

**E.Ə.MƏSİMOV, T.M.MÜRSƏLOV**

# **NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTROSKOPİYASI**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi  
tərəfindən ali məktəblər üçün dərs vəsaiti kimi  
təsdiq edilmişdir*

**Bakı - 2006**

**Bakı Universiteti Nəşriyyatı**

M 55

539  
M54

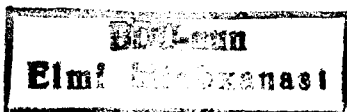
Prof. E.Ə.Məsımovun ümumi redaktorluğu ilə

*Rəy verənlər:*

**Əhmədov F.A., fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor**  
**Sultanov Q.S., fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor**  
**İsmayılov V.M., kimya elmləri doktoru, professor**

**E.Ə.Məsımov, T.M.Mürsəlov.** Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası – Bakı, 2006, 347 səh.

Təqdim olunan vəsaitdə yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan NMR spektroskopiyası nəzəriyyəsi və praktik tətbiq məsələləri təhlil edilmiş, təcrübi və nəzəri spektrlər identifikasiya edilmişdir.



1604050000 – 06  
658(07) – 014

14 – 2006

© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2006

## Ö N S Ö Z

Oxuculara təqdim olunan bu kitabın yazılması və işıq üzü görməsi Bakı Dövlət Universitetində Almaniyanın Bruker firmasının Bruker-300 markalı nüvə maqnit rezonansı spektrometrinin alınib quraşdırılması ilə bağlıdır.

Kondensə olunmuş maddələrdə ilk nüvə maqnit rezonansı udulması siqnalının müşahidə olunmasından 60 il keçir. Bu yeni spektroskopiya metodu çox sürətlə inkişaf etmiş və fizikada, kimyada, biofizika, biokimya, molekulyar biologiya və s. kimi elm sahələrində geniş tətbiq olunmuşdur. Məhz buna görə NMR metodu inkişaf etmiş və müasir fizikanın, radioelektronikanın, nəzəri kimyanın nailiyyətləri ilə sıx bağlı olan müstəqil elm sahəsinə çevrilmişdir. 1949-cu ildə «kimyəvi sürüşmə» kəşf olunduqdan sonra nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasının kimyaçılar üçün çox vacib bir metoda çevrildiyi aşkar olundu. Nüvə maqnit rezonansı spektrometrində istifadə olunan sabit maqnitlərin konstruksiyaları təkmilləşdikcə daha incə effektlər tədqiq olunmağa başladı. Spin-spin qarşılıqlı təsirlər nəitcəsində əvvəlcə sadə olan spektrlərin incə quruluşundakı spektrin multipletliyi aşkar olundu, onlar tədqiq olunmağa başlandılar. Nüvə maqnit rezonansı metodunun bir sahəsi olan yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan spektrometrlər meydana gəldi.

Qeyd etmək lazımdır ki, yüksək ayırdetmə qabiliyyətli spektrometrlərlə yanaşı nüvə maqnit rezonansı metodunun digər qanadları-impuls nüvə maqnit rezonansı və enli xətlər nüvə maqnit rezonansı metodlarının yaranmasından sonra

müasir həyatın bütün sahələrində mühüm yeri olan polimerlərin bu metodla tədqiqi geniş vüsət aldı. Bir sözlə, tətbiq sahələrinin genişliyinə görə NMR metodunu müəyyən mənada fiziki və fiziki kimyəvi metodların ağır artilleriyası adlandırmaq olar.

Ümid edirik ki, bu kitab Azərbaycan fizikləri və kimyaçıları üçün faydalı olacaqdır.

Kitabda olan nöqsanlar və çatışmazlıqlar haqqında təklif və iradlarını bildirən hər bir oxucuya əvvəlcədən səmimi minnətdarlığımızı bildiririk.

Bu kitabın hazırlanmasında və tərtib olunmasında Bakı Dövlət Universiteti kimya fakültəsinin professoru Valeh İsmayılova bir sıra NMR spektrlərinin təqdim etdiyinə və oxucular üçün köməkçi məsələlərin tərtibində köməyə, həmçinin k.e.n. İbrahim Məmmədova bəzi maddələrin «Bruker-300» spektrometrində çəkilməmiş və kitaba salınmış NMR spektrlərini təqdim etdiyinə görə, Maddə quruluşu kafedrasının aspirantı Radifa İsmailovaya, Gülnarə Hüseynovaya və aspirant Rasim Mahmudova minnətdarlıq etməyi müəlliflər özlərinin mənəvi borcu hesab edirlər.

# I FƏSİL. NÜVƏ MAQNİT REZONANSI

## Nüvə maqnit rezonansının elmi əsasları

1945-ci ildə kondensə olunmuş cisimlərdə nüvə maqnit rezonansı (NMR) hadisəsi müşahidə edildikdən sonra, onun tətbiq sahəsi xeyli genişlənmişdir. Nüvə maqnit rezonansı nüvələrin kimyəvi ətrafındakı çox kiçik dəyişiklikləri, spin-spin qarşılıqlı təsiri, spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri və s. tədqiq etmək üçün geniş imkanlara malikdir. Tədqiqatçılar bu metoddan maddələrin quruluş problemlərini, izomerliyi, relaksasiya hadisələrini, molekulların elektron quruluşunu və konformasiyasını öyrənmək məqsədilə geniş istifadə edirlər. Maqnit radiospektroskopiyasında istifadə olunan cihazların təkmilləşməsi nəticəsində spektrlərin incə və ifrat incə quruluşlarının öyrənilməsində NMR unikal bir metoda çevrilməkdədir. Bir sözlə, nüvə maqnit rezonansı metodu cisimlərin müxtəlif fiziki və kimyəvi xassələrini tədqiq etməkdə böyük rol oynayır.

### §1. Nüvə maqnit rezonans udulması

Atom spektrlərinin ifrat incə quruluşunu izah etmək üçün 1924-cü ildə Pauli ilk dəfə nüvənin məxsusi mexaniki və maqnit momentinin mövcudluğu fikrini irəli sürdü. O, atom spektrlərində ifrat incə quruluşun yaranmasını elektronların orbital maqnit momenti ilə nüvə maqnit momentinin qarşılıqlı təsiri ilə izah edirdi. Nüvə maqnitizminin qiymətini — nüvə maqnit momentini ilk dəfə təcrübi olaraq 1938 –ci ildə Lazarev və Şubnikov (Xarkov) tapmışlar. Onlar Lui metodu ilə  $1,76 \div 4K$  intervalında bərk hidrogenin statik maqnitləşməsini təcrübü olaraq müəyyən etmişlər. Nüvələr də elektronlar kimi

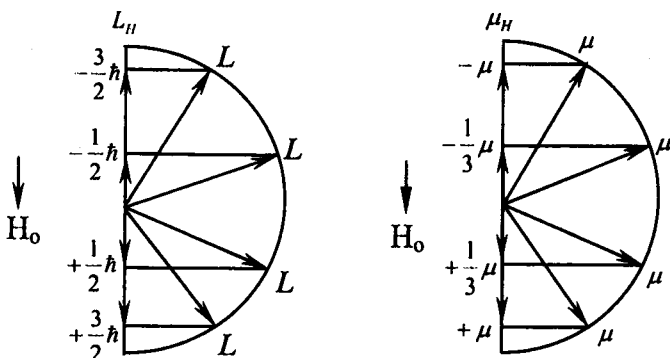
kvant-mexaniki xassələrə malik olduğundan onların məxsusi hərəkət miqdarı momentinin  $L$  uzunluğu

$$L = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \quad (1.1)$$

kimi təyin olunur. Burada  $J$  – nüvənin spin kvant ədədi,  $\hbar$  – Plank sabitidir. Hərəkət miqdarı momentinin xarici maqnit sahəsi istiqamətində proyeksiyası isə  $m$  maqnit kvant ədədinin  $2J+1$  qiyməti ilə müəyyən edilir.

$$L_H = m\hbar \quad m = -J \dots 0 \dots +J \quad (1.2)$$

Spini  $J=3/2$  olan nüvə sistemi üçün mexaniki momentin və maqnit momentinin xarici sahə istiqamətində proyeksiyaları 1.1 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 1.1

Nüvənin maqnit momenti də xarici sahədə kvantlanır və onun sahə istiqamətində proyeksiyası (maqnit momentinin uzunluğu  $\sqrt{\frac{J-1}{J}} \cdot \mu$ -yə bərabərdir)  $\frac{m\mu}{J}$  - kəmiyyətinin  $2J+1$  sayda qiymətləri ilə təyin olunur.

$$-\mu, -\left(\frac{J-1}{J}\right)\mu, \dots, \left(\frac{J-1}{J}\right)\mu, +\mu, \quad (1.3)$$

Burada  $\mu$  - nüvə maqnit momentinin xarici sahə istiqamətindəki proyeksiyasının ən böyük qiymətidir və sadəcə maqnit momenti adlanır. Nüvə müsbət yüklü olduğundan, onun maqnit və mexaniki momentləri bir-birinə paraleldirlər və bir-biri ilə

$$\mu = \gamma_H \cdot (J\hbar)$$

$$\gamma_H = \frac{e}{2m_H c} \quad (1.4)$$

münasibətilə əlaqədardırlar. Burada  $\gamma_H$  – hiromaqnit nisbəti,  $m_H$  – nüvənin kütləsi,  $c$  – işığın vakuumdakı sürətidir.

## §2. Nüvələrin maqnit sahəsində enerji səviyyələri

Xarici  $H_o$  maqnit sahəsində nüvənin  $E$  enerjisinin qiyməti aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$E = E_o + \Delta E \quad (2.1)$$

Burada  $E_o$  – sərbəst nüvənin enerjisi,  $\Delta E$  enerjinin dəyişməsi və ya nüvənin xarici sahədə potensial enerjisidir.

Xarici maqnit sahəsində nüvənin potensial enerjisi isə

$$\Delta E = -(\vec{\mu}\vec{H}) = -\mu H_o \cos \alpha = -\mu_H H_o \quad (2.2)$$

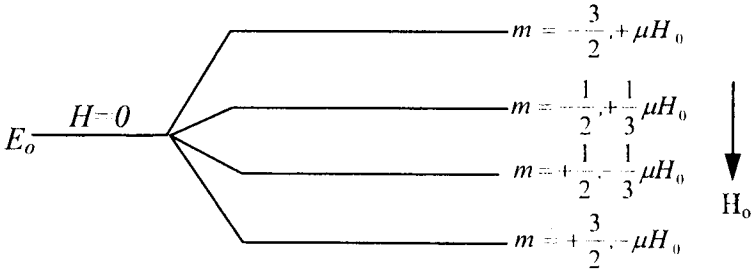
olur. Burada  $\mu_H$  - nüvənin maqnit momentinin sahə istiqamətindəki proeksiyasıdır. Proeksiyaların (1.3) qiymətlərini nəzərə alsaq, onda nüvənin  $\Delta E$  enerjisi

$$-\mu_H H_o, -\frac{J-1}{J} \mu_H H_o, \dots, +\frac{J-1}{J} \mu_H H_o, \mu_H H_o \quad (2.3)$$

diskret qiymətlərini alar. Xarici sahə olmadıqda nüvənin enerji halı cırlaşmış olur,  $(2J+1)$  sayda halın enerjisi eyni bir  $E_o$  qiymətinə malik olur, xarici sahədə isə bu cırlaşma aradan

mətinə malik olur), xarici sahədə isə bu cırılma aradan qalxır və enerji səviyyəsi  $2J+1$  sayda enerji səviyyəsinə parçalanır.

Spini  $J = \frac{3}{2}$  olan nüvə üçün enerji səviyyəsinin maqnit sahəsində parçalanması 2.1 şəklində göstərilmişdir. Əgər nüvənin spini  $J = \frac{1}{2}$  olarsa, maqnit sahəsi olmadıqda onun ikiqat



Şəkil 2.1

cırılmış enerji səviyyəsi, maqnit sahəsində iki alt səviyyəyə parçalanacaq.

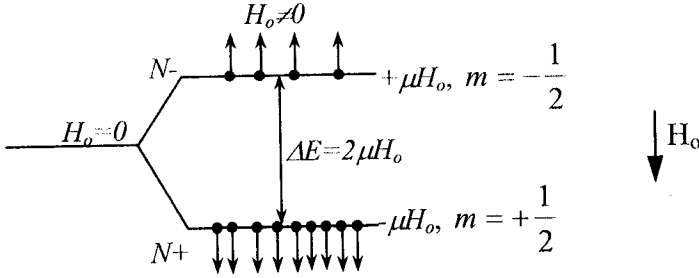
Tutaq ki, spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvə sistemi istilik tarazlıq halındadır (şəkil 2.2). Səviyyələr arasındakı enerji fərqi ( $\Delta E = 2\mu H_0$ ) istilik enerjisindən xeyli kiçik olduğundan (maqnit sahəsi 10000 ersted olduqda  $\frac{2\mu H_0}{kT} \sim 10^{-6}$  tərtibindədir) nüvələrin enerji səviyyələrindəki məskunluqların nisbəti Bolsman paylanması ilə ifadə olunacaq:

$$\frac{N_+}{N_-} = e^{\frac{2\mu H_0}{kT}} \approx 1 + \frac{2\mu H_0}{kT} = 1 + 10^{-6} \quad (2.4)$$

Burada  $N_+$  və  $N_-$ , uyğun olaraq, aşağı (əsas) və yuxarı (həyəcanlanmış) səviyyələrdə yerləşən nüvələrin sayı,  $T$  – mütləq



temperaturdur.



Şəkil 2.2

Göründüyü kimi, aşağı səviyyədəki nüvələrin sayı yuxarı səviyyədəki nüvələrin sayından böyük olur. Başqa sözlə, spinləri sahə istiqamətində yönələn nüvələrin sayı onun əks istiqamətində yönələnlərin sayından böyük olur  $N_+ > N_-$ . Bu eyni zamanda nüvə sisteminin enerjisinin minimum halına uyğun gəlir. Digər hallarda: a)  $N_+ = N_-$  olduqda  $T \sim \infty$ , b)  $N_+ < N_-$  olduqda isə  $T < 0$  olar.

### §3. Maqnit rezonans udulması

Əgər yuxarıda (§2) göstərilən spin sistemi enerji kvantı  $2\mu H_0$ -a və tezliyi  $\nu_0$ -a bərabər olan elektromaqnit sahəsinə gətirsək, onda aşağı səviyyədəki nüvələr bu sahənin

$$h\nu_0 = 2\mu H_0 \quad (3.1)$$

enerji kvantını udaraq yuxarı (həyəcanlanmış) səviyyəyə keçirlər. Bu hadisə nüvə maqnit rezonans udulması adlanır.

$\omega_0 = 2\pi\nu_0$  və  $\gamma = \frac{\mu}{J\hbar}$  olduğunu nəzərə alsaq (3.1) ifadəsini başqa cür də yazmaq olar.

$$\omega_o = \gamma H_o \quad (3.2)$$

Burada  $\omega_o$  - dairəvi tezlik,  $\gamma$  - hiromaqnit nisbətidir. Rezonans tezliyini qiymətləndirək. Əgər sabit bircinsli xarici maqnit sahəsinin qiymətini  $H_o=10000$  qaus götürsək proton üçün  $\omega_o \sim 40$  MHzs olar. Göründüyü kimi, nüvə maqnit rezonansında işçi tezlik radiodalğaların tezlikləri oblastına düşür.

Nüvə maqnit rezonansının kvantmexaniki nəzəriyyəsi Blomberqen, Persell, Paund tərəfindən, klassik nəzəriyyəsi isə Blox tərəfindən verilmişdir. 3.1 şəklində nüvə maqnit rezonansına klassik və kvant mexaniki baxımların müqayisəsi verilmişdir.

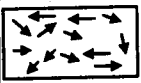
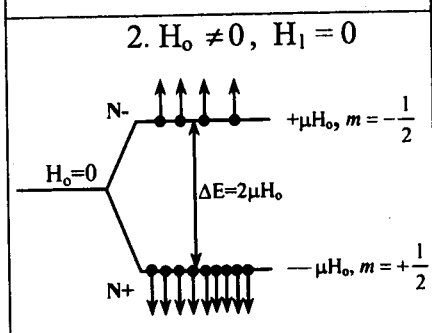
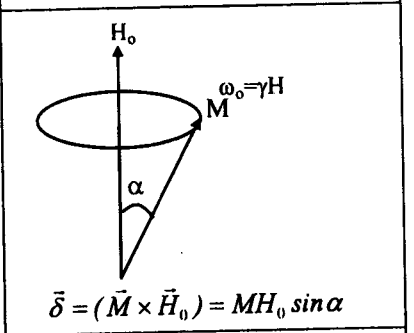
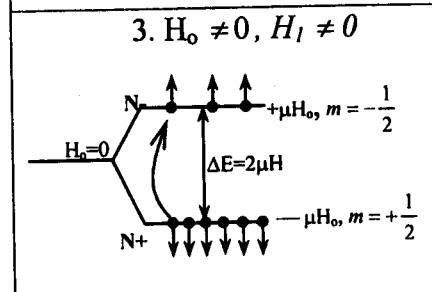
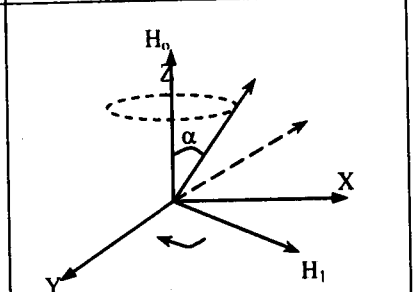
1. Sabit bircinsli xarici maqnit sahəsi  $H_o$  və dəyişən elektromaqnit sahəsi  $H_1$  olmadıqda ( $H_o=0, H_1=0$ ) kvant mexaniki baxımdan spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvə sistemi ikiqat cırlaşmış olur.

Mümkün olan hər iki halın  $\left( J = \frac{1}{2}; J = -\frac{1}{2} \right)$  enerjiləri ( $E_o$ ) eyni olur.

Klassik baxımdan isə nüvələr xaotik hərəkətdədirlər və onların yekun maqnit momenti sıfıra bərabərdir.

2. Nüvə sistemi sabit bircinsli xarici maqnit sahəsinə ( $H_o$ ) gətirilir, sistemdə cırlaşma aradan qalxır, nüvələr hər iki səviyyədə Bolsman paylanmasına uyğun olaraq paylanırlar. Klassik baxımdan isə nüvələrin maqnit momenti xarici maqnit sahəsi ətrafında Larmor tezliyi ilə  $\left( \omega_o = \omega_L = \frac{eH}{2mc} \right)$  fırlanırlar. Bunun səbəbi maqnit sahəsinin nüvənin maqnit momentinə təsir etdiyi cüt qüvvənin yaratdığı  $\vec{\delta} = (\vec{M} \times \vec{H})$  fırlanma momentidir. Bu zaman maqnit momentinin xarici sahədəki hərəkətinin klassik tənliyi:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma [\vec{M} \times \vec{H}] \quad (3.3)$$

Kvant mexaniki baxım	Klassik baxım
<p>1. <math>H_0 = 0, H_1 = 0</math></p> <p><math>E_0</math> —</p>	 $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i = 0$
<p>2. <math>H_0 \neq 0, H_1 = 0</math></p> 	 $\vec{\delta} = (\vec{M} \times \vec{H}_0) = MH_0 \sin \alpha$
<p>3. <math>H_0 \neq 0, H_1 \neq 0</math></p>  <p>a) <math>h\nu_0 \neq 2\mu H_0</math> və ya <math>\omega_0 \neq \gamma H_0</math> olarsa, udulma yoxdur.</p> <p>b) <math>\omega_0 = \gamma H_0</math> olduqda udulma var</p>	 <p>a) <math>\omega \neq \omega_0</math> <math>\vec{\delta} = (\vec{\mu} \times \vec{H}) = 0</math></p> <p>b) <math>\omega = \omega_0</math> <math>\vec{\delta} = \text{const} \neq 0</math></p> <p><math>\omega_0 = \gamma H_0</math></p>

Şəkil 3.1

şəklində olur. Qeyd edək ki, xarici sahə bircinslidir və ona görə bütün nüvələrin maqnit momentləri sahə ətrafında eyni  $\omega_0 = \gamma H_0$  tezliyi ilə fırlanıqlarından, yekun makroskopik maqnit momenti də eyni tezliklə fırlanacaqdır.

3. Əgər nüvə sisteminə eyni zamanda hər iki sahə təsir edirsə ( $H_0$  və  $H_1$ ) kvantmexaniki baxımdan:

a) elektromaqnit sahəsinin enerji kvantı  $h\nu_0$ -səviyyələrin enerjiləri arasındakı fərqə bərabər olmazsa ( $h\nu_0 \neq 2\mu H_0$  və ya  $\omega_0 \neq \gamma H_0$ ) nüvə sistemi bu enerjini udmaz və səviyyələr arasında heç bir keçid baş verməz.

b)  $h\nu_0 = 2\mu H_0$  ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ) olarsa, nüvələr xarici elektromaqnit sahəsinin enerji kvantını udarlar və həyəcənlanmış hala keçərlər, yəni nüvə maqnit rezonans udulması baş verər.

Klassik baxımdan bu hadisənin analoquunu tapmaq qismən çətindir. Əvvəla, nüvə sisteminə təsir edəcək elektromaqnit sahəsinin (dalğasının) polyarizəlmə halını da, daha dəqiq desək, polyarizəlmə müstəvisinin sabit bircinsli xarici maqnit sahəsinə nəzərən vəziyyətini bilmək lazımdır. Bünün üçün Zeyeman effektini yada salaq. Nüvə maqnit rezonansından fərqli olaraq optik spektroskopiyada şüalanan elektromaqnit dalğası təhlil olunur. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyasında isə elektromaqnit dalğaları xarici amildir və onun nüvə sisteminə təsiri öyrənilir. Zeyeman effektində atomun maqnit kvant ədədinin dəyişməsi  $\Delta m = \pm 1$  olan səviyyələr arasında keçid zamanı xarici maqnit sahəsinə perpendikulyar müstəvidə dairəvi polyarizə olunmuş dalğa şüalanır. Baxılan nüvə sisteminə  $m = \frac{1}{2}$  ilə  $m = -\frac{1}{2}$  səviyyələri arasında keçid zamanı da  $\Delta m = \pm 1$  olur. Deməli, bu cür keçidləri yaratmaq üçün nüvə sisteminə xarici maqnit sahəsinə perpendikulyar müstəvidə ( $XY$ ) dairəvi polyarizə olunmuş  $\omega$  tezliyi ilə fırlanan  $H_1$ -sahəsi ilə təsir etmək lazımdır. Bu sahədə nüvələrə fırlanma

momenti  $\vec{\delta}_i = (\vec{H}_1 \times \vec{M})$  olan cüt qüvvə təsir edəcək. Bu fırladıcı momentin təsiri altında maqnit momenti  $H_0$  sahəsi istiqamətindən aralanmağa cəhd göstərəcək.

a) Əgər  $\vec{H}_1$  vektoru maqnit momentinin  $H_0$  ətrafında fırlanma tezliyi ilə sinxron fırlanırsa ( $\omega_1 = \omega_0$ ), onda maqnit momenti  $H_0$ -dan maksimal aralanacaq ki, elə bu da nüvə maqnit rezonansı hadisəsinə uyğun gəlir.

b) Əgər  $\omega_0 \neq \omega_1$  olarsa, qüvvə momentinin qiyməti və istiqaməti tez-tez dəyişəcək, onun orta qiyməti sıfıra bərabər olacaq və onun nüvə sisteminə effektiv təsiri olmayacaq.

#### §4. Spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri

Maqnit momentləri arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almayacaq dərəcədə zəif qəbul etsək, onda izolə edilmiş nüvənin enerji səviyyəsini bütün nüvələrin enerji səviyyələri kimi qəbul etmək olar. Lakin maqnit momentləri arasındakı məhz bu zəif qarşılıqlı təsir nəticəsində nüvə sistemi istilik tarazlığında olur. Nüvə maqnit momentlərinə malik olan cismi "qəfəs" adlandırmaq. "Qəfəs" cismin spin sərbəstlik dərəcəsindən başqa bütün sərbəstlik dərəcələrini özündə cəmləşdirir. Sərbəstlik dərəcələrindəki bu fərq spin sistemi ilə "qəfəs"-in istilik tutumlarının fərqi yaradır. Aydındır ki, "qəfəs"-in istilik tutumu spin sisteminin istilik tutumundan xeyli böyükdür. Əgər spin sisteminin və qəfəsin hər birinin daxilindəki qarşılıqlı təsirlərin onların bir-biri ilə qarşılıqlı təsirindən çox böyük olduğunu nəzərə alsaq, ayrıca spin temperaturu və qəfəs temperaturu haqqında danışa bilərik. Bu iki sistem arasındakı zəif qarşılıqlı təsir onları müəyyən bir temperaturda, yəni qəfəsin temperaturunda tarazlığa gətirir. Tarazlıqda nüvələrin enerji səviyyələrindəki məskunluqlar fərqi  $n_0 = N_+ - N_-$  işarə edək. Sistemi, tezliyi rezonans tezliyinə bərabər olan elektro-

maqnit sahəsinə gətirdikdə, nüvələr  $h\nu_0$  enerjisini udaraq yuxarı səviyyəyə (şəkil 2.2) keçirlər. Bu udulma  $N_+ > N_-$  olması hesabına baş verir, çünki Eynşteynin əmsallar nəzəriyyəsinə görə aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə və əksinə məcburi keçidlərin ehtimalları ( $P_+$  və  $P_-$ ) bir-birinə bərabərdir.

$$P_+ = P_- \quad (4.1)$$

$P_+$  əsas haldan həyəcanlanmış hala keçidin,  $P_-$  isə yuxarı səviyyədən aşağı səviyyəyə keçidin ehtimalıdır. Elə buna görə də bir saniyədə  $1 \text{ sm}^3$ -də udulan  $N_+ \cdot P_+ \cdot h\nu$  enerjisi şüalanan  $P_- \cdot N_- \cdot h\nu$  enerjisindən böyük olur:

$$P_+ \cdot N_+ \cdot h\nu > P_- \cdot N_- \cdot h\nu \quad (4.2)$$

Bu zaman nüvələrin say artıqlığı azalır  $n < n_0$ , spin sistemi qızır və onun temperaturu qəfəsin temperaturundan (cismin temperaturundan) böyük olur, bir sözlə, sistem tarazlıqdan çıxır. Spin sistemi ilə qəfəs arasındakı kiçik də olsa qarşılıqlı təsir hesabına spin sistemi müəyyən müddətdən sonra öz artıq enerjisini "soyuq" qəfəsə verir,  $n$  – artır və spin sistemi soyuyur, sistem tarazlığa gəlir. Deməli, xarici sahə sistemi tarazlıqdan çıxarır, spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri isə onu tarazlığa gətirir. Qarşıya belə bir sual çıxır. Sistemi tarazlıqdan çıxaran sahəni aradan qaldırırsa, o, nə qədər müddətdən sonra hansı sürətlə və hansı qanunauyğunluqla tarazlığa qayıdar, say artıqlığı bərpa olunur, spin sistemi soyuyub qəfəsin temperaturunu alar? Sistemin soyuması üçün nüvələr həyəcanlanmış haldan əsas hala keçməlidirlər. Yuxarı enerji səviyyəsində olan nüvələrin aşağı səviyyəyə keçmələri üçün spin-qəfəs qarşılıqlı təsir hesabına yuxarıdan aşağı keçmə ehtimalı  $W_-$  aşağıdan yuxarı keçmə ehtimalından böyük olmalıdır.

$$W_- > W_+ \quad (4.3)$$

Doğrudan da, tarazlıq halında

$$W_+ N_+ = W_- N_- \quad (4.4)$$

olduğunu nəzərə alsaq

$$\frac{W_-}{W_+} = \frac{N_+}{N_-} = R \frac{2\mu H}{kT} = 1 + \frac{2\mu H}{kT}$$

olar. Buna görə də

$$\begin{aligned} W_- &= W \left( 1 + \frac{2\mu H}{kT} \right) \\ W_+ &= W \left( 1 - \frac{2\mu H}{kT} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

yazmaq olar. Burada  $W = \frac{W_- + W_+}{2}$  orta ehtimaldır.

Yuxarıda qarşıya qoyulan suala cavab tapmaq üçün  $n$  say artıqlığının zamandan asılılığını tapmaq lazımdır. Hər bir nüvənin aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə keçdikdə say artıqlığının iki ədəd azaldığını və tərsini nəzərə alsaq say artıqlığının dəyişməsi üçün

$$\frac{dn}{dt} = 2N_- W_- - 2N_+ W_+ \quad (4.6)$$

yaza bilərik və (4.5)-i (4.6)-da yerinə yazsaq

$$\frac{dn}{dt} = 2N_- W \left( 1 + \frac{\mu H}{kT} \right) - 2N_+ W \left( 1 - \frac{\mu H}{kT} \right) \quad (4.7)$$

alırıq. Buradan

$$\frac{dn}{dt} = 2W \left( -n + N \frac{\mu H}{kT} \right) \quad (4.8)$$

yaza bilərik. Burada  $N - 1 \text{ sm}^3$  həcmdə olan nüvələrin sayıdır. Tarazlıqda  $\frac{dn}{dt} = 0$  olduğundan say artıqlığının tarazlıq qiyməti  $n_o$  üçün

$$n_o = N \frac{\mu H_o}{kT} \quad (4.9)$$

qiymətini alırıq.

Ona görə (4.8) ifadəsi

$$\frac{dn}{dt} = -2W(n - n_o) \quad (4.10)$$

şəklinə düşər. Buradan

$$\frac{dn}{n - n_o} = -2Wdt \quad (4.11)$$

və ya

$$\ln(n - n_o) = -2Wt + \ln C \quad (4.12)$$

olar.  $t = 0$  anında  $n = n_s$  ( $n_s$  - say artıqlığının başlanğıc qiymətidir) qəbul etsək, integrallama sabitinin qiymətini tapa bilərik.

$$\ln C = \ln(n_s - n_o) \quad (4.13)$$

Onda (4.12) tənliyi

$$\ln(n - n_o) = -2Wt + \ln(n_s - n_o) \quad (4.14)$$

şəklini alar. Buradan

$$\ln \frac{n - n_o}{n_s - n_o} = -2Wt \quad (4.15)$$

və ya



$$n - n_o = (n_\delta - n_o) e^{-2Wt} \quad (4.16)$$

alarıq. Bu ifadə göstərir ki, sistem tarazlığa ( $n \rightarrow n_o$ ) xarakteristik zaman müddəti

$$T_1 = \frac{1}{2W} \quad (4.17)$$

olan eksponensial qanunla yaxınlaşır. (4.17) ifadəsini (4.16)-da nəzərə alsaq

$$n - n_o = (n_\delta - n_o) e^{-\frac{t}{T_1}} \quad (4.18)$$

olar. Tarazlıqdan çıxmış nüvə sistemi xarici elektromaqnit sahəsinin təsiri kəsildikdən sonra  $T_1$  müddətində, göründüyü kimi, tarazlığa e dəfə yaxınlaşır. Doğrudan da  $T_1$  müddətində

$$n - n_o = \frac{n_\delta - n_o}{e} \quad (4.19)$$

olar.  $T_1$  - müddəti spin-qəfəs qarşılıqlı təsir müddəti və ya spin-qəfəs relaksasiya müddəti adlanır. Bu müddətin tərs qiyməti  $\left(\frac{1}{T_1}\right)$  spin sistemi ilə qəfəs arasında istilik tarazlığının

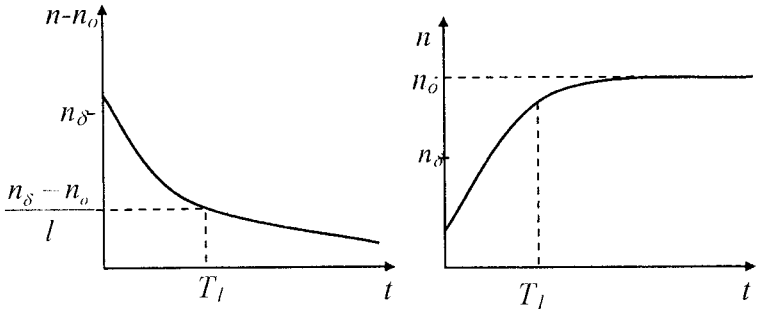
yarınma sürətidir. Say artıqlığının  $n$  və tarazlıqdan kənara çıxmanın  $(n - n_o)$  zamandan asılılıq qrafikləri 4.1 şəklində göstərilmişdir.

Nüvələrin müxtəlif enerji səviyyələrində paylanması spin temperaturu  $T_s$  adlanan kəmiyyət ilə də xarakterizə oluna bilər. Həyəcanlaşmış spin sistemi üçün spin temperaturu

$$\frac{N_+}{N_-} = \exp\left(\frac{2\mu H_o}{kT_s}\right) \quad (4.20)$$

kimi təyin olunur. Tarazlıqda spin temperaturu  $T_s$  qəfəs temperaturuna ( $T_o$ ) bərabər olur. Xarici elektromaqnit sahəsinin





Şəkil 4.1

təsiri kəsildikdən sonra nüvə sisteminin tarazlığa gəlməsi, yuxarıda göstərilədiyi kimi, spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri hesabına yaranır və

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (4.21)$$

tənliyi ilə xarakterizə olunur.

