак тезлиги- W

Чизикли тезлик айланаётган тизимнинг бирор нуктасини вақт мобайнида ёй бўйлаб босиб ўтадиган йўлини белгилайди.

Бурчак тезлиги эса айланаётган нукта вақт бирлиги ичида неча радион бурчакка бурилишини ифодалайди. Бурчак тезлиги айланаётган нуктанинг айланиш марказидан нақадаг узок, яқинлигига боғлиқ эмас.

Демак, бурчак тезлигининг исталган нуктани концентрик айланалар радиусининг каерига жойлашганлигига алоқаси йўқ.

$$W = \frac{d\varphi}{dt}$$

Бу ерда φ - бурилиш бурчаги.

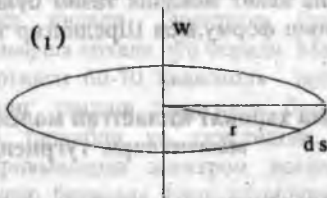
Агар айланаётган нукта dt вақт мобайнида ёй бўйича ds масофани босиб ўтса, $ds = V dt$ бўлади. Бу ерда V чизикли тезлик. DT вақт мобайнида радиус вектор турли ёй бўйича $d\varphi$ га бурилади.

$$ds = r d\varphi$$

$$v dt = r d\varphi$$

$$v = r \frac{d\varphi}{dt} = rW \quad (1)$$

Агар $W = \text{const}$ бўлса, айланма ҳаракат текис ҳаракат дейилади. (1) тенгламадан кўринадики, нуктанинг чизикли тезлиги радиус – векторга тўғри пропорционалдир.



Айланаётган нукта айланиш маркази атрофида бир марта тўлиқ айланиб чиқиши учун сарф қилинган вақт айланиш даври (T) дейилади. Вақт бирлиги ичида рўй бераётган айланиш сони айланиш частотаси дейилади.

Икки атомли молекулаларнинг айланма ҳаракат спектри

Айланма ўтиш мобайнида ютилаётган электромагнит майдонининг кванти бўлмаганлиги молекуланинг электр диполь моменти томонидан қабул қилинади. Шунинг учун, массалари ва электр зарядларининг оғирлик марказлари бир нуктага тўғри келадиган $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}-^{14}\text{N}$ каби симметрик молекулалар диполь моментига эга бўлмаганлиги учун, улар микротўлқин соҳасида айланма спектр ҳосил қилмайдилар. $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ ёки $^{13}\text{N}-^{14}\text{N}$ каби изотоплардан ҳосил бўлган молекулаларнинг электр

зарядларининг оғирлик марказлари (улар ўз молекулаларидаги атомларга нисбатан симметрик жойлашган) массаларнинг оғирлик марказлари(улар оғир изотоп томонга силжиган)га мос келмаганлиги учун, бу, иккинчи марказга нисбатан зарядларнинг тақсимланиши носимметрик бўлади ва натижада жуда кичик бўлса ҳам диполь моменти пайдо бўлади. Шу боис, бундай молекулалар учун айланма спектр кузатилади. HNaI , CO каби икки атомли ёки NH_3 , CHCl_3 каби кўп атомли ва кутбли боғларга эга бўлган молекулалар, албатта, айланма ўтиш спектрларини намоён қилади.

Айланма ҳаракат қилаётган икки атомли молекула учун модель сифатида қаттиқ ротаторни танлаш мумкин.

Қаттиқ ротатор деб, массалари m_1 ва m_2 бўлган ва ўзаро ўзгармас r масофада жойлашган тизимга айтилади. У оғирлик маркази атрофида эркин айлана олади ва шу сабабдан потенциал энергияга эга эмас. Демак, унинг тўлиқ энергияси кинетик энергиядангина иборат бўлиб,

$$E_k = \frac{m_1 v_1^2}{2} + \frac{m_2 v_2^2}{2} \quad v_1 = r_1 \omega \quad v_2 = r_2 \omega$$

бўлганлигидан

$$E_k = \frac{m_1 r_1^2 \omega^2}{2} + \frac{m_2 r_2^2 \omega^2}{2} = \frac{\omega^2}{2} (m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2)$$

Айланиш марказига нисбатан $m_1 r_1 = m_2 r_2$ ва $r_1 + r_2 = r$ лигидан $I = \mu r^2$ ни келтириб чиқариш мумкин.

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Бу ерда, μ молекуланинг келтирилган массаси дейилади. $m_1 r_1$ ва $m_2 r_2$ лар ротатор ташкилий қисмларининг ҳаракат миқдори, $m_1 r_1 v_1$ ва $m_2 r_2 v_2$ лар уларнинг ҳаракат миқдор моментларидир (расмга қаранг).

Молекуланинг ҳаракат миқдор моменти $J = m_1 r_1 v_1 + m_2 r_2 v_2 = I \omega$ квант

$$J = \frac{h^2}{2\pi} \sqrt{J(J+1)}$$

механикасига биноан J квантлангандир

Бу формуладаги j -ни айланиш квант сони дейилади. У 0 дан бошлаб бутун сонларни қабул қилади ва айланма поғоналарнинг ўзаро нисбий жойлашишини белгилайди.

Қаттиқ ротатор (икки атомли молекула) учун Шредингер тенгламасини ечиш натижасида айланма ҳаракат энергияси учун қуйидаги ифодани олишга мувоффақ бўлинди:

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

Агар $E_{\text{айл}}$ ни тўлқин сонлари орқали ифодаламоқчи бўлсак,

$$\epsilon_{\text{айл}} = \frac{E_{\text{айл}}}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} J(J+1) \quad \text{ва}$$

$\frac{h}{8\pi^2 Ic}$ ни B орқали белгиласак, $\epsilon_{\text{айл}} = B J(J+1)$ (см^{-1}) $j=0,1,2, B$ – айланиш доимийлиги дейилади. Айланиш квант сони J нинг қиймати 0

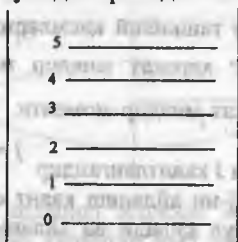
дан бошланганлиги сабабли, молекуланинг айланма ҳаракат энергияси даставвал ҳатто ноль бўлиши мумкинлиги ҳам келиб чиқади. Бундай ҳолатга ғоя паст ҳароратда эришиш мумкин. Барча моддалар совутилганда каттик ҳолатга ўтади ва кристалл панжараларни ташкил қилувчи заррачаларнинг айланма ҳаракати тўхтайди ҳамда унга хос бўлган кинетик энергия E_j эса $j=0$ бўлганлиги сабабли, табиий нолга тенг бўлади. Панжарасининг энергияси кичкина молекуляр кристаллар (H_2 , CH_4 ,...) да жуда паст ҳароратларда молекулалар ўз асосий муозанат ҳолатлари доирасида жуда кичик амплитуда билан тавсифланувчи гармоник бурилма тебранма ҳаракат қиладилар. Бундай ҳаракат вақтида молекулаларнинг ИҚ соҳага хос бўлган тебранма энергетик поғонаси ўзгармайди. Ушбу тебранишлар радио тўлқин соҳасига тўғри келади ва уларни қайд қилиш техник жиҳатдан анча қийиндир. (1) формуладан $E_{j, \text{айл}}$ j билан квадратик боғланган. Шунинг учун j аста секин бутун сонли қийматларни қабул қилиб, ортиб борган сари $E_{j, \text{айл}}$ квадратик функция сифатида осилиб боради. Бунинг натижасида j ортиб бориши билан айланма энергетик поғаналарнинг ораси мунтазам ошиб боради, яъни ёнма-ён жойлашган айланма энергетик поғоналар бир-биридан узоклашади.

Дарҳақиқат, тақиқланмаган энергетик поғоналар кетма – кетлиги j ўрнига 0,1,2 каби бутун натурал сонларни қуйиш билан топилади.

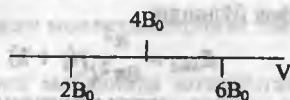
j 0 1 2 3 4 5

E_j 0 2В 6В 12В 20В 30В

Бу энергетик поғоналар қуйидаги расмда келтирилган



Лекин ўтиш частоталари координат бошидан бошлаб ифодаланса, узоро 2В га тенг бўлган масофаларда жойлашган чизиклар тўплами ҳосил бўлади:



$j = 0$ дан $j = 1$ га ўтаётган молекула даслабки энергияни қабул қилади. Энди, навбатдаги ўтиш рўй бераётган вақтда энергияси $2B_0$ ($j=1$) бўлган молекула ($j=2$) га ўтиб, $4B_0$ энергияни кабил қилади. Частота(абсцисса) ўқига бу энергия $4B_0$ га тўғри келади ва аввалги частотадан яна айнан $2B_0$ га узоклашган бўлади. $j = 3$ бўлган ҳол учун айланма ҳаракат

энергиясининг ўзгариши $6V_0$ ни ташкил қилади ва частота ўқида $6V_0$ $4V_0$ дан $2V_0$ ўнгга узоклашган бўлади.

Шундай қилиб, айланма ҳаракатга чизикли тузулишга эга бўлган ва ўзаро $2V_0$ масофаларда жойлашган чизиклар тўплами тўғри келади. Тажриба асосида олинган бундай спектрдан фойдаланиб, икки атомли молекуладаги боғнинг узунлигини, яъни ядролар орасидаги масофани топиш мумкин.

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}, \quad r_0^2 = \frac{h}{8\pi^2 c \mu B}, \quad r = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{h}{2c \mu B}}$$

Бу усулни кимёвий боғларнинг геометрик параметрларини спектроскопик усулда топиш дейилади. Ҳозирги вақтда радиотехника ютуқлари туфайли, микротўлқин спектрметрияси соҳасида катта қулайликлар яратилган. Микротўлқинларни ҳосил қилувчи генераторлар, уларни қайд қилувчи мосламалар аниқ натижалар олишни таъминлайди. Лазер нурларининг комбинацион сочилишдан фойдаланиш ҳам аниқ малумотлар олишни таъминлайдиган имкониятлардан энг муҳимига айланади.

Молекулаларнинг тебранма ҳаракат спектрлари

Молекулаларнинг ички ҳаркатиининг атомларникидан яна бир муҳим фарқи ва ўзига хос томони шундан иборатки, атомларни ўзаро боғлаб турувчи кимёвий боғлар эластиклик (қайтар табиатга эга бўлган деформацияланувчанлик) хоссасига эга. Бу хосса айланма ҳаракат қилаётган молекуланинг нокаттик ротатор табиатиининг асосини ташкил қилган эди, яъни тез айланма ҳаракат қилаётган молкулада марказдан қочирма кучлар пайдо бўлиши туфайли, унинг инерция моменти катталашар эди.

Кимёвий боғнинг эластиклиги туфайли ўзаро боғланган атомлар ўз мувозанат оралигига нисбатан даврий тебранма ҳаракатлар қиладилар.

Айланма ҳаракатни ўрганишни бошлаган ҳолимиз каби, тебранма ҳаракатни ҳам икки атомли молекулалар мисолида бошлаймиз. Ўзаро маълум кимёвий мойилликка эга бўлган атомлар бир-бирига яқинлашганда, улар ўртасида тортилиш кучи пайдо бўлади. Бу яқинлашишнинг сабаби ўзаро боғланаётган атомлар ядроларининг уларга тегишли бўлган электронларга тортилишидир. Бу таъсир электростатик ва квант механик табиатга эга. Лекин кимёвий боғ воситасида боғланаётган атомларнинг ўзаро яқинлашуви чексиз давом этавермайди. Масофа боғ узунлигига тенглашгач, боғланаётган турли ядролар ва уларга тегишли электронлар ўртасида мос равишда итарилиш кучлари пайдо бўлади. Тортилиш кучи ҳам, итарилиш кучи ҳам потенциаллик хоссасига, яъни ишга айланувчанлик табиатига эга бўлганлиги учун уларнинг алгебраик

йигиндиси минимал бўлган ҳолат икки атомли молекуланинг энг кичик энергиясига тўғри келади.

Молекуланинг мана шу минимал потенциал энергияга тўғри келган бог узунлиги L_e га атомлар орасидаги мувозанат – масофа, дейилади. Бу ерда e -индекси (мувозанат) сўзининг биринчи ҳарфидир. Лекин бу L_e масофа ҳатто ҳарорат ОКга тенг бўлганда ҳам том маъноси билан доимий ўзгармас бўлмасдан, L_e -га яқин бўлган маълум ораликда ўзгариб, кўпайиб, камайиб туради. Бу ўзгаришларнинг сабаби тегишли кимёвий бог воситасида боғланган атомлар ядроларини бир-бирига нисбатан тебранма ҳаракатидир. Физикавий нуктаи назардан бундай ҳаракат қилаётган тизимнинг модели сифатида гармоник осциллятор (тебрангич)ни танлаш мумкин.