Xarici elektromaqnit sahəsi ( $H_1$ ) kəsilməz təsir etdikdə isə, tənliyə sahə hesabına olan səviyyələrarası məcburi keçidləri xarakterizə edən hədd də əlavə olunmalıdır. Bir saniyədə vahid həcmdə aşağı səviyyədən yuxarı səviyyəyə məcburi keçidlər hesabına keçən nüvələrin sayı  $N_+P_+$  yuxarı səviyyədən aşağı səviyyəyə keçən nüvələrin sayı  $N_-P_-$  və  $P_+ = P_-$  olduğundan say artıqlığının dəyişməsi üçün  $2N_-P_- - 2N_+P_+ = 2P(N_- - N_+) = -2Pn$  alarıq. Burada  $P_+ = P_- = P$  məcburi keçidlərin ehtimalıdır. Onda (4.21) tənliyi əvəzinə  $H_1 \neq 0$  halı üçün

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} - 2nP \quad (4.22)$$

tənliyini alarıq. Beləliklə, (4.22) tənliyində spin-qəfəs qarşılıqlı təsirini xarakterizə edən birinci hədd say artıqlığını artıraraq

sistemi tarazlıq halına yaxınlaşdırır, xarici elektromaqnit sahəsinin hesabına keçidləri xarakterizə edən ikinci hədd isə say artıqlığını azaldır və sistemi tarazlıq halından uzaqlaşdırır. Müəyyən müddətdən sonra sistem yeni dinamik tarazlıq halına gəlir və bu zaman  $\frac{dn}{dt} = 0$  olur. Bu halda say artıqlığının tarazlıq qiymətini  $n = n_s$  ilə işarə etsək (4.22) tənliyi

$$\frac{n_o - n_s}{T_1} - 2n_s P = 0 \quad (4.23)$$

şəklinə düşər. Buradan  $\frac{n_s}{n_o}$  nisbəti üçün

$$\frac{n_s}{n_o} = \frac{1}{1 + 2PT_1} \quad (4.24)$$

alırıq. Bu ifadədən görünür ki, həm  $P$ -nin, həm də  $T_1$ -in artması  $\frac{n_s}{n_o}$  nisbətini azaldır və onu sıfıra, yəni sistemi doyma

halına yaxınlaşdırır. Bu isə o deməkdir ki, enerjinin sonrakı udulması sıfıra yaxınlaşır. Bu səbəbdən

$$Z = \frac{1}{1 + 2PT_1} \quad (4.25)$$

kəmiyyəti doyma faktoru adlanır. Kvant mexanikasından məlumdur ki, məcburi keçidlərin ehtimalı

$$P = \frac{1}{n} \gamma^2 H_1^2 g(\nu) \quad (4.26)$$

ifadəsi ilə təyin olunur. Burada  $\gamma$  - hiromaqnit nisbəti,  $g(\nu)$  rezonans xəttini xarakterizə edən funksiyadır və

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (4.27)$$

normallıq şərtini ödəyir. Asanlıqla görmək olar ki, xarici kəsiməz elektromaqnit sahəsi daimi təsir göstərdiyi halda ( $H_1 \neq 0$ ) nüvə sistemi,  $H_1 = 0$  halından fərqli olaraq yeni termodinamik tarazlıq halına yaxınlaşır. (4.22) tənliyini həll etsək bu, daha aşkar görünər:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} &= \frac{n_o - n}{T_1} - 2nP = \frac{n_o}{T_1} - \frac{n(1 + 2PT_1)}{T_1} = \\ &= -\frac{1 + 2PT_1}{T_1} \left( n - \frac{n_o}{1 + 2PT_1} \right) \end{aligned} \quad (4.28)$$

və ya (4.25)-i nəzərə alsaq

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_o Z - n}{T_1 Z} \quad (4.29)$$

olar.

(4.29) tənliyindən görünür ki,  $H_1 \neq 0$  halında nüvə sistemi  $T_1 Z$  müddətində,  $\frac{1}{T_1 Z}$  - sürəti ilə özünün yeni tarazlıq halına ( $n_o Z$ ) yaxınlaşır. Həmin tənliyi həll etsək

$$n - n_o Z = (n_b - n_o Z) e^{-\frac{t}{T_1 Z}} \quad (4.30)$$

ifadəsini alarıq.

Beləliklə, doyma faktoru dərin fiziki məna kəsb edir. O, nüvə sisteminə elektromaqnit sahəsi kəsilməz təsir etdikdə sahə olmadığı hala nəzərən say artıqlığının neçə dəfə azaldığını, relaksasiya müddətinin neçə dəfə azaldığını, sistemin tarazlığa gəlmə sürətinin neçə dəfə artdığını göstərir. Doyma faktoru üçün (4.24) və (4.25) ifadələrini,  $n_o$  və  $n_s$  -in uyğun olaraq aşağıdakı qiymətlərini nəzərə alsaq

$$n_o = \frac{N\mu H_o}{kT_o},$$

$$n_s = \frac{N\mu H_0}{kT_s} \quad (4.31)$$

$T_s$  spin temperaturunun

$$T_s = \frac{T_0}{Z} \quad (4.32)$$

qiymətini alırıq.

Beləliklə, doyma faktoru, sistem tarazlıqdan çıxdıqda, spin temperaturunun qəfəs temperaturundan neçə dəfə böyük olduğunu göstərir.

## §5. Spin-spin qarşılıqlı təsiri

Biz nüvə spin sistemi ilə qəfəs arasındakı qarşılıqlı təsire baxdıq (§4). İndi isə nüvə spinlərinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsirini nəzərdən keçirək. Hər bir nüvə maqnit dipol momentinə malik olduğundan hər cüt nüvə arasında dipol-dipol qarşılıqlı təsiri mövcud olur. Başqa sözlə, hər bir nüvə yalnız xarici  $H_0$  sahəsinin deyil, eyni zamanda qonşu nüvənin yaratdığı sahənin təsirinə məruz qalır. Müxtəlif nüvələrə təsir edən bu lokal sahənin qiyməti və istiqaməti müxtəlif olacaqdır. Maqnit momenti  $\mu$  olan nüvənin maqnit dipolunun  $r$  məsafəsində yaratdığı maqnit sahəsi  $H_{lok} \sim \frac{\mu}{r^3}$  tərtibindədir. Məsafə artdıqca nüvənin yaratdığı sahə kəskin azalır. Bu, o deməkdir ki, verilmiş nüvəyə təsir edən lokal sahə yalnız onun yaxın qonşuları tərəfindən yaradılır. Nüvənin  $r = 1 \text{ \AA}$  məsafədə yaratdığı maqnit sahəsini qiymətləndirsək

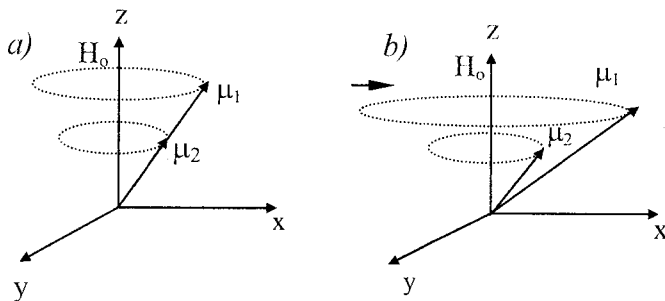
$$(H_{lok})_{max} = \frac{\mu}{r^3} \sim 5 \cdot 10^{-4} Tl \quad (5.1)$$

olar.

Beləliklə, nüvələr olan yerdə maqnit sahəsi  $H_o \pm H_{lok}$  və ya  $(H_o \pm 5)$  ersted intervalında dəyişir. Bunun nəticəsində enerji səviyyələri enlənəcək və rezonans yalnız  $\omega_o = \gamma H_i$  tezliyində deyil,  $\delta\omega_o = \gamma H_{lok}$  tezlik intervalında baş verəcək. Klassik fizika baxımından bütün nüvələr sahə ətrafında eyni bir Larmor tezliyi ( $\omega_o = \gamma H_o$ ) ilə deyil,

$$\delta\omega_o = \gamma H_{lok} \quad (5.2)$$

oblastını əhatə edən tezliklərlə fırlanacaqlar. Əgər fırlanma tezlikləri  $\delta\omega_o$  qədər fərqlənən iki nüvə başlanğıc anda sahə ətrafında eyni fazada fırlanarlarsa, (şəkil 5.1, a)



Şəkil 5.1

$$T_2 = \frac{1}{\delta\omega_o} = \frac{1}{\gamma H_{lok}} \quad (5.3)$$

müddətdən sonra onlar fazaca bir-birindən fərqlənəcəklər (şəkil 5.1, b). Lokal sahə böyük olduqca, yəni dipol-dipol qarşılıqlı təsiri böyük olduqca bu müddət daha kiçik olur. Bu müddət spin-spin qarşılıqlı təsir müddəti və ya spin-spin realksasiya müddəti adlanır. Göründüyü kimi  $T_2$  müddətində sistemin yekun maqnit momentinin  $M_x$  və  $M_y$  proyeksiyalarının orta qiymətləri sıfır bərabər olur.

## §6. Rezonans xəttinin eni

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi (§5), elektromaqnit dalğasının udulması bir tezlikdə deyil, müəyyən tezlik intervalında baş verir. Rezonans xəttinin enlənməsi bir çox səbəblərlə bağlıdır. Əvvəla, Heyzenberqin qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə

$$\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar \quad \text{və ya} \quad \Delta \nu = \frac{1}{2\pi \Delta t} \quad (6.1)$$

enlənməsi baş verir. Burada  $\Delta E$ ,  $\Delta t$  və  $\Delta \nu$  - uyğun olaraq, enerjinin, zamanın və tezliyin təyinindəki qeyri-müəyyənliklərdir. Göründüyü kimi, istənilən elementar prosesin tezliyi dəqiq müəyyən oluna bilməz ( $\Delta \nu \neq 0$ ). Hissəciklər çox uzun müddət keçsə belə, spontan şüalanma hesabına həyəcanlanmış haldan əsas hala keçirlər və rezonans xətti cüzi də olsa enlənir. Rezonans xəttinin bu cür enlənməsi təbii enlənmə adlanır. Nüvələrin sürətlərinin qiymət və istiqamətlərinin müxtəlifliyi hesabına sistemin müxtəlif hissələrində rezonans tezlikləri başqa-başqa ola bilər ki, bu da xəttin enlənməsinə gətirib çıxarır (Dopler enlənməsi).

Rezonans xəttinin enlənməsinin vacib səbəblərindən biri spin-qəfəs qarşılıqlı təsirlər hesabına nüvələrin həyəcanlanmış halda yaşama müddətinin azalmasıdır. Heyzenberqin (6.1) qeyri-müəyyənlik prinsipinə görə spin-qəfəs qarşılıqlı təsir hesabına rezonans xəttinin enlənməsi relaksasiya müddətinin tərs qiyməti ilə xarakterizə olunur  $\left(\frac{1}{T_1}\right)$ .

Rezonans xəttinin enlənməsinə ən başlıca səbəblərdən biri maqnit dipollarının birbaşa qarşılıqlı təsiridir (spin-spin qarşılıqlı təsiri) ki, o da spin-spin relaksasiya müddətinin tərs qiyməti ilə  $\left(\frac{1}{T_2}\right)$  təyin olunur.

Bərk cisimlərdə spin-spin qarşılıqlı təsir hesabına xəttin enlənməsi  $\left(\frac{1}{T_2}\right)$ , spin-qəfəs qarşılıqlı təsir hesabına enlənmədən xeyli böyük olur  $\left(\frac{1}{T_2} \gg \frac{1}{T_1}\right)$ . Lakin mayelərdə molekulaların böyük sürətlə xaotik hərəkətləri hesabına lokal maqnit sahələrinin bütün nöqtələrdəki orta qiymətləri sıfıra bərabər olur və bu zaman hər iki relaksasiya mexanizmi eyni olur ( $T_1 = T_2$ ).

Nüvə maqnit rezonansı xəttinin enlənməsinin bir səbəbi də sabit maqnit sahəsinin ( $H_0$ ) nümunənin həcmində bircinsli olmamasıdır. Belə halda müşahidə olunan (ölçülən) rezonans xətti nümunənin müxtəlif hissələrində olan nüvələrin NMR xətlərinin superpozisiyası olur ki, bu da xəttin əlavə enlənməsinə səbəb olur. Bu səbəblərin bir-birindən asılı olmadığını nəzərə alsaq, onda rezonans xəttinin eninin təcrübədən alınan qiyməti

$$\Delta\nu_{\text{rac}} = \sum_i \Delta\nu_i = \sum_i \frac{1}{T_i} = W_i \quad (6.2)$$

olmalıdır. Burada  $T_i$  və  $W_i$  – uyğun olaraq müxtəlif qarşılıqlı təsirlərə uyğun relaksasiya müddəti və səviyyələr arasında keçid ehtimallarıdır.

## §7. Molekulyar dəstələrdə maqnit rezonansı

Tərpənməz (sükunətdə olan, laboratoriya) hesablama sistemini elə seçək ki, Z oxu sabit bircinsli xarici maqnit sahəsi ( $H_0$ ) istiqamətində olsun (şəkil 7.1). Bu sahə nüvə maqnit dipoluna ( $\mu$ ) qiymət və istiqaməti

$$\vec{f} = [\vec{\mu} \times \vec{H}_0] \quad (7.1)$$

ifadəsi ilə təyin olunan qüvvə momenti ilə təsir edir. Qüvvə



momenti nüvənin mexaniki momentini dəyişdirir və onun zamanla görə dəyişməsinə bərabər olur:

$$f = \frac{d\alpha}{dt} \quad (7.1')$$

Nüvənin maqnit momenti ilə spin mexaniki momenti arasında

$$\mu = \gamma \cdot \alpha \quad (7.1'')$$

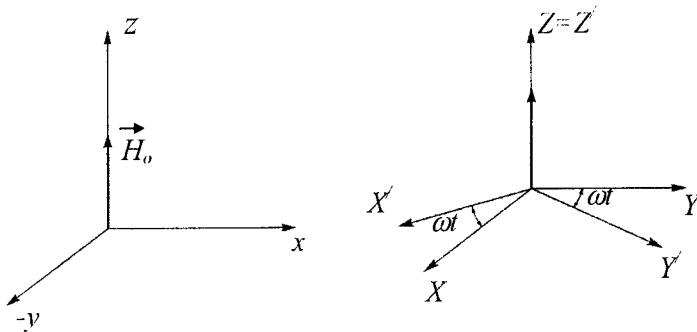
əlaqəsini nəzərə alsaq və

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\mu}{dt} \quad (7.1''')$$

ifadəsini (7.1) ifadəsində yerinə yazsaq

$$\frac{d\dot{\mu}}{dt} = \gamma [\dot{\mu} \times \vec{H}_0] \quad (7.2)$$

alırıq. (7.2)-dən görünür ki, maqnit momenti xarici sahə ətrafında



Şəkil 7.1

fında  $\omega = \gamma H_0$  tezliyi ilə fırlanır.

Bu tənliyin ən sadə həlli  $Z'$  oxu  $Z$  oxu ilə üst-üstə düşən və bu ümumi ox ətrafında  $\omega$  tezliyi ilə fırlanan  $X'Y'Z'$  koordinat sisteminə keçdikdə (şəkil 7.1) alınır. Fırlanan sistemdə

maqnit momentinin zamana görə törəməsi üçün

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \left[ (\vec{\mu} \times \vec{H}_0) - (\vec{\omega} \times \vec{\mu}) \right] \quad (7.3)$$

və ya

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma \left[ \vec{\mu} \times \left( \vec{H}_0 - \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right] \quad (7.4)$$

yazmaq olar. Bu tənlik nüvənin maqnit momentinin xarici sahədə, fırlanan sistemdə hərəkət tənliyidir. Bu tənlik, xarici sahəni  $H_{eff} = H_0 - \frac{\omega}{\gamma}$  sahəsi ilə əvəz etsək, nüvənin sükunətdə

olan sistemdə hərəkət tənliyi ilə, formaca üst-üstə düşər. Alınan nəticə göstərir ki, nüvə maqnit dipolu sükunətdə olan sistemdə sabit  $H_0$  maqnit sahəsi ətrafında  $\omega = \gamma H_0$  tezliyi ilə fırlandığı halda, fırlanan sistemdə  $H_{eff} = H_0 - \frac{\omega}{\gamma}$  effektiv sahəsi

ətrafında  $\gamma H_{eff} = \gamma \left( H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right)$  tezliyi ilə fırlanır. Əgər fırlanan

sistemin tezliyi Larmor tezliyi ilə üst-üstə düşsə, yəni  $\omega = \omega_0 = \gamma H_0$  olarsa, onda effektiv sahə sıfır bərabər olar ( $H_{eff} = 0$ ) və fırlanan sistemdə olan müşahidəçiyə görə nüvə maqnit dipolu dəyişməz qalar.

İndi isə ayrı-ayrı momentlərin presessiyasını müşahidə etmək üçün nüvə sisteminə komponentləri

$$\begin{aligned} H_x &= H_1 \cos \omega t \\ H_y &= -H_1 \sin \omega t \end{aligned} \quad (7.5)$$

olan,  $XY$  müstəvisində polarizə olunmuş  $\vec{H}$ , amplitudlu dəyişən sahə ilə təsir edək.  $\vec{H}$ , vektorunu yuxarıda daxil edilmiş  $X'$  oxu istiqamətində yönəldək. Bu halda effektiv sahə

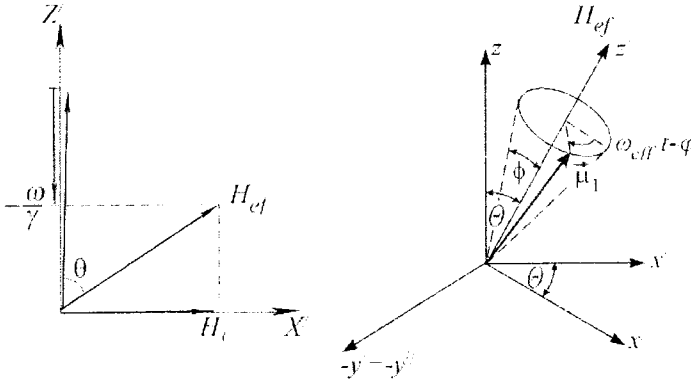
$$H_{eff} = H_1 \cdot \vec{i}' + O \cdot \vec{j}' + \left( H_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) \cdot \vec{k}' \quad (7.6)$$

olar. Burada  $\vec{i}, \vec{j}, \vec{k}$  və  $\vec{i}', \vec{j}', \vec{k}'$  tərpənməz və fırlanan sistemlərdə koordinat oxları istiqamətində vahid vektorlardır. Alınan tənlikdən görünür ki, rezonans halında ( $\omega_0 = \gamma H_0$ );  $H_{eff} = H_1$  və nüvə maqnit dipol momenti  $\vec{H}_1$  sahəsi ətrafında

$$\omega_l = \gamma H_1 \quad (7.7)$$

tezliyi ilə presessiya edir.

İndi isə ümumi halda, yəni rezonans şərti ödənmədikdə ( $\omega \neq \gamma H_0$ ) nüvə dipol momentinin hərəkətini xarakterizə edək. Bundan ötrü (7.6) tənliyini yeni koordinat sistemində ( $x'', y'', z''$ ) yazacaq. Həmin sistemi almaq üçün  $x', y', z'$  sis-



Şəkil 7.2

temini  $y'$  oxu ətrafında elə fırladaq ki, (şəkil 7.2)  $z''$  oxu təyin olunan  $H_{eff}$  sahəsi ilə istiqamətcə üst-üstə düşsün. Burada  $\theta$  fırlanma bucağı

$$\cos \Theta = \frac{H_0 - \frac{\omega}{\gamma}}{H_{eff}} \quad \text{və ya} \quad \sin \Theta = \frac{H_1}{H_{eff}} \quad (7.8)$$

bərabərlikləri ilə müəyyən olunur. Burada

$$H_{eff} = \sqrt{\left(H_0 - \frac{\omega}{\gamma}\right)^2 + H_1^2} \quad (7.9)$$

Çevrilmiş  $x''$ ,  $y''$ ,  $z''$  sistemində maqnit sahəsinin komponentləri

$$H_x'' = 0, H_y'' = 0 \quad \text{və} \quad H_z'' = H_{eff} \quad (7.10)$$

olur. Buradan  $H_{eff}$  ətrafında presessiya tezliyi üçün

$$\omega_{eff} = \gamma H_{eff} \quad (7.11)$$

alınır. Beləliklə, hər bir nüvə dipolu  $z''$  oxu ətrafında konus cızır (şəkil 7.2).

Maqnit dipol momentinin komponentlərinin sükunətdə olan sistemdə ifadələrini yazmaq üçün koordinatların əks çevrilmələrini edək. Müxtəlif dipolların başlanğıc fazalarının ( $\varphi$ ) müxtəlifliyini nəzərə alsaq, nüvə maqnit momentinin komponentləri  $x''$ ,  $y''$ ,  $z''$  sistemində

$$\begin{aligned} \mu_x'' &= \mu \sin \Phi \cos(\omega_{eff} t - \varphi), \\ \mu_y'' &= -\mu \sin \Phi \sin(\omega_{eff} t - \varphi), \\ \mu_z'' &= \mu \cos \Phi. \end{aligned} \quad (7.12)$$

$x'$ ,  $y'$ ,  $z'$  sistemində

$$\begin{aligned} \mu_x' &= \mu_x'' \cos \Theta + \mu z'' \sin \Theta, \\ \mu_y' &= \mu_y'' \\ \mu_z' &= -\mu_x'' \sin \Theta + \mu z'' \cos \Theta \end{aligned} \quad (7.13)$$

və nəhayət, sükunətdə olan sistemdə

$$\mu_x = \mu_x' \cos \omega t + \mu_y' \sin \omega t$$

$$\begin{aligned}\mu_y &= \mu_x' \sin \omega t + \mu_y' \cos \omega t \\ \mu_z &= \mu_z'\end{aligned}\quad (7.14)$$

olar. Bu tənliklər sistemini nəzərə almaqla, maqnit momentinin sükunətdə olan sistemə nəzərən komponentlərini aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\begin{aligned}\mu_x &= \mu \{ [\cos \Phi \sin \Theta + \sin \Phi \cos \Theta \cos(\omega_{eff} t - \varphi)] \cos \omega t - \\ &\quad - \sin \Phi \sin(\omega_{eff} t - \varphi) \sin \omega t \} \\ \mu_y &= \mu \{ [\cos \Phi \sin \Theta + \sin \Phi \cos \Theta \cos(\omega_{eff} t - \varphi)] \sin \omega t + \\ &\quad + \sin \Phi \sin(\omega_{eff} t - \varphi) \cos \omega t \} \\ \mu_z &= \mu [\cos \Phi \cos \Theta - \sin \Phi \sin \Theta \cos(\omega_{eff} t - \varphi)]\end{aligned}\quad (7.15)$$

Buradan görünür ki, nüvə maqnit dipol momentinin  $X$  və  $Y$  komponentləri böyük sürətlə,  $Z$  komponenti isə yavaş ossilyasiya edir. Xarici dəyişən  $H_1$  sahəsi olmadıqda isə  $Z$  komponenti sabit qalır.

Alınan münasibətlərin analizi zamanı alınan nəticələr dipol momentlərinin hərəkətlərinin müşahidə metodundan asılıdır. Rabi və onun əməkdaşları tərəfindən yaradılmış molekulyar dəstələrdə rezonans metodunda maqnit sahələrində dipol momentinin  $Z$  proyeksiyasının dəyişməsi müşahidə olunur. Bu dəyişmənin amplitudu  $\Theta = \frac{\pi}{2}$  halında maksimum,  $\Theta \neq \frac{\pi}{2}$  qiymətlərində isə azalmağa başlayır.

Nüvə induksiya metoduna gəldikdə isə burada  $\mu_x$  və  $\mu_y$  komponentlərinin dəyişməsi nəticəsində yaranan dəyişən maqnit seli ölçülür. Bu zaman ayrı-ayrı nüvələrin yox, çoxlu sayda nüvə momentləri toplusuna baxmaq lazımdır.

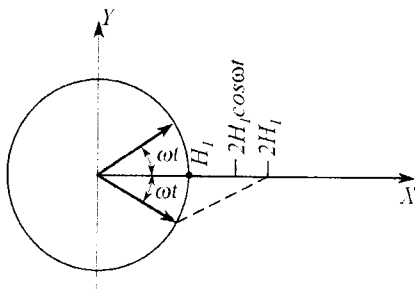
## §8. Elektromaqnit sahəsinin rezonans tezliyinə təsiri

İndiyə qədər biz dəyişən elektromaqnit sahəsinin ( $H_1$ ) dairəvi polarizə olunduğunu qəbul etmişik. Belə fırlanan sahə yaratmaq mümkündür, lakin hiromaqnit hadisələrini tədqiq etdikdə bəzi texniki çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün, adətən, xətti polarizə olunmuş elektromaqnit sahəsindən istifadə olunur.

Tutaq ki, yüksək tezlikli maqnit sahəsi ( $H_1$ ) tərənəmz sistemdə X oxuna paralel istiqamətdə yönəlmişdir:

$$H_x = 2H_1 \cos \omega t \quad (8.1)$$

İstənilən xətti polarizə olunmuş sahəni eyni amplitudlu, müxtəlif istiqamətlərdə fırlanan sahələrə ayırmaq olar (şəkil 8.1).



Şəkil 8.1

$$\begin{aligned} H_{x1} &= H_1 \cos \omega t \\ H_{x2} &= -H_1 \cos \omega t \\ H_{y1} &= H_1 \sin \omega t \\ H_{y2} &= -H_1 \sin \omega t \end{aligned} \quad (8.2)$$

Bu sahələrdən biri  $\gamma$ -nın işarəsi ilə təyin olunan «düzgün» istiqamətdə fırlanır və  $\omega_0 = \gamma H$  şərti ödənilsə rezonans hadi-

səsi baş verir. Əks istiqamətdə fırlanan sahənin tezliyi  $(-\omega_0)$  rezonans tezliyindən

$[\omega_0 - (-\omega_0)] = 2\omega_0$  qədər uzaqda yerləşir. Digər tərəfdən rezonans xəttinin eninin kiçik olduğunu  $\left(\frac{\Delta\omega_0}{\omega_0} \ll 1\right)$  nəzərə alsaq

ilk yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, «düzgün olmayan» istiqamətdə fırlanan elektromaqnit sahəsi rezonans hadisəsinə (rezonans xəttinin formasına və onun vəziyyətinə) təsir etmir.

### §9. Blox nəzəriyyəsi

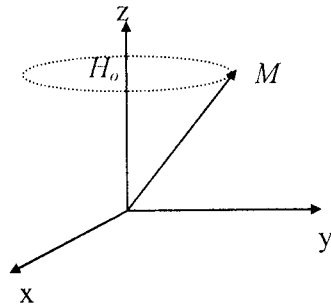
Xarici  $H_0$  maqnit sahəsində nüvə maqnit momentlərinin dəyişmə nəzəriyyəsini Blox vermişdir. O, bu dəyişmələri xarakterizə edən fenomenoloji tənliklər sistemini qurmuşdur. Blox bir nüvə üçün məlum

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{H}) \quad (9.1)$$

tənliyinin makroskopik maqnit momenti ( $M$ ) üçün də düzgün olduğunu qəbul etmişdir. Onda

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma(\vec{M} \times \vec{H}) \quad (9.2)$$

yaza bilərik. Koordinat sisteminə xarici sahəni  $Z$  oxu istiqamətində yönəltək (şəkil 9.1), (9.2) tənliyindən makroskopik momentin komponentləri üçün



Şəkil 9.1

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma(M_y H_z - M_z H_y)$$

$$\begin{aligned}\frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z H_x - M_x H_z) \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(M_x H_y - M_y H_x)\end{aligned}\tag{9.3}$$

tənliklərini yazsa bilərik. Əgər  $H_x = H_y = 0$  və  $H_z = H_0$  olduğunu (9.3)-də nəzərə alsaq

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0\end{aligned}\tag{9.4}$$

olar. Tənliklərdən görünür ki, makroskopik maqnit momenti xarici sabit ( $H_0$ ) sahə ətrafında  $\omega_0 = \gamma H_0$  - tezliyi ilə fırlanır. Əgər sistemə §8-də göstərilədiyi kimi  $xy$  müstəvisində ( $H_0$  -a perpendikulyar)  $\omega$  - tezliyi ilə fırlanan (dairəvi polarizə olunmuş) və komponentləri

$$\begin{aligned}H_1 x &= H_1 \cos \omega t \\ H_1 y &= -H_1 \sin \omega t\end{aligned}\tag{9.5}$$

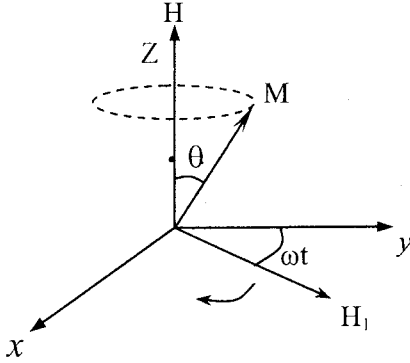
olan xarici  $H_1$  elektromaqnit sahəsi tətbiq etsək, tezliyin  $\omega = \omega_0$  qiymətində makroskopik maqnit momenti xarici sahədən maksimal aralanar (rezonansa klassik baxım).  $H_1$  sahəsinin təsiri kəsildikdə momentin uzununa ( $M_z$ ) və eninə ( $M_x, M_y$ ) komponentlərinin tarazlığa gəlmə ( $M_z \rightarrow M_0$  və  $M_x \rightarrow 0, M_y \rightarrow 0$ ) kinetikasını

$$\frac{dM_x}{dt} = \frac{M_x - 0}{T_2}$$



$$\begin{aligned}\frac{dM_y}{dt} &= -\frac{M_y - 0}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (9.6)$$

tənlikləri ilə ifadə etmək olar (şəkil 9.2).



Şəkil 9.2

(9.5) və (9.6)-nı (9.3)-də nəzərə alsaq,

$$\begin{aligned}\frac{dM_x}{dt} &= \gamma(M_y H_0 + M_z M_1 \sin \alpha t) - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= \gamma(M_z H_1 \cos \alpha t - M_x H_0 \sin \alpha t) - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= \gamma(-M_x H_1 - M_y H_1 \cos \alpha t) - \frac{M_z - M_0}{T_1}\end{aligned}\quad (9.7)$$

Blox tənliklər sistemini alırıq. Bu tənliklərə  $H_1$  ilə birlikdə  $Z$  oxu ətrafında  $\omega$  tezliyi ilə fırlanan koordinat sistemində baxaq. Momentin bu sistemdə  $H_1$ -lə fəzaca eyni komponentini  $u$ ,  $90^\circ$  fərqlənən komponentini isə  $v$  ilə işarə etsək (şəkil 9.3) və

$$M_x = u \cos \omega t - v \sin \omega t$$

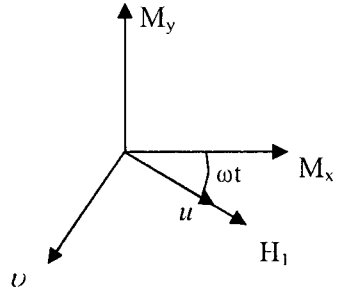
$$M_y = -u \sin \omega t - v \cos \omega t$$

və ya

$$u = M_x \cos \omega t - M_y \sin \omega t \quad (9.8)$$

$$v = -M_x \sin \omega t - M_y \cos \omega t$$

münasibətlərini nəzərə alsaq  $u$   
və  $v$  komponentləri üçün



Şəkil 9.3

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_0 - \omega)v = 0$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u + \gamma H_1 M_z = 0 \quad (9.9)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma H_1 v = 0$$

tənliklərini yaza bilərik. Onda stasionar hal üçün  $\frac{du}{dt} = 0$ ;  $\frac{dv}{dt} = 0$ ;  $\frac{dM_z}{dt} = 0$  olduğundan, (9.9) diferensial tənliklər sistemi adi cəbri tənliklər sisteminə çevrilir.

$$\frac{u}{T_2} + (\omega - \omega_0)v = 0$$

$$\frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u + \gamma H_1 M_z = 0 \quad (9.10)$$

$$\frac{dM_z}{dt} + \frac{M_z - M_0}{T_1} - \gamma H_1 v = 0$$

Bu tənliklər sistemini həll etsək

$$u = M_0 \frac{\gamma H_1 T_2^2 (\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2}$$

$$\begin{aligned} v &= -M_0 \frac{\gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ M_z &= M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \quad (9.11)$$

olduğunu tapırıq.

(9.8)-dən istifadə edərək sükunətdə olan sistemdə maqnit momentlərinin komponentləri üçün

$$\begin{aligned} M_x &= \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega) \cdot 2H_1 \cos \omega t + 2H_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ M_y &= \frac{1}{2} M_0 \gamma T_2 \frac{2H_1 \cos \omega t - T_2 (\omega_0 - \omega) 2H_1 \sin \omega t}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \\ M_z &= M_0 \frac{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \end{aligned} \quad (9.12)$$

ifadələrini alırıq.

Ümumiyyətlə, xarici dəyişən sahənin ( $2H_1 \cos \omega t$ ) təsiri ilə yaranan maqnitləşmə yüksək tezlikli dinamik qavrayıcılıqla əlaqədardır. Maqnitləşmə vektoru sahə ilə fazaca  $90^\circ$  fərqlənən komponentə malik olduğu üçün dinamik qavrayıcılıq kompleks kəmiyyətlə xarakterizə olunur. Beləliklə,  $M_x$  üçün

$$M_x = 2H_1 (\chi' - i\chi'') \cos \omega t \quad (9.13)$$

və ya

$$M_x = 2H_1 (\chi' \cos \omega t - i\chi'' \sin \omega t) \quad (9.14)$$

yaza bilərik. Burada  $\chi'$  və  $\chi''$  dinamik qavrayıcılığın uyğun olaraq həqiqi və xəyalı hissəsidirlər. (9.14)-ü (9.8) ifadəsi ilə müqayisə etsək

$$\chi' = \frac{u}{2H_1} \quad \text{və} \quad \chi'' = \frac{v}{2H_1} \quad (9.15)$$

alarıq. Histerezis hadisələri nəzəriyyəsiindən məlumdur ki, cismə təsir edən sahə ilə maqnitləşmə vektoru arasında faza fərqi olduqda sistemdə enerji udulması müşahidə olunur. Bu zaman vahid həcmdə udulan enerji

$$A = \frac{\omega}{2\pi} \int_{t=0}^{t=\frac{2\pi}{\omega}} H dM \quad (9.16)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.  $dM = \frac{dM_v}{dt} \cdot dt$  qəbul edib (9.14)-dən istifadə etsək

$$A = -2\omega\chi'' H_1^2 \quad (9.17)$$

alarıq. Beləliklə,  $\chi''$  - udulan enerjini,  $\chi'$  isə dispersiyanı xarakterizə edir. (9.11) və (9.15) ifadələrindən istifadə etsək,  $\chi'$  və  $\chi''$  kəmiyyətləri üçün  $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  şərti daxilində

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \cdot \left( \frac{(\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right) \quad (9.18)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \cdot \left( \frac{T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right) \quad (9.19)$$

olduğunu tapırıq.  $\chi'$  və  $\chi''$  kəmiyyətlərinin  $T_2(\omega_0 - \omega)$ -dan asılıqları şəkil 9.4-də göstərilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi  $\chi''$  -əyrisi rezonans udma xarakteri daşdığı halda,  $\chi'$  -əyrisi bu udulmanı müşayiət edən dispersiyanı xarakterizə edir.