Икки атомли тебранаётган молекула гармоник осциллятор сифатида

Икки атомли молекуланинг атомлари бир-бирига нисбатан даврий равишда яқинлашиб ва узоқлашиб қилаётган тебранма ҳаракатини синусоидал ҳаракат, дейиш мумкин ва унинг аналитик ифодаси $r - r_e = a \sin 2\pi \nu t$ кўринишида бўлади. Бу ерда 2-атомли молекула тебранма ҳаракатининг амплитудаси $(r - r_e)$ кимёвий бог узунлигини мувозанат масофаси $- r_e$ га нисбатан ўзгариши $(r - r_e)$ нолдан катта ҳам, кичик ҳам бўлиши мумкин.

V – молекуланинг хусусий тебраниш такрорлиги, яъни 1 секундда неча марта тўлиқ тебрана олишини кўрсатувчи сон. Математик тебрангичда бўлгани каби, тебранишнинг четки нукталарида гармоник осцилляторнинг энергияси унинг потенциал энергиясидан иборат бўлиб, ана шу энергия даврий тебранишни юзага келтирувчи сабабдир ва $r - r_e$ нуктада $U(r)$ минимум орқали ўтади. Шунинг учун, $u(r)$ ни r_e га яқин бўлган $r - r_e$ – нукталари бўйича қаторга ёйиш мумкин:

$$u(r) = u(r_e) + \left(\frac{du}{dr}\right)_{r=r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2u}{dr^2}\right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 = 0$$

бўлганлиги сабабли (экстремал нукталарда функциянинг аргумент бўйича олинган ҳосиласи 0 га тенг бўлар эди),

$$u(r) - u(r_e) = u(r - r_e) = u(q) = k \frac{(r - r_e)^2}{2} \quad \text{деб ёзиш мумкин.}$$

Бу тенгламадан кўринадики, мувозанат масофасидан озгина фарк қиладиган силжишлар учун, яъни $(r \pm r_e \approx r_e)$ нукталар учун $u(r - r_e) = u(q)$ функциянинг графиги параболик эгри кўринишига эга, яъни икки атомли молекуланинг кичик тебранишларини гармоник осцилляторнинг тебранишлари, деб караш мумкин.

Ҳар бир атомнинг оғирлик маркази C га нисбатан ҳолатини r_1 ва r_2 орқали белгилаб, $r_1 + r_2 = r$, $m_1 r_1 = m_2 r_2$,



m_1 ва m_2 нукталарининг ҳаракат тенгламасини эса, Ньютон қонунига биноан,

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

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

кўринишида ёзилиши мумкин. Тенгламаларни қўшсак:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = -\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)K(r - r_e) = -\frac{1}{\mu}K(r - r_e), \quad \mu \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = -K(r - r_e) \text{ келиб чиқади.}$$

Бу ерда μ -тебранаётган молекуланинг келтирилган массаси.

$$\text{Охирги тенглама массаси } \mu \text{ ва тебраниш частотаси } \nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

бўлган гармоник осцилляторнинг ҳаракат тенгламасидир.

Классик физика нуктаи назаридан кўришиб турибдики, гармоник осцилляторнинг энергияси ϵ_e га нисбатан силжиш $(r - r_e)$ нинг квадратига тўғри пропорционал ҳолда узлуксиз ортиб боради. Лекин биз биламизки тебранаётган икки атомли молекула микрообъект бўлганлиги учун у квант-механикаси қонунларига бўйсунди. Шунинг учун, унинг тебранма ҳаракат энергиясини Шредингер тенгламаси асосида топиш мақсадга мувофиқдир.

Агар тизимнинг ҳаракати фазода рўй бераётган бўлса, ечилиши керак бўлган Шредингер тенгламаси қуйидагича ёзилар эди:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x, y, z) + \frac{8\pi^2 \mu}{h} [E - U]\psi(x, y, z) = 0$$

Лекин икки атомли тизимда тебраниш унинг атомларини фақат ўзаро боғловчи x ўқи бўйича рўй беради. Шу сабабдан юқоридаги тенглама қуйидаги анча содда кўринишга ўтади.

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h} [E - U(x)]\psi(x) = 0$$

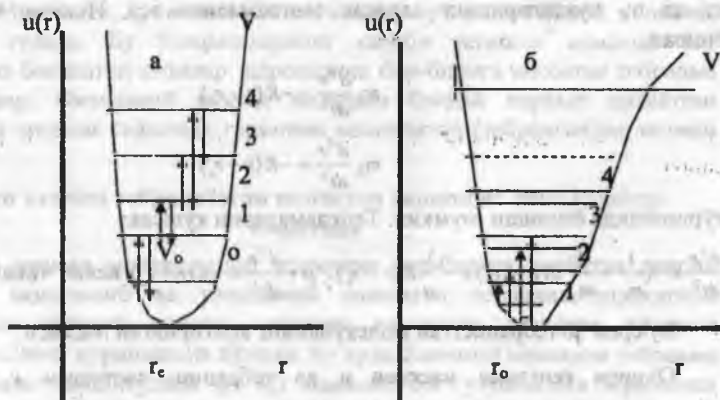
Бу тенгламани ечаётган пайтда молекуланинг потенциал энергияси $U(x) = \frac{kx^2}{2}$ деб, қабул қилинади ва ечилиши лозим бўлган тенглама қуйидаги кўринишга ўтади:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h} \left(E - \frac{kx^2}{2}\right) \psi(x) = 0$$

Бу тенглама математик қондаларга амал қилиб ечилганда, осцилляторнинг тебранма ҳаракат энергияси учун

$$E_{\text{тебр}} = \left(\nu + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

ифодаси келиб чиқади.



$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Гармоник (а) ва ангармоник (б) осцилляторнинг потенциал эгилари, энергетик поғоналари ва схематик тебранма спекторлари формуладаги ν -тебраниш квант сони дейилади. У молекуланинг дискрет энергетик поғоналарининг ўзаро нисбий жойлашишини кўрсатади ва 0,1,2,3 каби бутун сон қийматларини қабул қилади. Гармоник осцилляторнинг тебранма энергетик поғоналари бир-биридан тенг узокликларда турган энергетик поғоналар мажмуидан иборат. Бундай осциллятор учун танлаш қондаси $\Delta V = \pm 1$ га тенг, яъни тебранма ўтишлар бевосита остин ва устун ҳолда турган энергетик поғоналар ўртасида рўй бериши мумкин. Шундай ўтишлар реал эҳтимолликка эга.

Оддий гармоник осциллятор учун атомлар орасидан масофанинг тебраниш давомида ўзгариши $r - r_e = a \sin 2\pi \nu t$ формуласи билан ифодаланади. Бу ердаги ҳар хил энергетик поғоналар учун масофа ($r - r_e$) нинг ўзгариши тебраниш амплитудасининг ўзгариши билан боғлиқ. Бошқача қилиб айтсак, расмдан кўринадики, гармоник осцилляторнинг энергияси E_1 дан E_2 га ва E_2 дан E_3 га ўзгарганда ($E_1 < E_2 < E_3 \dots$) атомлар орасидаги кимёвий боғнинг узайиш ёки қисқариш даражаси ўзгаради, молекуланинг жузъий тебраниш частотаси ν ўзгармайди, ($r - r_e$) нинг ўзгариши асосида тебраниш амплитудасининг ўзгариши ётади.

$$\nu_{тебр} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \text{ формулада частота } \Gamma_{\mu} \text{ ларда ифодаланган.}$$

Тебраниш частотаси ν ни тўлқин сони ҳисобида ифодалаш учун, уни $C=3 \cdot 10^{10}$ см/с, га бўлиш керак.

$$\bar{\nu}_{тебр} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}, \text{ см}^{-1}$$

Квант механик усулда топилган.

$$E_{тебр} = \left(9 + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 \text{ (Дж)}$$

ифодадаги V ўрнига O қўйилса $E_{тебр} \neq O$ лиги келиб чиқади.

$$E^{(0)}_{тебр} = \frac{1}{2} h \nu_0 \text{ (Дж)}$$

ν_0 – нолинчи тебраниш частотаси.

$E^{(0)}_{тебр} = \frac{1}{2} h \nu_0$ – нолинчи тебраниш энергияси дейилади. Унинг мавжудлиги ҳатто мутлак ноль ҳароратда ҳам ядроларнинг ўз мувозанат ҳолатига нисбатан жузъий тебраниши тўхтамаслигини кўрсатади. Бу эса ҳаракат материянинг яшаш шаклларида (мавжудлик атрибутларида) бири эканлигини тасдиқлайди.

$$E^{(0)}_{тебр} = \left(9 + \frac{1}{2}\right) h \nu_0 = \frac{1}{2} h \nu_0 = \frac{1}{2} h \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} = \frac{h}{4\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}};$$

Бу катталик кимёвий боғнинг фақат куч доимийлигига ва келтирилган массанинг қийматига боғлиқ бўлиб, ҳар бир боғ, ёки икки атомли молекула учун хосдир.

Нолинчи тебраниш энергиясининг мавжудлиги квант механик усулни татбиқ қилишнинг натижаси бўлиб, тизим энергиясининг дискрет равишда ўзгаришидан келиб чиқади. Классик механикага биноан энергия нолдан бошлаб узлуксиз равишда ортиб боради. Нолинчи, энергиянинг мавжудлиги тажрибалар асосида ишонарли равишда тасдиқланган.

Яна шу нарсани алоҳида таъкидлаш лозимки, мазкур тебранишлар ИҚ соҳада намоён бўлиши учун тебранаётган икки атомли молекула доимий диполь моментли, яъни гетероядроли бўлиши керак. Чунки, тебраниш вақтида мавжуд диполь моменти $\mu_0 = eL$ нинг ўзгариши туфайли молекула ИҚ соҳага хос ташқи электромагнит майдони билан энергия алмаша олади ва ютилиш ёки чиқарилиш спектри намоён бўлади. Доимий диполь моментига эга бўлмаган H_2 , N_2 , O_2 ... каби гомоядроли молекулалар гарчи ИҚ соҳага тўғри келувчи частоталар билан тебрансаларда, шу соҳага тўғри келувчи нур майдони билан фаол равишда энергия алмаша олмайдилар.

Нурнинг комбинацион сочилиши спектри

Бирор мухит орқали ўтаётган нур ўз йўналишини ўзгартирмай ҳаракат қилиши билан бир қаторда, унинг атрофга сочилиши ҳам кузатилади. Сочилаётган нур умумий энергиянинг бир қисмини ўзи билан олиб кетиши туфайли, тўғри чизик бўйича тарқалаётган нурнинг энергияси, унинг мазкур мухит орқали ўтиб бориши мобайнида аста-секин камайиб боради.

Нурнинг сочилишини амалда кузатиш, уни 3 хилга ажратиш мумкин эканлигини кўрсатди:

1. Микрогетероген (коллоид тизимлардан сочилиш).
2. Релейчасига сочилиш.
3. Комбинацион сочилиш (Мандельштам-Раман эффекти)

Санаб ўтилган сочилишларнинг ўз сабаблари ва феноменологик ёки квант механик механизмлар ишлаб чиқилган.

Молекулаларни идентификациялаш ва ички тузлишини ўрганишда энг муҳим ўрин тутадиган нурнинг сочилиш ҳодисаларидан бири унинг 1928 йилда Раман (Хиндистон), Мандельштам ва Ландсберглар томонидан, бир-бирларига боғлиқ бўлмаган ҳолда, кашф қилган комбинацион сочилишидир. Комбинацион сочилиш ҳодисаси шундан иборатки, хоҳлаган агрегат ҳолатда турган моддани монохроматик кўрунувчан, ёки лазер нури билан ёритилганда, ундан сочилган нурлар таркибида частотаси тушаётганлари нурниқига баробар бўлган (релейчасига сочилиш) чизик билан бир қаторда, равшанлиги уникидан 10^7 марта кичикроқ ва частотаси $V_k = V_0 \pm \Delta V$ га тенг бўлган янги чизиклар пайдо бўлади. Бу ердаги ΔV нинг қиймати тушаётган монохроматик нурнинг частотаси V_0 га мутлақо боғлиқ бўлмагани ҳолда, ёритилаётган модда табиатига боғлиқ бўлади ва у 100 см^{-1} дан 300 см^{-1} интервалдаги қийматларга эга бўлиши мумкин. V_k - чизиклар V_0 га йўлдош чизиклар бўлиб, агар $V_k = V_0 - \Delta V$ бўлса, бу чизиклар стокс чизиклари дейилади, агар $V_k = V_0 + \Delta V$ бўлса, улар антистокс чизиклар номи билан ҳоритилади. Нурнинг комбинацион сочилиши (НКС)нинг моҳияти шундан иборатки, моддага тушаётган нур, унинг томонидан ютилиб, ўзлаштирилиб, модда молекулаларини қўзғалган ҳолатга ўтказди. Бу қўзғалган ҳолат виртуал ҳолат дейилиб, бу ҳолатда турган молекуланинг яшаш даври 10^{-15} с ни ташкил қилади. Қўзғалган ҳолатдаги молекула ўзидан янгидан нур чиқариш йўли билан энергия захираси камроқ бўлган пастки энергетик поғоналарга ўтади. Шундай қилиб, НКС чизиклари молекуланинг юқориги айланма ва ёки тебранма поғоналардан мос ҳолдаги пастки энергетик поғоналарга ўтиши натижасида ҳосил бўлади.

Коллоид тизимларда кузатиладиган сочилиш

Коллоид тизимлар микрогетероген ва ултрамикрогетероген тизимлар бўлиб, улар дисперсион муҳит ва дисперс фазадан ташкил топади. Дисперс фаза заррачаларининг ўлчамлари 400 нм дан 1 нм гача бўлиши мумкин. Бундай дисперс заррачаларни оддий микроскоп воситасида кўриш мумкин эмас. Коллоид тизимлар томонидан нурнинг сочилиши дисперс фаза заррачаларининг радиуси билан тушаётган нур тўлқин узунлигининг ўзаро нисбатига боғлиқ.

1. Агар $r \gg \lambda$ бўлса, яққол равишда геометрик сочилиш рўй беради. Заррачанинг олд сатҳи ($S=2\pi r^2$) томонидан тушаётган нур турли бурчаклар остида тўлиқ равишда ҳар томонга сочилади ва $J=J_0 \cdot S \Delta X$ ифодага биноан ҳисобланиши мумкин. Бу формулада J -сочилган нурнинг равшанлиги, J_0 тушаётган нурнинг дастлабки равшанлиги, S - нур сочувчи заррачаларнинг олд сатҳи қиймати ($S=2\pi r^2$), N - ҳажм бирлигидаги нур сочувчи заррачалар сони, ΔX - нурнинг босиб ўтган йўли. Бу ҳолда ўтаётган нур анчагина даражада хиралашади.

Агар $K_s = \frac{J}{J_0 \Delta X}$ ни коллоид тизимнинг сочиш коэффициенти, деб белгиласак, геометрик сочилиш учун $K_s = \frac{1}{r}$ бўлиб, заррачалар ўлчами ортган сари K_s камайиб боради. Бу туманнинг ёмгирга айланиши деганидир. Демак, ҳақиқатда ҳам r катталашган сари, туман сийраклашиб боради, чунки нур сочиш кучсизланади.

Релей сочувчи заррачаларнинг радиуси $r < \lambda$ бўлган ҳолларни текшириб, сочилган нур равшанлиги учун қуйидаги формулани чиқарди:

$$J = J_0 \cdot \frac{24\pi^3}{\lambda^4} N V^2 \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \Delta x$$

Бу ерда: J сочилаётган нурнинг умумий равшанлиги, J_0 -тушаётган нурнинг равшанлиги, N - ҳажм бирлигидаги сочувчи заррачалар сони, V - ҳар сочувчи заррачанинг ҳажми ($V = \frac{4}{3}\pi r^3$), n -дисперс фазани ташкил қилувчи модданинг синдириш кўрсаткичи, Δx - сочилаётган нур босиб ўтган йўл узунлиги. Агар сочилиш бурчаги $0-\pi$ ўртасида ўзгараётган бўлса, $J=f(\varphi)$ Ми вектор диаграммаси кўринишида бўлади. Бу диаграмма шакл жиҳатдан эллипсоидни эслатади.

Ўлчамлари тўлқин узунлигига яқин бўлган заррачалар ($r \approx \lambda$) томонидан нурнинг сочилиши дифракцион сочилиш, дейилади. Бу ҳолда сочилиш коэффициенти $K_s = \frac{J}{J_0 \Delta x}$ n , r ва λ ларга анчагина мураккаб ҳолда

боғланган бўлади. Бундай сочувчи заррачалар дисперсион муҳитда анча

катта баркарорликка эга бўлиб, уларнинг «чўкиш» тезлиги $v \approx 10^4$ см/с ни ташкил қилади, яъни 3 соат мобайнида атиги 1 см га тенг масофага пастга силжийди. Агар бундай заррачалардан кўришдан тўсик (маскировка) сифатида фойдаланётган бўлсак, улар энг самарали ҳисобланади ва узок вақт мобайнида баркарор бўлади.

Юқорида кўрилган учта ҳол учун $K_d(r > \lambda) < K_b(r < \lambda) < K_o(r \approx \lambda)$ деб, ҳулоса чиқариш мумкин.

Релей формуласига биноан сочилаётган нур равшанлигининг, тўлқин узунлиги λ нинг 4 даражасига тескари пропорционал эканлигини кундузи осмоннинг кўклиги, кечкурун ботаётган Куёш нурларининг қизилиги билан боғлаш мумкин. Кундузи бизга Ер сатҳига нисбатан 90° бурчак остида сочилган нурлар етиб келади. Улар кўк ранг берувчи нурлардир.

Куёш ботиш вақтида эса унинг нурлари биз турган Ер сатҳига параллел равишда йўлланган бўлади. Нурнинг тўлқин узунлиги кичкина бўлган (кўк ранг берувчи) қисмлари атмосферанинг қалин қаватини босиб ўтиш мобайнида турли томонларга кучли равишда сочилиб, бизга етиб келолмайди. Спектрнинг қизил қисми эса ўз йўлида деярли сочилмай давом этади ва бизга етиб келади. Шунинг учун Куёш доираси кечкурун, аксарият ҳолларда, қизил бўлиб кўринади.

Нурнинг релейчасига сочилиши

Туман томчилари, ёки чанг ва тутун заррачалари бўлмаган атмосфера ҳам нурни маълум даражада сочиш қобилиятига эга. Бу хил сочилишга релейчасига сочилиш дейилади. Агар бундай муҳитга «монохроматик» нур билан таъсир қилсак, сочилган нурнинг частотаси тушаётган нурнинг частотасига тенг бўлади. Релейчасига сочилишнинг асосий ва бош сабаби суюқликларда ва газларда зичликнинг флукуацияси бўлиб, каттик жисмларда акустик тўлқинларнинг тарқалишидир.

Нур тушаётган муҳитнинг биржинслилиги термодинамиканинг иккинчи қонунидан келиб чиқади. Бир жинслилик мазкур ҳажмдаги молекулалар сони шу ҳажмга тўғри пропорционал деган сўз:

$$N = N_1 V$$

Заррачаларнинг бундай тақсимланиши тизимнинг энг эҳтимол ҳолатига, демак, энтропиянинг максимал қийматига тўғри келади. Статистик механикага биноан, энтропия тизимнинг энг эҳтимол ҳолати билан қуйидагича боғланган:

$$S = k \ln W$$

Бу ерда: K Больцман доимийлиги бўлиб, $у 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/град га тенг, W эса – тизим ҳолатининг термодинамик эҳтимоллиги.

Кўп сонди заррачалардан иборат бўлган тизим термодинамик мувозанат ҳолатида бўлишига қарамай, унинг айрим кичик соҳаларида

заррачалар тақсимланишида нотекислик кузатилиши мумкин. Бундай четланишлар флуктуация дейилади.

Агар заррачаларнинг ўртача тақсимланишини N орқали белгиласак, $N=N_1/V$ дир. Флуктуация катталиги $\delta N=N-N_1$.

Флуктуация тасодифий ҳодиса бўлганлиги учун унинг ўртача қиймати $\delta N=N-N_1 \approx 0$ бўлади, яъни мусбат ва манфий четланишлар ўзаро компенсацияланиб, термодинамик ҳулосалар ўз кучини сақлайди. Зичликнинг флуктуацияси туфайли моддадан чиқаётган иккиламчи нурларнинг интерференция шартлари бузилади ва улар ҳар томонга бетартиб равишда релейчасига сочилади. Тарқалаётган нурларнинг амплитудалари ўзаро бевосита қўшилиши натижасида сочилаётган нурларнинг равшанлиги кузата олувчанлик даражасига етиб боради ва Эйнштейн, Смолуховский, Мандельштамлар томонидан ишлаб чиқилган назария асосида Релей таклиф қилган қуйидаги формулага биноан ҳисоблаб топилади:

$$J = \frac{4\pi^2}{R^2 \lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) V \frac{(n-1)}{N_1} J_0.$$

Бу ифодада: J_0 - тушаётган нурнинг равшанлиги, V - сочувчи соҳанинг ҳажми, N_1 - ҳажм борлигидаги молекулалар сони, n -синдириш кўрсаткичи, R -сочувчи ҳажмдан кузатиш нуқтасигача берилган масофа, θ -тушаётган нур йўналиши билан кузатиш йўналиши орасидаги бурчак. Бу формуладан ҳам кўришиб турибдики, Релейчасига сочилаётган нурнинг равшанлиги J ҳам, худди қоллоид тизимларда кузатилганидек, тушаётган нурнинг тўлқин узунлигининг тўртинчи даражасига тесқари пропорционал, яъни қисқа тўлқинли нурлар (кўк ранг) кўпроқ сочилади, каттароқ тўлқин ўзунлигига эга бўлган (қизил ранг) камроқ сочилади. Шунинг учун, Ер атрофида айланаётган космонавтлар илкоминатор орқали уни гунафша шар каби кўрадилар.

Сочилиш натижасида тизим томонидан тарқатилаётган нурнинг равшанлиги камайиб бориши билан бир қаторда сочилишга кўпроқ қисқа тўлқинли нурлар дучор бўлиши сабабли, кузатувчига етиб келаётган тарқатилган нур қизил рангда бўлади. Қисқа тўлқинли нурлар муҳит томонидан кучли равишда тарқатилиб юборилади ва натижада тарқатувчи муҳит кузатувчига кўк ёки бинафша рангда кўринади.

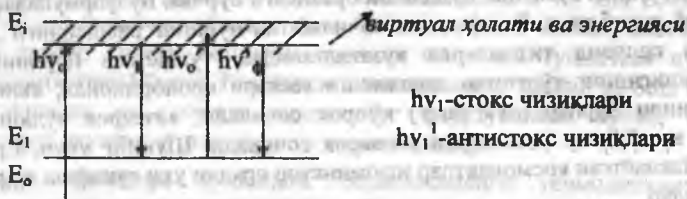
Нурнинг комбинацион сочилишини молекула айланма ҳаракати билан боғлиқ бўлган спектри

Микротўлқин усули воситасида кутбсиз молекулаларни ўрганиш мумкин эмаслиги, симметрик волчок каби молекулаларни ўрганишнинг қийинлиги, НКС усулидан фойдаланишни тақозо қилади. Юқорида санаб

Ўтилган молекулаларда айланма чизикларнинг орасидаги фарқнинг тўлқин сони тахминан атиги $0,5 \text{ см}^{-1}$ ни ташкил қилганлиги учун, уларни қайд қилиш $0,001 \text{ см}^{-1}$ аниқлик билан бажарилиши зарур. Ҳозирги вақтда бундай аниқликни таъминлайдиган шундай усуллар ишлаб чиқилганки, улар айланма ҳаракат спектрларини ва улар асосида молекулаларнинг геометрик параметрларини топиш имкониятини бермоқда.

НКС ходисаси кашф қилинганидан кейин, бу усул воситасида N_2 , O_2 , каби икки атоми кутбсиз молекулаларни ўрганиш имконияти туғилган бўлса, 1950 йилларга келиб атомлар сони 8-12та бўлган симметрик молекулаларни ўрганишга ҳам муваффақ бўлинди. Лазер (катта равшанликка эга бўлган монохроматик когерент) нурларининг кашф қилиниши айланма ҳаракат спектрини ўрганишда НКС усулидан янада кенгрок фойдаланишга асос яратди.

Юқорида таъкидлаб ўтилганидек, нурнинг комбинацион сочилиши нур ва молекуланинг ўзаро нозластик таъсирлашуви натижасида сочувчи молекуланинг энергетик ҳолати ўзгариши билан боғланган. Монохроматик нурни қабул қилиб, кўзгалган виртуал ҳолатга ўтган молекула, ўзидан ортиқча энергияни ортогонал йўналишда нур сифатида чиқариб дастлабки ҳолатига нисбатан юқорироқ поғонани эгалласа, стокс чизиклари пайдо бўлади. Антистокс чизикларининг пайдо бўлиши молекула энергиясининг бошланғич ҳолатига нисбатан ҳам камайиши билан тушинтирилади.



Дастлабки E_1 ҳолат E_0 ҳолатга нисбатан каттарок энергия ($E_1 > E_0$) га эга бўлганлиги учун E_1 даги молекулалар сони E_0 дагидан кичикроқдир ва шу сабабдан антистокс чизикларининг равшанлиги стокс чизиклариникидан пастроқ бўлади. Иккита қўшни айланма энсргетик поғоналар бир-бирларига анчагина яқин бўлганликлари учун, айланма комбинацион энергия ютиш эҳтимоллиги нур чиқариш эҳтимоллигига яқин. Бу Больцман формуласидан бевосита келиб чиқади:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Ушбу ифодадаги ΔE канчалик кичик бўлса, $\frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}}} \rightarrow 1$ бўлади. Бу эса пастки ва юқориги поғоналарнинг эгалланганлик даражаси $\frac{N_1}{N_0} \rightarrow 1$, яъни улар ўзаро яқин дегани. Тебранма энергетик поғоналарга ўтиш эҳтимоллиги ютилиш спектрида юқорирокдир. Чунки, қўшни тебранма поғоналар ўртасидаги энергия фарқи анчагина катта бўлганлиги ($V_{тебр} \approx 100 V_{айл}$) учун, молекулаларнинг пастки тебранма энергетик поғоналарини эгаллаганлиги юқори поғонаникидан анча катта бўлади. Комбинацион сочилишнинг айнан айланма спектри ҳам равшанлик ва ҳам частота қиймати бўйича тушаётган нур V_0 дан $V_0 - \frac{\Delta E}{h}$ ва $V_0 + \frac{\Delta E}{h}$ масофаларда симметрик қийматларга эга бўлган чизиқлардан иборат бўлади.

Молекулаларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ бўлган комбинацион сочилиш

Юқорида айтилганидек, доимий диполь моментига эга бўлган икки атомли молекулалар электромагнит тўлкинларининг инфрақизил соҳасида ўзига ташқаридан тушаётган нур квантларини ютиб, равшанлиги анча юқори бўлган ютилиш спектрини намоён қилади. Нурнинг ютилиши молекулани асосий (пастки) барқарор табранма энергетик поғонадан унга хос бўлган юқориги қўзғалган дискрет тебранма энергетик поғонага ўтиши билан боғлиқ. Нурнинг бундай ютилишининг асосий сабаби кутбли молекула диполь моментининг турли тебранма поғоналар учун турлича қийматга эга бўлишидир. Тебраниш амплитудасининг ўзгариши $\mu_0 = e l$ формуладаги l нинг ўзгариши билан боғланган.

Агар биз текшираётган моддаимизга кўринувчи соҳадаги ($hV_{\text{кп}} > hV_{\text{ин}}$) нур манбаи билан таъсир қилсак, инфрақизил соҳада бўлганидек, жараён фақат нурнинг ютилиши билан боғлиқ бўлибгина қолмай, аксинча, ўзига хос ходиса, яъни моддага тушаётган нурнинг ҳар хил йўналишда сочилишини кўрамиз. Бу сочилишнинг икки хилга ажратилиши кузатилади:

1. *Релейчасига сочилиш* - сочилаётган нурнинг частотаси моддага туширилаётган бирламчи бошланғич нурнинг частотасига тенг. Бу ҳолни молекула билан нур ўртасида эластик таъсир рўй бераётпти, деб тушунтириш мумкин. Бунда модда билан унга тушаётган квант орасида энергия алмашилини рўй бермайди. Нурни қабул қилиш натижасида қўзғолган ҳолга ўтган молекула 10^{-9} с мобайнида «ортиқча» энергиясидан холи бўлади, яъни қабул қилган квантни қайтадан чиқариб, ўзининг бошланғич тебранма энергетик поғонасига ўтади.

2. *Нурнинг молекулаларда тебранма ўтиш содир бўлиши билан боғлиқ бўлган комбинацион сочилиши*. Бу ҳолда ҳам, худди айланма

Ўтишларда бўлганидек, тушаётган нурнинг комбинацион сочилиши кузатилади. Юқорида айтилганидек, бу ходиса 1928 йилда Мандельштам, Ландсберг, Роман ва Кришнан деган олимлар томонидан кашф қилинган эди.

Нурнинг тебранма ҳаракат қилаётган молекула билан таъсирлашуви нозластик бўлиб, сочилаётган нур частотаси тушаётган нур частотасидан ҳам кичик ва ҳам катта бўлиши мумкин. Шундай қилиб, сочилаётган фотонлар мутлақо янгидан пайдо бўлган виртуал квантлардир.

Тебранма комбинацион сочилишнинг аҳамияти шундан иборатки у молекулаларга хос бўлган дискрет тебранма энергетик поғоналарни аниқлаш учун қўлланилади. Масаланинг моҳияти шундаки, доимий диполь моментига эга бўлмаган кутбсиз H_2 , O_2 , N_2 каби молекулалар ИҚ соҳада нофаол бўлади, яъни улар ИҚ соҳада ютилиши спектрини намоён қилолмайди. Демак, уларни ИҚ спектроскопия воситасида ўрганиш самарасиздир. Нурнинг комбинацион сочилиш ходисаси бу камчиликни бартараф қилади, яъни кутбсиз молекулаларга хос бўлган дискрет тебранма поғоналарни энергетик параметрларини аниқлаш учун бевосита хизмат қилади. Бунинг сабаби шундаки, агар тушаётган нур кванти энергиясини $h\nu_i$, чиқарилаётган нур кванти энергиясини $h\nu_f$ билан белгиласак, $h\nu_f - h\nu_i = \Delta h\nu_k$ мазкур молекула учун доимий қийматга эга бўлиб, у $h\nu_i$ нинг қийматига боғлиқ эмас. Молекулага кўринувчи соҳанинг маълум интервалидаги ҳар хил квантлар билан таъсир қилиб, уни (энергияси) ҳар хил бўлган юқориги виртуал ҳолатга ўтказамиз. Бундай кўзгалган ҳолдаги молекула, ёки бевосита пастки турли тебранма энергетик поғоналарга ўтиш ёхуд ўз энергиясининг бир қисmini нурланмасдан сарфлаш йўли билан метастабил тебранма поғонага ўтиши мумкин. У ердан эса молекула ўзига хос бўлган қайсидир пастки тебранма энергетик поғонага ўтади ва, натижада, тушаётган нурнинг комбинацион сочилиши кузатилади.

Нурнинг тебранма энергетик поғоналар ва улар ўртасида рўй бериши мумкин бўлган ўтишлар туфайли, содир бўладиган комбинацион сочилиш ходисасини икки хил: ҳам классик электродинамика, ҳам квант механикаси асосида тушунтириш мумкин.

Нурнинг тебранма комбинацион сочилишини классик электродинамика асосида тушунтириш

Нурнинг биз муҳокама қилаётган оптик сочилиши газ, суюқ, қаттиқ моддаларда мавжуд бўлган ва оптик тебранишлар, деб аталадиган ички тебранма ҳ.ракатлар билан боғлиқ. Бу тебранишлар молекуладаги ядроларнинг бир-бирига нисбатан даврий равишда силжиб туриши натижасида рўй беради. Ядроларнинг молекуладаги ҳолатларини даврий равишда ўзгариши, улар билан электростатик ва квант механик кучлар воситасида боғланиб турган электронлар ҳолатини ўзгариб туришига

олиб келади Бундай ўзгарувчанлик молекулага ташқаридан тушириладиган ва ўз табиати билан электромагнит майдонидан иборат бўлган нур таъсирида содир бўлади ва бунинг натижасида молекулада индукцияланган диполь моменти найдо бўлади:

$$\mu = \alpha E$$

α -молекуланинг қутбланувчанлиги, E -ташки электр майдоннинг қучланишлиги. У вақт ўтиши билан даврий равишда қуйидаги ифодага биноан ўзгаради:

$$E = E_0 \sin 2\pi \nu t. E_0 - \text{максимал амплитуда.}$$

Демак, қиймати $\mu = \alpha E = \alpha E_0 \sin 2\pi \nu t$ га тенг, индукцияланган моменти ҳам ν частота билан тебраниб тушадиган нур частотаси ν га тенг бўлган частота билан нур чиқарадики, бунинг Релейчасига сочилиши деб айтган эдик. Лекин қутбланувчанлик α ҳам ядроларнинг ўз мувозанат ҳолати r_0 га нисбатан даврий равишда ўзгариб турадиган силжиш қиймати r га боғлиқ. Бу боғланишни $r = r_0 \sin 2\pi \nu$ кўринишда ифодаласак, бу ерда ν , молекуладаги тебраниш такрорлигидир.

Тебраниш ҳаракат қилаётган молекуланинг қутбланувчанлиги икки қисмдан: 1- ядроларнинг мувозанат ҳолати r_0 га тўғри келган қисми α_0 ва 2-тебраниш туфайли ядроларнинг r_0 га нисбатан силжиши билан боғлиқ бўлган қисми β/A r дан иборат, деб қараш мумкин

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\beta}{A} \cdot r$$

Бу ерда β - қутбланувчанликнинг силжиш қиймати r га боғлиқ ҳолда ўзгариш тезлиги. A — тебраниш амплитудаси. Агар молекуланинг тебранишининг оддий гармоник ҳаракат десак, у ҳолда $r = A \sin 2\pi \nu_1 t$ бўлади. Бундан

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\beta}{A} \cdot A \sin 2\pi \nu_1 t = \alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_1 t \quad \text{келиб чиқади.}$$

E ва α ларнинг алгебраик қийматларини индукцияланган диполь моменти ифодасига олиб бориб қўйсак,

$$\begin{aligned} \mu &= \alpha E = (\alpha_0 + \beta \sin 2\pi \nu_1 t) \cdot \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t = \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \beta E_0 \sin 2\pi \nu_1 t \cdot \sin 2\pi \nu t = \\ &= \alpha_0 E_0 \sin 2\pi \nu t + \frac{\beta E_0}{2} [\cos 2\pi (\nu - \nu_1) t - \cos 2\pi (\nu + \nu_1) t] \end{aligned}$$

бўлади.

Бу тенгламадан кўринадики, индукцияланган электр дипол фақат тушадиган нур частотасига тенг ν частота билангина эмас, шу билан бирга, $(\nu - \nu_1)$ ва $(\nu + \nu_1)$ частоталари билан даврий равишда тебранади ва тушадиган ν частотали нури ўзи томонидан модуляциялаб, $h\nu$ билан бир қаторда $h(\nu - \nu_1)$ ва $h(\nu + \nu_1)$ квантлари сифатида ташқарига сочади. Тажриба

шуни кўрсатадики, $h\Delta v = h(v - v_0)$ ва $h\Delta v = h(v + v_0)$ лар моддага туширилаётган монохроматик нурнинг частотасига боғлиқ бўлмай текширилаётган мазкур модда молекуласи учун доимий ҳисобланиб, у пастки иккита тебранма поғона орасидаги энергия фарқига тенг. Демак, нурнинг КС ҳодисасидан фойдаланиб, доимий диполь моментига эга бўлмаганлиги учун ИҚ соҳада оптик фаол бўлмаган қутбсиз моддалар молекулаларининг тебранма энергетик поғоналарини топиш имкониятига эга бўламиз.

Шунинг учун, НКС ҳодисаси нефть маҳсулотларининг кимёвий таркибини анализ қилишда кенг қўлланадиган усуллардан бири бўлиб ҳисобланади. НКС спектридаги $(v - v_0)$ частотали чизиклар стокс чизиклар, v частотали чизиклар антистокс чизиклари дейилади. Модда томонидан комбинацион сочилаётган нурнинг улуши унга туширилаётган равшанлигига нисбатан жуда ҳам кичик бўлганлиги учун НКС спектрини ёзиб олиш тажрибаси вақтида экспозиция соатлаб давом этади.

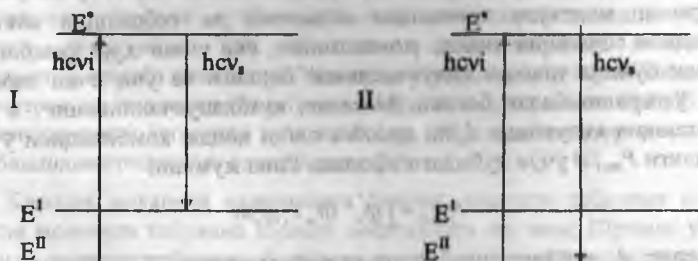
Шу нарсани таъкидлаб ўтиш жоизки, классик электродинамик назариясига биноан, нурнинг тебранма комбинацион сочилиши молекулаларнинг қутбланишининг тебранма ҳаракати туфайли ўзгариши билан боғлиқ. Нурнинг айланма комбинацион сочилиши фақат молекуланинг қутбланувчанлиги, унинг турли йўналишлари учун турлича бўлгандагина кузатилади. Агар молекула қутбланувчанликка нисбатан изотроп бўлса, яъни унинг қутбланиши йўналишга боғлиқ бўлмаса, бундай молекула ташқи электромагнит майдони томонидан қутблантирилаётган пайтда, қутбланиш барча йўналишлар учун бир хиллиги сабабли, айланаётган молекулада пайдо бўлаётган индукциаланаётган диполь моменти ҳам ҳамма йўналишлар учун бир хил бўлади. Бундай ҳолларда фақат Релейчасига сочилиш кузатилади, комбинацион сочилиш содир бўлмайди, табиийки, стокс ва антистокс чизиклари пайдо бўлиши кузатилмайди.

Нурнинг тебранма комбинацион сочилишини квант механикаси асосида тушунтириш

Квант механикаси назариясига биноан, нур ютган молекулалар юқори энергетик поғонага ўтади. Бу ҳолат молекула учун кўзгалган ҳолат бўлиб, аксарият ҳолларда бу ҳолатда туриш давомийлиги 10^{-8} - 10^{-9} с ни ташкил этади. Шу вақт давомида молекула пастки дискрет энергетик поғоналардан бирортасига ўтади.