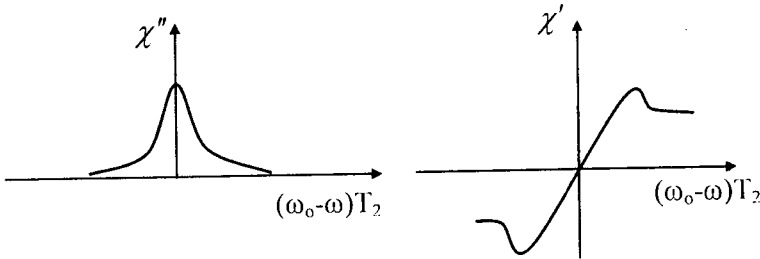
(9.17), (9.19) düsturlarından və  $M_0 = \chi_0 H_0$  ifadəsindən is-

tifadə edərək enerjinin vahid həcmdə udulmasının orta sürəti üçün  $H_1 \ll \frac{1}{\gamma\sqrt{T_1 T_2}}$  şərti daxilində

$$\frac{\omega_0 \gamma H_1^2 M_o H T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (9.20)$$

alırıq. Bu düsturdan isə §4-də daxil edilmiş rezonans xəttinin formasını xarakterizə edən  $g(\nu)$  funksiyasının ifadəsini alırıq.

$$g(\nu) = \frac{2T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2} \quad (9.21)$$



**Şəkil 9.4**

Göründüyü kimi  $g(\nu)$  funksiyasının maksimal qiyməti, spin-spin qarşılıqlı təsir müddəti ilə

$$[g(\nu)]_{max} = 2T_2 \quad (9.22)$$

kimi əlaqədardır və (9.21) ifadəsi normallıq şərtini ödəyir:

$$\int_0^{\infty} g(\nu) d\nu = 1 \quad (9.23)$$

Udma və dispersiya əyrilərini (siqnallarını) araşdırsaq, onların  $(\nu, \chi''$  və  $u, \chi')$  maksimumlarına bərabər olan qiymətlə-

rin eyni olduqlarını görürük. Doğrudan da,  $u$  və ya  $\chi'$  öz maksimum qiymətlərini  $\Delta\omega$ -nın

$$(\Delta\omega)_{max} = \frac{1}{2} \left( 1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \right)^{1/2} \quad (9.24)$$

qiymətində alır və

$$u_{max} = \frac{1}{2} \frac{\omega_o \chi_o \cdot H_1 T_2}{\left( 1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \right)^{1/2}} \quad (9.25)$$

olur. Osilyasiya edən xarici  $H_1$  sahəsi artdıqca  $u_{max}$  artır və özünün limit qiymətini alır:

$$(u_{max})_{max} = \lim_{H_1 \rightarrow \infty} u_{max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \cdot M \quad (9.26)$$

Əslində bu qiymət heç vaxt alın bilməz, çünki  $H_1$  artdıqca (9.24) ifadəsinə görə  $(\Delta\omega)_{max}$  artır və bütün mümkün olan sərhədləri keçir. Maksimum udulma isə  $\Delta\omega = 0$  olduqda alınır.

$$v_{max} = \omega_o \cdot H_1 T_2 \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (9.27)$$

$u_{max}$ -dan fərqli olaraq,  $v_{max}$  monoton olaraq artmayıb,

$$H_1 = \frac{1}{\gamma(T_1 T_2)^{1/2}} \quad (9.28)$$

olduqda özünün ən böyük qiymətini alır:

$$(v_{max})_{max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \cdot M \quad (9.29)$$

Beləliklə,  $H_1$ -in müxtəlif qiymətlərində udulmanın və dispersiyanın amplitud qiymətləri üst-üstə düşür.

Udmanın ( $\nu$  və ya  $\chi''$ ) ifadəsindən görünür ki, rezonans halında ( $\omega = \omega_0$ ) onun amplitudunun ifadəsinə

$$Z = \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (9.30)$$

vuruğu daxildir. Bu vuruğun hesabına udma siqnalının hündürlüyü yüksək tezlikli dəyişən  $H_1$  maqnit sahəsi artdıqca azalır. Bu isə nüvə maqnit rezonansının kvant mexaniki öyrənilməsi zamanı rastlaşdığımız doyma hadisəsinə (§ 4) uyğun gəlir.

Qeyd etmək lazımdır ki,  $H_1$  artdıqca  $\chi''$  azalır, ona görə də maqnit qavrayıcılığını müşahidə etmək üçün  $H_1$ -in qiymətinin mümkün qədər az olması daha əlverişlidir.

Nüvə maqnit rezonansı üzrə aparılan təcrübədə optimal şəraitin seçilməsi bu təcrübədə hansı kəmiyyətin ölçülməsindən asılıdır.  $\chi''$ -in və ya  $\nu$ -nin (9.11) və (9.19) ifadələrindən görüldüyü kimi, nüvə maqnit rezonansı xəttinin eni

$$\Delta\omega_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{T_2} \left(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (9.31)$$

olur. Beləliklə, rezonans xəttinin eni, əsasən eninə relaksasiya müddəti ilə təyin olunur. Lakin xəttin eni doyma hadisəsi hesabına da böyüyür. Məsələn, xarici elektromaqnit sahəsinin

$$H_1 = \frac{1}{\gamma(T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}} \quad (9.32)$$

qiymətində xəttin eni  $\sqrt{2}$  dəfə böyümüş olur. Bir çox hallarda  $T_2$  eninə relaksasiya müddətini rezonans xəttinin enini ölçməklə təyin edirlər. Lakin belə hallarda xəttin eninin doyma effekti hesabına artmasını da nəzərə almaq lazımdır.

Doyma hadisəsi maqnit momentinin  $M_z$  uzununa komponentinə də təsir göstərir.

Maqnit momentinin (9.12) ifadəsini rezonans halı üçün yazsaq

$$(M_z)_{\omega=\omega_0} = M_0 \frac{1}{1 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} = \chi_0 H_0 \frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (9.33)$$

alırıq. Burada statistik qavrayıcılığın əvəzinə onun

$$\chi_0 = N \frac{g^2 \mu^2 J(J+1)}{3kT} \quad (9.34)$$

ifadəsini yazsaq

$$(M_z)_{\omega=\omega_0} = N \frac{g^2 \mu^2 J(J+1)H_0}{3kT(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)} \quad (9.35)$$

olar.

Statik haldan fərqli olaraq xarici elektromaqnit sahəsi kəsilməz təsir etdikdə makroskopik maqnit momentinin rezonans qiyməti azalır. Bu spin sisteminin qəfəsə nəzərən daha böyük temperatura malik olması halına ekvivalentdir.

Spin sisteminin temperaturunu (4.32) və (9.30) düsturlarından tapmaq olar.

$$T_{\text{eff}} = T_0(1 + \gamma H_1^2 T_1 T_2) \quad (9.36)$$

## §10. İmpuls nüvə maqnit rezonansı

Əvvəlki paraqraflarda baxdığımız hallarda yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsi ( $H_1$ ) sabit maqnit sahəsi ( $H_0$ ) ilə birlikdə nüvələr sisteminə kəsilməz təsir göstərirdi. Bu zaman nüvə sisteminin stasionar halı iki əks proses bir-birini kompensasiya etdikdə yaranırdı. Bir tərəfdən  $H_1$  sahəsi nüvə sistemində məskunluqlar fərqi azaldır, digər tərəfdən bir sıra qarşılıqlı təsirlər isə onun Bolsman paylanmasına uyğun tarazlıq qiymətini bərpa etməyə çalışır.



Elektromaqnit sahəsi kəsilməz olmayıb, yalnız qısa müddət ərzində təsir göstərir, nüvələr sistemində bəzi qərarlaşmış proseslər baş verir. Elektron cihazlarının xarakterik zaman parametrləri Larmor presessiyasının  $T_2$  sönmə müddətinə nisbətən kiçik olduğundan belə prosesləri tədqiq etmək üçün təcrübələrin həyata keçirilməsi mümkündür.

Nüvələr sisteminin yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin impulsuna reaksiyasını ilk dəfə Xan müşahidə etmişdir.

Məlum olduğu kimi,  $H_0$  sabit maqnit sahəsinin təsiri ilə nüvələr sisteminin vahid həcmdəki maqnit momenti sahə ətrafında

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (10.1)$$

tezliyi ilə fırlanır, yəni Larmor presessiyası edir. Bunun nəticəsində rezonans tezliyi ilə fırlanan  $H_1$  elektromaqnit sahəsi vahid həcmdəki  $M$  momentini özünün əvvəlki sabit sahə istiqamətindəki tarazlıq vəziyyətindən  $\omega_1 = \gamma H_1$  sürəti ilə uzaqlaşdırmağa çalışır. Əgər  $H_1$  sahəsi qısa müddətdə qoşularsa və sonra onun təsiri kəsilərsə, onda maqnit momentinin dönmə bucağı impulsun təsir göstərdiyi müddətdən asılı olacaqdır. Elektromaqnit sahəsinin təsiri kəsildikdən sonra nüvələr sisteminin maqnit momenti sabit maqnit sahəsi ətrafında presessiya edərək relaksasiya və ya başqa səbəblər nəticəsində öz tarazlıq vəziyyətinə, yəni  $H_0$  sabit maqnit sahəsi istiqamətindəki vəziyyətinə qayıdacaqdır. Bu zaman, əvvəllər qeyd olunduğu kimi, maqnit momentinin uzununa komponenti özünün ən böyük qiymətinə, eninə komponentləri isə sıfıra bərabər olacaqdır. Presessiya zamanı maqnit momentinin dəyişməsi nəticəsində kəsdiyi sargıda induksiya elektrik hərəkət qüvvəsi yaranacaqdır. Yaranmış bu induksiya siqnalı Blox tərəfindən sərbəst presessiyanın sönməsi (SPS) adlandırılmışdır.  $H_1$  sahəsinin qiyməti böyük, onun  $t_{H_1}$  təsir müddəti isə kifayət qədər kiçik olduqda relaksasiya proseslərini nəzərə almamaq olar və

bu halda  $H_1$ -in təsiri ilə maqnitləşmə vektoru  $\gamma H_1 t_{H_1}$  bucağı qədər öz tarazlıq vəziyyətindən aralanacaqdır. Əgər  $H_1$  və  $t_{H_1}$  elə seçilsə ki,

$$\gamma H_1 t_{H_1} = \frac{1}{2} \pi \quad (10.2)$$

olsun, onda  $M$  vektoru dönərək  $xy$  müstəvisi üzərində olacaq,

$$\gamma H_1 t_{H_1} = \pi \quad (10.3)$$

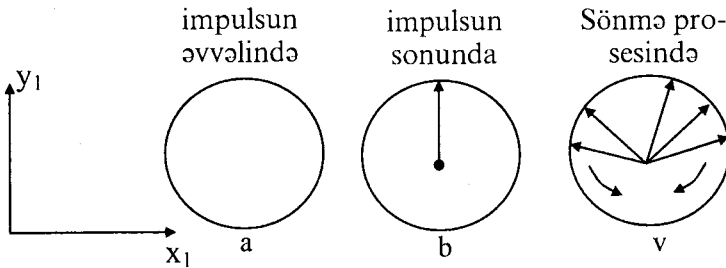
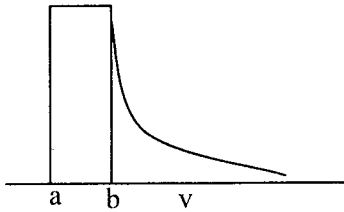
olduqda isə sahənin təsiri ilə  $M$  vektoru öz əvvəlki istiqamətinin əksinə yönələcəkdir. Bu impulsar, uyğun olaraq,  $90^\circ$ -li və  $180^\circ$ -li impulsar adlanırlar.

Əgər xarici  $H_0$  sahəsi ideal bircinsli olarsa, onda elektromaqnit sahəsinin  $90^\circ$ -lik impulsunun təsiri kəsildikdən sonra maqnitləşmə vektorunun vəziyyəti yalnız relaksasiya prosesləri ilə müəyyən olunur və  $M$ -in  $H_0$ -a perpendikulyar komponentləri ( $M_x, M_y$ )  $H_0$  ətrafında yalnız bir sabit  $\omega_0 = \gamma H_0$  Larmor tezliyi ilə presessiya edir və onların qiymətləri eksponensial olaraq  $\left( e^{-\frac{t}{T_2}} \right)$  sifra yaxınlaşır.  $M$ -in uzununa  $M_z$  komponenti isə zamandan asılı olaraq artaraq  $T_1$  müddətində özünün ən böyük qiymətini alacaqdır ( $M_z = M_0$ ).

Əgər sabit maqnit sahəsini bircinsli hesab etmək mümkün olmazsa sərbəst presessiyanın sönməsi daha sürətlə baş verəcəkdir. Tutaq ki, nüvələr sistemi hər birinin daxilində maqnit sahəsi bircinsli olan və  $M_i$  ilə xarakterizə olunan hissələrdən ibarətdir. Bu zaman hər bir hissədə olan nüvələr özünəməxsus  $\omega_i = \gamma H_i$  Larmor tezliyi ilə presessiya edəcəklər. Bu halda yekun  $\vec{M}$  momentinin yox,  $\vec{M}_i$  spin izoxromatlar toplusunun presessiyası müşahidə olunacaqdır. Bu vektorların presessiyasına Larmor tezliklərinin  $\omega_0$  orta qiyməti ilə fırlanan koordinat

sistemində baxaq.

90°-li impuls onun təsir etdiyi müddətin axırında bütün  $\vec{M}_i$  spin izoxromatlarını  $H_0$ -a perpendikulyar  $xy$  müstəvisinə gətirir. Əgər fırlanan sistemdə  $x_1$  və  $y_1$  oxlarını elə seçsək ki,  $H_1$  yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsi  $x_1$  istiqamətində olsun, onda impulsun təsiri kəsildikdən sonra bütün spin izoxromatları  $y_1$  oxuna paralel olacaqlar (şəkil 10.1)



Şəkil 10.1

İmpulsun təsiri kəsildikdən sonra spin izoxromatlar  $H_0$ -ın qeyri-bircinsliliyi ilə uyğun olaraq müxtəlif tezliklərlə  $H_0$  ətrafında fırlanacaqlar.

Beləliklə,  $\vec{M}_i$ -lərin bəziləri fırlanan sistemdən geri qalacaq, bəziləri isə onu qabaqlayacaqlar. Ona görə də qəbuledici sargıca sönən signal müşahidə olunacaqdır. Sərbəst presesiyanın sönmə (SPS) qanununu tapmaq üçün  $\vec{M}_i$ -lərdən birinə, məsələn fırlanma tezliyi orta Larmor tezliyindən  $\Delta\omega_0$  qə-

dər fərqlənən vektora baxaq. Zamanı impulsun təsirinin kəsil-  
 diyi andan hesablasaq bu vektorun amplitudu  $e^{-\frac{t}{T_2}}$  qanunu ilə  
 azalacaq və onun istiqaməti  $y$  oxu ilə  $\Delta\omega_0 \cdot t$  bucağı təşkil  
 edəcək.

Beləliklə, SPS zamandan asılı olmayan vuruqlar dəqiqliyi  
 ilə

$$\exp(-t/T_2) \int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta\omega_0) \cos(\Delta\omega_0 t) d(\Delta\omega_0) \quad (10.4)$$

şəklində olur. Burada  $g(\Delta\omega_0) d(\Delta\omega_0)$   $\vec{M}_i$  vektorunun  
 $\Delta\omega_0 + d(\Delta\omega_0)$  tezlikləri intervalında presessiya etmə ehtima-  
 lıdır. Xan fərz etmişdir ki,  $g(\Delta\omega_0)$  funksiyası

$$g(\Delta\omega_0) = \frac{2T_2^*}{1 + (\Delta\omega_0)^2 T_2^{*2}} \quad (10.5)$$

kimi təyin olunur. Burada  $\Delta\omega_0$  - rezonans xəttinin, yəni udma  
 signalının maksimumunun yarısına uyğun enidir. Beləliklə,  
 $g(\Delta\omega_0)$ -in qiymətini bilərək (10.4) ifadəsini inteqrallasaq

$$\exp\left(-\frac{t}{T_m}\right) \quad (10.6)$$

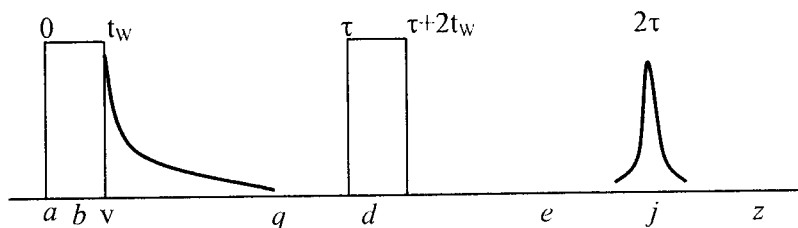
vuruğu daxil olan funksiya alarıq. Burada  $T_m$

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_2^*} \quad (10.7)$$

düsturu ilə təyin olunur.

## §11. Spin-əks səda

Məlum olduğu kimi, relaksasiya müddətlərinin çox da kiçik olmadığı hallarda, sabit  $H_0$  maqnit sahəsinin qeyri-bircinsliliyi sərbəst presessiya siqnalının sönməsini sürətləndirir. Sahənin qeyri-bircinsliliyinin NMR siqnalının sönməsinə bu cür təsiri spin-əks səda hadisəsinin kəşf olunması ilə aradan qalxdı. Xan göstərdi ki, birinci impulsun təsiri kəsildikdən  $\tau$  zaman müddəti keçdikdən sonra spin sistemə ikinci impuls təsir etdikdə  $2\tau$  zaman intervalından sonra əks-səda siqnalı meydana gəlir.

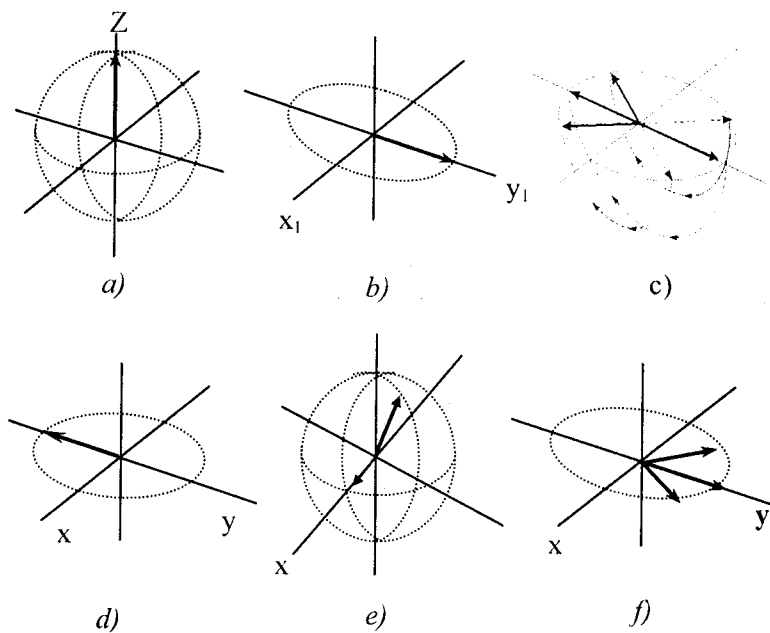


Parsell  $90^\circ$  və  $180^\circ$ -li impulsların bir-birinin ardınca nüvə sistemə təsiri metodunu hazırlamış və hadisənin keyfiyyətcə izahını vermişdir.  $90^\circ$  və  $180^\circ$ -li impulsların nüvələr sistemə təsiri və spin izoxromatlarının fırlanan sistemdə hərəkətləri sxematik olaraq şəkildə göstərilmişdir. 10.1 şəkildə olduğu kimi burada  $H_0$  sahəsinin orta qiymətinə uyğun Larmor tezliyi ilə fırlanan koordinat sistemində nüvələr sisteminin müxtəlif oblastlarına uyğun  $\vec{M}_i$  spin izoxromatlarının özünü necə aparması göstərilmişdir (şəkil 11.1).

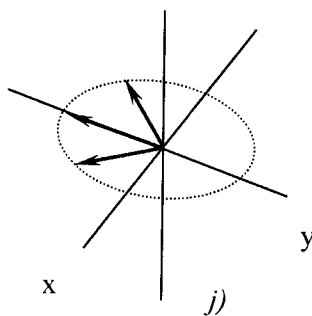
a)  $H_1$  sahəsi qoşulmazdan əvvəl nüvələr sistemi istilik tarazlıq halında olur və bütün maqnitləşmə vektorları sabit  $H_0$  sahəsinə paralel yönəlmişlər.

b) Fırlanan sistemin  $x_1$  oxu istiqamətində yönəlmiş yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin impulsunun təsiri müddətində maqnitləşmə vektorları öz tarazlıq  $Z$  oxu istiqamətində

mətindən aralanaraq  $y_1$  oxu istiqamətində yönəliirlər.



c)  $90^0$ -lik impulsun təsiri kəsildikdən sonra bütün maqnitləşmə vektorları ekvator müstəvisində  $y_1$  oxu istiqamətində yerləşirlər. İmpulsun təsir müddəti kifayət qədər kiçik olduqda heç bir relaksasiya prosesi baş vermir və maqnitləşmə vektorlarının sabit xarici sahənin qeyri-bircinsliliyi ilə bağlı səpələnməsi müşahidə olunmur.



Şəkil 11.1

q)  $H_1$  sahəsinin təsiri kəsildikdən dərhal sonra sərbəst presessiyanın sönməsi baş verir və bu isə öz növbəsində spin izoxromatlarının  $x_1, y_1$  müstəvisində

«yelpik» şəklində səpələnməsinə gətirib çıxarır.

d) Birinci impulsun təsiri kəsildikdən  $\tau$  zaman müddəti keçdikdən sonra sistemə  $2t_{H_1}$  müddətində  $180^0$ -li impuls təsir edir. Bu impulsun təsiri nəticəsində bütün  $\vec{M}_i$  vektorlar sistemi  $x_1$  oxu ətrafında  $180^0$  dönürlər.

e) İkinci impulsun təsiri qurtardıqdan sonra fırlanan koordinat sistemində hər bir vektor öz əvvəlki istiqamətində fırlanmağı davam etdirir. Lakin, indi  $180^0$  döndükdən sonra bu hərəkət vektorların səpilməsinə yox, onların bir yerə yığılmasına gətirir, başqa sözlə maqnit vektorlarından ibarət «yelpik» açılmır, yığılır.

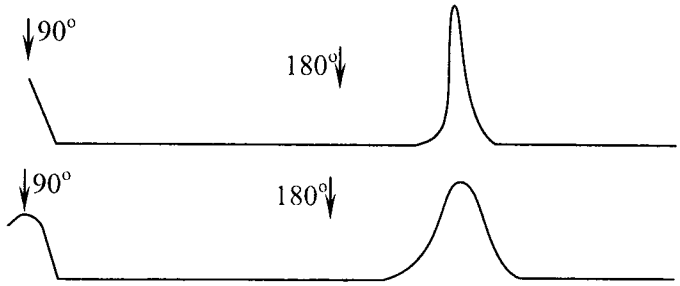
j) Birinci impulsun başlanğıcından  $2\tau$  müddəti keçdikdən sonra  $x_1, y_1$  müstəvisində olan bütün maqnitlənmə vektorları  $y_1$  oxunun əks istiqamətində toplanaraq bir istiqamətdə yönəlməklə güclü yekun maqnit momenti yaradırlar. Bu dəyişən güclü yekun maqnit momenti qəbuledici sargacda əks-səda siqnalı yaradır.

z) Əks-səda siqnalı yarandıqdan sonra maqnitlənmə vektorları yenidən səpələnirlər və bu zaman adi sərbəst presessiyanın sönməsi müşahidə olunur.

Bu diaqramların təhlili göstərir ki, həm əks-səda siqnalının, həm də SPS (sərbəst presessiyanın sönməsi) siqnalının forması maqnitlənmə vektorlarının səpilməsinin zamandan asılılığı ilə müəyyənləşir. Qeyri-bircinsli sahədə əks-səda siqnalının eni kiçik olur (şəkil 11.2).

Yuxarıda göstərilən mənzərə spin əks-səda hadisəsinə o zaman dəqiq uyğun gəlir ki, molekulaların nüvələr sisteminin eyni hissəsində yaşama müddəti çox böyük olsun. Bu zaman əks-səda siqnalının amplitudu yalnız relaksasiya prosesləri ilə təyin olunur və  $\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$  kəmiyyəti ilə mütənasib olur. Lakin mayelərdə və qazlarda diffuziyanın böyük olması sayəsində

molekullar qeyri-bircins sahədə yerlərini dəyişdirirlər və bu zaman bəzi maqnitlənmə vektorlarının sərələnmə sürəti dəyişir. Bunun hesabına nəticədə əks-səda siqnalı meydana çıxdığı



Şəkil 11.2

anda koherentliyin əlavə pozulması baş verir. Xan göstərmişdir ki, belə hallarda əks-səda siqnalının amplitudu  $\tau$ -dan

$$\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2} - k\frac{(2\tau)^2}{3}\right) \quad (11.1)$$

kimi asılı olaraq dəyişir.  $90^\circ$ -li və  $180^\circ$ -li impulsar ardıcılığı üçün

$$k = \frac{1}{4}\gamma^2 G^2 D \quad (11.2)$$

olur.

Burada  $D$  – diffuziya əmsalı,  $G$  – maqnit sahəsinin gradientinin  $\left(\frac{dH_o}{dl}\right)$  orta qiymətidir. Beləliklə, (11.1) və (11.2)-dən görüldüyü kimi əgər

$$\frac{12}{\gamma^2 G^2 D} \ll T_2^3 \quad (11.3)$$

olarsa, spin əks-səda siqnalının sönməsində əsas rolu relaksa-



siya prosesləri deyil, diffuziya prosesləri oynayır.

Qeyd etmək lazımdır ki, yuxarıda təhlil olunan proseslər başqa təsiretmə müddətlərinə malik olan impulsar üçün də müşahidə olunur.

## §12. Kimyəvi sürüşmə

İndiyə qədər nüvə maqnit rezonansına baxdığımız hallarda belə hesab edilirdi ki, nüvələr çılpaqdırlar, yəni onların ətrafındakı elektron buludu nəzərə alınmırdı. Lakin elektron buludunun nəzərə alınması NMR spektrinin xarakterini əsaslı surətdə dəyişir. Atom xarici maqnit sahəsinə gətirildikdə Larmor teoreminə görə nüvələr kimi elektronlar da sahə ətrafında precessiya edəcəklər. Elektronların bu hərəkəti induksiya diamagnet cərəyanı yaradar ki, bu cərəyan da öz növbəsində induksiya maqnit sahəsi yaradır. Elektronların nüvə olan yerdə yaratdığı bu sahə ( $H'$ ) sabit maqnit sahəsinin əksinə yönəlib, onu azaldır. Onda nüvə olan yerdə maqnit sahəsinin həqiqi qiyməti

$$\vec{H}_{\text{həq}} = \vec{H}_o + \vec{H}' \quad (12.1)$$

olar. İnduksiya maqnit sahəsi  $\vec{H}'$ , onu yaradan  $H_o$  sahəsi ilə mütənəşib olub onun əksinə yönəldiyindən

$$\vec{H}' = -\sigma \vec{H}_o \quad (12.2)$$

olar. Burada  $\sigma$  - ekranlaşma sabiti adlanır. Bu ifadəni (12.1)-də yazsaq

$$\vec{H}_{\text{həq}} = (1 - \sigma) \vec{H}_o \quad (12.3)$$

alarlıq.

Atomda elektronların radial paylanma sıxlığı ehtimalını  $\rho(r)$  ilə işarə etsək, ekranlaşma sabiti

$$\sigma = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2}{mc^2} \int_0^{\infty} \rho(r) r^2 dr \quad (12.4)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Xüsusi halda hidrogen atomunda yeganə 1s elektronun paylanma funksiyasının

$$\rho(r) = \frac{1}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{r^2}{a_0}\right) \quad (12.5)$$

olduğunu nəzərə alsaq ( $a_0$  - birinci Bor orbitinin radiusudur) ekranlaşma sabiti üçün  $\sigma = 1,75 \cdot 10^{-5}$  qiymətini alır. Çoxelektronlu atomlarda ekranlaşma sabitini hesablamaq üçün bütün elektronların ekranlaşdırıcı təsiri nəzərə alınmalıdır. Qeyd edək ki, ağır atomlar üçün  $\sigma$  kəmiyyəti  $10^{-2}$  tərtibində olur. Bəzi atomlarda və birləşmələrdə nüvələrin ekranlaşma sabitləri 12.1 cədvəlində göstərilmişdir.

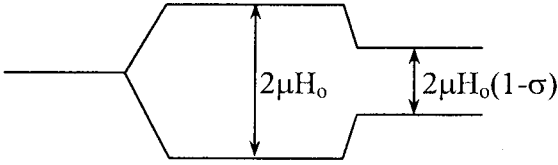
*Cədvəl 12.1*

Birləşmə	Ekranlaşma sabiti $\sigma \cdot 10^6$	Birləşmə	Ekranlaşma sabiti $\sigma \cdot 10^6$
H( $^1\text{H}$ )	18,0	H <sub>2</sub>	26,6
C( $^{13}\text{C}$ )	261,0	HB <sub>2</sub>	34,4
N( $^{15}\text{N}$ )	325,0	HCl	31,1
O( $^{17}\text{O}$ )	395,0	HE	23,1
F( $^{19}\text{F}$ )	464,0	HJ	42,3
AgH <sub>3</sub>	30,0	H <sub>2</sub> O	27,7
CH <sub>3</sub>	30,3	H <sub>2</sub> Se	33,8

Elektronlarla ekranlaşma nəticəsində nüvələrin enerji səviyyələri bir-birinə yaxınlaşır (şəkil 12.1).

Nüvələr olan yerdə həqiqi sahənin  $H_0$ -a nəzərən az olması tezliyin rezonans qiymətində ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ) NMR siqnalının itməsinə və sahəni azaldığı qədər artırıqda onun yenidən meydana gəlməsinə səbəb olur. Beləliklə, NMR xətti sürüşmüş

olur. Çılpaq nüvənin rezonans xətti ilə real nüvənin rezonans xətti arasında tezlik və ya sahə vahidləri ilə ölçülən məsafəyə



Şəkil 12.1

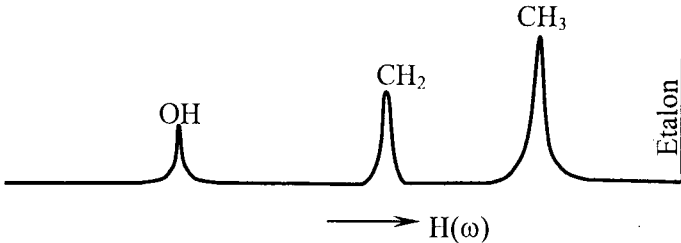
mütləq kimyəvi sürüşmə deyilir.

$$\delta_{\text{müt}} = H_{\text{həq}} - H_{\text{çılq}}$$

və ya

$$\omega_{\text{müt}} = \omega_{\text{həq}} - \omega_{\text{çılq}} \quad (12.6)$$

Deyilənlərdən aydın olur ki, molekulda eyni nüvələr müxtəlif əhatələrdə müxtəlif cür ekranlaşmış olurlar, yəni onlar üçün kimyəvi sürüşmələr də müxtəlif olur. 1949-cu ildə Nayt ilk dəfə olaraq metallarda analoji hadisəni müşahidə etmişdir (Nayt sürüşməsi). Daha sonra bir sıra tədqiqatçılar digər nüvələr üçün də kimyəvi sürüşməni müşahidə etmişlər. Buna



Şəkil 12.2

tipik misal olaraq etil spirtinin ( $CH_3, CH_2OH$ ) NMR spektrini göstərmək olar (şəkil 12.2).

Müşahidə olunan üç xətt uyğun olaraq, metil, metilen və

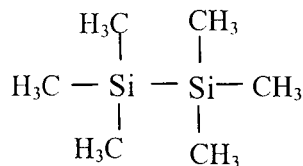
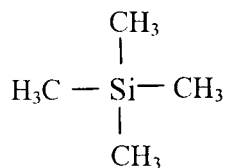
hidroksil (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, OH) qruplarının protonlarının NMR xətlərinə uyğun gəlirlər. Rezonans xətlərinin intensivliklərinin (amplitudlarının) 3:2:1 nisbətində olması xətlərin hansı qruplara aid olduğunu müəyyənləşdirməyi asanlaşdırır. Bunu həm də daha çox elektrona malik olan qrupun sahənin daha böyük qiymətində rezonans verməsi sübut edir. Nüvələrin ekranlaşması xarici sahənin qiyməti ilə mütənasib olduğundan, qrupların NMR xətləri arasındakı məsafə də sahənin qiyməti ilə mütənasib olacaqdır. Çılpaq nüvənin NMR xətti ilə qrupların NMR xətləri arasındakı məsafələr uyğun qrupun mütləq kimyəvi sürüşməsi olur. Digər tərəfdən, çılpaq nüvə olmadığından mütləq kimyəvi sürüşməni müşahidə etmək imkanı yoxdur. Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün kimyəvi sürüşmənin hesablama başlangıcı olaraq tədqiq olunan nümunədə həll olmuş etalon (daxili etalon) maddənin NMR xətti götürülür. Bu halda kimyəvi sürüşməni ifadə etmək üçün

$$\delta_H = \frac{H_x - H_{et}}{H_{et}} \cdot 10^6 \quad \text{və ya} \quad \delta_\nu = \frac{\nu_x - \nu_{et}}{\nu_{et}} \cdot 10^6 \quad (12.7)$$

adsız kəmiyyətindən istifadə etmək əlverişlidir. (12.6) ifadəsində  $\delta_H$  - çox kiçik qiymətlər aldığından  $10^6$  vuruğu istifadə olunur və kimyəvi sürüşmənin vahidi olaraq həmin nisbətə milyonda bir hissəsi qəbul olunur. Proton spektrləri üçün əksər hallarda etalon olaraq tetrametilsilan (TMS) və ya heksametildisilaksan (HMDS) maddələrindən istifadə olunur.

Bu etalon maddələrin protonları praktiki olaraq bütün üzvü maddələrin protonlarına nisbətən daha çox ekranlaşmışlar və ona görə də

onların NMR xətləri sahənin daha böyük qiymətlərində müşahidə olunur. Etalon maddənin NMR xətti eyni zamanda



sinqlet və həm də böyük intensivliyə malik olmalıdır. Bu halda onlara nisbətən başqa maddələrin rezonans siqnallarının sahə və ya tezlik şkalasındakı yerlərini (kimyəvi sürüşmələrini) asanlıqla təyin etmək olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, etalon maddənin kimyəvi sürüşməsi heç bir xarici təsir (temperatur, təzyiq və s.) nəticəsində dəyişməməli və onlar həm tədqiq olunan maddəyə nəzərən, həm də ümumiyyətlə, kimyəvi və fiziki-kimyəvi nöqtəyi-nəzərdən neytral olmalıdırlar.

Müxtəlif qrupların kimyəvi sürüşmələrini etalon maddənin kimyəvi sürüşməsinə nəzərən ifadə etmək üçün iki növ şkaladan istifadə olunur.  $\tau$  ilə işarə olunan şkalada tetrametilsilanın kimyəvi sürüşməsi şərti olaraq 10 m.b.h. qəbul olunur. Onda bu şkalada müxtəlif qrupların kimyəvi sürüşmələri mənfi qiymətlər alacaqdır. Bu şkalada əksər qrupların kimyəvi sürüşməsi 0-la 10 m.b.h. arasında qiymətlər alacaqdır.

Bəzi tədqiqatçılar  $\delta$ -şkaladan istifadə edirlər. Bu şkalada TMS-in kimyəvi sürüşməsi sıfır bərabər qəbul olunur. Bir şkaladan digərinə

$$\delta = 10 - \tau \quad (12.8)$$

düsturu vasitəsi ilə keçmək olar.

Əgər verilmiş molekulda iki və daha çox nüvələr eyni dərəcədə ekranlaşmışlarsa, yəni onların kimyəvi sürüşmələri bərabərdirlərsə, bu növ nüvələr maqnit ekvivalent nüvələr adlanırlar. Adətən bu nüvələr molekulda kimyəvi ekvivalent vəziyyətlərdə olurlar. Məsələn, etil spirtindəki metil qrupunun üç protonu ekvivalent nüvələr sistemi, metilen qrupunun iki protonu isə başqa ekvivalent nüvələr sistemi təşkil edirlər. Ona görə də verilmiş molekulun NMR spektrinin əsas xarakteristikaları kimi ekvivalent nüvələr sisteminin protonlarının sayını və hər bir sistemdəki protonların ümumi sayını götürmək olar. Bir sıra üzvi birləşmələrdə protonların kimyəvi sürüşməsi m.b.h. vahidlərində 12.2 cədvəlində verilmişdir.

Cədvəl 12.2

Maddə	Kimyəvi quruluşu	Kimyəvi sürüşmə (m.b.h.)
Tsikloproponol	$C_3H_6$	0,22
Etan	$CH_3-CH_3$	0,88
Tsikloheksan	$C_6H_{12}$	1,44
Aseton	$CH_3COCH_3$	2,17
Diletil. Sulfoksid	$(CH_3)_2SO$	2,50
Asetilen	$HC\equiv CH$	2,88
n-dioksan	$C_4H_8O_{12}$	3,56
Metilen xlorid	$CH_2Cl_2$	5,30
Etilen	$CH_2=CH_2$	5,94
Xloroform	$CHCl_3$	7,27
Benzol	$C_6H_6$	7,27

Qeyd edək ki, verilmiş qrup üçün kimyəvi sürüşmənin işarəsi onun siqnalının etalon maddəsinin siqnalına nisbətən böyük və ya kiçik maqnit sahəsində müşahidə olunması ilə əlaqədardır. Əgər tədqiq olunan maddənin nüvələrinin rezonans siqnalı etalon maddənin NMR siqnalından daha böyük sahədə müşahidə olunursa, bu halda maddənin kimyəvi sürüşməsinə müsbət, daha kiçik sahədə müşahidə olunursa mənfi hesab etmək qəbul olunmuşdur.

Yekunda nüvələrin ekranlaşması və kimyəvi sürüşmənin bir sıra səbəblərini göstərək.

1. Elektron sıxlığının müxtəlifliyi. Elektromənfi qruplarda və ya onların yaxınlığında yerləşmiş nüvələr daha çox ekranlaşmış olurlar və onların NMR xətləri sahənin kiçik qiymətlərində müşahidə olunur. Əksinə, bu tip funksional qruplardan uzaqda yerləşən nüvələr böyük kimyəvi sürüşməyə malik olurlar və onların NMR xətləri sahənin böyük qiymətlərində alınirlar.

2. Bəzi funksional qruplara və strukturlara mənsub ekranlaşma anizotropiyaya malik olur. Məsələn, benzol həlqəsində xarici sahənin təsiri ilə yaranmış cərəyanların yaratdığı lokal

maqnit sahəsi molekulun bir tərəfində xarici sahənin əksinə, başqa tərəfində isə xarici sahə istiqamətində olur. Benzol molekulunda protonlar diamaqnit, sahələrin toplanaraq bir-birini gücləndirdiyi zonada olduqlarından aromatik həlqənin NMR siqnalı sahənin kiçik qiymətlərində (6 m.b.h.) alınır.

3. Daxili elektrik sahələrinin təsiri ilə elektron buludunun sferik simmetriyası pozulur. Sferik simmetriyanın bu cür pozulması sahə ilə mütənasib olur və nüvələrin ekranlaşmasını zəiflədir.

4. Paramaqnit metalların komplekslərində cütləşmiş elektronların spini hesabına böyük kimyəvi sürüşmələr müşahidə olunur.

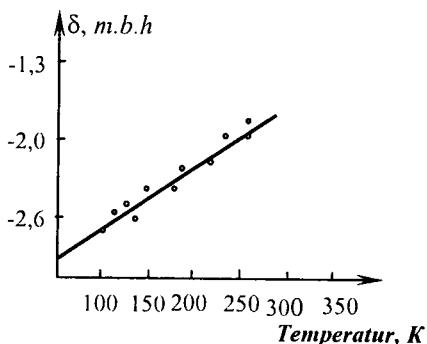
5. Bəzi həlledicilərin maddənin kimyəvi sürüşməsinə spesifik təsiri vardır. Bu təsir həlledicinin təsiri ilə komplekslərdə assosiatlar yaradan donor-akseptor, hidrogen rabitəsi və s. qarşılıqlı təsirlərlə əlaqədardır. Bu növ kimyəvi sürüşmə temperaturdan və konsentrasiyadan kəskin asılıdır. Lakin həlledicinin kimyəvi sürüşməyə təsiri onun maqnit xassələrinə görə anizotropluğu ilə də bağlı ola bilər. Ümumiyyətlə, verilmiş qrupla digər qrupların istənilən qarşılıqlı təsiri bu qrupun nüvələrinin ekranlaşmasına, yəni onun kimyəvi sürüşməsinə təsir edir.

### **§13. Hidrogen rabitəsi və kimyəvi sürüşmə**

Etil spirtinin NMR spektrinin tədqiqi göstərir ki, onun hidrosil qrupunun kimyəvi sürüşməsi temperaturdan asılıdır. Lakin etilen və metil qruplarının kimyəvi sürüşmələrinin temperaturdan asılılığı müşahidə olunmur. Təcrübə göstərir ki, hidrosil qrupunun NMR siqnalı temperatur artdıqca metilen qrupunun siqnalına yaxınlaşır. Hidrosil qrupunun metilen qrupuna nisbətən kimyəvi sürüşməsinin temperaturdan asılılığı 13.1 şəklində göstərilmişdir. Alınan nəticələr göstərir ki, temperaturun 160K-dən 350K-ə qədər artması OH qrupunun NMR siqnalını təxminən 1,6 m.b.h. qədər metilen qrupunun NMR

xəttinə, sahənin artması istiqamətində, yaxınlaşdırır.

Etil spirtinin başqa həlledicilərlə durulaşdırılması da hidrosil qrupunun NMR siqnalını sahənin böyük qiymətləri istiqamətinə sürüşdürür. Məsələn, etanolun  $\text{CCl}_4$ -də 10%-li məhlulunda OH və  $\text{CH}_2$  qruplarının arasındakı kimyəvi sürüşmə təmiz etanolun qaynama temperaturun-



Şəkil 13.1

dakı bu sürüşmənin müşahidə olunan qiymətinə bərabərdir. Kimyəvi sürüşmənin temperaturdan asılılığını etanolun ayrı-ayrı molekullarının hidrosil qrupları arasında yaranan hidrogen rabitələrinin mövcudluğu ilə izah etmək olar. Doğrudan da, spirt mole-kullarının assosiasiya (birləşmiş) və dissosiasiya etmiş (birləşməmiş, sərbəst) hallarındakı protonların maqnit ekranlaşması müxtəlif olur.

Hidrogen rabitəsinin enerjisi kimyəvi qarşılıqlı təsir enerjisi ilə fiziki qarşılıqlı təsirlərin (dipol-dipol, dispersiya və s.) enerjisi arasında müəyyən qiymətlər  $\left(5-10 \frac{kcal}{mol}\right)$  alır. Ona

görə də temperatur artdıqca hidrogen rabitələrinin bir hissəsi qırılır. Protonun hər iki halda yaşama müddəti kifayət qədər kiçik ( $10^{-3}$  saniyədən çox kiçik) olarsa, onda OH qrupunun rezonans siqnalı bu hallardakı maqnit ekranlaşmalarının orta qiymətinə uyğun tezlikdə və ya sahədə müşahidə olunacaq.

Temperatur dəyişdikcə assosiasiya və dissosiasiya olunmuş molekulların sayı dəyişdiyindən, uyğun olaraq, kimyəvi sürüşmənin qiyməti bu və ya digər istiqamətdə dəyişir. Həm temperaturun artması, həm də spirtin digər həlledicilərlə durulaşdırılması hidrogen rabitələrini qırdığına görə hər iki halda



kimyəvi sürüşmənin dəyişmə xarakteri eyni olur. Sonrakı tədqiqatlar göstərdi ki, kimyəvi sürüşmənin bu cür dəyişməsi hidrogen rabitələri olan bütün sistemlərdə eyni cür olur. Çox kiçik qarşılıqlı təsirlər nəticəsində rezonans xəttinin sürüşməsinin NMR metodu ilə tədqiqi bir çox metodlardan, o cümlədən, infraqırmızı spektroskopiya metodundan həssaslığı və spektrlərin sadəliyi ilə fərqlənir. Sərbəst hidrogen atomunun kimyəvi sürüşməsinə təyin etmək üçün ölçmələri maddənin, məsələn spirtin təsirsiz həlledicilərdə sonsuz kiçik konsentrasiyalarında və ya molekulların tam dissosiasiyaya uğramış olduğu temperaturda aparmaq lazımdır. Maddənin tam assosiasiya halı isə yalnız onun bərpa halında baş verir. Yüksək ayırddedici NMR metodunu bərk cisimlərə tətbiq etmək mümkün olmadığından maddənin bərk halında hidrogen rabitələrini öyrənmək üçün təcrübəni ərimə temperaturundan bir qədər yüksək temperaturda aparmaq lazımdır. Proton rezonansını molekullararası qarşılıqlı təsirləri tədqiq etmək üçün tətbiq etdikdə protonun molekulun assosiasiya olunmuş və assosiasiya olunmamış hallardakı kimyəvi sürüşmələrinin fərqi kimyəvi sürüşmənin sürüşməsi və ya hidrogen rabitəsi hesabına sürüşmə adlandırılır.

Hidrogen rabitəsinin yaranması hesabına kimyəvi sürüşmə bir çox sadə hidridlərdə öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr 13.1 cədvəlində göstərilmişdir. Onların kimyəvi sürüşməsi  $\text{CH}_4$  (qaz) qrupuna görə hesablanmışdır. Cədvəldən görüldüyü kimi, doymuş karbohidrogenlərdən başqa bütün maddələrdə hidrogen rabitəsi hesabına sürüşmə mövcuddur və bütün hallarda assosiasiya prosesi rezonans xəttini sahənin kiçik qiymətləri istiqamətində sürüşdürür.

Yuxarıda göstəriləni kimi, hidrogen rabitəsi yarandıqda NMR xətti adətən sahənin azalması istiqamətində sürüşür. Lakin proton bir sıra aromatik molekullarla assosiasiya etdikdə NMR signalının sahənin artması istiqamətində sürüşməsi müşahidə olunur.

Maddə	Ərimə temperaturu °S	Ölçmənin aparıldığı temperatur, °S	CH <sub>4</sub> -ə (qaz halda) nəzərən kimyəvi sürüşmə, m.b.h		Hidrogen rabitəsi hesabına kimyəvi sürüşmə, m.b.h.
			Maye halda	Qaz halda	
CH <sub>4</sub>	-184	-98	0	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-172	-88	-0,73	-0,73	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-170	-60	-5,61	-5,18	0,43
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	-82	-82	-2,65	-1,35	1,30
NH <sub>3</sub>	-77	-77	-1,00	0,05	1,05
H <sub>2</sub> O	0	0	-5,18	-0,60	4,58
HF	-92	-60	-9,15	-2,50	6,65
PH <sub>3</sub>	-133	-90	-2,26	-1,48	6,65
H <sub>2</sub> S	-83	-61	-1,58	-0,08	1,50
HCl	-112	-86	-1,60	0,45	2,05
HBr	-88	-67	2,57	4,35	1,78
JH	-50	-50	-5	13,25	2,55
CN	-14	-14	-13	-2,83	1,65

İzolə edilmiş XH molekulunda kimyəvi sürüşmə molekul daxili cərəyanlarla təyin olunur. Hidrogen rabitəsi hesabına kimyəvi sürüşmə XH---Y (Y – ikinci molekulun donor atomudur) hidrogen rabitəsi yarandıqda protona təsir edən maqnit sahəsinin dəyişməsi ilə əlaqədardır. Əgər bir molekuldan digər molekula axa biləcək cərəyanları nəzərə almasaq iki əsas effektə baxa bilərik:

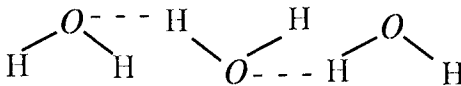
1. XH molekulundakı proton ikinci molekulun yaratdığı maqnit sahəsinin bilavasitə təsiri altında olur. Əgər sahənin bütün istiqamətlərə nəzərən ortalaşdırılmış qiyməti sıfıra bərabər olmazsa, bu sahə protonun kimyəvi sürüşməsini dəyişdirir.

2. XH molekulunun yaxınlığında Y atomunun olması XH rabitəsinin strukturunu və buna görə də onun maqnit qavrayıcılığını dəyişdirir. Bu isə öz növbəsində XH rabitəsindəki cərəyanları və eyni zamanda ekranlaşma sabitini dəyişdirir.

Birinci effekt hesabına XH molekulundakı protonun

kimyəvi sürüşməsi sahənin artması istiqamətinə sürüşür. Təcrübələr isə göstərir ki, praktiki olaraq əksər hallarda hidrogen rabitəsinin yaranması rezonans xəttini sahənin azaldığı istiqamətə sürüşdürür ki, bu da ikinci effektlə əlaqədardır.

Bir çox tədqiqatçılar belə hesab edirlər ki, hidrogen rabitəsi əsasən elektrostatik xarakter daşıyır. Belə olan halda təcrübədə hidrogen rabitəsi hesabına müşahidə olunan sürüşmələr Y atomunun XH molekulu ilə rabitəsi yaxınlığında güclü elektrik sahəsi yaratması ilə izah olunmalıdır. Doğrudan da, bu sürüşmələri keyfiyyətə belə izah etmək olar ki, yaranan elektrik sahəsi XH-də protonu rabitə əmələ gətirən elektronlardan uzaqlaşdırmağa çalışır ki, bu da protonun ətrafında elektron sıxlığını azaldır. Digər tərəfdən güclü elektrik sahəsi hidrogen atomunun diamaqnit sirkulyasiyasını çətinləşdirir. Hər iki effekt hesabına protonun ekranlaşma sabiti azalır və rezonans xətti sahənin azalması istiqamətində sürüşür. Elektrostatik modelə misal olaraq su molekulları arasında yaranan hidrogen rabitəsini göstərmək olar. Su molekulunda oksigen atomunun cütləşməmiş  $2p_y$  və  $2p_z$  elektronları ilə hər bir hidrogenin  $1s$  elektronu kimyəvi rabitə yaradırlar. Bu hidrogen atomlarından biri, digər su molekulunun elektromənfisi oksigen atomuna yaxınlaşır (hidrogen atomunun ölçüsü çox kiçik olmaqla bərabər sferik simmetriyaya malikdir). Bu zaman onsuz da qismən çılpaq olan (qismən protonlaşmış) hidrogen atomu ilə oksigen



**Şəkil 13.2**

atomu arasında güclü elektrostatik qarşılıqlı cazibə qüvvəsi yaranır ki, bu da hidrogen atomunu daha da çılpaqlaşdırır. Bunun nəticəsində hidrogenin rezonans xətti sahənin kiçik qiymətləri istiqamətində sürüşür. Elektrostatik qarşılıqlı təsir he-

sabına həyəcanlaşmış oksigen atomu özünün iki  $2p_x$  elektronlarından birini öz əvəzinə, digərini isə o biri su molekulunun çılpaq protonu əvəzinə qaytararaq, hidrogen rabitəsi adlanan zəif rabitə yaradır (şəkil 13.2).

Hidrogen rabitəsi olan sistemlərdə molekulların assosiasiya olan və assosiasiya olmayan hallarını NMR spektrlərində müşahidə etmək üçün nüvənin hər iki halda yaşama müddəti kimyəvi sürüşmənin sürüşməsinin tezlik vahidləri ilə ifadə olunmuş tərs qiymətindən böyük olmalıdır (bax: §21). Əgər spektrdə bir xətt (sinqlet) müşahidə olunursa, hidrogen rabitəsində olan protonun yaşama müddətinin həmin qiymətdən kiçik olduğunu göstərir. Belə hallarda hidrogen rabitəsi dəfələrlə qırılır və yenidən bərpa olunur. Donor atomların sayından və xassələrindən asılı olaraq NMR siqnalı maqnit sahəsinin müəyyən orta qiymətində alınır. Mübadilənin sürətinin kiçik qiymətlərində NMR spektrində hər bir hala uyğun iki rezonans xətti alınır. Mübadilə sürəti artdıqca bu xətlər bir-birinə yaxınlaşaraq ensiz bir xəttə çevrilirlər. Bu əslində Heyzenberqin

$$\Delta\nu \cdot \Delta t \sim \frac{1}{2\pi} \quad (13.1)$$

qeyri-müəyyənlik prinsipinin təzahürüdür. Burada  $\Delta\nu$  - hər iki hala uyğun rezonans xətləri arasındakı məsafə,  $\Delta t$  isə protonun verilmiş halda yaşama müddətidir. Mübadilə sürətinin kifayət qədər böyük

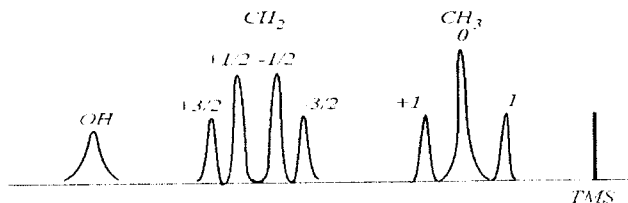
$$\Delta t \leq \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \quad (13.2)$$

qiymətində rezonans xətləri birləşirlər.

Deyilənlərə misal olaraq etil spirtinin NMR spektrini göstərmək olar. Quru etil spirtinin NMR spektri hidroksil qrupunun tripletindən və  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  qruplarının multipletlərindən ibarət olur.

Spirtdə az miqdarda sulfat turşusu əlavə etdikdə hidroksil

qrupunun protonu ilə metilen qrupunun protonları arasında qarşılıqlı təsir aradan qalxdığı üçün OH qrupunda NMR xətti singletə, metil qrupunun NMR xətti isə metilen qrupu ilə qarşılıqlı təsir hesabına tripletə çevrilir (şəkil 13.3).



**Şəkil 13.3**

Bu effekt turşunun spirtə əlavə olunması ilə qonşu spirt molekullarının hidrksil qrupları arasında sürətli mübadilənin yaranması hesabına baş verir.

Hidrksil qruplarının protonlarının müşahidə olunan NMR spektrlərinin formasına əsasən qiymətləndirilmiş mübadilə müddətləri etil spirtinə əlavə edilmiş turşu və əsasların miqdarından asılı olaraq 13.2 cədvəlində göstərilmişdir.

**Cədvəl 13.2**

Maddə	Əlavənin miqdarı, mol	$\Delta t$ , san
HCl	$1,9 \cdot 10^{-6}$	1,2
HCl	$5 \cdot 10^{-6}$	0,8
HCl	$9 \cdot 10^{-6}$	0,025
HCl	$1 \cdot 10^{-5}$	0,012
NaOH	$3,8 \cdot 10^{-6}$	0,3
NaOH	$1,25 \cdot 10^{-4}$	0,006

Qeyd edək ki, mübadilə proseslərinin və bununla əlaqədar maddənin NMR spektrinin dəyişməsi hadisəsi maddənin temperaturunun dəyişməsi zamanı da baş verir.

Etil spirtinə su əlavə etdikdə də NMR spektrində maraqlı qanunauyğunluqlar meydana çıxır. Belə ki, spirtə az miqdarda

su əlavə etdikdə spektrdə həm su molekulunun, həm də spirtin hidroksil qrupunda protonun ayrıca NMR xətləri müşahidə olunur. Suyun miqdarının sonrakı artımında, mübadilə sürətinin artması nəticəsində, suyun konsentrasiyasının müəyyən qiymətində nəhayət hər ikisinin NMR xətləri birləşirlər.

Beləliklə, hidrogen rabitəsi olan sistemlərdə temperaturu və əlavə olunan maddələrin konsentrasiyasını dəyişərək, NMR spektrini tədqiq etməklə, kimyəvi sürüşmələrin sürüşməsinə görə proton mübadiləsi proseslərinin mexanizmini və kinetikasını öyrənmək olar.

Molekullarası həyəcanlaşdırıcı qarşılıqlı təsir nəticəsində yaranmış kimyəvi sürüşməni hesablamaq üçün kobud model kimi görünə də Popl və başqaları E elektrik sahəsinə gətirilmiş sərbəst hidrogen atomuna baxmışlar və kimyəvi sürüşməni dəqiq hesablamaq üçün

$$\delta = -\frac{881}{216} \frac{a_0^3 E^2}{me^2} \quad (13.3)$$

ifadəsini tapmışlar. Burada  $a_0$  - Bor radiusudur.

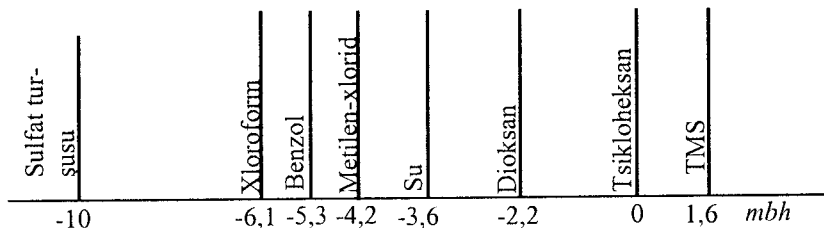
Bəzi hallarda hesab olunur ki, sistemdə hidrogen rabitəsi əmələ gəldikdə yuxarıda göstərilən əsas elektrotatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı



strukturuna uyğun kovalent rabitə də yaranır. Bu növ strukturun kimyəvi sürüşməyə təsirini qiymətləndirmək çətindir, çünki bu zaman elektron Y molekulundan XH rabitəsinə doğru dartılır və bu işə hidrogen atomunda elektron sıxlığını artıraraq onun rezonans xəttini daha güclü sahə istiqamətində sürüşdürməlidir. Əksər hallarda əks effektin müşahidə olunması onu göstərir ki, bu effekt daha güclü elektrostatik effekt tərəfindən kompensasiya olunur.

## §14. NMR spektrlərinin incə quruluşu. Dolayı spin-spin qarşılıqlı təsiri

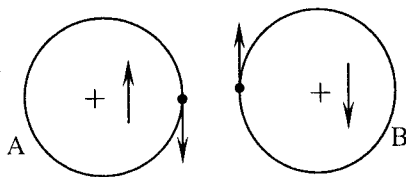
Nüvələrinin hamısı maqnit ekvivalent olan, yəni nüvələrinin hamısı eyni maqnit sahəsində olan molekulların NMR spektri ən sadə, yalnız bir xətdən (sinqlet) ibarət olur. Məsələn olaraq 14.1 şəklində bir sıra mayələrin incə quruluşu malik olmayan, yəni rezonans xətti bir komponentdən ibarət olan



Şəkil 14.1

NMR siqnallarının kimyəvi sürüşmələri göstərilmişdir. Bütün kimyəvi sürüşmələr xarici etalona görə alınmış və şkalanın sıfırı isə tsikloheksanın NMR xətti götürülmüşdür.

Molekulda bir neçə qrup maqnit ekvivalent nüvələrin NMR spektri mürəkkəb multipletliyə malik olur. Hər bir qrup maqnit ekvivalent nüvələrin NMR siqnalı digər qrup maqnit ekvivalent nüvələrlə qarşılıqlı təsir hesabına komponentlərə parçalanır. Nüvələr arasında bu növ qarşılıqlı təsir rezonans xəttinin enlənməsi ilə nəticələnən birbaşa dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərdən fərqli olaraq atomların valent elektronları vasitəsilə həyata keçir.

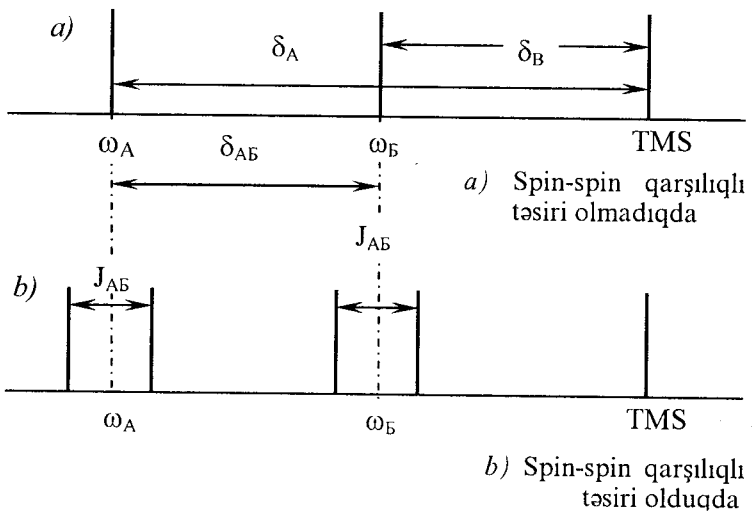


Şəkil 14.2

Nüvələrin dolayı spin-spin qarşılıqlı təsiri sadə AB molekulu üçün sxematik olaraq 14.2 şəklində göstə-

rilmişdir.

Nüvələrin hər birinin onun mənsub olduğu atomun elektronu ilə və kovalent rabitə yaradan elektronların bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri nəti-cəsində nüvələr dolayı spin-spin qarşılıqlı təsirdə olurlar. A və B nüvələrinin hər birinin spini  $\frac{1}{2}$  olarsa, onda onların hər biri  $2J + 1 = 2$  mümkün halda ola bilər. Bu halların birində nüvənin spini  $H_0$  sahəsi istiqamətində yönələrək sahəni artırır, ikinci halda isə sahənin əksinə yönələrək onu azaldır. Belə olan halda hər bir nüvə (A) qarşılıqlı təsirdə olduğu digər nüvənin (B) olduğu yerdə xarici sahəni gah artırır, gah da azaldır. Bu isə B nüvəsinin və eləcə də A nüvəsinin nüvə maqnit rezonansı xəttini iki xəttə (dubletə) parçalayır (şəkil 14.3, a və b).



Şəkil 14.3

Baxdığımız misalda dubletin komponentləri arasındakı məsafə spin-spin qarşılıqlı təsir sabiti ( $J_{AB}$ ) adlanan kəmiyyətlə xarakterizə olunur. Bu kəmiyyət nə temperaturdan, nə də xarici maqnit sahəsindən asılı deyildir. Spin-spin qarşılıqlı təsir



sabiti enerji və ya tezlik vahidləri ilə ifadə olunur. Rezonans xəttinin parçalanmasına səbəb olan maqnit sahələrinin molekulun daxilində yarandığını nəzərə alsaq, spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin xarici sahədən asılı olmadığını asanlıqla başa düşmək olar. Bir çox hallarda ayrı-ayrı nüvələrin və ya maqnit ekvivalent nüvə qruplarının qarşılıqlı təsir sabitləri onların kimyəvi sürüşmələrindən çox kiçik olur və bu halda molekulun NMR spektri yaxşı ayırd edilə bilir:

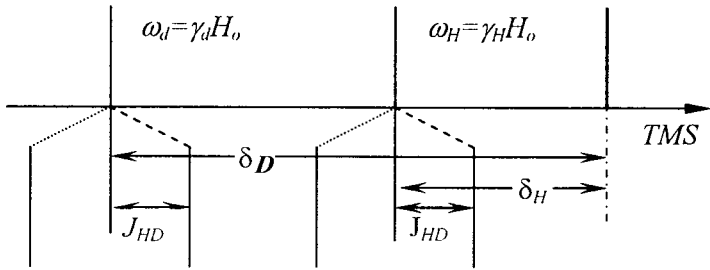
$$\begin{aligned} J_{AB} &\ll \delta_A \\ J_{AB} &\ll \delta_B \end{aligned} \quad (14.1)$$

Bu növ spektrlər birinci tərtib və ya sadə spektrlər adlanır. Nüvələrin spinləri müxtəlif olan iki atomdan təşkil olunmuş hidrogen deyterium (HD) molekuluna baxaq. Protonun spini  $\frac{1}{2}$ , deytronun spini isə 1 olduğundan, uyğun olaraq, proton  $2 \cdot \frac{1}{2} + 1 = 2$  halda, deytron isə  $2 \cdot 1 + 1 = 3$  halda olacaqlar.

Protonun spini  $+\frac{1}{2}$  olan halda deytronun olduğu yerdə protonun yaratdığı maqnit sahəsi güclənəcək, əksinə protonun spini  $-\frac{1}{2}$  olan halda isə zəifləyəcək. Bu zaman pozulmuş rezonansın bərpa olunması üçün birinci halda xarici sahə azaldılmalı, ikinci halda isə artırılmalıdır.

Beləliklə, proton deytronun NMR xəttini iki xəttə parçalayır. Deytronun spini 1 olduğundan o proton olan yerdə maqnit sahəsini gah azaldır (spin kvant ədədi  $-1$  qiymətini alır), gah artırır (spin kvant ədədi  $+1$  qiymətini alır), gah da heç bir təsir göstərmir (spin kvant ədədi 0 qiymətini alır). Deytronun spin kvant ədədinin üç qiymətinə uyğun olaraq o, protonun rezonans xəttini üç xəttə (tripletə) parçalayır. Bu üç xətdən biri sahənin əvvəlki, digər ikisi isə sahənin böyük və kiçik qiy-

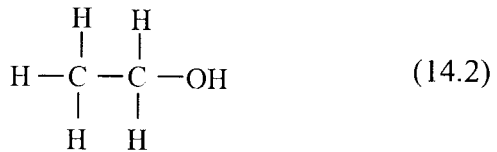
qiymətlərinə uyğun yerləşir (şəkil 14.4).



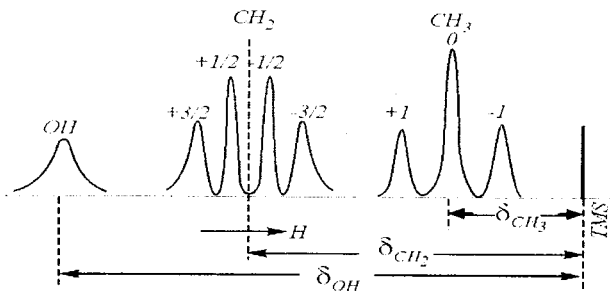
Şəkil 14.4

Daha bir molekulda, məsələn, etil spirti molekulunda ayrı-ayrı ekvivalent qrupların spin-spin qarşılıqlı təsirinə baxaq.

Etil spirtinin ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) struktur formulundan



görüldüyü kimi molekulda protonları bir-biri ilə maqnit ekvivalent olan üç qrup  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  və  $\text{OH}$  qrupları vardır. Etil spirti molekulun təcrübədən alınan NMR spektri 14.5 şəklində gö-



Şəkil 14.5

stərilmişdir. Etil spirtinin bu şəkindəki NMR spektrindən

görünür ki, OH qrupunun protonu  $\text{CH}_2$  və  $\text{CH}_3$  qruplarının protonları ilə spin-spin qarşılıqlı təsirdə olmadığından ( $^{12}\text{C}$  nüvəsinin maqnit momenti sıfır bərabərdir) onun rezonans xətti parçalanmayıb, lakin  $\text{CH}_2$  və  $\text{CH}_3$  qruplarının protonları bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olduğundan onların rezonans xətləri multiplətlərdən ibarətdirlər.

Hidroksil qrupunun spin-spin qarşılıqlı təsirə məruz qalmamasının səbəbi ondan ibarətdir ki, əvvəlki paraqrafda qeyd olunduğu kimi, bu təsirin intensivliyi protonlar bir-birindən uzaqlaşdıqca sürətlə zəifləyir və dörd-beş rabitədən sonra praktiki olaraq sıfır bərabər olur. Hər hansı qrupun olduğu yerdə maqnit sahəsinin qiyməti yaxın qonşu qrupun protonlarının spinlərinin cəmi (tam spini) ilə müəyyən olunur. Metil ( $\text{CH}_3$ ) və metilen ( $\text{CH}_2$ ) qruplarının protonlarının maqnit momentlərinin xarici sahə istiqamətindəki proeksiyalarını müəyyən edən spin ədədlərinin mümkün olan qiymətləri aşağıdakı diaqramda göstərilmişdir. Bu sxemdən görünür ki,  $\text{CH}_2$  qrupunun protonlarının tam spini ya xarici sahə istiqamətində olaraq onu artırır (+1), ya sahənin əksinə yönələrək onu azaldır (-1), ya da xarici sahəyə təsir göstərmir (sahəni dəyişmir (0)). Tam spinin sıfır qiyməti alma ehtimalı +1 və -1 qiymətlərini alma ehtimalından iki dəfə böyükdür. Başqa sözlə,  $\text{CH}_2$  qrupunun tam spininin proyeksiyası sıfır olduğu halda yaşama müddəti bu proyeksiyanın  $\pm 1$  olduğu halların hər birində yaşama müddətindən iki dəfə böyükdür. Deyilənlərdən aydın olur ki,  $\text{CH}_2$  qrupunun protonları spin-spin qarşılıqlı təsir nəticəsində  $\text{CH}_3$  qrupunun protonlarının rezonans xəttini üç xəttə parçalayacaq.  $\text{CH}_3$  qrupunun protonlarının tam spininin proyeksiyası isə, sxemdən görüldüyü kimi, dörd qiymət, yəni  $+\frac{3}{2}$ ,  $+\frac{1}{2}$ ,  $-\frac{1}{2}$ ;  $-\frac{3}{2}$  qiymətlərini alır.