Агар кўзгалган ҳолатда турган молекула нур чиқариш йўли билан ўзининг дастлабки ҳолатига ўтса $h\nu_{\text{фотон}} = h\nu_{\text{молекула}}$ бўлиб, нурнинг бундай сочилиши Релейчасига сочилиш бўлади. Лекин нур чиқариш натижасида айрим кўзгалган молекулалар дастлабки дискрет энергетик поғонадан

баландроқда жойлашган энергетик поғонага, айримлари эса ундан пастроқда бўлган энергетик поғонага қайтишлари мумкин.



1-хил ўтиш учун энергия баланси тенгламасини ёзамиз:

$$E'' + hcv_i - hcv_s = E'; \quad E' - E'' = hc(\nu_i - \nu_s)$$

$$E' - E'' = hcv_{\text{теб}}^{\text{мол}} = hc(\nu_i - \nu_{\text{ас}} - \nu_i - \nu_s) \quad \nu_{\text{теб}}^{\text{мол}} = \nu_i - \nu_s;$$

Комбинацион силжиш туфайли молекула энергиясининг ўзгариши (ортиши) 2та пастки дискрет энергетик поғоналар энергиясининг айирмасига тенг бўлаяпти:

$$E' - E'' = hcv_{\text{теб}}^{\text{мол}}$$

Бу ҳол учун $\nu_i > \nu_s$ дан. Бу эса стокс чизикларининг ҳосил бўлишини акс этади.

Энди, 2- хил ўтиш учун энергия баланси тенгламасини ёзамиз:

$$E' + hcv_i - hcv_s = E''; \quad E' - E'' = \Delta hc(\nu_i - \nu_s)$$

$$E' - E'' = hcv_{\text{теб}}^{\text{мол}} = hc(\nu_i - \nu_{\text{ас}}) \quad \nu_{\text{теб}}^{\text{мол}} = \nu_i - \nu_{\text{ас}};$$

$\nu_i < \nu_{\text{ас}}$ дан. Бу ҳолда молекуланинг энергияси (E''), унинг дастлабки ҳолатдаги энергияси (E')дан кичик бўлади. $E' - E''$ га тенг бўлган энергия қиймати $hcv_i + hcv_{\text{теб}}^{\text{мол}} = hcv_s$ квант сифатида сочилди ва антистокс чизиклари пайдо бўлди. hcv_s чизиклари hcv_i га нисбатан симметрик жойлашган, чунки улар hcv_i дан $hcv_{\text{теб}}^{\text{мол}}$ га (сток чизиклари) кичик ва каттадир (антистокс чизиклари).

Модданинг асосий ҳолатида E'' энергетик поғонада жойлашган молекулаларнинг сони E' ($E' > E''$) поғонада жойлашган молекулаларнинг сонидан кўпроқ бўлганлиги учун E'' дан E' га ўтиш E' дан ўтишга қараганда нисбатан кўпроқ бўлади ва бинобарин $\Delta E = E' - E'' = hcv_{\text{теб}}^{\text{мол}}$ энергияни ўзида ушлаб қолиб, E' га ўтувчи молекулаларнинг сони кўпроқ бўлади. Бу ҳол стокс чизикларининг тажрибада доимо кузатилиб келинаётган юқорида даражада равшанроқ эканлигини квант механикаси

асослайди. E^1 -ҳолатдаги молекулаларнинг сони E^1 дагига қараганда камроқ бўлганлиги сабабли, улар билан боғлиқ бўлган E^1 га ўтишлар ҳам мос равишда камроқ бўлади. Бу ҳол антистокс чизиқларининг пастроқ равшанликка эга бўлиши асосида ётади.

Нурнинг молекула томонидан айланиши ва тебраниши вақтида комбинацион сочилиши диполь моментининг, ёки унинг x, y, z ўқларининг бирортаси бўйича ташқил қилувчисининг борлиги ва уни ички ҳаракат вақтида ўзгариши билан боғлиқ. Масалан, кутбланувчанликнинг x ўқи бўйича ташқил қилувчиси d_{xx} ни ҳисобга олган ҳолда, комбинацион ўтиш эҳтимоллиги $P_{mn}(x)$ учун қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$P_{mn}(x) = \int \varphi_n^* (d_{xx} E_x) \varphi_m d\tau$$

Бу ерда: d_{xx} -х йўналиши бўйича кутбланувчанлик, E_x - E нинг шу x йўналиши бўйича таъсир қилаётган ташқил қилувчиси.

Агар d_{xx} учун

$$d = d_0 + \frac{B}{A} x$$

каби қонуният кучга эга, деб қабул қилсак, $d_{xx} = d_{xx}^0 + \beta_{xx} \frac{X}{A}$ ни ёзиш мумкин. У ҳолда

$$P_{mn}(x) = E_x d_{xx}^0 \int \varphi_n^* \cdot \varphi_m dt + \frac{E_x}{A} \beta_{xx} \int \varphi_n^* x \varphi_m dt \quad (a)$$

Жузъий тебраниш функцияси ф-ортогонал бўлганлиги учун, унга қўйиладиган ортогоналлик, узлуксизлик, тугаллилик ва бир қийматлилик шартларига биноан, охириги тенгламанинг ўнг томонидаги биринчи ҳад $m \neq n$ бўлган ҳоллар учун 0 га тенг бўлади.

Бу ҳад релейчасига сочилиши эҳтимоллигини ифодалайди ва $m = n$ бўлган ҳоллар учун 0 дан катта бўлади. Комбинацион сочилиш кузатилиши мумкин бўлиши учун (a) тенгламадаги иккинчи ҳад 0 га тенг бўлмаслиги керак. Бунинг учун $\beta_{xx} \neq 0$ шарт бажарилиши керак, яъни комбинацион сочилиш амалга ошиши учун молекула тебранаётган пайтда унинг кутбланувчанлигининг, албатта, ўзгариши рўй бериши керак.

Айланма комбинацион сочилиш учун ҳам айнан шундай шарт бажарилиши талаб қилинади. Лекин айланаётган икки атоми молекула каттик ротатор, деб қабул қилинганлиги учун, айланиш мобайнида унинг ядролари ўртасидаги масофа ўзгармай қолади. Демак, асосий шарт айланаётган молекуланинг кутбланувчанлиги анизотропик бўлиши кераклиги экан. Агар $d_{xx} \neq d_{yy} \neq d_{zz}$ ёки $d_{xx} = d_{yy} \neq d_{zz}$ бўлса ҳам айланма комбинацион сочилиш кузатилади. Агар $d_{xx} = d_{yy} = d_{zz} = 0$ бўлса, айланма комбинацион сочилиш кузатилмайди.

Икки атомли гомоядроли ёки гетероядроли молекулалар учун кутбланувчанлик эллипсоиди сфера шаклида бўлмайди. Бундай молекулалар тебраниш давомида ўз ўлчамларини ўзгартирадилар. Бунинг натижасида уларнинг кутбланувчанлиги ҳам даврий равишда ўзгаради. Бундай молекулалар ҳам айланма ва ҳам тебранма комбинацион сочилишни намоён қиладилар. Метан ва тўрт хлорли углерод каби сферик симметрик молекулалар айланганда, уларнинг x, y, z ўқлари бўйлаб диполь моментларининг ўзгариши кузатилмайди. *Шу сабабдан улар ҳам айланма комбинацион сочилишни намоён қилмайди.*

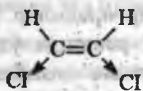
Классик механика назариясига биноан, нолинчи тебранма поғонада турган молекула тебранма ҳаракат энергиясига эга эмас. Шунинг учун, бу ҳолатда нурнинг тебранма комбинацион сочилиши кузатилмаслиги керак. Аммо тажрибада у кузатилади. Бу натижани квант механикаси икки атомли молекула, ҳатто нолинчи тебранма поғонада турганда ҳам, тебраниши мавжудлиги билан тушунтиради.

Оптик фаоллик ва унинг назарий асослари

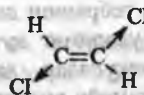
Органик кимёда моддаларнинг тузилиши билан уларнинг хоссалари ўртасидаги боғланиш айниқса яққол намоён бўлади ва жуда кўп ҳолларда ҳал қилувчи роль ўйнайди. Молекуланинг тузилиши тушунчаси, уни ташкил қилувчи атомларнинг ўзаро кимёвий боғланиш тартиби ва табиатинигина эмас, балки уларнинг бир-бирига нисбатан фазовий жойлашишини ҳам ўз ичига олади. Бир хил кимёвий таркибга, лекин ҳар хил кимёвий тузилишга эга бўлган моддалар *изомерлар* дейилади. Изомерия ҳодисаси Берцелиус томонидан кашф қилинган бўлиб, уни тушунтиришда А.М.Бутлеровнинг кимёвий тузилиш назарияси ҳал қилувчи роль ўйнади.

Аксарият органик моддалар молекуляр тузилишга эга бўлган моддалар туркумини ташкил этади. Ҳар бир молекула ўзига хос фазовий тузилишга эга. Фазовий тузилиш валент кучларнинг йўналишга эга бўлиши, атом орбиталларининг турли хил гибридланган ҳолатларда бўла олиши, муайян кимёвий боғларнинг қатъий узунликка эга эканликлари, ўзаро бебосита боғланмаган атомлар электрон қобикларнинг Паули принци ва Гиллипси гипотезоси келиб чиққан ҳолда бир-биридан чегараланиши билан белгиланади. Молекулаларнинг фазовий тузилишини ўрганувчи соҳага стереохимия дейилади. Бир хил кимёвий, лекин ҳар хил фазовий тузилишга эга бўлган изомерлар *стереоизомерлар*дир. Мисол учун, C_2H_6O эмпирик таркибга эга бўлган этил спирти билан диметил эфири кимёвий изомерлардир. $C_2H_2Cl_2$ таркибга мос келувчи моддалар ҳам, кимёвий изомерлар ва шу билан бирга стереоизомерлардир.

Масалан, 1,2-дихлорэтилен цис ва транс фазовий изомерлар кўринишида бўлиши мумкин:



Цис-1,2-дихлорэтилен



Транс-1,2-дихлорэтилен

Булар стереоизомерлар бўлиб, геометрик изомерлар номи билан ҳам юритилади. Демак, стереоизомерлар деб, ўзаро кимёвий боғланиш тартиби бир хил, лекин молекулалардаги фазовий жойлашиши ҳар хил бўлган атомлардан ташкил топган моддаларга айтилади.

Сtereoоизомерларни чуқур ўрганиш шуни кўрсатдики, улар ичида кўзгудаги аксларни устма-уст қўйганда, ўзаро мос келмайдиганлари ҳам мавжуд. Бундай изомерлар *оптик фаол изомерлар* дейилиб, табиатда жуда кенг тарқалган. Улар атомларининг фазовий жойлашиши билан фарқ қилади. Уларни оптик изомер дейилишининг сабаби шундаки, бундай изомерлар барча физикавий хоссалари (суюқланиш, қайнаш ҳароратлари, зичлиги ва бошқалар) бир хил бўлгани ҳолда, қутбланган нур билан таъсир қилиш хоссаси ҳар хил. Бу хосса жуда муҳим ва ўзига хосдир. Масалан, Пастернинг аниқлашича, айрим бактериялар ўнг вино кислотаси билан озиқлангани ҳолда, унинг чап изомерига бефарқ қарайди. Бундан оптик изомерларни ажратишда фойдаланиш мумкин. Шундай бирикмалар борки, айрим организмлар учун уларнинг бир изомери заҳарли, иккинчиси эса мутлақо безарардир. Ўнг аспаргин кислотаси ширин таъмли, чапи эса — таъмсиз. Берилган модданинг фазовий тузилишини аниқлаш биокимёвий жараёнларни ўрганиш учун муҳимдир. Оптик изомерларнинг нормал ва саратон хужайраларига ҳар хил таъсир қилиши асосида бу касалликка ташхис қўйиш усули яратилган.

Оптик активлик назариясининг қисқача тарихи

Француз олими Д.Араго 1811 йилда кристалл кварцнинг нурни икки хил синдиришини кузатиш жараёнида *оптик активлик* хоссасини очди.

1815 йилда француз олими Ж.Био ва немис физиги Т.Зеебек *оптик активлик* хоссаси нафақат кристалл моддаларда, балки суюқликларда, аралашмаларда ва ҳатто буг ҳолатдаги моддаларда ҳам бўлиши мумкинлигини аниқлашди. Бундан кўринадики, *оптик активлик* кристалл панжара билан боғлиқ эмас, балки ушбу молекуланинг асимметрик тузилиши натижасидир.

1874 йилда Вант-Гофф ва француз химиги Ле-Бель томонидан *оптик активлик* назарияси яратилди.