Tam spinin  $+\frac{1}{2}$  və  $-\frac{1}{2}$  qiymətlərini alma ehtimalları bir-birinə bərabər olub,  $+\frac{3}{2}$  və  $-\frac{3}{2}$  qiymətlərini alma

HO	CH <sub>2</sub> qrupu	Tam spin	CH <sub>3</sub> qrupu	Tam spin
↑	↑↑	+1	↑↑↑	+3/2
	↑↓	0	↑↑↓	+ $\frac{1}{2}$
	↓↑	0	↑↓↑	+ $\frac{1}{2}$
	↓↓	-1	↓↑↑	+ $\frac{1}{2}$
			↑↓↓	- $\frac{1}{2}$
			↓↓↑	- $\frac{1}{2}$
			↓↑↓	- $\frac{1}{2}$
			↓↓↓	-3/2

ehtimallarının hər birindən üç dəfə böyük olur. CH<sub>3</sub> qrupunun tam spini CH<sub>2</sub> qrupunun olduğu sahəni dəyişdirir və uyğun olaraq CH<sub>2</sub> qrupunun NMR xəttini 4 xəttə parçalayır.

Gördüyümüz kimi, spini  $\frac{1}{2}$  olan iki nüvə bir-biri ilə spin-

spin qarşılıqlı təsirində olduqda, hər bir nüvə o biri nüvənin NMR signalını iki xəttə (dubletə) parçalayır və hər bir halda nüvənin olma ehtimalı eyni olduğu üçün bu dubletlərin intensivlikləri bir-birinə bərabər olur. Əgər hər hansı verilmiş nüvənin qonşusu iki ekvivalent nüvələrdən ibarətdirsə, onda bu iki nüvənin NMR xəttini ehtimallar fərqi görə intensivliklərinin nisbəti 1:2:1 olan üç xəttə parçalayır. Həmin verilmiş nüvə və ekvivalent nüvələr qrupu 3 qonşu ekvivalent nüvələrlə spin-spin qarşılıqlı təsirdə olduqda isə onun NMR xətti intensivliklərinin nisbəti 1:3:3:1 olan dörd xəttə parçalanır, 4 nüvə ilə əhatə olunmuşsa intensivliklərin nisbəti 4:6:4:1 olan 5 xəttə parçalanır və s. Beləliklə, aydın olur ki, spini  $\frac{1}{2}$

olan  $n$  qonşu ekvivalent nüvə ilə spin-spin qarşılıqlı təsirdə olan nüvənin və ya nüvələr qrupunun NMR xətti  $n + 1$  xəttə parçalanacaqdır.

Qeyd edək ki, sadə spektrlərdə verilmiş nüvə spini  $J$  olan  $n$  sayda nüvə ilə spin-spin qarşılıqlı təsirdə olarsa, onda NMR xətti

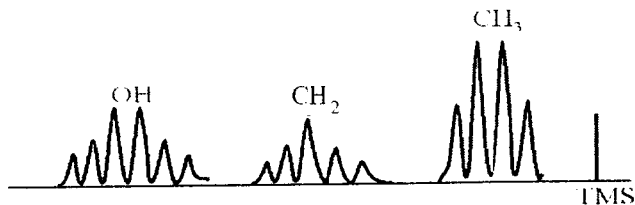
$$Z = 2nJ + 1 \quad (14.3)$$

sayda xəttə parçalanır. Bu zaman multipletlərin intensivlikləri nisbəti aşağıdakı sxemdə göstərilən kimi olur.

Qonşu nüvələrin sayı, $n$	Multiplet xətlərin intensivlikləri nisbətləri
1	1:1
2	1:2:1
3	1:3:3:1
4	1:4:6:4:1
5	1:5:10:10:5:1
6	1:6:15:20:15:6:1
7	1:7:21:35:21:7:1
8	1:8:28:56:70:56:28:8:1

Sadə spektrlərə bir neçə misal göstərik.

a) Qeyd etmişdik ki, etil spirtinin şəkildə göstərilən NMR spektri hidroksil qrupu metil və metilen qrupları ilə spin-spin

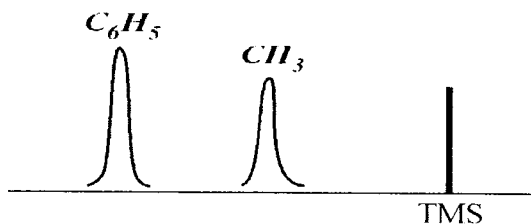


Şəkil 14.6

qarşılıqlı təsirdə olmayan və metil qrupu ilə metilen qrupları-

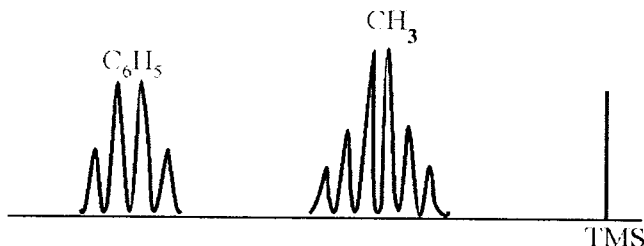
nın bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olan halına uyğundur. Bu üç qrupun hər biri digərləri ilə spin-spin qarşılıqlı təsirdə olarlarsa etil spirtinin birinci tərtib spektri 14.6 şəklindəki kimi olardı.

b) Toluolun metil və benzol qrupları spin-spin qarşılıqlı təsirdə olmazlarsa toluolun NMR spektri 14.7 şəklindəki kimi,



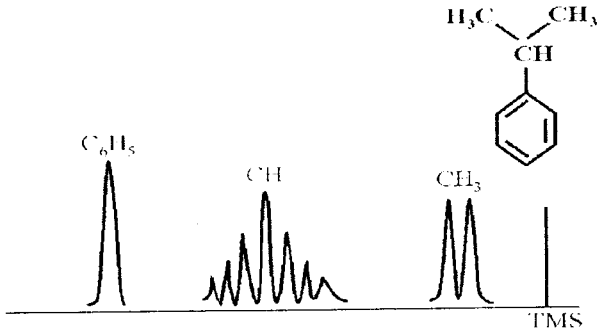
Şəkil 14.7

bir-biri ilə spin-spin qarşılıqlı təsirdə olsalar isə 14.8 şəklindəki kimi olacaqlar.



Şəkil 14.8

v) İzopropil benzolda benzol həlqəsinin protonları ilə  $\text{CH}_3$  və  $\text{CH}$  qruplarının protonları spin-spin qarşılıqlı təsirdə olmayıb,  $\text{CH}_3$  qrupunun protonları ilə  $\text{CH}$  qrupunun protonları nüvə spin-spin qarşılıqlı təsirində olarlarsa, onun NMR spektri 14.9 şəklindəki kimi olar.



Şəkil 14.9

### §15. Spin-qəfəs relaksasiyası. BPP nəzəriyyəsi

§4-də göstərildiyi kimi, enerjinin həyəcanlaşmış nüvə sistemindən digər sərbəstlik dərəcələrinə verilməsi bu sistemin istilik tarazlıq halına gəlməsinə səbəb olur və xüsusi halda, mayelərdə rezonans xəttinin enini müəyyən edir.

Ən sadə hal kimi spinləri  $1/2$  olan nüvə sistemində baxaq. Bu halda nüvələr yalnız maqnit momentinə malikdirlər və yalnız flüktuasiya edən lokal maqnit sahələri ilə qarşılıqlı təsirdə olurlar. Buna görə də belə sistemlərdə istilik tarazlıq halının yaranması, yəni spin sisteminin relaksasiya etməsi onların maddənin daxilində olan lokal maqnit sahələri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində mümkün olur. Molekulyar hərəkətlər nəticəsində üç növ lokal flüktuasiya maqnit sahələri mövcud ola bilər: a) digər nüvələrin yaratdığı sahələr, b) cütləşməmiş elektronların yaratdığı sahələr və v) statik  $H_0$  sahəsinin molekulda xili və molekullararası səbəblərdən dəyişən ekranlaşması hesabına yaranan sahələr.

Spini  $J > \frac{1}{2}$  olan nüvələr maqnit momentindən əlavə elektrik kvadrupol elektrik momentlərinə də malikdirlər və bu kvadrupol momentləri maddənin digər sərbəstlik dərəcələri ilə bağlı olan dəyişən elektrik sahələri ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq əlavə relaksasiya (elektrik relaksasiyası) mexanizmi yaradırlar.

Flüktuasiya edən lokal maqnit sahələrinin təsiri altında olan ayrıca götürülmüş nüvənin müxtəlif halları arasındakı keçid ehtimallarına baxaq. Spin-qəfəs qarşılıqlı təsir nəticəsində nüvənin enerji səviyyələri arasındakı keçidlər nüvə maqnit rezonansının əsasında duran yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin təsiri nəticəsində baş verən keçidlərin analogudur. Məlum olduğu kimi, əgər statik sahə  $Z$  oxu istiqamətində yönəlsə, onda

$$\omega_o = \gamma H_o \quad (15.1)$$

rezonans tezliyi ilə osilyasiya edən və  $X$  və ya  $Y$  oxları istiqamətində yönəlmiş maqnit sahəsi nüvələrin enerji səviyyələri arasında keçidlər yarada bilər.

Flüktuasiya edən  $H'(t)$  sahəsini müxtəlif mümkün tezliklərlə osilyasiya edən sahələrin cəmi kimi göstərmək olar.

$$H'(t) = H(0) + H(\omega_1) + H(\omega_2) + \dots \\ \dots + H(\omega_o) + \dots + H(\omega_n) \quad (15.2)$$

Bu zaman enerji səviyyələri arasındakı keçid bu sahənin  $\omega_o = 2\pi\nu_o$  tezliyi ilə osilyasiya edən komponenti tərəfindən induksiya olunur. Beləliklə, spin-qəfəs qarşılıqlı təsirin intensivliyi lokal sahələrin qiyməti və fluktuasiya etmə tezliyi ilə müəyyən olunur.

Spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvələrin enerji səviyyələri arasındakı



yeganə keçidi flüktuasiya edən  $H'(t)$  sahəsinin  $H'_x$  və  $H'_y$  komponentləri yaradır.

Kvant mexanikəsindən məlumdur ki, spinlə flüktuasiya edən lokal sahə arasındakı qarşılıqlı təsir üçün Hamilton operatoru

$$\hat{H}' = -\gamma \hbar \hat{J} \cdot H'(t) \quad (15.3)$$

şəklində, onun  $J_z = -\frac{1}{2}$  və  $J_z = +\frac{1}{2}$  halları arasındakı matris elementi isə

$$\begin{aligned} \left( -\frac{1}{2} \left| \hat{H}' \right| \frac{1}{2} \right) &= -\gamma \hbar \left[ \left( -\frac{1}{2} \left| J_x \right| \frac{1}{2} \right) H'_x + \left( -\frac{1}{2} \left| J_y \right| \frac{1}{2} \right) H'_y \right] \\ &= -\frac{1}{2} \gamma \hbar [H'_x(t) + iH'_y(t)] \end{aligned} \quad (15.4)$$

şəklində olur.

Bu matris elementinin orta kvadratı

$$\left( -\frac{1}{2} \left| \hat{H}' \right| \frac{1}{2} \right)^2 = \frac{1}{4} \gamma^2 \hbar^2 \overline{(H'_x{}^2 + H'_y{}^2)} = \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar^2 \overline{H'_x{}^2} \quad (15.5)$$

zamanın təsadüfi funksiyasıdır.

Flüktuasiya edən həyəcanlaşdırıcı sahənin təsiri ilə nüvə sisteminin yuxarıda göstərilən iki halı arasındakı  $W_{\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}}$  keçid

ehtimalının kvant-mexaniki hesablanması

$$W_{\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} = \hbar^2 \overline{\left( -\frac{1}{2} \left| H' \right| \frac{1}{2} \right)^2} \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (15.6)$$

qiymətini verir.

(15.6) düsturundan görünür ki, keçid ehtimalını və onunla

$$\frac{1}{T_1} = 2W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} \quad (15.7)$$

kimi ifadə ilə əlaqədar olan  $T_1$  spin-qəfəs relaksasiya müddətini tapmaq üçün nüvə sistemində lokal sahələrin flüktuasiyasının xarakterini bilmək lazımdır. Blombergen, Persell və Paund (BPP)  $H'(t)$  sahəsinin flüktuasiyasını tapmaq üçün müəyyən şərtlər daxilində Broun hərəkəti nəzəriyyəsindən istifadə etmişlər.  $H'(t)$  sahəsinin flüktuasiyası bir-biri ilə xaotik olaraq toqquşmalar nəticəsində həyəcanlanan atom və molekulların fırlanma və irəliləmə hərəkətləri nəticəsində meydana çıxır. Broun hərəkəti nəzəriyyəsini belə nüvə sisteminə o zaman tətbiq etmək mümkün olar ki, molekulun dönməsinə və ya öz ölçülərinə bərabər məsafəyə yerdəyişməsinə sərf olunan zaman müddətində o çoxlu sayda toqquşmalara məruz qalsın. Broun hərəkəti nəzəriyyəsi demək olar ki, bütün mayelərə tətbiq oluna bilər, lakin qazlara tətbiq oluna bilmir. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, qaz molekulları iki toqquşma arasında çoxlu sayda fırlanmalar etməyə macal tapırlar.

Broun hərəkəti nəzəriyyəsindən flüktuasiya edən sahənin spektrində tezliklərin  $K(\nu)$  paylanması üçün

$$K(\nu) \approx \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (15.8)$$

ifadəsi alınır. Burada  $\tau_c$  - təsadüfi prosesi xarakterizə edən korrelyasiya müddətidir.  $\tau_c$  müddətində  $H'(t)$  sahəsi özünün əvvəlki qiymətini "yaddan çıxarır". Matris elementinin (15.5) qiymətini keçid ehtimalının (15.6) ifadəsində yerinə yazsaq

$$W_{-\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}} = \frac{\overline{\gamma^2 H_x'^2 \tau_c}}{1 + \omega_o^2 \tau_c^2} \quad (15.9)$$

alarıq. Burada  $\omega_o = \gamma H_o$  Larmor tezliyidir. Əgər  $\tau_c$  korelyasiya müddəti larmor tezliyinin tərs qiymətindən  $\left( \tau_c = \frac{2\pi}{\omega_o} \right)$  kiçik olarsa ( $\tau_c \ll \tau_o$ ), yəni maqnit momentinin bir dəfə Larmor fırlanması müddətində  $\left( \tau_o = \frac{1}{\nu_o} \right)$  çoxlu sayda flüktuasiya baş verərsə (çoxlu sayda toqquşmalar baş verərsə), (15.9) düsturunun məxrəci vahidə bərabər olar və (15.9) ifadəsi

$$W_{-\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}} = \gamma^2 \overline{H_x'^2} \tau_c \quad (15.10)$$

şəklinə düşər. Onda (15.7)-yə görə

$$\frac{1}{T_1} = 2\gamma^2 \overline{H_x'^2} \cdot \tau_c \quad (15.11)$$

olar.

Qeyd edək ki, xarici  $H_o$  sahəsi ilə bağlı olmayan flüktuasiya edən sahələr üçün relaksasiya müddəti (15.11)-ə görə  $\nu_o$  rezonans tezliyindən asılı deyildir. Flüktuasiya edən  $H'$  lokal sahəsi izotrop olduqda (15.11) ifadəsi

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \gamma^2 \overline{H_x'^2} \cdot \tau_c \quad (15.12)$$

kimi olar.

## §16. Maqnit nüvələrin dipol qarşılıqlı təsiri

Verilmiş nüvələrin olduğu yerdə digər nüvələrin yaratdığı maqnit sahələrini molekul daxili (molekuldakı digər nüvələrin yaratdığı sahələr) və molekullararası (digər molekulların nüvələrinin yaratdığı sahələr) sahələrə ayırmaq olar.

Əgər molekulu sərt qəbul etsək, yəni nüvələrarası  $b$  məsafəsinə sabit qəbul etsək, onda sahənin orta qiymətini molekulun müxtəlif istiqamətlərinə görə hesablamaq lazımdır.

$\mu'$  maqnit momentinə malik olan nüvənin özündən  $b$  məsafəsində yaratdığı sahənin radial və tangensial komponentləri, uyğun olaraq,

$$H'_r = \frac{2\mu' \cos \theta}{b^3} \quad (16.1)$$

və

$$H'_t = \frac{2\mu' \sin \theta}{b^3} \quad (16.2)$$

olduğundan onun orta kvadratı

$$\overline{H'^2} = \frac{(4 \cos^2 \theta + \sin^2 \theta) \mu'^2}{b^6} = \frac{2\mu'^2}{b^6} \quad (16.3)$$

kimi olar. Kvant mexanikasına görə

$$\mu'^2 = \hbar^2 \gamma'^2 J(J+1) \quad (16.4)$$

olduğundan spini  $\frac{1}{2}$  olan nüvə sistemi üçün sahənin orta kvadratı

$$\overline{H'^2} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \gamma'^2}{b^6} \quad (16.5)$$

qiymətini alır. (16.5)-dən sahənin orta kvadratının qiymətini

(15.12)-də yerinə yazsaq, spin-qəfəs relaksasiya müddəti üçün

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma^2 \gamma'^2 \hbar^2}{b^6} \tau_c \quad (16.6)$$

alarıq. Bu düstur eyni olmayan ( $\gamma' \neq \gamma$ ) nüvələr üçün doğrudur. Eyni nüvələr üçün isə

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{b^6} \tau_c \quad (16.7)$$

qiyməti alınmışdır. (16.6) düsturundakı mayenin molekulunun fırlanma hərəkətinin  $\tau_c$  korelyasiya müddətini tapmaq üçün BPP Debayın dielektrik sabitinin dispersiyası nəzəriyyəindən istifadə etmişlər. Özlü mayedə fırlanan sfera modelinə əsaslanan Debay nəzəriyyəindən korelyasiya müddəti üçün aşağıdakı ifadə alınmışdır.

$$\tau_s = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad (16.8)$$

Burada  $\eta$  - özlülük əmsalı,  $a$  sferanın radiusudur. (16.8)-i (16.7)-də yazsaq spin-qəfəs relaksasiya müddətinin molekul daxili hərəkətlə əlaqədar olan qiymətini alarıq:

$$\left( \frac{1}{T_1} \right)_{daxili} = \frac{2\pi\eta a^3 \hbar^2 \gamma^4}{b^6 kT} \quad (16.9)$$

BPP öz nəzəriyyələrini suya  $t = 20$  °S-də tətbiq etmişlər və  $\eta = 0,01 p_z$ ,  $a = b = 1,5 \cdot 10^{-8} sm$  qəbul edərək  $\tau_c$  və  $1/T_1$  üçün

$$\tau_c = 0,35 \cdot 10^{11} san \quad \text{və} \quad \left( \frac{1}{T_1} \right)_{daxili} = 0,26 san^{-1} \quad \text{qiymətlərini al-}$$

mışlar.

Spin-qəfəs relaksasiya müddətinin verilmiş nüvənin mole-

kullararası qarşılıqlı təsirlə, yəni digər molekulların nüvələrinin maqnit sahələri ilə qarşılıqlı təsirlə əlaqədar olan payını müəlliflər (BPP) diffuziya hadisələri ilə əlaqələndirmişlər.

Tutaq ki, hər bir molekulun iki maqnit nüvəsi vardır. Bu halda alınan nəticəni suya tətbiq etmək olar. Mərkəzi molekuldan  $r$  ilə  $r+dr$  məsafələri arasında yerləşən nüvələrə baxaq. Bu molekulların mərkəzi nüvə olan yerdə yaratdıqları maqnit sahələr bütün istiqamətlər üzrə götürülən orta qiyməti

$$\left( \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma^4 / b^6 \right) \cdot \tau_c \text{ olur. } \tau_c \text{ isə molekulun } r \text{ məsafəsinə diffu-}$$

ziya etməsi üçün sərf olunan zamana bərabər götürülür. Hər iki molekulun hərəkət etdiyini nəzərə alsaq

$$\tau_c = \frac{r^2}{12D} \quad (16.10)$$

yaza bilərik. Burada  $D$  – diffuziya əmsalıdır.  $\left( \frac{1}{T_1} \right)_{mol.arası}$  -nin

yekun qiymətini tapmaq üçün onun ifadəsində sahənin və  $\tau_c$  -nin (16.10) qiymətlərini yazmaqla toxunan iki sfera arasındakı  $r = 2a$  məsafəsindən kənarında inteqrallamaq və  $2N_0$ -a vurmaq ( $N_0$  – vahid həcmdəki nüvələrin sayıdır) lazımdır. Bu

zaman  $\left( \frac{1}{T_1} \right)_{mol.ar}$  üçün

$$\begin{aligned} \left( \frac{1}{T_1} \right)_{molek.arası} &= 2N_0 \int_{2a}^{\infty} \frac{2}{r^6} \frac{\hbar^2 \gamma^4}{12D} \frac{r^2}{4\pi r^2} dr = \\ &= \frac{\pi N_0 \cdot \hbar^2 \gamma^4}{2Da} \end{aligned} \quad (16.11)$$

qiyməti alınır.

Diffuziya əmsalının özlülük əmsalı ilə əlaqələndirən

Stoks-Eynşteyn münasibətindən istifadə etsək yekunda

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (16.12)$$

$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{molek.arasi}$  - üçün

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{mol.arasi} = \frac{3\pi^2 \gamma^4 \hbar^2 \eta N_o}{kT} \quad (16.13)$$

ifadəsini almaq olar.  $\eta$ ,  $a$  və  $b$  üçün yuxarıda götürdüyümüz qiymətləri (16.13)-də yerinə yazsaq

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{molek.arasi} = 0,15 san^{-1}$$

alarlıq.  $\left(\frac{1}{T_1}\right)$ -in həm molekul daxili, həm molekullararası qiymətlərini toplasaq

$$\frac{1}{T_1} = 0,4 san^{-1} \quad \text{və ya} \quad T_1 = 2,5 san \quad (16.14)$$

alarlıq. Qeyd edək ki, su üçün  $T_1$ -in təcrübədən alınan qiymətləri 2 san ilə 3 san arasındadır.

Nəzəriyyədən alınan nəticələrin təcrübədən alınan nəticələrlə yaxşı uyğun gəlməsi relaksasiyanın yuxarıda qəbul olunmuş və ilk baxışdan nisbətən kobud görünən modelinin düzgünlüyünü göstərir.

Molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərin  $\left(\frac{1}{T_1}\right)$

kəmiyyətinə verdiyi payları çoxlu sayda nüvələrdən ibarət olan sistemlər üçün Qutovskiy və Vosner hesablayaraq aşağı-

dakı ümumiləşmiş düsturları almışlar.

$$\left(\frac{1}{T_{li}}\right)_{dax} = \frac{2\pi^2 \hbar^2 \gamma_i^2 \eta a^3}{3kT} \left( 3\gamma_i^2 \sum_j r_{ij}^{-6} + 2 \sum_j^* \gamma_j^2 r_{ij}^{-6} \right) \quad (16.15)$$

$$\left(\frac{1}{T_{li}}\right)_{mol.ar.} = \frac{\pi^2 \hbar^2 \gamma_i^2 \eta N_o a^3}{kT} \left( 3\gamma_i^2 \sum_j \frac{1}{r_{ij}^0} + 2 \sum_j^* \gamma_j^2 \frac{1}{r_{ij}^0} \right) \quad (16.16)$$

Burada  $j$  üzrə  $\sum_j$  cəmi  $i$  - nüvəsi ilə eyni olan nüvələrə,

$\sum_j^*$  cəmi isə bütün digər nüvələrə görə aparılır,  $\frac{1}{r_{ij}^0}$  isə bir-

birininə toxunan iki nüvə üçün  $\frac{1}{r_{ij}}$  kəmiyyətinin orta qiyməti-

dir. Bir sıra hallarda  $\frac{1}{r_{ij}}$  molyar həcmdən tapılan  $a$  məsafəsi-

nin iki misli ilə əvəz oluna bilər.

Blombergen, Persell, Paund (BPP) nəzəriyyəsinə görə spin-qəfəs relaksasiya müddətinin tərs qiymətindəki molekul-daxili və molekullarası paylar özlülük əmsalının temperatura nisbəti ilə düz mütənasibdir.

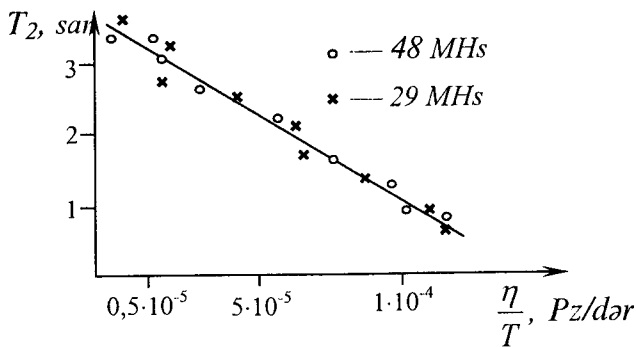
$$\frac{1}{T_1} \sim \frac{\eta}{T} \quad (16.17)$$

Etil spirtinin protonlarının relaksasiya müddətinin  $\eta/T$ -dən asılılığı 29 MHC, 48 MHC kimi iki rezonans tezliyi üçün 16.1 şəklində göstərilmişdir.

Eksperimental nöqtələr meyli vahid olan düz xəttin üzərində yerləşirlər. Bu isə  $\frac{1}{T_1}$ -in  $\frac{\eta}{T}$  ilə mütənasib olduğunu və nəzəriyyədə olduğu kimi, relaksasiya müddətinin rezonans tezliyindən asılı olmadığını göstərir.

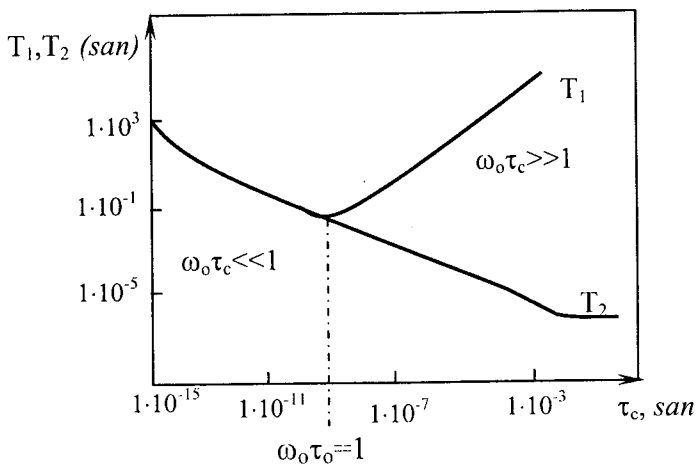


Relaksasiyanın surətini geniş özlülük və temperatur intervalında tədqiq etmək üçün ən əlverişli maddələrdən biri olan



Şəkil 16.1

qliserinin relaksasiya müddətlərinin  $\tau_c$  korelyasiya müddətindən asılılığı şəkildə göstərilmişdir (şəkil 16.2).



Şəkil 16.2

Yüksək temperaturlarda korelyasiya müddətinin çox kiçik qiymətlərində flüktuasiya edən lokal sahələrin yüksək tezlikli komponentləri vasitəsilə həyata keçən spin-qəfəs və nüvələrin

dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar olan spin-spin relaksasiyalarının mexanizmləri eyni olur. Lokal sahələrin orta qiymətləri çox kiçik, relaksasiya müddətləri isə böyük və bir-birinə bərabər olur ( $T_1=T_2$ ).

Doğrudan da, böyük temperaturlarda  $\omega_o\tau_c \ll 1$  olur, yəni maqnit momenti tam bir Larmor periodu müddətində  $\left(\tau_o \sim \frac{1}{\omega_o}\right)$  qət etdiyi hərəkət zamanı digər nüvələrlə (atomlar) götürülmüş nüvənin çoxlu sayda toqquşmaları baş verir.

Bu halda həm spin-qəfəs, həm də spin-spin relaksasiyası sistemin kinetik vahidlərinin strukturu və molekulyar hərəkətlərinin növü ilə və lokal sahələrin flüktuasiyasının xarakteri ilə müəyyən olunur. Bu nəticə Blombergen, Paund və Persellin iki maqnit nüvəsi olan molekulun izotrop fırlandığı halda  $\frac{1}{T_1}$

və  $\frac{1}{T_2}$  üçün aldıkları ifadələrlə üst-üstə düşür.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{5} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} J(J+1) \left( \frac{\tau_c}{1+(\omega_o\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_o\tau_c)^2} \right) \quad (16.18)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} J(J+1) \left( \frac{3}{5} \tau_c + \frac{\tau_c}{1+(\omega_o\tau_c)^2} + \frac{2}{5} \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_o\tau_c)^2} \right) \quad (16.19)$$

Doğrudan da (16.18) və (16.19)-da  $\omega_o\tau_c \ll 1$  götürsək,  $T_1=T_2$  olar.

Temperaturu azaltdıqda  $\tau_c$  və özlülük artır və (16.9) və (16.13)-ə görə relaksasiya müddəti azalır. Müəyyən bir temperaturda korelyasiya müddəti Larmor perioduna bərabər olur ( $\tau_c = \tau_o$ ) və bu andan sonra bir tam Larmor periodu müddətində nüvə heç bir toqquşmaya məruz qalmır, flüktuasiya edən sahələrin təsiri azalır və bu isə spin-qəfəs relaksasiya mexa-

nizmini zəiflədir və  $\omega_0 \tau_c = 1$  halında  $T_1$  minimumdan keçərək artmağa başlayır. Lakin temperatur azaldıqca  $T_2$  monoton olaraq azalır və özünün tərpənməz nüvələrin dipol-dipol qarşılıqlı təsirinə uyğun son qiymətini alır (şəkil 16.2).

16.1 cədvəlində bir sıra birləşmələrin proton spin-qəfəs relaksasiya müddətlərinin qiymətləri verilmişdir.

*Cədvəl 16.1*

Birləşmələr	$T_1$ , san	Temperatur, °C
Su	$3,6 \pm 0,2$	20
Etil spirti	2,2	20
Sirkə turşusu	2,4	20
Sulfat turşusu	0,7	20
Qliserin	0,023	20
H-pentan	4,3	27
H-heksan	2,0	28
Yodlu metil	3,8	29
Benzol	19,3	25
Benzol (havada)	19,3	25
Benzol CS <sub>2</sub>	2,7	25
Toluol (aromatik protonlar)	16	25
Toluol (CH <sub>3</sub> perimetri)	9	25

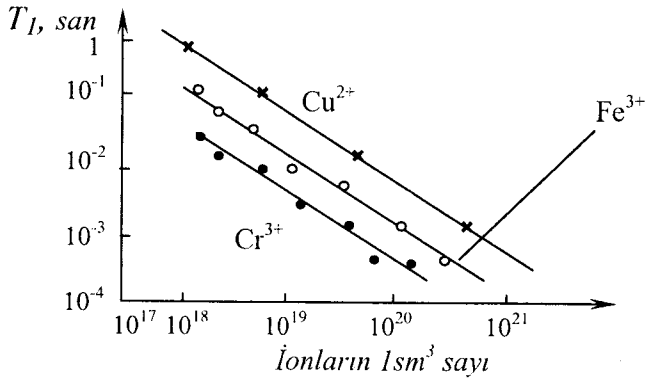
Nüvə sistemində spin-qəfəs relaksasiyasına təsir edən vacib amillərdən biri bu sistemdə olan paramaqnit aşqarlarının cütləşməmiş elektronlarının (paramaqnit) maqnit sahələrinin təsiridir.

Paramaqnit ionların təsiri ilə suyun spin-qəfəs relaksasiya müddətinin azalmasını Blox müşahidə etmiş və bunun nüvələrin dipol-dipol relaksasiyası nəzəriyyəsinə uyğun nəzəriyyəsinəni BPP vermişlər. Bu növ relaksasiya su molekullarının ionun sahəsində mikrobroun hərəkəti ilə izah olunmuşdur. Buna görə əvvəlcə alınmış nəzəri düsturlarda nüvə maqnit momentinin orta kvadratının qiyməti  $\left(\frac{3}{4} \gamma^2 \hbar^2\right)$  cütləşməmiş elektronun ef-

fektiv maqnit momentinin orta kvadratı ( $\mu_{ef}^2$ ) ilə əvəz olunmuşdur. Beləliklə, (16.13)-dən istifadə etməklə bu mexanizmin payı üçün

$$\frac{1}{T_1} = \frac{4\pi^2 \gamma^2 \eta N_p \cdot \mu_{ef}^2}{kT} \quad (16.20)$$

qiyməti alınmışdır. Burada  $N_p$ - $1 \text{ sm}^3$ -də paramaqnit molekulların və ya ionların sayıdır. Cütləşməmiş elektronların maqnit momenti nüvənin maqnit momentindən üç tərtib böyük olduğundan ionların çox kiçik konsentrasiyaları istisna olmaqla bütün konsentrasiyalarda relaksasiyanın bu mexanizmi nüvə dipol-dipol relaksasiya mexanizmindən daha effektivdir. (16.20) ifadəsinə görə ion məhlulunda proton relaksasiya



Şəkil 16.3

müddəti ionların konsentrasiyası və  $\mu_{ef}^2$  ilə tərs mütənasıbdır. Müxtəlif ionlar üçün təcrübədən alınmış nəticələr nəzəriyyənin düzgün olduğunu göstərir (şəkil 16.3).