Нур ва унинг қутublаниши

Интерференция, дифракция ҳодисалари ва нурнинг тарқалиши, унинг тўлқин жараёнидан иборат эканлиги билан ҳамбарчас боғлиқ. Нур квантлар (фотонлар) оқимидан иборат бўлиб, унинг тарқалиши электромагнит майдонининг тебраниши, деганидир. Электромагнит майдони бир-бирига тик бўлган ва ўзaro ҳамбарчас боғланган электр ва магнит майдонларидан иборат. Нурнинг тарқалиши кўндаланг тўлқинлар кўринишида амалга ошади. Кўндаланг тўлқинлар деб, тебраниш йўналиши нурнинг тарқалиш йўналишига перпендикуляр бўлган тўлқинларга айтилади. Агар нур монохроматик бўлса, у синусоида кўринишида тебраниб тарқалади. Бу синусоидалар E (электр майдони кучланганлигининг амплитудаси) ва H (магнит майдони кучланганлигининг амплитудаси) векторларининг нур тарқалиш йўналишига параллел бўлган сонсиз текисликлар бўйича рўй беради. Бу текисликлар нурнинг тарқалиш йўналиши бўйлаб, текис очиб қўйилган китоб varaқлари каби жуда кўпдир.

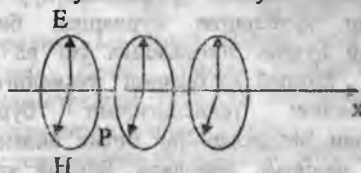
Тарқалиш йўналишига параллел ва шу йўналишга нисбатан симметрик бўлган кўп сонли текисликлар бўйича синусоидалар кўринишида тарқалаётган нур *қутublанмаган нур*, дейилади. Агар қутublанмаган нурни T_1 турмалин кристалидан ўтказсак, унинг равшанлиги икки марта камаяди, лекин кристаллни ўз ўқи атрофида айлантирсак, у орқали ўтган нурнинг равшанлигига таъсир қилади. Агар турмалиннинг T_1 кристалл пластинкасидан кейин унинг яна битта T_2 кристалл пластинкасини ўрнатсак, ундан ўтган нурнинг равшанлиги T_2 ни T_1 га нисбатан қандай айлантириш билан ўзгаради. Бунинг сабаби шундаки, T_1 кристалли у орқали ўтаётган оқ нурни қутublайди. Қутublанган нурни T_2 пластинка орқали ўтиши ёки ўтмаслиги T_1 ва T_2 ларнинг оптик ўқларини бир-бирига нисбатан йўналишига боғлиқ. Агар улар параллел бўлса T_1 дан ўтган ва чизикли қутublанган деб айтиладиган нур T_2 дан ҳам ҳеч қандай тўсиқ йўқдай ўтади. Перпендикуляр бўлганда T_1 орқали ўтган нур T_2 дан ўтмай унда ушланиб қолади. T_1 ва T_2 ўртасига оптик фаол модда эритмаси қўйилса, у T_1 орқали қутublаниб ўтган нурнинг қутublаниш текислигини бирор бир α бурчакка буради ва энди T_2 T_1 га параллел эмас, у билан ўзарo айнан α бурчак ҳосил қилганда нур у орқали ўтади. Мана шундай тузилган асбобга *поляриметр* дейилади. У оптик фаол моддаларни аниқлашда, эритма концентрацияларини топишда ишлатилади. Қутublанмаган нур табиий нурдир. Унда нурнинг тарқалиш йўналишига тик бўлган исталган йўналишда рўй бераётган тебранишлар мавжуд. T_1 кристалл эса, ўз ўқига параллел бўлган текисликда тебранаётган тўлқинларнигина ўтказди, унга мос бўлмаганини ушлаб қолади. Натижада, у орқали ўтган нурнинг равшанлиги икки марта камаяди.

Табиий нурда нур тарқалиш йўналиши X га перпендикуляр хоҳлаган йўналишда тебраниш мавжудлиги учун T_1 текислигининг нур йўналиши X га қайси даражада бурилганлигининг аҳамияти йўқ. T_1 нинг хоҳлаган ҳолати учун у орқали ўтаётган нур йўналишида тебранаётган тўлкинлар мавжуд, лекин T_2 дан ўтаётган нур табиий эмас. У қутбланган бўлганлиги сабабли, унинг нур ўтказиш қобилияти оптик текислиқнинг йўналиши T_1 никига боғлиқ бўлиб қолади, яъни унинг қутбланган нурни ўзи орқали ўтказа олиши T_1 га нисбатан қандай бурчакка бурилганлигига боғлиқ бўлиб қолади.

Юқорида айтиб ўтганимиздек, ёруғлик ўзаро перпендикуляр бўлган E ва H векторларнинг тебраниш жараёни бўлганидан, нурнинг қутбланиши турмалин оптик текислигига айнан E векторнинг параллел бўлиши билан ва шу текисликда тебраниши билан боғлиқ. Шу сабабдан, E вектор жойлашган текислик *тебраниш* текислиги ва H вектор жойлашган текислик эса, *қутбланиш* текислиги дейилади. Тушуниш учун бу жараён E векторларнинг тебраниши билан боғлиқ бўлгани учун “нурнинг тебраниш текислиги” деган терминдан кўпроқ фойдаланилади. Яъни E ва H вектори тебранаётган текислик назарда тутилади. Турмалин билан ўтказилган мазкур тажриба Гюгенс томонидан исланд шпати ($CaCO_3$ нинг гексагонал кўриниши) да ўтказилган тажрибанинг айнан ўзи бўлсада, лекин у иккига ажратган нурнинг биттасини жуда кучли равишда ютиб қолади. Амалда юпқа турмалин пластинка битта текисликда қутбланган нурни ажратиб беради.

Ёруғлиқнинг E вектори фотографик эффектни таъминлайди ва амалга оширади. Шунинг учун у ёруғлик вектори дейилади. Оптик фаолликни яхшироқ тушуниш учун табиий ва қутбланган нурни ўзаро таққослаш керак. Табиий нур ўзининг тарқалиш йўналишига нисбатан статистик симметрик равишда тебранаётган ва ўз тебраниш йўналишларини жуда катта тезлик билан ўзгартирувчи тўлкинлар тўпламидан иборат. Чизикли қутбланган нур йўналишлари аниқ ва ўзаро бир-бирига тик бўлган иккита текислик бўйлаб X ўқи бўйича тарқалади. Бундан ташқари айлана ва эллипс қутбланишга эга бўлган нурлар бор. Бу нурлар тарқалаётганда уларга тегишли бўлган E ва H векторларнинг учлари нур тарқалиши давомида айлана ёки у, ёки бу эксцентрикка эга бўлган эллипс чизадилар. Қисман қутбланган нурда қандайдир бир тебраниш йўналиши юқори афзалликка эга бўлиши билан бир қаторда бошқа йўналишларда ҳам тебраниш рўй беради. Қисман қутбланган нурни табиий нур билан қутбланган нурнинг аралашмаси, деб қараш мумкин. Ҳар бир айрим олинган атом ўз-ўзича қутбланган нур чиқариши мумкин. Лекин нурланаётган атомлар жуда кўп ва турли ҳолатларда бўлганликлари учун табиий нур ҳосил қилади. Фақат айрим ҳоллардагина, масалан, нур атмосфера томонидан

сочилганда, ёки сув сатҳидан акс эттирилганда табиий нур таркибида кутбланган нурнинг ҳиссаси сезиларли катталиққа эга бўлиши мумкин. Чизикли кутбланмаган нурни оптик фаол моддадан ўтказиш вақтида нур синади ва кутбланишга учрайди. Бу ҳодисани нур исланд шпати орқали ўтаётган пайтда кузатиш мумкин. Оддий нурнинг электр E ва магнит вектори H бир-бирига тик бўлган ҳолда ва шу билан бирга нурнинг йўналишига тик бўлган текисликда тебранади.



Р-нурнинг тарқалиш йўналиши X га тик бўлган текислиқлар E ва H лар эса, P текисликда ўзаро перпендикуляр ҳолатларда цилиндр ичида навбатма-навбат бири иккинчисига айланиб, тебраниб тарқаладилар. Бу тарқалиш спирал ҳалқаларига ўхшаш бурилиб ва нурнинг тарқалиш йўналиши атрофида айланиб рўй беради. Оддий нур тарқалаётган пайтда P текислик X йўналиши бўйича спирал ҳалқалари каби айланиб, натижада цилиндр ясовчиси сатҳини ҳосил қилади. Демак, оқ нурнинг E векторлари ҳам, H векторлари ҳам алоҳида-алоҳида, исталган йўналишда тебранади. Лекин ҳар бир E ва H жуфти учун уларнинг ўзаро тиклиги сақланади. Агар ана шу оқ нурни Николь призмаси орқали ўтказилса, биргина йўналишли текисликда тебранаётган нурларгина ўтади. Бошқа йўналишлардаги текислиқлар бўйича тебранаётган нурлар эса ўта олмай қолади. Шу сабабдан Николь призмаси орқали ўтган нурни чизикли кутбланган, ёки текисликда кутбланган нур, дейилади. Ана шундай кутбланган нур оптик изомерларни ўрганиш учун қўлланилади. Бу иш ХХ асрнинг бошларидаёқ амалга оширила бошланган эди.

Нурни осцилляцияланаётган вектор сифатида қараш мумкин. Бундай осцилляцияланувчи (тебраниувчи) вектор иккита ўзаро тескари бўлган, яъни биттаси соат стрелкаси бўйлаб, иккинчиси соат стрелкасига тескари йўналишда айланаётган векторларнинг қўшилиши натижаси, деб қабул қилинган.



E_c -соат стрелкаси бўйлаб айланади.

E_c^1 -соат стрелкасига тескари йўналишда айланади.

Тебранаётган иккита вектордан ҳар бири бошқасига тескари йўналишда бўлган спирал ясайди. Николь призмасидан ўтганда бу спиралларнинг иккала ён томонлари "кесилиб" қолиб, 1 та текисликка тўғри келганларигина ўтади ва, натижада, биз юқорида эслатиб ўтган текисликда кутбланган нурга эга бўламиз.

Шундай қилиб, чизикли - ясси кутбланган нур ўнг ва чап циркуляр кутбланган нурдан иборатдир. Бундай чизикли кутбланган нур хирал муҳит орқали ўтганда циркуляр кутбланган нурлардан биттаси иккинчисига нисбатан секинлашади. Бунинг натижасида ўнг ва чапга айланувчи векторларнинг фазаси ўзгариб кутбланиш текислигининг йўналишини ўзгартиради. Кутбланиш текислигининг бурилиш ходисасига *оптик айланиш*, дейилади. Моддаларнинг оптик айланишни амалга ошириш қobiliяти *оптик фаоллик*, дейилади. Бундай ҳоссага эга бўлган модда эса, *оптик фаол* модда дейилади. Модданинг кутбланиш текислигини қайси (ўнг ёки чап) томонга буриши, унинг молекуляр тузилишига боғлиқ, бурилиш бурчагининг қиймати эса, модда микдорига боғлиқ.

Поляриметр

Оптик айланиш бурчагини ўлчаш учун қўлланиладиган асбобга поляриметр дейилади. Схематик равишда у кутбловчи ва ўлчовчи, деб аталувчи иккита бир хил николь призмасидан ва улар ўртасида жойлаштирилган ҳамда оптик фаол модданинг эритмаси билан тўлдириладиган найчадан иборат.

Агар найчага ҳеч қандай эритма солинмаган бўлса ва николь призмалари (1-кутбловчи, 2-ўлчовчи)нинг оптик ўқлари ўзаро тик йўналган бўлса, поляриметрдан нур ўтмайди ва унинг ичи қопқора бўлиб қўринади. Агар поляриметрнинг модда учун мўлжалланган найчаси оптик фаол модданинг эритмаси билан тўлдирилган бўлса, унинг таъсирида кутбловчидан кутбланиб, ўтган нурнинг кутбланиш текислиги маълум бурчакка бурилади ва, энди, бундай нур ўлчовчи орқали маълум микдорда ўтиб, поляриметрнинг ичи ёруглашади. Ёруғ майдонни қоронғу ҳолга келтириш учун ўлчовчини бошланғич ҳолатига нисбатан α -бурчакка буриш керак. Бу ҳолда ўлчовчидан ўтган нурнинг кутбланиш текислиги кутбловчидан ўтган нурнинг кутбланиш текислигига нисбатан тик ҳолатда бўлади. Агар бунинг учун кузатувчи ўлчовчини ўзига нисбатан ўнг томонга бурса, айланиш (+), (d), аксинча, чап томонга бурса (-), ℓ деб белгиланади ва моддалар ℓ -ментол, d-глюкоза, d-пенициллин, деб ифодаланади. Энантиомерларнинг эквимоляр аралашмаси оптик фаолликка эга бўлмайди ва у рацемик модификация дейилади. Одатда у \pm ёки d, ℓ билан ифодаланади.

Солиштирма буриш

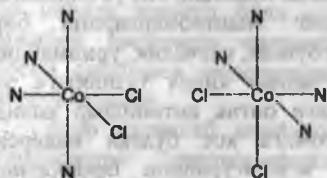
Оптик айланиш қиймати жуда кўп факторларга, хусусан, найнинг узунлигига, модданинг концентрациясига, тузилишига, эритувчининг табиатига, ҳароратга ва кутбланган нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ. Одатда, солиштирма буриш $[\alpha]_\lambda$ куйидаги формула асосида топилади:

$$[\alpha] = \frac{\alpha_{100}}{lc}$$

Бу ерда: α -градусларда ўлчанган кузатилаётган бурилиш; λ -нурнинг тўлқин узунлиги (одатда бу натрийнинг D-чизиғи бўлиб, унинг тўлқин узунлиги 589 нм га тенг); l -найчанинг дециметрларда ўлчанган узунлиги; c -100 мл эритмада граммлар орқали ифодаланган концентрация.

Бу тенгламадан кўринадики, агар найнинг узунлиги 1дм га ва эритманинг концентрацияси 1г/мл бўлса, кузатилаётган оптик айланиш ва солиштирма бурилиш ўзаро тенг бўлади.

Юқорида айтилганидек, изомерлар ўзаро ранги, эрувчанлиги ёки қандайдир реагент билан кимёвий реакцияга киришиш тезлиги билан фарқ қилади. Изомерлар *тузилиш изомерларига* ва *стереоизомерлар* (фазовий изомерлар)га бўлинади. Тузилмавий изомерлар молекуладаги боғларнинг хили ва сони билан фарқ қилади, яъни уларда кимёвий фарқ кузатилади. Стереоизомерлар эса молекуласи ва ионларидаги атомларнинг фазовий жойлашиши билан фарқ қилади. Масалан, цис- ва транс-изомерлар геометрик структурли изомерларга киради. Стереоизомерларни ташкил қилувчи молекула ва ионлардаги кимёвий боғларнинг хили ва сони мавжуд изомерларда мос равишда ўзаро тенг, лекин уларнинг фазодаги жойлашиши ҳар хил бўлади. Тетраэдрик молекулаларда цис- ва транс- изомерия кузатилмайди, чунки тетраэдрнинг барча чўққилари ўзаро ёнма-ён жойлашгандирлар, яъни чўққилардаги атомларнинг тетраэдрик молекуладаги ҳолати ўзгариши билан, уларнинг ёнма-ёнлиги ўзгармайди. Аммо цис- ва транс- изомерлар октаэдрик шаклга эга бўлган молекулаларда кузатилади. Масалан, цис- ва транс-шаклларнинг ҳосил бўлишини $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$ комплекс ионида кузатишимиз мумкин:



а-цис - шакл

б-транс- шакл

Соддалаштириш мақсадида NH_3 лар ўрнига N ёзилган.

Стереоизомериянинг яна бир тури *оптик изомерия*дир. Оптик изомерлар деб, молекуланинг шакли унинг кўзгудаги акси билан ўзаро мос бўла олмайдиган ҳолларга айтилади. Чап қўлнинг кўзгудаги акси ўнг қўлга ўхшаганидек, оптик изомерлардан бирини қўлимиздаги намунавий молекуланинг ўзи, иккинчисини эса унинг кўзгудаги акси деб, тасаввур қилиш мумкин. Бу икки шакл ҳеч вақт ўзаро айнан ўхшаш бўла олмайди. Бундай молекулалар ва ионлар *хирал* тизимлар, дейилади. Хирал молекулалар қутбланган нурнинг қутбланиш текислигини чапга ёки ўнгга буриш қобилиятига эгадирлар. Хирал тизимлар оптик фаол тизимлар, дейилади.

Кимё лабораториясида оптик изомерларни синтез қилиш учун, ℓ ва d-ҳол изомерлар(d-изомер,(+) латинча "dexter"-ўнг) тенг миқдорда ҳосил бўлиб, уларни биргаликда *рацемат*лар, дейилади. Рацематлар қутбланган нур текислигини буриш қобилиятига эга эмас. Рацематларга, ўнг d(+) изомерларга тенг миқдорда чап ℓ (-) изомерлар мавжуд бўлганлиги ℓ нинг қутбланиш текислигини чапга буришини, d нинг ўнгга буриш ўзаро компенсациялайди. Рацематларни антиподларга ажратиш учун уларга ℓ ёки d тилдаги хирал тизимлар билан таъсир қилиш керак. Масалан, $[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}$, рацемик аралашмани антиподларга ажратиш учун хирал тартрат аниони $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ нинг бирор оптик изомери билан таъсир қилиш мумкин. Хусусан, $[\text{Co}(\text{En})_3]\text{Cl}$ нинг сувли эритмасига d-тартрат аниони тулган $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ни қўшсак, d- $[\text{Co}(\text{En})_3](\text{d}-\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\text{Cl}$ моддаси кристалл ҳолда ажралиб чиқади. Эритмада эса, $\ell-[\text{Co}(\text{En})_3]^{3+}$ иони рацемик аралашмадан ажралган ҳолда қолади.

Тирик организмларда рўй берувчи жараёнларда рацемик аралашмалардан керакли антиподни ажратиб олиш учун у билан таъсирлашувчи, унга мос бўлган оптик фаол ферментлардан фойдаланилади. Улар ўз "вазифаси"ни юқори даражада танловчанлик намоён қилиб бажаради. Микрозаррачалар оптик фаолликка эга бўлиши учун уларнинг хирал бўлиши етарлими, деган саволга ҳамма вақт ҳам ижобий жавоб бериш мумкин эмас. Масалан, биз ўз олдимишга лабораторияда метил-этил-бутил-аминнинг энантиомерларини бир-биридан ажратишни мақсад қилиб қўйган бўлсак, қанчалик уринмайлик, кутилган натижага эриша олмаймиз. Бу модда хирал тузилишга эга бўлишга қарамасдан, ℓ - ва d-қўринишидаги оптик антиподлар ҳолида тура олмайди. Бунинг сабаби азот атомига хос бўлган инверсия ҳодисасидир. Бу ҳодиса азот атомининг конфигурацион бекарорлиги билан боғланган. Конфигурацион бекарор деб, антиподларнинг осонлик билан бир-бирига айланишига айтилади. Бунинг натижасида рацемик

модификация ҳосил бўлади. Рўй берган ҳодисага рацемизация дейилади.

Шундай қилиб, оптик фаоллик намоён бўлиши учун молекула хирал ва конфигурацион барқарор бўлиши керак. Рацемик модификация (d- ва l- нинг ўзаро нисбати 1га тенг) оптик фаолликка эга бўлмаганлиги сабабли, метил этил бутил амин оптик фаол бўла олмайди. Конфигурацион беқарорликнинг сабаби молекуланинг хирал маркази бўлиши мумкин бўлган атом атрофидаги ўринбосарлар ўртасида фазовий итарилиш энергиясининг кичиклигидир. Шу сабабдан, улар бир хил изомердан иккинчи хил изомерга осонлик билан ўтиб кетадилар. Даврий тизим иккинчи даврининг 3 валентли атомлари, умуман олганда, конфигурацион беқарор атомлар ҳисобланадилар. CXYZE молекуласида 4 валентли C атоми конфигурацион барқарор бўлгани ҳолда, CXYZ карбаниони конфигурацион беқарордир. Инверсия ҳодисаси бипирамида кўринишига эга бўлган учламчи амин ёки карбанионнинг текис ҳолга, сўнгра тўнкарилган ҳолга ўтиши натижасида содир бўлади. Бу ҳодиса қаттиқ шамолда соябоннинг айланиб кетишини эслатади. Фикримизнинг тасдиғи сифатида $\text{CH}_3\text{CHClC}_2\text{H}_5$ молекуласининг ва, шунингдек, $[\text{RRR}^1\text{R}^{\text{II}}\text{N}]^+$ типдаги аммоний катионининг конфигурацион барқарорлигини эслатиб ўтамиз. Бундай молекула ва ионлар оптик фаол антиподлар кўринишида бўла олади.

Молекулаларнинг геометрик параметрлари

Кимёвий бирикмаларни ташкил қилувчи заррачалар ўртасидаги боғнинг табиатига қараб, уларни молекуляр ва кристаллокимёвий тузилишга эга бўлган хилларга ажратиш мумкин.

Молекуляр тузилишга эга бўлган моддалар атомлардан ташкил топган бўлиб, улар ўртасидаги боғлар кутбсиз ёки кутбли ковалент боғлардан иборатдир. Бундай моддалар, қандай агрегат ҳолатда бўлганлигидан қатъий назар, барқарор индивидуал молекулалардан ташкил топган. Бордию, мазкур модда, масалан, пероксидлар каби беқарор молекулалардан ташкил топган бўлса, учала агрегат ҳолатнинг ҳар бирида мавжуд бўла олмаслиги, яъни ҳарорат таъсирида бошқа таркибий қисмларга ажралиб кетиши мумкин. Бундай ҳодисанинг асосий сабабчиси молекуладаги айрим кимёвий боғларнинг нисбатан беқарорлигидир.

Агар мураккаб кимёвий бирикмани ҳосил қилаётган элементлар атомларининг электрманфийликлари ўзаро сезиларли равишда фарқ қилса, уларнинг атомлари ўртасида ионли боғ ҳосил бўлади ва улар қаттиқ ҳолатда кристаллокимёвий тузилишга эгадирлар. Бундай моддалар иситиш натижасида суюқ ҳолга ўтганда, уларнинг ионлардан ташкил топган кристалл панжаралари емирилади. Ҳосил бўлган суюқланма

нисбатан эркин ҳаракат килувчи, мусбат ва манфий электр зарядларига эга бўлган ионлардан ташкил топади. Мазкур суюқланмалар газ ҳолатга ўтиш, яъни учиб қобилятига эга. Газ фазасида эса ионлар жуфтлашиб ўтиб, кимёвий бирикмаларнинг молекулаларини тузади. Шу нарса эътиборга сазоворки, ионлардан ташкил топган молекулалардаги ионлар орасидаги масофа (боғнинг узунлиги) кристалл панжарадаги оралик масофадан кичикроқ бўлади. Бунинг сабаби, кристалл панжарада локал майдоннинг бўшашганлигидир. Шулардан келиб чиққан ҳолда, моддаларнинг геометрик параметрлари – ҳажми, диаметри, боғларнинг узунлиги, валент бурчакларининг кийматлари тўғрисида сўз юритишимиз мумкин. Бу параметрлар биргаликда молекулаларнинг фазовий тузилишини белгилайди.

Ҳозирги замонда кимёвий усуллар билан бир қаторда, жуда кенг қўлланилаётган физикавий тадқиқот усуллари молекулаларнинг геометрик параметрлари, яъни атомлар ўртасидаги масофани, боғларнинг узунлигини, валент бурчакларини, атомларнинг ковалент радиусларини, молекулаларнинг Ван-дер-Ваальс радиусларини кўпчилик ҳолларда жуда кагга аниқлик билан топиш имкониятини беради. Бундай параметрлар, авваламбор, атомлар табиатига ва кимёвий боғлар хилига боғлиқ. Баъзи ҳолларда қўшни атомлар ва боғлар бу катталикларга кучли таъсир кўрсатадиларки, бунинг асосида айрим моддалар молекулаларига хос бўлган индивидуал тафовутларни кузатиш мумкин. Бу тафовутлар фазовий, электрон эффектлар натижаси бўлиб, модда тузилишини ўрганишда қимматли ва муҳим маълумотларга эга бўлиш имкониятини беради. Бу эса кимёнинг асосий мақсадларидан биридир.

Атомларнинг ковалент радиуслари. А-В молекуласидаги А ва В атомларнинг ковалент радиуслари деб, боғ узунлигининг қанчаси А атомига, қолган қанчаси В атомига тегишли эканлигини кўрсатувчи сонга айтилади. А атомининг ковалент радиуси А-А боғ узунлигининг ярмига, шунингдек, В атомининг ковалент радиуси В-В боғ узунлигининг ярмига тенг бўлади. А-В боғнинг узунлиги эса

$$r_{A-B} = \frac{1}{2} r_{AA} + \frac{1}{2} r_{BB} = \frac{1}{2} (r_{A-A} + r_{B-B})$$

кўринишида қаноатлантирарли аниқлик билан топилади. Масалан, С-Сl боғининг узунлиги $\frac{1}{2} r_{C-C} = \frac{0.154}{2} = 0.77 \text{ нм}$ $\frac{1}{2} r_{Cl-Cl} = \frac{0.198}{2} = 0.99 \text{ нм}$

кийматлар асосида $r_{\text{коз}}(\text{C}) + r_{\text{коз}}(\text{Cl}) = 0.77 + 0.99 = 1.76 \text{ нм}$ га тенглиги келиб чиқади. Электронографик усулда С-Сl боғининг узунлиги айнан 1.76 нм га тенг эканлиги топилган. Демак, атомларнинг ковалент радиуслари маълум бўлса, улар асосида бирламчи боғларнинг узунлигини ҳисоблаб топиш мумкин экан.