## §17. Elektron ekranlaşmasının anizotropluğu

Spin-qəfəs relaksasiyasının daha bir mexanizmi elektronların nüvəni ekranlaşdırmasının anizotropluğu ilə əlaqədardır. Bu halda elektronların yaratdığı cərəyanların maqnit sahəsi xarici sahəyə paralel olmayıb, ümumiyyətlə, sahəyə perpendikulyar komponentə malik olur. Molekul fırlandıqda bu komponent osilyasiya edərək nüvənin spin halları arasında keçid yarıda bilər. Spin-qəfəs relaksasiyasının indiyə qədər nəzərdən keçirilən mexanizmlərindən fərqli olaraq bu mexanizm  $H_0$  xarici sahəsi ilə əlaqədardır və hətta ən kiçik korelyasiya müddətlərində belə spin-qəfəs relaksasiya müddətinin  $H_0$ -dan asılılığına gətirib çıxarır.

Əvvəllər qeyd edildiyi kimi, elektron ekranlaşması faktiki olaraq  $\sigma$  tenzoru ilə xarakterizə olunur və nüvəyə təsir edən həqiqi sahə (H)

$$\vec{H}' = \vec{H}_0 - \sigma \vec{H}_0 \quad (17.1)$$

olur. Burada  $\vec{H}_0$  - xarici sahədir. Əgər  $\vec{H}_0$  sahəsi Z oxu istiqamətində yönəlsə, onda  $\vec{H}'$ -in  $H_x'$  komponenti üçün

$$H_x' = -\sigma_{xz} \cdot H_0 \quad (17.2)$$

olar. Ümumi relaksasiya nəzəriyyəsini tətbiq etmək üçün (15.9)-a daxil olan  $H_x'$ -in orta kvadratını tapmaq lazımdır. Bu zaman korelyasiya müddətinin molekul daxili relaksasiyaya uyğun olan qiyməti götürülür.  $\sigma_{xz}$ -in bütün istiqamətlər üzrə götürülmüş orta kvadratının qiymətini tenzorun  $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$  baş qiymətləri ilə ifadə etmək olar. Beləliklə, tenzor hesablamalarına görə  $H_x'$ -in orta kvadratı

$$H_0^2 \overline{\sigma_{xz}^2} = \frac{1}{15} H_0^2 (\sigma_{11}^2 + \sigma_{22}^2 + \sigma_{33}^2 - \sigma_{22} \sigma_{33} - \sigma_{33} \sigma_{11} - \sigma_{11} \sigma_{22}) \quad (17.3)$$

olur. (17.3) ifadəsini (15.9)-da yerinə yazmaqla  $T_1$ -in qiymətini almaq olar.  $\tau_c$  korelyasiya müddətinin kiçik qiymətlərində və  $\sigma$  tenzorunun aksial simmetriyaya malik olduğu halda Mak-Konnel və Xolm  $\frac{1}{T_1}$  üçün

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{15} \gamma^2 H_o^2 (\Delta\sigma)^2 \cdot \tau_c \quad (17.4)$$

düsturunu almışlar. Burada  $\Delta\sigma$  simmetriya oxu və ona perpendikulyar istiqamətlərdə  $\sigma$ -nın qiymətləri arasındakı fərqi qəbul edirik. Beləliklə, ekranlaşmanın anizotropluğu  $\frac{1}{T_1}$ -ə verdiyi pay  $H_o^2$  ilə mütənasib olur.

## §18. Overhager effekti

Əvvəlki paraqrafda göstərdik ki, paramaqnit maddələrin məhlullarında nüvələrin və elektronların spin sistemləri bir-biri ilə əlaqədardır. Bunun nəticəsində nüvə spin-qəfəs relaksasiya müddəti kiçik və NMR xətti enli olduğundan onun müşahidəsi çətinləşir. Overhager elektron nüvə qarşılıqlı təsirinin daha bir nəticəsi olan cütləşməmiş elektronların yaratdığı nüvə spin-qəfəs relaksasiya mexanizmi ilə əlaqədar nüvələrin polyarlaşması hadisəsini kəşf etmişdir. O, göstərmişdir ki, əgər uyğun larmor tezlikli ( $\omega_L^e = \gamma_e \cdot H_o$ ) şüalanmanın təsiri ilə elektronların enerji səviyyələri arasında keçid yaradılsa, onda eyni zamanda nüvə sisteminin enerji səviyyələri arasındakı keçidlər induksiyanırlar. Qeyd edək ki, elektron spin sisteminin enerji səviyyələri arasındakı məsafə nüvə spin-sisteminin enerji səviyyələri arasındakı məsafədən çox böyükdür.

$$2\mu_{nüvə} \cdot H_o \ll 2\mu_{elektr.} \cdot H \quad (18.1)$$

Əgər elektron-nüvə qarşılıqlı təsiri nüvələrin spin mübadiləsində əsas proses kimi hesab olunarsa, onda nüvə spinlərinin polyarlaşmasının artması, yəni nüvələrin mümkün enerji səviyyələri arasındakı paylanmasının dəyişməsi hadisəsi baş verir. Bunun nəticəsində nüvələrin rezonans udulma signalının intensivliyi artır.

Elektron-nüvə qarşılıqlı təsirinin təbiəti və nüvə spinlərinin polyarlaşmasının mexanizmini Abraham və Anderson tədqiq etmişlər.

Onlar nüvə və elektron spinləri sistemləri arasındakı əlaqəni

$$\langle J_z \rangle - J_0 = \left(1 - \frac{T_1}{T_{10}}\right) \rho (\langle S_z \rangle - S_0) \quad (18.2)$$

kimi fenomenoloji bir münasibətlə ifadə etmişlər. Burada  $\langle J_z \rangle$  və  $\langle S_z \rangle$  nüvə və elektron spin operatorlarının Z komponentlərinin kvantmexaniki orta qiymətləri;  $J_0$  və  $S_0$  – bu komponentlərin spin sistemi xarici sahə olmayan haldakı qiymətləri;  $T_1$  və  $T_{10}$  – sistemdə paramaqnit maddə olan və olmayan hallarda nüvə spin-qəfəs relaksasiya müddəti;  $\rho$  – elektron-nüvə qarşılıqlı təsirinin xarakterindən asılı olan əmsəldir.

Əgər tezliyi elektronların Larmor tezliyinə bərabər olan güclü elektromaqnit sahəsi vasitəsilə elektron spin sistemini doymuş hala gətirsək, onda  $\langle S_z \rangle = 0$  olar və (18.2) ifadəsi

$$\langle J_z \rangle - J_0 = \left(1 - \frac{T_1}{T_{10}}\right) \rho S_0 \quad (18.3)$$

şəklinə düşər. Beləliklə, nüvələrin spin sisteminin polyarlaşması  $\left(1 - \frac{T_1}{T_{10}}\right) \cdot \rho \cdot \frac{\gamma_\rho}{\gamma_{\text{nüvə}}}$  dəfə artar.

## §19. Mayelərdə kvadrupol relaksasiyası

Spinləri  $J > \frac{1}{2}$  olan nüvələr özlərini səthində yüklər qeyri-sferik paylanmış fırlanan cisimlər kimi aparırlar. Bəzən belə nüvələr müəyyən baş ox ətrafında fırlanan ellipsoid kimi göstərilir. Spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvələrdən fərqli olaraq bu növ nüvələr elektrik kvadrupol momentlərinə malik olurlar.

Spini  $J > \frac{1}{2}$  olan nüvələrin kvadrupol momentlərinin elektrik sahəsinin flüktuasiya edən qradienti ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əlavə spin-qəfəs relaksasiya mexanizmi yaranır. Spini  $J=1$  olan nüvə sistemində baxaq. Xarici sahədə bu növ nüvə sisteminin enerji səviyyəsi  $2J+1=3$  sayda alt səviyyəyə parçalanır ( $J=1, 0$  və  $-1$ ).

Nüvələrin bu alt səviyyələrdəki enerjiləri, uyğun olaraq,  $-\gamma\hbar H_0$ ,  $0$ ,  $+\gamma\hbar H_0$  olur. Bu alt səviyyələrdə nüvələrin  $n^+$ ,  $n^0$  və  $n^-$  saylarının zamandan asılılıqlarını spin-qəfəs relaksasiyasının ümumi nəzəriyyəsinə görə yazsaq

$$\frac{dn^+}{dt} = -n^+(W_{+ \rightarrow 0} + W_{+ \rightarrow -}) + n^0 W_{0 \rightarrow +} + n^- W_{- \rightarrow +} \quad (19.1)$$

$$\frac{dn^-}{dt} = n^+ W_{+ \rightarrow -} + n^0 W_{0 \rightarrow -} - n^-(W_{- \rightarrow 0} + W_{- \rightarrow +}) \quad (19.2)$$

alarıq. Burada  $W$  simvolu ilə səviyyələr arasındakı keçidlərin ehtimalı işarə olunmuşdur. Yekun maqnit momentinin ( $n^+ - n^-$ ) fərqi ilə mütənasib olduğunu nəzərə alsaq,

$$n^0 = \frac{n^+ + n^-}{2} \quad (19.3)$$

qəbul etsək və (19.1)-dan (19.2)-ni çıxsaq



$$\frac{d}{dt}(n^+ - n^-) = -\frac{1}{T_1} \left[ (n^+ - n^-) - (n^+ - n^-)_{\text{tarazlıq}} \right] \quad (19.4)$$

olar. Burada spin-qəfəs relaksasiya müddəti

$$\frac{1}{T_1} = W_1 + 2W_2 \quad (19.5)$$

kimi təyin olunmuşdur və  $W_1$  birkvantlı  $W_{0 \rightarrow +}$ ,  $W_{0 \rightarrow -1}$ ,  $W_{+ \rightarrow 0}$ ,  $W_{- \rightarrow 0}$  keçid ehtimallarının (kiçik sahələrdə bu ehtimallar bir-birinə bərabərdirlər),  $W_2$  isə ikikvantlı  $W_{+ \rightarrow -}$ ,  $W_{- \rightarrow +}$  keçid ehtimallarının orta qiymətidir.

Bir və iki kvantlı keçidlərin ehtimallarını hesablamaq üçün Paund nüvələrin kvadrupol momenti ilə elektrik sahəsinin qarşılıqlı təsiri üçün  $\hat{F}$  Hamilton operatorundan istifadə etmişdir. Kvadrupol momentini  $Q$  və ikirəngli tenzor olan elektrik sahəsinin gradientini  $\vec{\nabla}E$  işarə etsək

$$\hat{F} = Q \cdot \vec{\nabla}E = \sum_{\rho=-2}^{+2} (-1)^\rho Q_\rho (\vec{\nabla}E)_{-\rho} \quad (19.6)$$

olar. Burada  $(\vec{\nabla}E)_\rho$  - sahənin gradientinin

$$(\vec{\nabla}E)_0 = -\frac{1}{2} \frac{\partial E_z}{\partial Z} \quad (19.7)$$

$$(\vec{\nabla}E)_{\pm 1} = \pm \frac{1}{\sqrt{6}} \left( \frac{\partial E_x}{\partial Z} \pm i \frac{\partial E_y}{\partial Z} \right) \quad (19.8)$$

$$(\vec{\nabla}E)_{\pm 2} = -\frac{1}{\sqrt{6}} \left( \frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_y}{\partial y} \pm 2i \frac{\partial E_y}{\partial y} \right) \quad (19.9)$$

münasibətləri ilə təyin olunan kompleks komponentləridir.

Əgər elektrik sahəsi 1) aksial simmetriyaya malikdirsə, 2) simmetriya oxu  $Z$  oxu ilə  $\theta$  bucağı əmələ gətirirsə, 3) onun

$XOY$  müstəvisinə proyeksiyası  $OX$  oxu ilə  $\varphi$  bucağı əmələ gətirirsə, onda bu komponentlər

$$(\nabla E)_o = \frac{1}{4} eq (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (19.10)$$

$$(\nabla E)_{\pm 1} = \pm \frac{1}{4} 6^{1/2} eq \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (19.11)$$

$$(\nabla E)_{\pm 2} = \frac{1}{8} 6^{1/3} eq \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad (19.12)$$

kimi təyin olunurlar. Burada elektrik sahəsinin  $eq$  gradienti qonşu elektronların və nüvələrin elektrik sahəsinin orta qiymətidir.

$$eq = -e \sum_j \langle (3 \cos^2 \theta_j - 1) r_j^{-3} \rangle \quad (19.13)$$

Burada  $\theta_j$  - simmetriya oxu ilə  $j$ -ci elektrona yönələn istiqamət arasındakı bucaqdır. Əgər xarici sahə  $Z$  oxu istiqamətində olarsa, onda  $\hat{F}$  - operatorunun  $J_z$ -in müxtəlif qiymətlərinə uyğun halların dalğa funksiyaları arasındakı matris elementlərini hesablamaq lazımdır.

Onları kvadrupol momentinin məlum matris elementləri ilə ifadə etmək olar:

$$\langle 0 | \hat{F} | \pm 1 \rangle = -\frac{1}{2} 3^{1/2} eQ \cdot (\nabla E)_{\pm 1} \quad (19.14)$$

$$\langle \pm 1 | \hat{F} | \mp 1 \rangle = \frac{1}{2} 6^{1/2} eQ (\nabla E)_{\pm 2} \quad (19.15)$$

Burada  $eQ$  nüvənin kvadrupol momentidir.

$W_1$  və  $W_2$  ehtimallarını hesablamaq üçün flüktuasiya edən sahənin təsiri ilə baş verən keçidlərin §15-də istifadə olunan BPP nəzəriyyəsi tətbiq edilmişdir və aşağıdakı ifadələr alın-

mışdır.

$$W_1 = \frac{3}{80} e^4 a^2 Q^2 \hbar^2 \frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (19.16)$$

$$W_2 = \frac{3}{40} e^4 a^2 Q^2 \hbar^2 \frac{2\tau_c}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \quad (19.17)$$

$t_c$  - molekulun fırlanma hərəkətinə uyğun korelyasiya müddətidir.  $\omega_0 \tau_c \ll 1$  olduqda (19.7) və (19.5)-dən  $T_1$  üçün

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{8} e^4 \hbar^2 q^2 Q^2 \tau_c \quad (19.18)$$

alarıq.

Blombergen, Persell, Paund ağır suda deytronların ( $J=1$ ) spin-qəfəs relaksasiya müddətini ölçərək 0,5 san almışlar. Protonun spin-qəfəs relaksasiya müddəti isə məlum olduğu kimi,  $T_1 = 3,0$  san-dir.

Deytronun maqnit momentinin protonun maqnit momentindən kiçik olduğunu nəzərə alsaq, dipol-dipol mexanizminə görə deytronun relaksasiya müddəti protonunkundan kiçik olmalıdır. Buradan isə görünür ki, deytronun maqnit momentinin relaksasiyası dipol-dipol mexanizmi ilə yox, kvadrupol mexanizmi ilə müəyyənləşir.

## §20. Bərk maddələrdə NMR

Bərk maddələrdə molekulaların istilik hərəkətləri məhdudlaşdığından spin sistemi ilə molekulyar sistem ("qəfəs") arasında enerji mübadiləsi xeyli çətinləşmiş olur. Buna görə də spin-qəfəs relaksasiya müddəti ( $T_1$ ) daha böyük qiymətlər alır. Bərk cismin tərkibində spin sistemi ilə qəfəs arasındakı enerji mübadiləsini sürətləndirən və uyğun olaraq  $T_1$ -i azaldan para-

maqnit ionlarının miqdarından asılı olaraq  $T_1$ -in qiyməti  $10^4 \div 10^5$  san intervalında dəyişir. Lakin maqnit momentinin eninə komponentlərinin tarazlığa gəlmə sürətini xarakterizə edən spin-spin relaksasiya müddəti ( $T_2$ ) bərk cisimlərdə  $T_1$ -ə nisbətən xeyli kiçik olub  $10^{-5}$  san tərtibində olur. Bu, onunla əlaqədardır ki, spin sistemi daxilində enerji mübadiləsinin sürəti əsasən lokal maqnit sahələrinin qiymətləri ilə müəyyən olunur. Molekulyar hərəkətlərin məhdudluğu nəticəsində lokal maqnit sahələri bir-birlərini kompensasiya etmirlər. Bu isə öz növbəsində NMR xəttinin eninin  $\left( \Delta\nu \sim \frac{1}{2T_2} \right)$  böyük, məsələn,

təxminən kiloherslərlə qiymətlər almasına səbəb olur.

Kristallarda NMR xəttinin eninin bu cür böyük olması nəticəsində bir çox hallarda bir-birinə maqnit ekvivalent olmayan nüvələrin NMR xətlərini müşahidə etmək mümkün olmur.

Bir çox hallarda bərk cisimə tərpənməz maqnit momentlərinin sərt sistemi kimi baxmaq olar. Belə sistemdə rezonans xəttinin formasını spinlərin paylanması müəyyən edir. Bəzi hallarda NMR xəttinin eninə görə bərk cisimlərin kristallik quruluşu haqqında məlumatlar almaq olar.

Bərk cisimdə rezonans xəttinin formasını hesablamaq üçün ən asan hal qarşılıqlı təsirdə olan maqnit momentlərinə izolə edilmiş cütlər sistemi kimi baxıla bildiyi haldır.

Müəyyən edilmişdir ki, hər bir cütdə bir nüvə digər nüvənin yerləşdiyi nöqtədə əlavə daxili

$$H_{lok} = \pm \frac{3}{4} \gamma \hbar r_{ij}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \quad (20.1)$$

lokal maqnit sahəsi yaradır. Burada  $\gamma$  - nüvənin hiromaqnit nisbəti,  $\hbar$  - Plank sabiti,  $\vec{r}_{ij}$  -  $i$  və  $j$  nüvələrinin mərkəzlərini birləşdirən radius vektorudur,  $\theta_{ij}$  isə bu vektorla xarici sahə arasındakı bucaqdır. Əgər bərk cisimdə bütün cütlərdə nüvələri birləşdirən radius vektorlar xarici sahə ilə eyni bucaq əmələ

gətirərlərsə belə bərk cismin NMR spektri molekullararası qarşılıqlı təsirlər hesabına enlənmiş iki xətdən ibarət olur. Xarici yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin tezliyi sabit Larmor tezliyinə bərabər olduqda ( $\omega = \omega_0$ ) bu xətlər H maqnit sahəsinin

$$H = \frac{\omega_0}{\gamma} \pm \frac{3}{4} \hbar r^{-3} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (20.2)$$

qiymətlərində müşahidə olunur. Rezonans xətləri arasındakı məsafə polyarizə edən sahədəki kristalın orientasiyasından asılıdır. Əgər  $3 \cos^2 \theta = 1$  olarsa, iki xətt bir xəttə çevrilir,  $\cos^2 \theta = 1$  olduqda isə xətlər arasındakı məsafə maksimal  $3\hbar r^{-3}$  qiymətini alır. Bu növ spektrdən atom nüvələri arasındakı məsafəni hesablamaq olar.

Əgər bərk cisim polikristallıqdırsa, yəni bir nüvədən digər nüvələrə istənilən istiqamətlər eyni ehtimallıdırlarsa, onda molekullararası qarşılıqlı təsiri nəzərə almadan NMR xəttinin formasını hesablamaq olar.

Tutaq ki,  $A_1$ - $A_2$  nüvə cütü elə yerləşmişdir ki,  $A_1$  nüvəsi koordinat başlanğıcıdadır. Onda  $A_2$  nüvələri sferanın səthində bərabər paylanacaqlar. Nüvələrin sayı N-dirsə, onda sferanın hər bir vahid səthinə  $\frac{N}{4\pi r^2}$  sayda nüvə düşəcəkdir.  $\theta$  bucağı

$\theta \pm \frac{d\theta}{2}$  intervalında olan  $A_2$  nüvələrinin (tədqiq olunan cütlərin sayı)  $dN$  sayını tapmaq üçün sferanın  $2\pi r^2 \sin \theta d\theta$  zolağının sahəsini vahid səthə düşən nüvələrin sayına vurmaq lazımdır.

$$dN = N(4\pi r^2)^{-1} 2\pi r^2 \sin \theta \cdot d\theta = \frac{1}{2} N \sin \theta d\theta \quad (20.3)$$

Bu nüvələrin nisbi sayı isə

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{2} \sin \theta d\theta \quad (20.4)$$

olar. Digər tərəfdən nüvələrin bu sayı

$$g(H)dH = \frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta \quad (20.5)$$

olacaqdır. Burada  $g(H)$  və ya  $g(\nu)$  rezonans xəttini xarakterizə edən funksiyadır. Buradan  $g(H)$  üçün

$$g(H) = \frac{1}{2} \sin \theta \frac{d\theta}{dH} = -\frac{1}{2} \frac{d(\cos \theta)}{dH} \quad (20.6)$$

alarıq. (20.1)-dən istifadə etməklə  $\cos \theta$ -nin qiymətini tapsaq

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{1}{3} \left( 1 \pm \frac{H}{\frac{3}{2} \mu_z \cdot r^{-3}} \right)} \quad (20.7)$$

olar. (20.7) ifadəsini diferensiallayıb (20.4)-də yerinə yazsaq

$$g(H) = \left( 6\sqrt{3r^{-3}} \right)^{-1} \left( 1 \pm \frac{H}{\frac{3}{2} \mu_z r^{-3}} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (20.8)$$

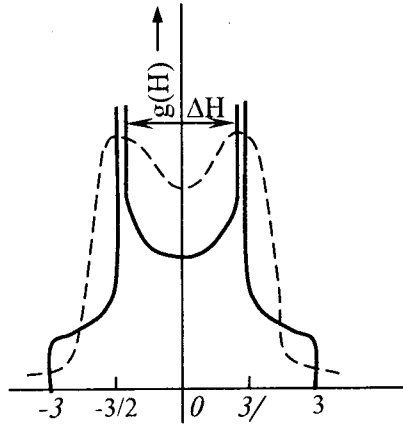
alarıq. Rezonans xəttinin (20.8)-ə uyğun olan forması 20.1 şəklində göstərilmişdir.

Rezonans xəttinin maksimumları arasındakı məsafəni tapsaq

$$\Delta H = 3\mu_z \cdot r^{-3} \quad (20.9)$$

olar. Əslində isə molekullarası qarşılıqlı təsir NMR xəttinin formasını hamarlayır və şəkildə punktirlə göstərilən formaya

salır. Bu yolla prinsipcə üç və dörd nüvədən sadə kombinasiyalarla düzəldilmiş sistemlər üçün də rezonans xəttinin formasını hesablamaq olar. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, belə hesablamalar çox mürəkkəb olduğundan rezonans xəttini xarakterizə etmək üçün onu təsvir edən funksiyanın ikinci tərtibi, başqa sözlə desək, NMR xəttinin ikinci momenti hesablanır. İkinci moment daxili maqni sahəsinin kvadratının orta qiymətinə bərabər olub  $\Delta H_2^2$  kimi işarə edilir.



Şəkil 20.1  $H/\mu_z r^{-3}$

Ümumi halda  $g(H)$  paylanma funksiyasının  $n$ -ci momenti

$$\Delta H_n^n = \int_{-\infty}^{+\infty} H^n g(H) dH \quad (20.10)$$

kimi ifadə olunur. İkinci moment NMR xəttinin formasını tam təsvir edə bilməsə də o, vacib parametr olaraq qalır və asan hesabalana bilər.

Tutaq ki, monokristal maqnit momentləri eyni olan  $N$  nüvədən ibarət izolə edilmiş qruplardan ibarətdir. Qruplar arasındakı qarşılıqlı təsiri nəzərə almayıb yalnız qrupun daxilindəki qarşılıqlı təsirlərə baxaq. Verilmiş nüvəyə qrupun bütün nüvələrinin yaratdığı yekun maqnit sahəsi

$$H_j = \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{3}{2} \mu_{zk} r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk} - 1) \quad (20.11)$$

olacaqdır. Bu sahənin kvadratının orta qiyməti isə

$$\overline{H_j^2} = \left[ \sum \frac{2}{3} \mu_{\pm k} \cdot r_{jk}^{-3} (3 \cos^2 \theta_{jk}^{-1}) \right]^2 \quad (20.12)$$

olar. Burada ortalama bütün nüvə qrupları üzrə aparılır. (20.12) cəmini kvadrata yüksəltdikdə alınan ifadəyə bütün hədlərin kvadratları və onların mümkün olan cüt-cüt hasiləri daxil olur. Müxtəlif qruplar üzrə cəmlərin orta qiymətləri sıfıra bərabər olduğundan (20.12) ifadəsi

$$\overline{H_j^2} = \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^N \frac{9}{16} \gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-6} (3 \cos^2 \theta_{jk}^{-1})^2 \quad (20.14)$$

şəklinə düşər.

Nəhayət, daxili sahənin qrupun bütün nüvələri üzrə götürülmüş orta kvadratı, yəni  $g(H)$  funksiyasının ikinci tərtib momenti

$$\Delta H_2^2 = \frac{\sum_{j=1}^N \overline{H_j^2}}{N} = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{9 \gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^6}{16N} (3 \cos^2 \theta_{jk}^{-1})^2 \quad (20.15)$$

olar.

Bərk cisim polikristallik olduqda  $\Delta H_2^2$ -nin ifadəsində bütün mümkün  $\theta_{jk}$ -lar üzrə orta qiymətini götürmək lazımdır. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, eyni bucağa malik cütlərin sayı yuxarıda göstəriləndiyi kimi  $\frac{1}{2} \sin \theta \cdot d\theta$  ilə mütənasib olacaqdır. Onda

$$\overline{(3 \cos^2 \theta^{-1})^2} = \frac{1}{2} \int_0^\pi (3 \cos^2 \theta^{-1})^2 \sin \theta \cdot d\theta = \frac{4}{5} \quad (20.16)$$

olar. Belə halda polikristallik cisim üçün ikinci moment



$$\Delta H_2^2 = \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^N \frac{9\gamma^2 \hbar^2 r_{jk}^{-6}}{20N} \quad (20.17)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

Əgər verilmiş nüvələr qrupuna rezonansda iştirak edən  $N$  nüvədən başqa digər atom nüvələri də daxil olarsa (paramaqnit ionları, radikallar və s.) onda onların ikinci momentə verdikləri payı nəzərə almaq lazımdır.

İstənilən ixtiyari maqni momentlərinin bu payı

$$\Delta H_2^2 = \frac{4}{15} N^{-1} \sum_{j=1}^N \sum_{j=1}^M \mu_j^2 r_{jj}^{-6} \quad (20.18)$$

düsturu ilə hesablanı bilər. Burada  $\mu_j^2$  - maqni vektorunun uzunluğunun kvadratı,  $M$  - kənar maqnit momentlərinin sayıdır.

(20.17)-(20.18) münasibətləri Van-Flek düsturları adlanırlar və bir sıra praktiki hesablamalarda geniş tətbiq olunurlar.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, bərk cisimlərdə NMR xəttinin formasını dəqiq hesablamaq praktiki olaraq mümkün deyildir. Lakin bəzi hallarda müşahidə olunan əyriləri müəyyən riyazi tənlidlər vasitəsi ilə aproksimasiya etmək mümkün və əlverişli olur. Ən çox istifadə olunan tənlidlərdən  $g_\Gamma(H)$  Qaus və  $g_A(H)$  lorens əyriləridir.

$$g_\Gamma(H) = \frac{1}{b\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{H^2}{2b^2}} \quad (20.18)$$

$$g_A(H) = \frac{1}{\pi b} \frac{1}{1 + \left(\frac{H}{b}\right)^2} \quad (20.19)$$

Bu funksiyaların hər biri üçün

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(H) dH = 1 \quad (20.20)$$

normallaşma şərti ödənilir. Hər bir xətt kilsə zəngi formasında olub, yeganə  $b$  parametri ilə xarakterizə olunur və sahənin  $H=0$  qiymətində maksimuma malik olur.

Qaus əyrisi üçün  $b^2$  əyrinin ikinci momentinə bərabər olur.

$$\Delta H_2^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 g_r(H) dH = b^2 \quad (20.21)$$

Lorens əyrisinə uyğun inteqral dağılan olduğundan onun üçün ikinci moment anlayışı öz mənasını itirir. Lakin Lorens əyrisi üçün  $b$  parametri uyğun funksiyanın törəmələrinin maksimumları arasındakı məsafə ilə təyin olunan xəttin  $\delta H_A$  eni ilə

$$\delta H_A = \frac{2}{\sqrt{3}} b \quad (20.22)$$

kimi sadə münasibətlə əlaqədardır.

Qeyd edək ki, Qaus xəttinin eni də  $b$  parametri ilə sadə

$$\delta H_r = 2b \quad (20.23)$$

münasibəti ilə əlaqədardır.

Bir çox bərk cisimlərdə molekullar və ya atom qrupları potensial enerjinin minimumuna uyğun bir neçə ekvivalent tarazlıq vəziyyətlərində ola bilərlər. Molekulun bir tarazlıq vəziyyətindən digər tarazlıq vəziyyətinə keçməsi həmin molekulun strukturunu dəyişdirmir. Lakin bu keçidlər müəyyən miqdarda enerji tələb edirlər. İstilik enerjisi ( $kT$ ) kifayət qədər böyük olduqda molekulların və ya atom qruplarının ekvivalent tarazlıq halları arasında reorientasiya baş verəcəkdir. Bu keçidlərin vahid zamandakı sayı tarazlıq halları arasındakı potensial çəpərin hündürlüyünün  $E$  qiymətindən və  $T$  temperaturdan asılı olub,

$$f' = f_{\infty} e^{\frac{E}{RT}} \quad (20.24)$$

kimi təyin olunur. Burada  $f_{\infty}$  - çox yüksək temperaturlarda ( $T \rightarrow \infty$ ) vahid zamandakı keçidlərin sayı,  $R$  universal qaz sabitidir.

Nüvə maqni rezonansı udulması prosesində iştirak edən atom nüvələri bu reorientasiya prosesində iştirak edən atomlar qrupuna daxil olduqda onların NMR spektri tərپənməz strukturun NMR spektrindən fərqli olacaqdır.

Mayelərdə NMR xəttinin eninin hesablanması analoji hesablamalar aparmaqla NMR xəttinin ikinci momentinin reorientasiya sürətindən və ya temperaturdan asılılığını tapmaq olar. Hesablamalar nəticəsində ikinci moment üçün

$$\begin{aligned} (\Delta H_2^2)_f &= (\Delta H_2^2)_{\infty} + [(\Delta H_2^2)_0 - (\Delta H_2^2)_{\infty}] \times \\ &\times \arctg \frac{\gamma \sqrt{(\Delta H_2^2)_f} f}{2\pi f} \end{aligned} \quad (20.25)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada  $(\Delta H_2^2)_f$ ,  $(\Delta H_2^2)_0$  və  $(\Delta H_2^2)_{\infty}$ , uyğun olaraq,  $f$  keçid tezliyində, sərt struktur üçün çox böyük keçid sürətlərində NMR xəttinin ikinci momentləridir.

Enli xətti nüvə maqnit rezonansı spektrini təhlil etmək üçün xəttin enini, ikinci momentini tapmaq və xəttin formasını izah etmək lazımdır. Təcrübədə xəttin enini xarakterizə etmək üçün ən əlverişli parametr rezonans xəttinin absis oxuna nəzərən meyli ən böyük olan iki nöqtəsi arasındakı məsafədir. Bu kəmiyyət spektrometrin qeyd etdiyi NMR xəttinin törəməsinin ekstremumları arasındakı məsafədir (şəkil 20.2).

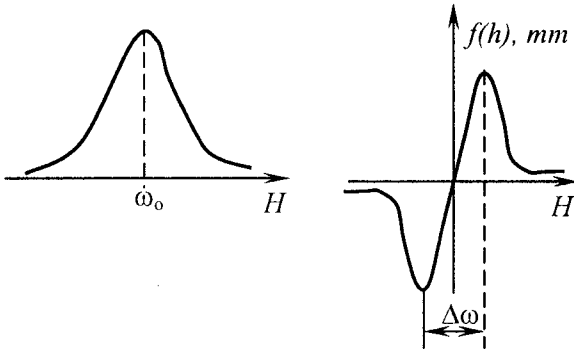
Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, ikinci moment

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(H) dH = 1 \quad (20.26)$$

şərti daxilində

$$\Delta H_2^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} H^2 g(H) dH \quad (20.27)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada  $H$  – xarici maqnit sahəsi ilə onun rezonans qiyməti  $\left( H_0 = \frac{\omega_0}{\gamma} \right)$  arasındakı fərkdir.



Şəkil 20.2

Faktiki olaraq, spektrometrdə qeyd olunan  $f(H)$  xətti  $g(H)$ -in müəyyən ixtiyari miqyasda törəməsidir.

$$f(H) = Ag'(H) \quad (20.28)$$

Burada  $A$  – naməlum əmsaldır.  $g(H)$ -in  $H^{-3}$ -ə nisbətən daha böyük sürətlə azaldığını qəbul edib, (20.27) ifadəsini hissə-hissə inteqrallasaq

$$\Delta H_2^2 = -\frac{1}{3} \int_{-\infty}^{+\infty} H^3 g'(H) dH = -\frac{1}{3A} \int_{-\infty}^{+\infty} H^3 f(H) dH \quad (20.29)$$

alarıq. Analogi olaraq (20.26)-nı inteqrallasaq

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} g(H) dH = - \int_{-\infty}^{+\infty} H g'(H) dH = -\frac{1}{A} \int_{-\infty}^{+\infty} H f(H) dH \quad (20.30)$$

və

$$A = - \int_{-\infty}^{+\infty} Hf(H) dh \quad (20.31)$$

olar.

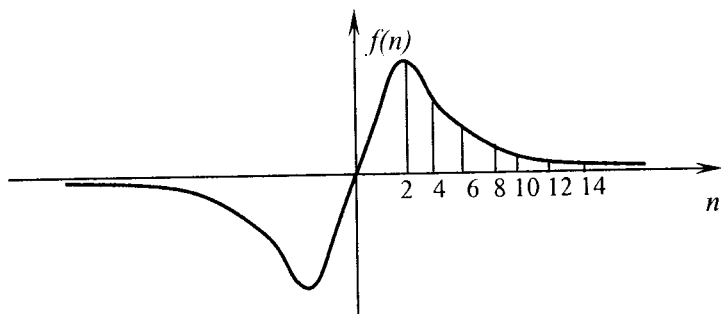
Beləliklə, ikinci moment üçün

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} H^3 f(H) dH}{\int_{-\infty}^{+\infty} Hf(H) dH} \quad (20.32)$$

qiymətini alırıq.

NMR xəttinin ikinci momentini aqaroza-su sistemi üçün təcrübi spektrdən hesablayaq.

$H_2^2$  ikinci momenti təcrübi NMR xəttindən qrafik olaraq hesablanı bilər. Bunun üçün əyrini absis oxu üzrə  $C$  addımları ilə bərabər hissələrə bölək (şəkil 20.3). Onun (20.32)-də inte



Şəkil 20.3

qrallamanı cəmlə əvəz etsək

$$\Delta H_2^2 = \frac{1}{3} \frac{\sum (nc)^3 f(nc) \cdot c}{\sum (nc) f(nc) c} = \frac{c^2}{3} \frac{\sum_{-\infty}^{+\infty} n^3 f_n}{\sum_{-\infty}^{+\infty} n f_n} \quad (20.33)$$

yaza bilərik. Burada  $n$  – absis oxundakı parçanın nömrəsi,  $f_n$  - təcürbi əyrinin bu nömrəyə uyğun ordinatıdır. Dediklərimizi şəkildə göstərilən rezonans xəttinin sağ yarısı üçün nümayiş etdirək. Bu məqsədlə aşağıdakı cədvəli quraq.

*Cədvəl 20.1*

$n$	$n^3$	$f_n$	$n \cdot f_n$	$n^3 f^n$
1	1	71	71	71
2	8	45	90	360
3	27	38	114	1016
4	64	30	120	1920
5	125	23	115	2875
6	216	18	108	3888
7	343	13	91	4459
8	512	10	80	5120
9	729	7	63	5103
10	1000	5	50	5000
11	1331	3	33	3993
12	1728	2	24	3456
13	2197	1	13	2197

Bu cədvəldən istifadə etsək

$$\sum_{n=1}^{13} n f_n = 972; \quad \sum_{n=1}^{13} n^3 f_n = 39458,$$

olduğunu və (20.33)-ə əsasən isə

$$\left(\Delta H_2^2\right)_{l_{\infty}} = \frac{c^3}{3} 49,4 = 6,6 \cdot 10^{-8} \text{ Tl}$$

alırıq.

## II FƏSİL. MÜBADİLƏ PROSESLƏRİ

### §21. Mübadilə prosesləri və NMR

Nüvə maqnit rezonansı xəttinin tezlik vahidləri ilə ölçülən eni və baş vermə sürətləri bu xəttin eni tərtibində olan proseslərə çox həssasdır. Prosesin sürəti müəyyən böhran qiymətindən kiçik olduqda NMR spektri müxtəlif nüvələrə və ya müxtəlif əhatələrə uyğun ayrı-ayrı xətlərdən ibarət olur. Əksinə, əgər prosesin sürəti həmin böhran qiymətindən böyükdürsə, onda NMR spektri tədqiq olunan nüvələrin əhatəsinin zamana görə ortalanmış təsiri ilə müəyyən olunur.

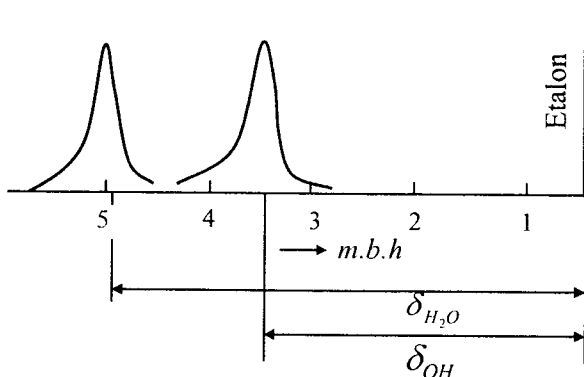
Bircinsli xarici maqnit sahəsində nüvənin stasionar hərəkəti ya molekullararası mübadilə və molekul daxili fırlanma kimi təbii proseslər, ya da müəyyən eksperimental texnika vasitəsilə yaradılmış şərait hesabına pozula bilər. Bu hadisələrin hamısı nüvələrin zamana görə ortalaşmış təsirə malik olması ilə əlaqədardır. Nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyası nüvələrin əhatəsinin dəyişmə sürəti ilə əlaqədar olan hadisələrin öyrənilməsi üçün çox qiymətli metodlardan biridir.

Mübadilə proseslərinin sürətindən asılı olaraq nüvələrin stasionar hərəkətlərinin pozulması, NMR xəttinin enini və formasını bu və ya digər şəkildə dəyişir. Qeyd olunduğu kimi, bu dəyişmələr mübadilə sürətinin rezonans xəttinin eni tərtibində olduğu halda daha kəskin hiss olunur.

Dediklərimizə ən yaxşı misal olaraq spirtin sulu məhlullarında suyun və spirtin müxtəlif maqnit sahələrində olan hidroksil qruplarının protonları arasındakı mübadiləni göstərmək olar.

Protonların bu iki maqnit əhatəsindəki mübadilə sürətləri kiçik olduqda məhlulun NMR spektri iki maqnit əhatəsinə uyğun iki xətdən ibarət olacaqdır (şəkil 21.1).

Əksinə, əgər bu iki qrupların protonları arasındakı mübadilə sürəti çox böyük olarsa, onda müəyyən orta maqnit sahəsinə



Şəkil 21.1

uyğun bir spektral xətt müşahidə olunur.

Ümumiyyətlə, rezonans xətlərinin sayının, eninin və formasının mübadilə sürətindən asılılığının kəmiyyət nəzəriyyə-sini qurmaq üçün Qutovski, Mak-Koll və Slixter fenomenoloji Blox tənliklərinin dəyişmiş formasından istifadə etmişlər.

Yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin tezliyi ilə fırlanan koordinat sistemində maqnitləşmə vektorunun komponentləri-nin ( $u$  və  $v$ ) zamandan asılı olaraq dəyişməsi §9-da göstəril-diği kimi

$$\frac{du}{dt} + \frac{u}{T_2} + (\omega_0 - \omega)v = 0 \quad (21.1)$$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{v}{T_2} - (\omega_0 - \omega)u = -\gamma H_1 M_0 \quad (21.2)$$

tənlikləri ilə ifadə olunur. Göründüyü kimi, bu tənliklərə

$$\Phi = u + iv \quad (21.3)$$

kompleks momentinin həqiqi və xəyali komponentləri üçün yazılmış tənliklər kimi baxmaq olar. Onda (21.1) və (21.2)-dən



$$\frac{d\Phi}{dt} + \left[ \frac{1}{T_2} - i(\omega_o - \omega) \right] \Phi = -i\gamma H_1 M_o \quad (21.4)$$

ifadəsini alırıq.

Məlum olduğu kimi, makroskopik moment üçün Blox tənliyi ən sadə hal üçün, yəni bütün nüvələr eyni xarici  $H_o$  maqnit sahəsində olduqda tətbiq olunur. Lakin, əgər nüvənin iki tarazlıq halına müxtəlif ekranlaşma sabitləri və kimyəvi sürüşmələr uyğun gəlirsə, onda bu tənlikləri tətbiq etmək olar. Belə halda iki əhatəyə (A və B) uyğun olaraq ( $H_A$  və  $H_B$ ) iki Larmor tezliklərinin ( $\omega_L^A$  və  $\omega_L^B$ ) olduğunu nəzərə almaq lazımdır. Onda hər iki əhatəyə uyğun Larmor tezliklərini

$$\omega_L^A = \frac{eH_A}{2mc} \quad (21.5)$$

$$\omega_L^B = \frac{eH_B}{2mc} \quad (21.6)$$

kimi yazı bilərik. Uyğun olaraq protonun bu iki əhatəyə uyğun NMR xətləri arasındakı  $\delta_{AB}$  kimyəvi sürüşmə

$$\delta_{AB} = \frac{\omega_L^B - \omega_L^A}{2\pi} \quad (21.7)$$

olar.

Əgər protonun iki əhatəsi (A və B) arasında mübadilə yoxdursa, onda hər iki hala uyğun bir-birindən asılı olmayan makroskopik momentlər və onlara uyğun  $\Phi_A$  və  $\Phi_B$  kompleks kəmiyyətləri olacaq. Bu kəmiyyətlər üçün (21.4)-dən

$$\frac{d\Phi_A}{dt} + \alpha_A \Phi_A = -i\gamma H_1 M_{oA} \quad (21.8)$$

$$\frac{d\Phi_B}{dt} + \alpha_B \Phi_B = -i\gamma H_1 M_{oB} \quad (21.9)$$

alarıq. Burada  $\alpha_A$  və  $\alpha_B$

$$\alpha_A = \frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_L^A - \omega) \quad (21.10)$$

$$\alpha_B = \frac{1}{T_{2B}} - i(\omega_L^B - \omega) \quad (21.11)$$

kimi işarə olunmuşdur.  $T_{2A}$  və  $T_{2B}$  mübadilə olmadıqda iki A və B halı üçün eninə relaksasiya müddətləridir.

Nüvələrin A və B vəziyyətləri arasındakı mübadiləni nəzərə almaq üçün (21.8) və (21.9) tənliklərində dəyişiklik etmək lazımdır.

Tutaq ki, bütün nüvələr həmişə müəyyən vəziyyətlərdə olurlar və vaxtaşırı bir vəziyyətdən digərinə sıçrayışla keçir və özü də keçid zamanı presessiya proseslərini nəzərə almamaq olar. Təbiidir ki, belə şəraitdə nüvələrin eyni vəziyyətlər arasındakı mübadiləsi tənliklərdə heç bir dəyişikliklərə səbəb olmayacaq. Ona görə də nüvələrin müxtəlif A və B vəziyyətləri arasındakı mübadilə prosesinə baxaq. Nüvənin A vəziyyətindən B vəziyyətinə bir saniyədə keçmə ehtimalını  $\frac{1}{\tau_A}$ , B

vəziyyətindən A vəziyyətinə keçmə ehtimalını isə  $\frac{1}{\tau_B}$  ilə işa-

rə edək. Onda  $\tau_A$  və  $\tau_B$  - nüvənin, uyğun olaraq, A və B vəziyyətindəki orta yaşama müddətləri olacaqlar. Nüvənin A və B vəziyyətlərində  $P_A$  və  $P_B$  olması ehtimalları  $\tau_A$  və  $\tau_B$  ilə

$$P_A = \frac{\tau_A}{\tau_A + \tau_B} \quad (21.12)$$

$$P_B = \frac{\tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (21.13)$$

münasibətləri ilə əlaqədardırlar. Mak-Konel Blox tənliklərini yuxarıda qeyd olunanlara uyğun olaraq dəyişdirərək aşağıdakı şəkildə yazmışdır.

$$\frac{d\Phi_A}{dt} + \alpha_A \Phi_A = -i\gamma H_1 M_{0A} + \tau_B^{-1} \Phi_B - \frac{\Phi_A}{\tau_A} \quad (21.14)$$

$$\frac{d\Phi_B}{dt} + \alpha_B \Phi_B = -i\gamma M_{0B} + \frac{\Phi_A}{\tau_A} - \frac{\Phi_B}{\tau_B} \quad (21.15)$$

(21.14) və (21.15) tənlikləri (21.8) və (21.9) tənliklərindən A və B vəziyyətləri arasındakı mübadiləni nəzərə alan əlavə həddlərlə fərqlənirlər. Məsələn, (21.14) tənliyindəki  $\frac{\Phi_B}{\tau_B}$  həddi nüvələrin B halından A halına keçdiyi zaman  $\Phi_A$ -nın artma sürətini,  $\frac{\Phi_A}{\tau_A}$  həddi isə  $\Phi_A$ -nın azalma sürətini xarakterizə edir.

Çox kiçik sürətlərlə keçmə halında, yəni

$$\frac{d\Phi_A}{dt} = 0 \quad \text{və} \quad \frac{d\Phi_B}{dt} = 0 \quad (21.16)$$

olan halda

$$M_{0A} = P_A \cdot M_0; \quad M_{0B} = P_B M_0 \quad (21.17)$$

olduğunu qəbul etsək (21.14) və (21.15) tənliklərini həll etməklə tam kompleks maqnitləşmə üçün

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_A + \Phi_B = \\ &= -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B + \tau_A \cdot \tau_B (\alpha_A P_A + \alpha_A P_B)}{(1 + \alpha_A \tau_A)(1 + \alpha_B \tau_B)} - 1 \end{aligned} \quad (21.18)$$

alarıq.

## 1. Yavaş mübadilə (kiçik sürətli mübadilə)

Əgər  $\tau_A$  və  $\tau_B$  ( $\omega_A - \omega_B$ ) kimyəvi sürüşməsinin tərs qiymətindən böyük olarlarsa, yəni nüvənin A və B vəziyyətlərinin də olma müddətləri

$$\tau_A > \frac{1}{\omega_A - \omega_B}; \quad \tau_B > \frac{1}{\omega_A - \omega_B} \quad (21.19)$$

şərtini ödəyirlərsə, onda bu hallar arasında mübadilə prosesi yavaş adlanır. Əgər elektromaqnit sahəsinin  $\omega$  tezliyi  $\omega_A$ -ya çox yaxındırsa və  $\omega_B$ -dən kəskin fərqlənirsə, bu zaman nüvənin A vəziyyəti müşahidə olunur və onda

$$\Phi = \Phi_A; \quad \Phi_B = 0 \quad (21.20)$$

olar. (21.14) tənliyindən stasionar hal üçün

$$\Phi \approx \Phi_A \approx -i\gamma H_1 M_o \frac{P_A \tau_A}{1 + \alpha_A \cdot \tau_A} \quad (21.10)$$

yazmaq olar.  $\Phi$  kompleks kəmiyyət olduğundan

$$u + i\nu = -i\gamma H_1 M_o \frac{P_A \tau_A}{1 + \alpha_A \cdot \tau_A} \quad (21.22)$$

yaza bilərik. Burada  $\alpha_A$ -nın (21.10) dakı qiymətini yazsaq

$$\begin{aligned} u + i\nu &= -i\gamma H_1 M_o \frac{P_A \tau_A}{1 + \left[ \frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega) \right]_{\tau_A}} = \\ &= -i\gamma H_1 M_o \frac{P_A}{\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{T_{2A}} - i(\omega_A - \omega)} \end{aligned} \quad (21.23)$$

alarıq. Burada

$$\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{T_{2A}} = \frac{1}{T_{2A}'} \quad (21.24)$$

əvəzləməsi etsək

$$u + i\nu = -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A T_{2A}'}{1 - iT_{2A}'(\omega_A - \omega)} \quad (21.25)$$

olar.

(21.25)-i  $1 + iT_{2A}'(\omega_A - \omega)$  kəmiyyətinə vursaq və bölsək

$$\begin{aligned} u + i\nu &= -i\gamma H_1 M_0 \frac{P_A T_{2A}' [1 + iT_{2A}'(\omega_A - \omega)]}{[1 - iT_{2A}'(\omega_A - \omega)][1 + iT_{2A}'(\omega_A - \omega)]} = \\ &= -i \frac{\gamma H_1 M_0 P_A T_{2A}'}{1 + (T_{2A}')^2 (\omega_A - \omega)^2} + \frac{\gamma H_1 M_0 P_A (T_{2A}')^2 (\omega_A - \omega)}{1 + (T_{2A}')^2 (\omega_A - \omega)^2} \quad (21.26) \end{aligned}$$

alarıq.

Buradan nüvə maqnit rezonans udulmasını xarakterizə edən kompleks  $\Phi_A$  kəmiyyətinin xəyali hissəsi üçün

$$\nu = -\frac{\gamma H_1 M_0 P_A T_{2A}'}{1 + (T_{2A}')^2 (\omega_A - \omega)^2} \quad (21.27)$$

olduğu görünür.

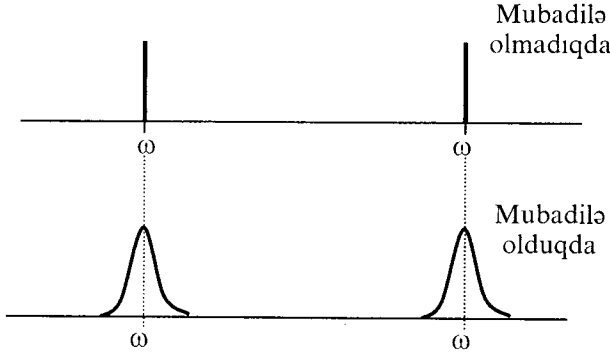
Beləliklə, nüvələrin iki A və B vəziyyətləri arasında kiçik sürətli mübadilə zamanı NMR xətti ya A vəziyyətinə uyğun  $\omega_A$  tezliyində, ya da B vəziyyətinə uyğun  $\omega_B$  tezliyində müşahidə olunur. Hər iki halda rezonans xətti enlənmiş olur (şəkil 21.2). Bu enlənmələr uyğun olaraq

$$\frac{1}{T_{2A}'} = \Delta\omega_A = \frac{1}{T_{2A}} + \frac{1}{\tau_A} \quad (21.28)$$

və

$$\frac{1}{T_{2B}'} = \Delta\omega_B = \frac{1}{T_{2B}} + \frac{1}{\tau_B} \quad (21.29)$$

kimi olurlar. Bu düsturlardan görünür ki, mübadilə nəticəsində rezonans xətlərinin enlənməsi nüvələrin müxtəlif vəziyyətlər-



Şəkil 21.2

də yaşama müddətləri ( $\tau_A$ ,  $\tau_B$ ) ilə əlaqədardır. Mübadilə olmadıqda, yəni nüvənin A və ya B vəziyyətlərində yaşama müddətləri sonsuz olduqda ( $\tau_A \rightarrow \infty$ ,  $\tau_B \rightarrow \infty$ ) (21.28) və (21.29) ifadələri

$$\Delta\omega_A = \frac{1}{T_{2A}'} = \frac{1}{T_{2A}} \quad (21.30)$$

$$\Delta\omega_B = \frac{1}{T_{2B}'} = \frac{1}{T_{2B}} \quad (21.31)$$

şəklinə düşər və hər bir hal üçün rezonans xəttinin eni bu hala uyğun eninə relaksasiya müddəti ilə təyin olunur.

## 2. Sürətli mübadilə

Nüvələrin iki vəziyyət arasında çox sürətli mübadilədə olmaları kimi limit halında  $\tau_A$  və  $\tau_B$  çox kiçik olurlar, yəni

$$\tau_A \ll \frac{1}{\omega_A - \omega_B}; \quad \tau_B \ll \frac{1}{\omega_A - \omega_B} \quad (21.32)$$

şərti ödənilir. Bu zaman (21.18), (21.14) və (21.15) düsturlarından

$$\Phi = -i\gamma H_1 M_0 \frac{\tau_A + \tau_B}{\alpha_A \tau_A + \alpha_B \tau_B} = -\frac{i\gamma H_1 M_0}{P_A \alpha_A + P_B \alpha_B} \quad (21.33)$$

ifadəsini alırıq. Bu ifadənin xəyali hissəsi isə

$$\nu = -\gamma H_1 M_0 \frac{T_2'}{1 + \tau_2'^2 (P_A \omega_A + P_B \omega_B - \omega)^2} \quad (21.34)$$

olar. Bu isə udulma tezliyi

$$\omega_{orta} = P_A \omega_A + P_B \omega_B \quad (21.35)$$

eni isə

$$\Delta\omega = \frac{1}{T_2'} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} \quad (21.36)$$

ilə ifadə olunan rezonans xəttinə uyğun gəlir.

Mübadilə sürəti çoxda böyük olmadıqda, yəni hər iki hala uyğun NMR xətləri birləşərək  $\omega_{orta}$  tezlikdə bir xətt əmələ gətirmədikdə bu xəttin eni (21.36) ifadəsindən tapılan qiymətdən böyük olacaqdır. (21.36) ifadəsinin düzəliş verilmiş qiymətini tapmaq üçün (21.18) düsturunda  $\omega = \omega_{orta}$  yazaraq  $\Phi$ -ni  $\tau$ -ya görə sıraya ayıraq. Nəticədə eninə relaksasiya müddətinin effektiv qiymətini, yəni xəttin eninin düzəliş edilmiş qiymətini alırıq.

$$\frac{1}{(T_2')_{ef.}} = \frac{P_A}{T_{2A}} + \frac{P_B}{T_{2B}} + P_A^2 P_B^2 (\omega_A - \omega_B)^2 (\tau_A + \tau_B) \quad (21.37)$$

### 3. Aralıq sürətli mübadilə

Nüvələrin A və B vəziyyətlərindəki  $\tau_A$  və  $\tau_B$  yaşama müddətləri

$$\tau_A \sim \frac{1}{\omega_A - \omega_B}; \quad \tau_B \sim \frac{1}{\omega_A - \omega_B} \quad (21.38)$$

tərtibində olduqda rezonans xətləri birləşib bir xəttə çevrilirlər. Belə aralıq hallar üçün udulma intensivliyinin ümumi ifadəsi (21.18) düsturunun xəyali hissəsindən alınır. Xüsusi halda  $T_{2A} = T_{2B}$  olduqda  $\nu$  udulması üçün

$$\nu = - \frac{\gamma H_1 M_0 \left( 1 + \frac{\tau}{T_2} \right) P + QR}{P^2 + R^2} \quad (21.39)$$

ifadəsi alınır. Burada aşağıdakı işarələmələr qəbul olunmuşdur:

$$\tau = \frac{\tau_A \cdot \tau_B}{\tau_A + \tau_B} \quad (21.40)$$

və

$$P = \tau \left\{ \left( \frac{1}{T_2} \right)^2 - \left[ \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega \right]^2 + \frac{1}{4}(\omega_A - \omega_B) \right\} + \frac{1}{T_2} \quad (21.41)$$

$$Q = \tau \left[ \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega - \frac{1}{2}(P_A - P_B)(\omega_A - \omega_B) \right] \quad (21.42)$$

$$R = \left[ \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \omega \right] \times \left( 1 + \frac{2\tau}{T_2} + \frac{1}{2}(P_A - P_B)(\omega_A - \omega_B) \right) \quad (21.43)$$



Belə mürəkkəb ifadələrdən yaxa qurtarmaq üçün fərz edək ki; 1) nüvənin A və B vəziyyətlərində olma ehtimalları və yaşama müddətləri bir-birinə bərabərdir.

$$P_A = P_B = \frac{1}{2}; \quad \tau_A = \tau_B = 2\tau \quad (21.44)$$

2) Eninə relaksasiya müddətləri bərabər və özü də çox böyükdürlər, bu halda

$$\frac{1}{T_{2A}} = \frac{1}{T_2} = 0 \quad (21.45)$$

yaza bilərik. Bu ifadə onu göstərir ki, mübadilə olmadıqda NMR xətlərinin enləri onların arasındakı məsafəyə nisbətən kiçikdir. (21.44) və (21.45) şərtləri daxilində udulmanın intensivliyi

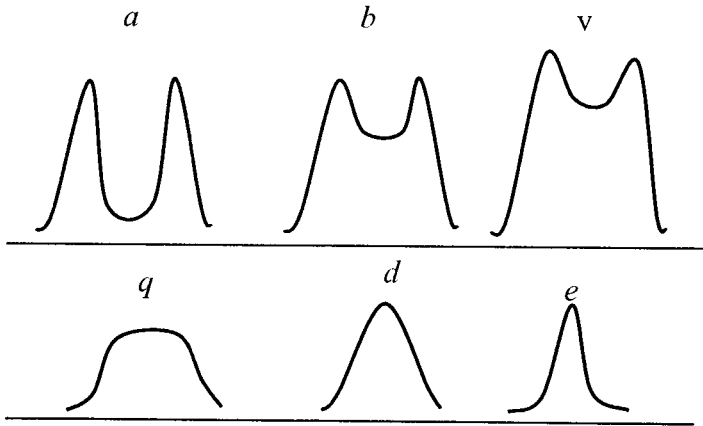
$$\nu = -\frac{1}{4} \gamma H_1 M_0 \frac{\tau(\omega_A - \omega_B)^2}{\left[ \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + \omega \right]^2 + \tau^2(\omega_A - \omega_B)^2(\omega_B - \omega)^2} \quad (21.46)$$

ifadəsi ilə mütənasib olur. Bu ifadəni təcrübədən alınan nəticələrlə müqayisəsinin asan olması məqsədilə herslərlə ifadə olunan  $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$  tezliyinə keçsək NMR xəttini  $g(\nu)$  forması üçün

$$g(\nu) = k \frac{\tau(\nu_A - \nu_B)^2}{\left[ \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) - \nu \right]^2 + 4\pi^2 r^2 (\nu_A - \nu)^2 (\nu_B - \nu)^2} \quad (21.47)$$

alarlıq. Burada  $k$  – normallaşdırıcı sabitdir. Buradan görünür ki, NMR xəttinin forması yalnız  $\tau(\nu_A - \nu_B)$  hasililə təyin olunur. Rezonans xəttinin bu hasilin qiymətindən asılı olan bir neçə forması 21.3 şəklində göstərilmişdir.

NMR xətlərinin 21.3 şəklində göstərilən formaları (a, b, v, q, d, e)  $2\pi\tau(\nu_A - \nu_B)$  kəmiyyətinin cədvəldə verilən qiymətlərinə uyğun gəlir.



Şəkil 21.3

Xəttin forması	a	b	v	q	d	e
$2\pi\tau(\nu_A - \nu_B)$	10	4	2	$\sqrt{2}$	1	0,5

Asanlıqla görmək olar ki,  $\tau$ -nin böyük qiymətlərində  $\nu_A$  və  $\nu_B$  tezliklərinə uyğun iki rezonans xətti,  $\delta$ -nın kiçik qiymətlərində isə bu xətlərin ortasında yerləşən bir xətt alınır. 21.3 şəklindən görüldüyü kimi mübadilənin sürəti sıfıra bərabər olduqda, yəni  $\tau$ -nin böyük qiymətlərində iki ensiz rezonans xətti alınır. Mübadilənin sürəti artdıqca, yəni  $\tau$ - azaldıqca xətlər enlənir və bir-birinə yaxınlaşırlar. Mübadilə sürətinin və yaşama müddətinin

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} = \frac{\nu_A - \nu_B}{\sqrt{2}}; \quad \tau = \frac{\sqrt{2}}{\nu_A - \nu_B} \quad (21.48)$$

qiymətlərində hər iki xətt birləşib bir enli xətt verir.  $\tau$ -nun sonrakı azalması zamanı xəttin eni azalır və nəhayət  $\tau$  çox kiçik qiymətlərində bir nazik xəttə çevrilir. Beləliklə, rezonans xəttinin eninin və formasının mübadilə sürətindən asılılığının öyrənilməsi  $\tau$  kəmiyyətinin tapılması üçün imkan yaradır.  $\tau$ -nun nisbətən böyük qiymətlərində, yəni ayrı-ayrı xətlərin enlənməsi effekti əsas olduqda,  $\tau$ -nu xəttin eninin ifadəsindən rezonans xətlərinin qismən birləşdiyi hallarda,  $\tau$ -nun nisbətən kiçik qiymətlərinə isə  $\tau(\nu_A - \nu_B)$  kəmiyyətini müşahidə olunan signalın formasını ona bənzər bir sıra xətlərlə müqayisədən, ya da iki xətt arasındakı  $\delta$  məsafəsini bu məsafənin çox kiçik mübadilə sürətləri olduğu haldakı  $\delta_0$  qiyməti ilə müqayisədən tapmaq olar. (21.47) düsturundan görünür ki,

$$\frac{\delta}{\delta_0} = \left[ 1 - \frac{1}{2\pi^2 \tau^2 (\nu_A - \nu_B)^2} \right] \quad (21.49)$$

yazmaq olar.

Bu ifadə  $\tau$ -nun (21.48)-dəki qiymətindən böyük qiymətlərində, xətlərin birləşməyən halı üçün doğrudur və qalan bütün hallarda relaksasiya müddətləri nəzərə alınmalıdır.

#### 4. Nüvələrin bir neçə tarazlıq halları

İki növ tarazlıq halı üçün yuxarıda alınan nəticələri  $n$  müxtəlif növ tarazlıq halları üçün də ymumiləşdirmək olar.

$J$  – halı üçün ( $j = 1, 2, 3, \dots, n$ ) nüvələrin Larmor tezliyini və eninə relaksasiya müddətlərini uyğun olaraq  $\omega_j$  və  $T_{2j}$  ilə işarə etmək və

$$\alpha_j = T_{2j}^{-1} - i(\omega_j - \omega) \quad (21.50)$$

kəmiyyətini daxil etmək. Sonra isə vahid zamanda nüvənin  $j$  halından  $k$  halına keçmə  $W_{jk}$  ehtimalının sabit və

$$W_{jk} = \frac{1}{\tau_{jk}} \quad (21.51)$$

olduğunu qəbul edək. Onda stasionar halda nüvənin  $j$  tarazlıq halında  $P_j$  ( $j' = 1, 2, 3, \dots, n$ )

$$P_j \sum_k \frac{1}{\tau_{jk}} = \sum_k p_k \cdot \frac{1}{\tau_{jk}} \quad (21.52)$$

olar. Eyni hallar arasındakı keçidlər spektri dəyişmədiyindən  $\frac{1}{\tau_{jk}}$  yalnız  $j \neq k$  olduqda sıfırdan fərqli olur.

Tarazlıq halına uyğun  $G_j$  kompleks maqnitləşmə vektorunun zamandan asılı olaraq dəyişməsini xarakterizə edən diferensial tənlik (21.8) və (21.9) ifadələrini ümumiləşdirməklə tapılır.

$$\frac{d\Phi_j}{dt} + \alpha_j \cdot \Phi_j = i\gamma H_1 M_g + \sum \left( \tau_{kj}^{-1} \cdot \Phi_k - \tau_{kj}^{-1} \cdot \Phi_j \right) \quad (21.53)$$

Bu tənliyin stasionar həllini tapmaq üçün  $\frac{d\Phi_j}{dt} = 0$  qəbul edərək, alınan cəbri tənliklər sistemini həll etməklə tapılan

$$\Phi = \sum_j \Phi_j \quad (21.54)$$

kəmiyyətinin xəyali hissəsini götürmək lazımdır.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, yavaş mübadilə prosesləri rezonans xəttini yalnız enləndirir.  $\frac{d\Phi_j}{dt} = 0$  şərti daxilində

(21.53) tənliyinin həlli

$$\Phi_j = -i\gamma H_1 M_o \frac{P_j \tau_j}{1 + \alpha_j \tau_j} \quad (21.55)$$

şəklində olur. Buradan isə rezonans xəttinin eni üçün

$$T'_{2j}^{-1} = T_{2j}^{-1} + \tau_j^{-1} \quad (21.56)$$

alırıq. Burada  $\tau_j^{-1} = \sum_k \tau_{jk}^{-1}$  nüvənin vahid zamanda  $j$  vəziyyə-tindən istənilən başqa vəziyyətə keçmə ehtimalıdır.

Beləliklə, əgər xəttin  $\frac{1}{T_{2j}}$  enini artıran digər səbəblər məlum olarsa, nüvənin  $j$  halında yaşama müddətini rezonans xəttinin enindən hesablamaq olar.

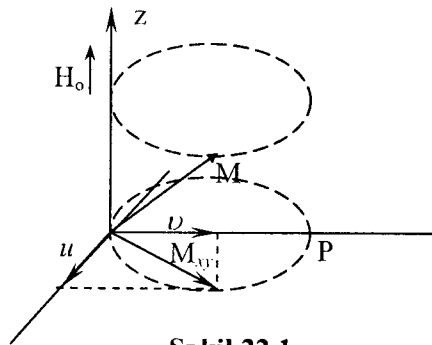
## §22. Nüvə induksiyası. Rezonans xəttini yavaş keçmə

Blox tənliklərindən (9.7) digər bir nəticə olaraq alınır ki, nüvənin  $Y$  oxu istiqamətində osilyasiya edən maqnit momentinin statik  $H_0$  sahəsinə və  $2H_1 \cos \alpha t$  kimi osilyasiya edən sahəyə perpendikulyar komponenti induksiya olunur. Bu komponent, oxu  $Y$  boyunca yönəlmiş sargacda həm xarici sahə ilə eyni fazada olan, həm də fazaca ona nisbətən  $90^\circ$  sürüşmüş olan elektrik hərəkət qüvvəsi ( $ehq$ ) induksiya edir.

Bu hadisə nüvə induksiyası adlandırılmışdır. Nüvə induksiyası hadisəsini aydın başa düşmək üçün nüvə maqnit momentinin  $\omega_0$  və  $\omega$  kəmiyyətlərinin verilmiş qiymətlərində (9.11) tənlikləri ilə təyin olunan  $u$  və  $v$  komponentlərinin fırlanan koordinat sistemində özünü necə aparmasına baxaq. Qeyd edək ki, nüvə maqnit rezonansı təcrübələrində adətən yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin tezliyi sabit saxlanılır və xarici statik  $H_0$  maqnit sahəsinə dəyişməklə nüvə sistemi rezonans halından keçir. Blox tənliklərinin stasionar həllinin tətbiq edilməsinin mümkün olması üçün  $H_0$  sahəsinin dəyişməsi sürəti kifayət qədər kiçik olmalıdır. Əgər  $u$  və  $v$  üçün

(9.11) ifadələri ödənirsə, onda rezonans xəttindən yavaş keçmə şərtinin də ödəndiyini hesab etmək olar. Doyma olmadıqda, yəni  $H_1$ -in kiçik qiymətlərində maqnit momentinin statik sahəyə perpendikulyar  $M_{xy}$  komponenti fırlanan sistemdə koordinat başlanğıcından keçən çevrə cızır (şəkil 22.1).

Statik sahənin  $H_0$  qiyməti öz rezonans qiymətindən ( $\omega_0 = \gamma H_0$ )



Şəkil 22.1

kəskin fərqləndikdə  $u$  və  $v$  komponentləri yoxa çıxırlar.  $H_0$  öz rezonans qiymətinə yaxınlaşdıqda  $\vec{M}_{xy}$  vektorunun ucu çevrə boyunca hərəkət edərək  $P$  nöqtəsinə yaxınlaşır, bu nöqtəni keçərək geri qayıdır və çevrəni qapayır.  $H_0$  sahəsi rezonans qiymətindən keçdikdə nüvə induksiya hadisəsində gah  $u$ , gah da  $v$  komponenti müşahidə olunur. Faradey qanununa görə induksiya zamanı sarğacın uçlarında meydana çıxan  $V$  gərginliyi  $Y$  oxu boyunca induksiya olunan maqnit momentinin dəyişmə sürəti ilə mütənasib olacaqdır.

$$V = -k \frac{dM_y}{dt} \quad (22.1)$$

Burada  $\kappa$  – sarğacın həndəsi ölçülərindən və nümunənin doyma faktorundan asılı olan sabitdir.  $M_y$  momentinin komponentlərini Blox qavrayıcılıqları ilə ifadə etsək

$$M_y = 2H_1 (\chi'' \cos \omega t - \chi' \sin \omega t) \quad (22.2)$$

alarıq. Onda gərginlik üçün

$$V = 2k \cdot \omega H_1 (\chi'' \sin \omega t + \chi' \cos \omega t) \quad (22.3)$$

ifadəsini yazmaq olar. (22.3) düsturundan görünür ki, induksiya olunmuş gərginliyin  $H_1$  ilə eyni fazada olan  $u$  toplananı  $\omega H_1 \chi'$  ilə  $H_1$ -ə nisbətən  $90^\circ$  sürüşmüş  $v$  toplananı isə  $\omega H_1 \chi''$  ilə mütənasib olur.  $\chi'$  və  $\chi''$  kəmiyyətlərinin (9.18) və (9.19) ifadələrindən görünür ki,  $v$  komponentinə uyğun müşahidə olunan rezonans siqnalı

$$v = \frac{\omega \cdot \chi_o H_o \cdot \gamma H_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_o - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} \quad (22.4)$$

ifadəsi ilə,  $U$  komponentinə uyğun rezonans siqnalı isə

$$u = \frac{\omega \chi_o \cdot H_o \gamma H_1 T_2^2 (\omega_o - \omega)}{1 + T_2^2 (\omega_o - \omega)^2 + (\gamma H_1)^2 T_1 T_2} \quad (22.5)$$

ifadəsi ilə mütənasib olmalıdır.