Баъзи элементлар атомларининг бирламчи боғларга түтри
келадиган ковалент радиуслари (А°)

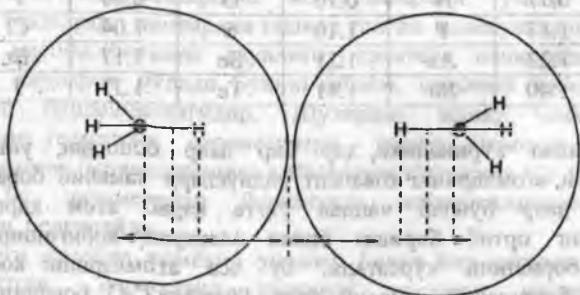
C	0.77	N	0.70	O	0.66	F	0.64
Si	1.17	P	1.10	S	1.04	Cl	0.94
Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14
Sn	1.40	Sb	1.41	Te	1.37	J	1.33

Бу жадвалдан кўринадики, ҳар бир давр бошидан, унинг охирига борган сари, атомларнинг ковалент радиуслари камайиб боради. Бу ҳол ҳар бир давр бўйлаб чапдан ўнгга қараб атом ядроси заряди қийматининг ортиб бориши билан электрон қобигининг ҳажмини камайиб боришини кўрсатади. Бу эса атомларнинг координацион сифимини белгилашда асосий роль ўйнайди. C-C боғининг узунлиги 0,154 нм бўлган ҳолда, C=C ники 0,133 га, C≡C ники 0,120 нм га тенг. C-C дан C≡C га ўтган пайтимизда боғ узунлиги 0,034 нм га камаяди. Худди шундай ўзгариш айнан иккинчи даврга мансуб бўлган азот атоми учун ҳам кузатилади. Шундай қилиб, $r_{C-N} = r_C + r_N = 0.77 + 0.70 = 0.147$ нм, $r(C \equiv N)$ эса, $1.47 - 0.34 = 0.113$ нм га тенг бўлиши керак. Тажрибада 0,115 нм лиги аниқланган. $r_{H-H} = 0.074$ нм бўлган ҳолда водород атомининг ковалент радиуси $r_H = 0.30$ нм га тенг, бунинг сабаби водороднинг металлик хоссасини намоён қилишидир, деб айтиш мумкин. H-H боғида электрон жуфти гомоядроли молекулада симметрик жойлашган H-Э боғларида Э томонга сурилиши туфайли $r(H-E)$ у кичраяди.

Атомлар ва молекулаларнинг Ван-дер-Ваальс радиуслари

Бирон икки атомли молекуладаги атом кимёвий боғ воситасида ўзи билан боғланган атом билангина тортишиб қолмасдан, ўз молекуласига яқинлашаётган қўшни молекуланинг атоми билан ҳам таъсирлашади. Ана шу иккинчи хил таъсир Ван-дер-Ваальс таъсири дейилади. Унинг мавжудлиги реал газларнинг идеал газ қонуналаридан чегланишини, моддаларнинг газ ҳолатдан суюқ ҳолатга ўтишини, суюқликларнинг амалда сикилмовчи эканлиги асосида ётади. Молекулалар, улар орасидаги масофа Ван-дер-Ваальс радиусига тенглашгунча, тортишадилар. Газларда бу тортишиш эркин йўл узунлигини босиб ўтган молекула иккинчи молекула билан эластик тўқнашаётган моментда пайдо бўлади. Нормал шароитда 1 см^3 ҳажмда тахминан $3 \cdot 10^{19}$ та молекула бўлади. Улар ўртасида ҳар бир секундда рўй бераётган умумий тўқнашишлар сони $3 \cdot 10^9$ ни ташкил этади. Шу тўқнашишлар вақтида молекулалар Ван-дер-Ваальс радиусига тенг

масофага яқинлашадилар, холос. Айрим молекулаларнинг электрон булутлари ўзаро бир-бирининг ичига кирмайди.



Фойдаланилган адабиётлар

1. Р. Драго. Физические методы в химии. т.1,2. -М.; Мир, - 1981.
2. И. Уитли. Определение молекулярной структуры. Пер. с англ. -М.; - 1970.
3. Э.А.Мелвин, Хьюз. Физическая химия, т.1,2. -М; 1962.
4. В.А.Афанасьев, Г.Е. Заиков. Физические методы в химии. -М; Наука, 1984.
5. М.В.Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул -М; изд. АН.,1955.
6. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Строение вещества, -М; «Высшая школа», 1970.
7. В. И. Минкин, Б. Я. Симкин, Р. М. Миняев. Теория строения молекул. -М., Высшая школа, 1976.
8. Э. В. Шпольский. Атомная физика. Наука, 1974.
9. Р. Спроул. Современная физика. - М.; 1961.
10. Р. Кристи, А. Питти. Строение вещества; введение в современную физику. -М. Наука, 1969.
11. В.Н. Кондратьев. Структура атомов и молекул. -М.; Физматгиз, 1959.
12. А.Леше. Физика молекул. - М; Мир, 1987.
13. Б. В. Иоффе, Р.Р. Костиков, В.В. Разин. Физические методы определения строения органических соединений. - М; Высшая школа, 1984.
14. С. Глесстон. Теорическая химия. -М.; 1950.
15. П. Эткинс. Физическая химия. Т.2, - М; Мир, 1980.
16. В. Хабердицл. Строение материи и химическая связь. -М.; 1974.
17. Л.В. Тарасов. Основы квантовой механики. -М. Высшая школа, 1978.
18. Л.Цюлеке. Квантовая химия. - Т.:1-М.; Мир, 1976.
19. От классической физики к квантовой (основные представления учения о строении материи). Под ред В.М Вуло и Е.Л. Феймберг. -М.; АН, 1962.
20. К.Хигаси, Х. Баба, А.Рембаум. Квантовая органическая химия. Пер с англ. -М.; Мир, 1967.
21. И. С Дмитриев, С.Г. Семенов. Квантовая химия – ее прошлое и настоящее. -М.; 1980.
22. И.Адлер. «Внутри ядра». Пер. с англ. -М.; Атомиздат, 1968.
23. Л. Голдин, Г.И.Новикова. Введение в атомную физику. -М.; Наука, 1969.
24. Ф.Ф Волькенштейн. Электроны и кристаллы -М; Наука, 1967.
25. Э.А.Нерсесов. Основные законы атомной и ядерной физики (Уч. пособие). -М.; Высшая школа, 1988
26. Л. Полинг, П.Полинг. Химия. -М.; Мир, 1978.

27. Б.Н. Бушманов Ю.А. Хромов. Физика твердого тела. -М.; Высшая школа, 1971
28. К.Мортимер. Теплоты реакции и прочность химических связей. -М; Мир, 1964.
29. Г.Джаффе, М. Орчин. Симметрия в химии. Пер. с англ.-М.; Мир, 1967.
30. М.Е. Дяткина. Основы теории молекулярных орбиталей. -М.; Наука, 1975.
31. Ч.Коулсон. Валентность. -М; Мир, 1965 .
32. Дж Спайс. Химическая связь и строение -М.; Мир, 1966.
33. И.С Дмитриев. Симметрия в мире молекул. -М; Химия, 1976.
34. Е.М Шустарович. Химическая связь в органических соединениях. - М.; Знание. 1966.
35. С.М Шевченко. Молекула в пространстве. -М; Химия, 1986.
36. К.Б Яцимирский. Природа химической связи. -Киев, Наукова Думка, 1964.
37. Г. Пиментал, Р. Спратли. Как квантовая механика объясняет химическую связь - М; Мир, 1973.
38. Г. В. Быков Электронные заряды связей в органических соединениях. М.; Наука, 1960.
39. Дж Хьюи. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность. Пер. с англ. -М.; Химия , 1987.
40. Г.А. Лушейкин. Полимерные электреты. -М.; Химия, 1976.
41. Б.В.Иоффе. Рефрактометрические методы в химии. М.; Химия, 1974.
42. С. Мидзусима. Строение молекул и внутреннее вращение. Пер с англ. 1957.
43. Х Гюнтер. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Пер с англ; -М.; Мир, 1984.
44. Дж Робертс. Ядерный магнитный резонанс. -М.; 1961.
45. Г С Ландсберг. Оптика. 5-е. -М.; Наука, 1976.
46. Г В Сайдов, О.В Свердлова. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. -М.; 1980.
47. К Бенуэл. Основы молекулярной спектроскопии. -М.; Мир, 1985.
48. А.Н Теренин. Фотоника молекул красителей. -М.; Наука, 1967.
49. Я.В. Рашкес. Обоснование применения ИКС в органической химии -Т.; изд. АН РУз, 1963.
50. Н.Г.Бахшиев. Введение в молекулярную спектроскопию. -Л.; Изд. ЛГУ, 1987.
51. Л.Н Мазалов. Рентгеновские спектры и химическая связь, Новосибирск, Наука, Сиб.отд., 1982.

МУНДАРИЖА

Кириш.....	3
Атомнинг мураккаблиги. Атом тузилиши фўтрисидиги асосий маълумотлар..	6
Атомлар оптик спектрларининг чизиқли тузилишига эга эканлиги.....	8
Квант механикаси на унинг асослари.....	10
Квант механикасининг айрим муҳим тушунтиришлари ва қатъиёнкалари.....	10
Элементар таъсир қисқичининг миқдорлиги — табиатнинг фундаментал қонуни эканлиги.....	12
Спин. Электроннинг спин ҳолати фўтрисиди.....	14
Элементар заррачалар.....	16
Фундаментал заррачаларнинг қисқич қилиниши.....	20
Ноаниқлик ифодиси.....	21
Шредингернинг тўлқин тенгламаси ва уни турли тизимларга қўллаш шарт-шароитлари.....	25
Кимёвий боғланиш ва унинг назарияси.....	27
Атом орбиталларнинг гибридланиш концепцияси.....	30
Атомларининг валентлиги ва оксидланиш даражаси.....	36
МОДДАЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХУСУСИЯТЛАРИ	
Электр табиати ва қашф қилиниши тарихидан айрим лавҳалар.....	36
Элементлар атомларининг электрманфийлиги ва кимёвий боғларнинг қутблилиги.....	38
Диэлектриклар ва диэлектрик доимийлик.....	41
Молекулаларнинг электр диполь моменти.....	42
Диполнинг электр майдонидаги энергияси.....	43
Конденсатор пластинкалари орасига жойлаштирилган диэлектрикнинг қутбланиши.....	43
Молекулаларнинг қутбланувчанлиги.....	46
Ориентацион қутбланувчанлик.....	47
Молекулалараро таъсир.....	52
Молекулаларда ички айланиш ва бурилиш изомерлари.....	56
Диполь моментига тегишли айрим муҳим маълумотлар.....	59
МАГНИТ МАЙДОНИНИНГ ПАЙДО БЎЛИШИ	60
Ядро магнит резонанс спектрлари.....	61
Ядронинг магнит моментини аниқлаш.....	73
Ядро магнит резонансида электрон ўрамнинг эффекти ва спин спин таъсир.....	74
МОЛЕКУЛАЛАРАРО ТАЪСИР ВА УНИНГ ХИЛЛАРИ	76
Ориентацион МОТ (Кезом эффекти, 1921).....	78
Индукцион таъсир (Дебай эффекти, 1920 йил).....	81
Дисперсион таъсир (Лондон эффекти, 1930 йил).....	82
Диполь-диполь таъсир.....	86
Қутбланувчанлик.....	87
Молекулалараро қутбланиш.....	88
Моддаларнинг физикавий хоссалари.....	88
Адсорбция.....	88
Фазовий ўтиш ҳарорати.....	88
Эруричанлик.....	90

МОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ОПТИК СПЕКТРЛАРИ

Молекула ва нур.....	92
Моддалар томонидан нурнинг ютилиши.....	93
Ютилган нурнинг ўзгаришлари.....	94
Молекулаларнинг айланма ҳаракат спектри.....	96
Айланма ҳаракат қилаётган молекулаларнинг инерция моментлари тўғрисида.....	97
Икки атомли молекулаларнинг айланма ҳаракат спектри.....	98
Молекулаларнинг тебранма ҳаракат спектрлари.....	101
Икки атомли тебранаётган молекула гармоник осциллятор сифатида.....	102
Нурнинг комбинацион сочилиши спектри.....	106
Коллоид тизимларда кузатиладиган сочилиш.....	107
Нурнинг релейчасига сочилиши.....	108
Нурнинг комбинацион сочилишининг молекула айланма ҳаракати билан боғлиқ булган спектри.....	109
Молекулаларнинг тебранма ҳаракати билан боғлиқ булган комбинацион сочилиш.....	111
Нурнинг тебранма комбинацион сочилишини классик электродинамика асосида тушунтириш.....	112
Нурнинг тебранма комбинацион сочилишини квант механикаси асосида тушунтириш.....	114
ОПТИК ФАОЛЛИК ВА УНИНГ НАЗАРИЙ АСОСЛАРИ.....	117
Оптик активлик назариясининг қисқача тарихи.....	118
Нур ва унинг қутбланиши.....	109
Поляриметр.....	122
Солиштирма буриш.....	123
Молекулаларнинг геомерик параметрлари.....	125
Атомлар ва молекулаларнинг Ван-дер-Ваальс радиуслари.....	127
Фойдаланилган адабиётлар.....	129

Босишга рухсат этилди 12.12.2011. Ҳажми 8,25 босма табок.

Бичими 60×84 1/16. Адади 200 нусха. Буюртма 323.

М.Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий Университети
босмахонасида chop этилди.



**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ
ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ**

А.А. Юлчибаев

МОДДА ТУЗИЛИШИ

Ўқув қўлланма

**Тошкент
«Университет»
2011**