Optimal təcrübü şəraitdə, yəni

$$\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 = 1 \quad (22.6)$$

olduqda NMR udma siqnalının amplitud gərginliyi

$$V \sim \omega_o \chi_o H_o \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (22.7)$$

və ya  $\chi_o$ -in qiymətini nəzərə alsaq

$$V \sim N \frac{J+1}{J} \frac{\mu^2}{T} \omega_o \cdot H_o \left( \frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (22.8)$$

olacaqdır.

Bəzi hallarda, alınan nəticələri kəmiyyətə təhlil etmək üçün udmanın rezonans xəttinin sahəsini ölçməklə tapılmış intensivlik ilə NMR siqnalının amplitudunu ölçməklə tapılmış intensivliyi müqayisə etmək və bu intensivliklərin  $H_1$ -dən və

relaksasiya müddətlərindən asılıqlarını bilmək böyük əhəmiyyət kəsb edir. (22.4) ifadəsini inteqrallasaq rezonans xəttinin sahəsi ( $A_a$ ) üçün

$$A_a \sim \frac{\chi_o H_1}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad (22.9)$$

olduğunu tapırıq. Buradan uyğun siqnalın  $S_{a,mak}$  amplitudu üçün

$$S_{a,mak} \sim \frac{\chi_o \cdot H_1 T_2}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \quad (22.10)$$

yaza bilərik.

Bəzi hallarda dispersiya siqnalı ( $u$ ) ilə işləmək daha faydalı olur. Bu siqnalın ( $u$ ) qurşayanı tezliklər fərqi üçün

$$\omega_o - \omega = \pm \frac{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}}{T_2} \quad (22.11)$$

qiymətində ekstremal nöqtələrə malik olur. Bu nöqtələrdə dispersiya siqnalını amplitudun

$$S_{a,mak} \sim \frac{\chi_o \cdot H_1 T_2}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad (22.12)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.

(22.10) və (22.12) ifadələrindən görünür ki,  $H_1$  sahəsi sonsuz böyük olduqda dispersiya siqnalının amplitudu sabit kəmiyyətə, udma siqnalının amplitudu isə sıfıra yaxınlaşır. Dispersiya siqnalının istənilən yarısının qurşayanının əhatə eidiyi sahə sonsuz böyük olur. Lakin inteqral intensivlik üçün (22.11)-i nəzərə almaqla ( $\tau$ )-i  $\omega_o$ -a uyğun gələn nöqtə ilə ekstremal nöqtələr arasındakı oblastı nəzərə almasaq,  $\omega$ -ya görə



inteqrallasaq  $T_1$  və  $T_2$ -dən asılı olmayan sadə ifadə alarıq:

$$A_d \sim \chi_o \cdot H_1 \quad (22.13)$$

Qeyd edək ki, bütün hallarda NMR xəttinin intensivliyi  $\chi_o$  - ilə, yəni rezonansda iştirak edən nüvələrin sayı ilə mütənasibdir.

### §23. Rezonans xəttini keçmə sürətindən asılı olan proseslər

Rezonans xəttini keçdikdə  $H_o$  sahəsinin dəyişmə sürəti əvvəlki paraqrafda göstəriləyindən böyük olduqda Blox tənliklərinin rezonansdan yavaş keçidə uyğun həlli təcrübənin nəti cəmlərini izah etmək üçün yaramır, çünki  $H_o$ -ın dəyişmə sürətinin kifayət qədər böyük qiymətlərində rezonans signalının (xəttinin) forması dəyişir və rezonans xəttini keçdikdən sonra xarakterik rəqslər, və ya deyildiyi kimi, qanadlar müşahidə olunur.

Bu hadisəni ilk dəfə Blomberqen, Persell və Paund (BPP) müşahidə edərək keyfiyyətə izah etmişlər.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, yüksək tezlikli  $H_1$  sahəsi rezonansa yaxın oblastda vahid həcm  $M$  maqnit momentini  $H_o$ -a paralel tarazlıq istiqamətindən aralayır. Rezonansdan yavaş keçmə şərti ödəndikdə Blox tənliklərinin stasionar həllinə uyğun olaraq  $\vec{M}$  vektoru,  $H_o$ -ın qiyməti öz rezonans qiymətindən uzaqlaşdıqdan sonra özünün tarazlıq istiqamətinə qayıdacaqdır. Lakin  $H_o$  sahəsinin dəyişmə sürəti böyük olduqda maqnit momenti vektoru sahənin arxasınca ona çatmağa macal tapmır. Ona görə də maqnit momenti vektoru müəyyən müddətdə qeyri-tarazlıq vəziyyətində qalır.  $H_o$  sahəsi rezonans qiymətindən xeyli uzaqlaşdıqdan sonra  $H_1$  sahəsi artıq  $\vec{M}$  vektoruna effektiv təsir göstərə bilmir. Belə halda  $\vec{M}$  vektoru sa-

dəcə olaraq  $H_0$  ətrafında özünün eninə komponentləri sıfıra bərabər olana qədər, yəni eninə relaksasiya müddəti ( $T_2$ ) ərzində presessiya edəcəkdir. Bu müddət ərzində maqnit momenti vektoru  $\vec{M}$  və  $\vec{H}_1$  maqnit sahəsi vektoru  $H_0$ -ın ətrafında müxtəlif sürətlərlə fırlanacaqlar. Bu vektorlar vaxtaşırı bir-biri ilə eyni fazada və bir-birinə nəzərən fazaca  $90^\circ$  sürüşmüş olacaqlar. Bu səbəbdən rezonansdan uzaqlaşdıqdan sonra udma signalının  $H_1$ -ə nisbətən  $90^\circ$  sürüşmüş komponentində bir sıra rəqslər müşahidə olunur.

$H_0$  sahəsinin  $\frac{dH_0}{dt}$  törəməsini bilməklə rəqslərin formalarını müəyyən edən ifadəni təxminən bilmək olar. Tutaq ki,  $H_0$  sahəsi zamandan xətti asılıdır və uyğun Larmor presessiyasının bucaq təcili  $a$ -ya bərabərdir.

Onda

$$a = |\gamma| \frac{dH_0}{dt} \quad (23.1)$$

olar. Rezonans anından keçən  $t$  müddətindən sonra  $H_1$  sahəsinin və Larmor presessiyasının bucaq sürətləri  $at$  qədər fərqlənəcəklər. İntegrallamaqla  $\vec{H}_1$  ilə  $\vec{M}$ -in eninə komponentlərinin aralarında qalan  $\varphi$  bucağını tapmaq olar.

$$\varphi = \frac{1}{2} at^2 \quad (23.2)$$

Nəhayət, relaksasiya nəticəsində eninə komponentlərin yox olmasını nəzərə alan  $e^{-\frac{t}{T_2}}$  vuruğunu daxil edərək sabit vuruc dəqiqliyi ilə NMR signalının formasını

$$\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos \frac{at^2}{2} \quad (23.3)$$

kimi ifadə ilə tapa bilərik. Tezlik vahidlərində isə (23.3) ifadə-

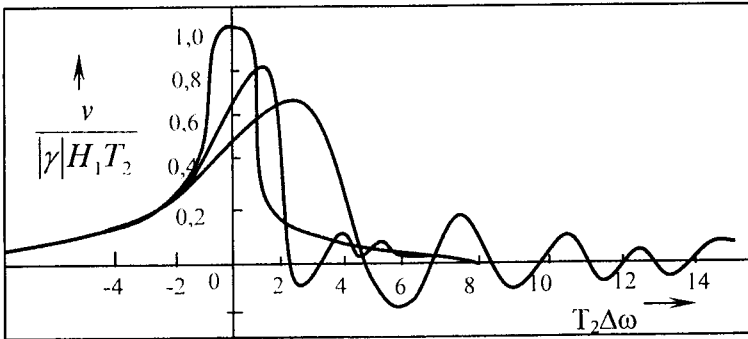
si

$$\exp\left(-\frac{\Delta\omega}{aT_2}\right) \cos \frac{1}{2} \frac{(\Delta\omega)^2}{a} \quad (23.4)$$

kimi olar. Burada  $\Delta\omega$  Larmor tezliyi ilə işçi tezliyin ani qiyməti arasındakı fərqə bərabərdir. Rəqslərin sönməsi nisbətən yavaş olduqda rezonans tezliyindən uzaqlarda bu rəqslərin iki maksimumları arasındakı məsafə

$$\delta(\Delta\omega) = \frac{2\pi a}{\Delta\omega} \quad (23.5)$$

olar. Rezonansa yaxın oblastlarda  $H_1$ -in təsiri nəzərə alınmadığından göstərilən nəticələr təxmini xarakter daşıyır. Həm  $H_1$ -in təsirini, həm də doyma effektlərini nəzərə almaqla aparılan hesablamalar nəticəsində,  $a$  bucaq təcilinin (NMR siq-nallarından sürətlə keçmə sürəti) böyük qiymətlərində (23.3) və (23.4) asimptotik ifadələrinin doğruluğu göstərilmişdir. Lakin  $a$  təcilinin kiçik qiymətlərində, məsələn,  $a \leq \frac{1}{4} T_2^{-2}$  qiymətlərində sönən rəqslər ya çox kiçik intensivliyə malik olur, ya da ki, ümumiyyətlə əmələ gəlmirlər.



Şəkil 23.1

Qeyd etmək lazımdır ki, rezonans xəttinin eni maqnit sahə-

sinin qeyri-bircinsliliyi ilə deyil, məhz eninə relaksasiya müddəti  $T_2$  ilə müəyyən edildiyi halda, (23.4) ifadəsindən eninə relaksasiya müddətlərini təyin etmək olar.

Əgər rezonansdan yavaş keçdikdə spektr iki komponentdən ibarət olarsa, onda rezonans oblastından kifayət qədər böyük sürətlə keçdikdə bu komponentlərin sönən rəqsləri interferensiya edirlər və belə halda meydana çıxan titrəmələr eyni intensivliyə bərabər rezonans xətləri üçün 23.1 şəklində göstərilmişdir.

İnterferensiya edən siqnalları (23.3)-ə uyğun olaraq

$$V_1(t) = V_o \exp\left(-\frac{t}{T^2}\right) \cos \frac{1}{2} at^2 \quad (23.6)$$

$$V_2(t) = V_o \exp\left(-\frac{t}{T^2}\right) \cos \frac{1}{2} a(t-t_o)^2 \quad (23.7)$$

kimi götürsək iki rezonans impulsu arasındakı məsafə

$$t_o = \frac{2\pi J}{a} \quad (23.8)$$

qiymətini alar. Burada  $J$  interferensiya edən siqnallar arasındakı herslərlə ifadə olunmuş məsafədir. Əgər  $t_o$  kəmiyyəti  $T_2$ -yə nəzərən kiçik olarsa, onda yekun siqnal (xətt)

$$V(t) = V_1(t) + V_2(t) = 2V_o \exp\left(-\frac{t}{T^2}\right) \cos\left(\frac{1}{2} at^2 - \frac{1}{2} at t_o + \frac{1}{4} at_o^2\right) \cos\left(\frac{1}{2} at t_o - \frac{1}{4} at_o^2\right) \quad (23.9)$$

kimi göstərilə bilər. Bu ifadədə birinci kosinus sinqlet siqnalda olduğu kimi osilyasiyanı ifadə edir, ikinci kosinus isə modullaşdırıcı vuruqlarla titrəməni əks etdirir. Bu titrəmələrin periodu

$$\frac{2\pi}{at_o} = \frac{1}{y} \quad (23.10)$$

ifadəsi ilə təyin olunur.  $n$  komponentdən ibarət və birbirindən  $J_{hs}$  məsafədə olan interserensiya edən multiplətlər üçün  $t_o$  -in kifayət qədər kiçik qiymətlərində ümumi ifadə

$$V(t) = 2^{n-1} V_o \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \times \quad (23.11)$$

$$\times \cos\left[\frac{1}{2}at^2 - (n-1)\pi J \cdot t\right] \cos^{n-1} \pi J t$$

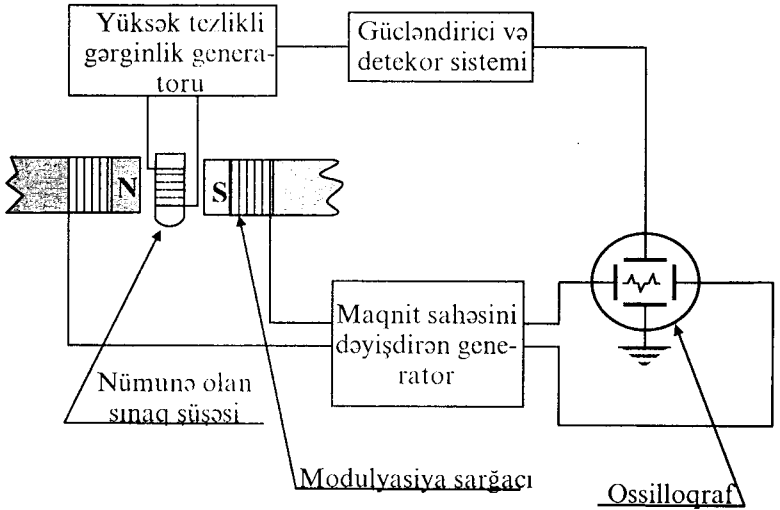
kimi olur.

### III FƏSİL. NMR UDULMASININ MÜŞAHİDƏ OLUNMASI

#### §24. Nüvə maqnit rezonansının təcrübədə müşahidə olunması

Əvvəlki fəsillərdə ümumi şəkildə nüvə maqnit rezonansının (NMR) fenomenoloji nəzəriyyəsi şərh olunmuşdur. İndi isə bu hadisəni müşahidə etməyə, mayelərdə və qazlarda NMR spektrinin parametrlərini təyin etməyə imkan verən metodları təsvir edək.

NMR udulmasını müşahidə etmək üçün lazım olan ən sadə qurğu sxematik olaraq 24.1 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 24.1

Maqnit momentinə malik nüvələri olan nümunə (maye)  $H_0$  sabit maqnit sahəsi yaradan maqnit qütbləri arasında yerləşdirilir. Nüvə maqnit momentlərinin xarici sahə istiqamətində

yönəlmələri sayəsində tədqiq olunan maddənin yekun makroskopik maqnit momenti yaranır, əvvəlki fəsilərdə göstəriləndiyi kimi, yekun maqnit momenti xarici  $H_0$  sahəsi ətrafında  $\omega_0 = \gamma H_0$  bucaq sürəti ilə precessiya edir. Nümunəyə sarınmış və oxu xarici sabit sahəyə perpendikulyar olan sarğacda yüksək tezlikli generator vasitəsilə dəyişən  $H_1$  elektromaqnit sahəsi yaradılır. Nümunəyə təsir edən bu sahə,  $H_0$  sabit maqnit sahəsi ətrafında generatorla müəyyən edilən bucaq tezliyi ilə fırlanacaqdır.  $\omega$  tezliyinin qiyməti maqnit momentinin Larmor precessiyası tezliyinə yaxınlaşdıqda  $H_1$  sahəsi makroskopik maqnit momentini  $H_0$  sahəsinin istiqamətindən uzaqlaşdıracaqdır. Bu tezliklər eyni olduqda ( $\omega = \omega_0$ ) dəyişən  $H_1$  elektromaqnit sahəsi nüvə Zeyeman səviyyələri arasında keçid yarıdaraq onları həyəcanlandırır. Bu zaman nüvə maqnit momentlərinin bir hissəsi öz istiqamətlərini dəyişirlər ki, bu da enerji udulması ilə müşayiət olunur. Bu hadisə, yəni bu enerji udulması nümunəyə sarınmış sarğac daxil olan rəqs konturunda yüksək tezlikli gərginliyin azalmasına səbəb olur. Bu gərginlik düşgüsü detektə olunur, gücləndirilir və qeydedici qurğulara (ossilloqrafa, kompüterə və s.) verilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, əksər hallarda generatorun tezliyi sabit saxlanılır və xarici maqnit sahəsi özünün  $H_0$  rezonans qiyməti ətrafında sahəni modulyasiya etmək üçün istifadə olunan və maqnitin qütblərinə sarınmış sarğac vasitəsilə dəyişdirilir.

Nüvə maqnit rezonansı hadisəsi təcrübi olaraq ilk dəfə iki qrup tədqiqatçılar tərəfindən müşahidə olunmuşdur. Persell, Torri və Paund rezonans halında nümunəyə sarınmış sarğacda yüksək tezlikli gərginliyin dəyişməsinə, (körpü metodu) Blox, Xansen və Pakkord isə ikinci ötürücü sarğaca perpendikulyar yerləşdirilmiş və nümunəyə sarınmış qəbuledici sarğacda induksiya olunan siqnalları müşahidə etmişlər (induksiya metodu və ya iki sarğaclı metod).

Hər iki metod nüvə maqnit momentlərinin dəqiq təyin

olunması üçün dərhal istifadə olunmuşdur. Bu tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, verilmiş nüvə üçün alınan nəticələr kimyəvi birləşmənin seçilməsindən asılıdır və xarici sahənin sabit qiymətində verilmiş nüvənin rezonans tezliyi sürüşür (kimyəvi sürüşmə).

Molekul daxili kimyəvi sürüşmələri və onları müşayiət edən spektrin incə quruluşlarını öyrənməyə imkan verən nüvə maqnit rezonansı metodu yüksək ayırdedici nüvə maqnit spektroskopiyası metodu adlanır ki, bu fəsilə də məhz bu metod sərh olunacaqdır.

Körpü metodunda xarici sabit maqnit sahəsi  $H_0$  protonlar üçün rezonans qiymətinə yaxın qiymətə malik olur və maqnitə sarınmış müxtəlif sarğacalar sistemi vasitəsilə həm modulyasiya olunur, həm də qiyməti rezonans qiyməti ətrafında dəyişdirilə bilər. Nümunə yerləşən şüşə qaba sarınmış sarğac balanslanmış körpünün çiyinlərindən birinə birləşdirilir. Körpünün digər çiyini isə nümunə yerləşən kontura identik olan və maqnit sahəsində olmayan boş konturdan ibarət olur. Rezonans zamanı nüvələrin enerji udması nəticəsində körpünün balans pozulur, udulma, ya dispersiya, ya da bunların qarışığından ibarət NMR siqnalı meydana gəlir.

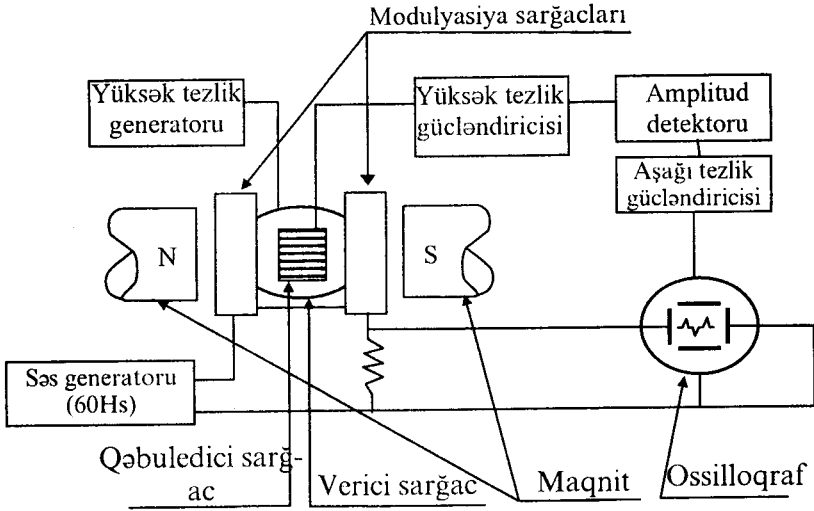
Belə çox zəif siqnalı görmək və qeyd etmək üçün yüksək tezlikli və zolaqlı gücləndiricilərdən və sinxron detektorlardan istifadə olunur.

## **§25. İki sarğaclı sistem. İnduksiya metodu**

Bir sarğaclı sistemlərdə, yəni körpü metodlarında nüvə maqnit rezonansı udulması nəticəsində köklənmiş konturun impedansı aktiv müqavimətin dəyişməsi hesabına dəyişir və bu dəyişmə radiotexniki cihazlarla qeyd olunur.

İnduksiya metodunda isə oxları bir-birinə perpendikulyar olan iki sarğacdən istifadə olunur (şəkil 25.1).





Şəkil 25.1

Nümunə, oxu həm ötürücü sarğaca, həm də xarici maqnit sahəsinə perpendikulyar olan qəbuledici sarğacın daxilində yerləşir və onun təsiri altında olur. Beləliklə, qəbuledici sarğacda əmələ gələn siqnal yalnız nüvələrin enerji udması ilə əlaqədar olur.

Nüvə maqnit rezonansı siqnalının yüksək tezlikli gərginlikdən ayrılması körpü metodunda iki elektrik dövrəsini balanslamaqla əldə olunduğu halda, induksiya metodunda iki sarğacın bir-birinə nəzərən həndəsi yerləşdirilməsi ilə həyata keçirilir. Körpü metodunda olduğu kimi, induksiya metodunda da zəif NMR siqnallarını müşahidə etmək üçün onlar yüksək tezliklərdə gücləndirildikdən və amplituda görə detektə olundudan sonra dar zolaqlı gücləndirici və sinxron detektoru tətbiq olunur.

Məlumdur ki, yüksək tezlikli  $H_1$  sahəsi müşahidə olunan NMR udulması siqnalına nəzərən fazaca  $\frac{\pi}{2}$  qədər sürüşmüş

olur.  $H_1$  sahəsinin amplitudu NMR siqnalının amplitudundan çox böyük olduğundan ötürücü və qəbuledici sarğacları arasındakı elektromaqnit əlaqəsi kiçik olmalıdır. Bu isə sarğacların oxlarının bir-birinə perpendikulyar yerləşdirilməsi ilə əldə olunur. Belə halda  $H_1$  maqnit sahəsi qəbuledici sarğacda udulma siqnalına nisbətən  $\frac{\pi}{2}$  qədər sürüşmüş yüksək tezlikli

kiçik qalıq gərginliyi induksiya edir. Məhz induksiya olunan bu gərginlik aparıcı siqnal olur. Əgər qalıq gərginliyin amplitudunu böyük vektor, rezonans siqnalının amplitudunu isə ona perpendikulyar kiçik vektor kimi təsəvvür etsək, onda siqnalın amplitudunun dəyişməsinin onların vektorial cəminə çox az təsir etdiyini asanlıqla görmək olar (qeyd edək ki, vektorial cəm siqnalın amplitudundan kvadratik asılıdır).

Lakin qalıq gərginliyin fazasını  $\frac{\pi}{2}$  qədər dəyişsək vektorlar kollinear olurlar, vektorial cəm siqnalın amplitudundan xətti asılı olar və nəticədə yekun amplitud modullaşması asanlıqla aşkar olunur. Bu axırıncı halda  $U$  udulma siqnalı müşahidə olunur. Qalıq gərginliyin fazasını dəyişməklə isə  $u$  dispersiya siqnalını müşahidə etmək olar.

## §26. İmpuls metodları

Torri və Xan nüvə maqnit rezonans siqnallarını yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin nüvə sisteminə təsiri kəsilməz olmayıb impuls şəklində olduqda tədqiq etmişlər.

Torri sönən NMR keçid siqnallarını impulsların təsir etdiyi müddətdə, Xan isə bu keçid proseslərini impulslararası müddətdə tədqiq etmişdir. İmpulslararası zaman müddətində NMR siqnallarını müşahidə etmək üçün kompensə edici sistemlərin tətbiq olunması vacib deyil. Bu halda bir sarğaclı sistemdən istifadə olunur. Eyni bir sarğac impulslararası zaman müddətində qəbuledici, impulsun təsir etdiyi müddətdə isə

ötürücü sarğac rolunu oynayır. Xanın spin-əks səda metodu ilə apardığı təcrübələrdə bir və ya bir neçə impulsun yaratdığı NMR əks səda siqnalları bilavasitə ossilloqraflar vasitəsilə qeyd olunmuşdur. Spin-əks sədaya sadə misal olaraq başlanğıc və  $\tau$  zaman anında verilmiş impulslardan  $2\tau$  müddət keçdikdən sonra müşahidə olunan siqnalları göstərmək olar. Bu cür təcrübələrdə spin-əkssəda siqnalının  $\tau$ -dan asılılığını öyrənməklə  $T_2$  eninə relaksasiya müddətini tapmaq olur.

## §27. Yüksək ayırdetmə NMR spektroskopiya metodu

Yüksəkayırdetmə NMR spektrometrlərində həm körpü, həm də induksiya metodu tətbiq edilir.  $10^{-7}$  və daha böyük ayırdetmə qabiliyyəti olması üçün spektrometrlərdə istifadə olunan maqnit sahələri çox böyük bircinsliliyə malik olmalıdır. Eyni zamanda xarici sabit maqnit sahəsinin qiyməti və xarici elektromaqnit sahəsinin tezliyi zamandan çox zəif asılı olmalıdır. Siqnalın küyə nisbətinin böyük olması üçün qəbuledici çox az küyə malik olmalıdır. Rezonans xəttindən yavaş keçmə şərtinin ödənməsi üçün maqnit sahəsinin dəyişmə sürəti kiçik olmalıdır. Doyma hadisəsinin aradan qaldırılması üçün yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin amplitudu kiçik olmalıdır.

Nüvə maqnit rezonansı spektrometrlərində sabit maqnit sahəsinə yaratmaq üçün sabit maqnitlərdən və elektromaqnitlərdən istifadə olunur. Kifayət qədər böyük ayırdetmə əldə etmək üçün maqnit sahəsi xarici təsirlərə az məruz qalmalıdır.

NMR spektrometrlərində ən vacib faktor maqnit sahəsinin bircinsliliyi olduğu üçün nümunənin həcmnin və formasının seçilməsi müəyyən məhdudiyyətlərlə əlaqədardır. Yüksək ayırdetmə almaq üçün qəbuledici sarğacın nümunəni əhatə etdiyi həcmdə maqnit sahəsi yüksək bircinsliliyə malik olmalı-

dır. Real maqnit sahələri müəyyən qeyri-bircinsliliyə malik olduğundan nümunənin həcmi kiçik götürülməlidir. Lakin nümunənin həcmi kiçik olduqda NMR udulma siqnalının intensivliyi və siqnal küy nisbəti azalır. Ona görə nümunənin həcmi konkret hallar üçün optimal seçilməlidir.

Yüksəkayırdedilmiş NMR spektri almaq üçün nümunə ya təmiz maye halında, ya da məhlul halında olmalıdır. Həllədicinin NMR xətti tədqiq olunan maddənin spektrini mürəkkəbləşdirməməlidir. Proton maqnit rezonansı tədqiqatlarında həllədicisi kimi bir çox hallarda  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$  və deuteriumlaşdırılmış birləşmələrdən istifadə olunur. Böyük özlüklüyə malik olan nümunələrin NMR xəttinin eni böyük olur. Ona görə bu növ nümunələri həllədicilərdə həll etməklə və temperaturunu artırmaqla onların özlülükləri azaldılır ki, bu da NMR xəttinin eninin azalmasına səbəb olur.

Kiçik konsentrasiyalı nümunələr tədqiq edildikdə kifayət qədər böyük intensivlikli NMR xətti almaq üçün ayırdetmənin azalması hesabına nümunənin həcmi böyüdülmür.

Tədqiq olunan birləşmələr uçucudurlarsa, onlar qaz halında böyük təzyiq altında tədqiq olunurlar.

NMR spektrometrlərinin ayırdetməsini müəyyənləşdirən maqnit sahəsinin nümunənin olduğu yerdə effektiv bircinsliliyini artırmaq üçün Blox tədqiq olunan nümunənin mexaniki yerdəyişməsini təklif etmişdir. Tutaq ki, maqnit sahəsinin intensivliyi nümunənin həcmində  $\Delta H$  qədər dəyişir. Verilmiş molekul maddənin kəsilməz makroskopik hərəkətində iştirak edərək  $t$  zamanı müddətində elə məsafə qət edir ki, bu məsafədə maqnit sahəsi məhz  $\Delta H$  qədər dəyişir. Nümunənin hərəkəti sürətləndikdə, yəni ona təcil verdikdə, başqa sözlə,  $t$  zaman intervalını azaltdıqda nüvə molekulda müəyyən orta sahənin təsirinə məruz qalır. Bu effekt

$$t \sim \frac{1}{\gamma \Delta H} \quad (27.1)$$

olduqda özünü bürüzə verməyə başlayır.

Beləliklə, protonlar üçün  $\Delta H \sim 10^{-7} T$  tərtibdə olduqda  $t \sim \frac{1}{4}$  san olur ki, bu zamana uyğun sürətləri nümunəni mexaniki fırlatdıqda asanlıqla almaq olar. Anderson və Arnold sferik formalı su nümunəsini qəbuledici sarğacın oxu ətrafında fırladaraq NMR udulması xəttinin eninin 17 dəfə azaldığını, intensivliyinin isə 7 dəfə artdığını müşahidə etmişlər.

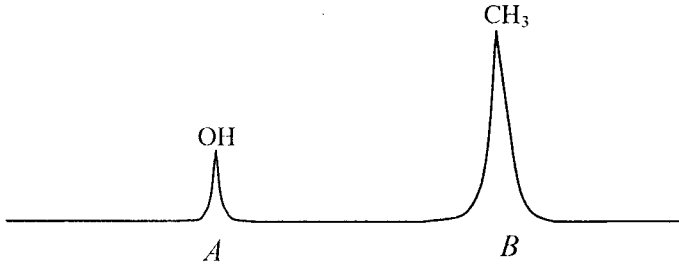
Bəzi tədqiqat işlərində (məsələn, hidrogen rabitəsi olan maddələrin tədqiqi zamanı) maddənin NMR spektrinin müxtəlif temperaturalarda alınması zərurəti yaranır. Ona görə də NMR spektrometrlərində nümunənin temperaturu müxtəli növ termostatlar vasitəsi ilə sabit saxlanılır.

## §28. NMR spektrlərinin parametrlərinin təyini

NMR spektrlərini hərtərəfli təhlil etmək üçün spektrin komponentləri arasındakı nisbi məsafələri və bu komponentlərin nisbi intensivliklərini bilmək lazımdır.

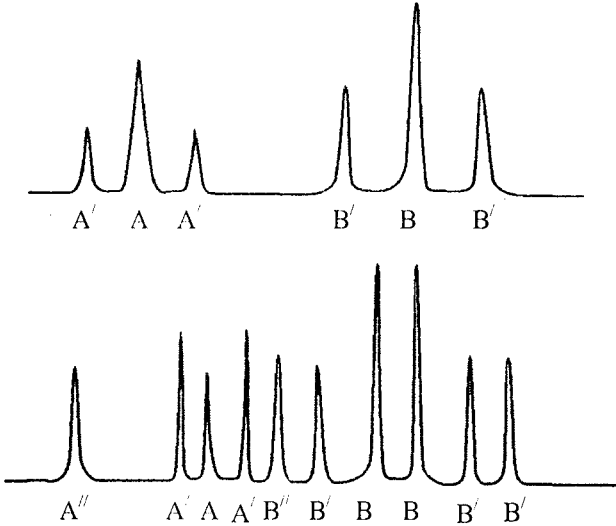
Spektrin komponentləri arasındakı nisbi məsafələri təyin etmək üçün ən əlverişli metod Arnold və Pankard tərəfindən verilməsi kənar (yan) siqnallar metodudur. Əgər nümunəyə təsir edən maqnit sahəsi səs tezliyi ilə modulyasiya edilərsə rezonans xəttinin hər iki tərəfində yan siqnallar yaranır. Əsas rezonans xətti ilə birinci yan siqnal arasındakı məsafə modulyasiya tezliyinə bərabər olur. Səs modulyasiyasının amplitudu artdıqda səs rəqslərinin daha yüksək harmonikasına uyğun yan siqnalları meydana çıxır.

Misal olaraq 28.1 şəkildə sirkə turşusunun NMR spektrinə səs modulfasiyası metodunun tətbiqi təsvir edilmişdir. Modulyasiya olmadıqda sirkə turşusunun NMR spektri hidroksil qrupuna uyğun xətdən (A) və intensivliyi ondan üç dəfə böyük olan metil qrupuna uyğun xətdən (B) ibarətdir.



Şəkil 28.1

Sahə 105 hs tezliyi ilə modulyasiya edildikdə spektrdə əsas xətdən 105 hs məsafədə  $A'$  və  $B'$  yan xətləri meydana çıxır (şəkil 28.2).



Şəkil 28.2

Modulyasiyaedici dalğanın tezliyini sabit saxlayıb, onun amplitudunu artırıdıda isə daha yüksək harmonikalı yan siqnallar əmələ gəlir (şəkil 28.2). NMR spektrini təhlil etmək üçün və rezonans xətlərinin molekuldakı nüvələrə mənsubluğunu tam aydınlaşdırmaq üçün spektrin komponentlərinin

nisbi intensivliklərini bilmək lazımdır.

Xəttin intensivliyini təyin etmək üçün rezonans udulma xəttinin ya hündürlüyünü, ya da onun əhatə etdiyi sahəni bilmək lazımdır. Bu hər iki kəmiyyətli yüksək tezlikli  $H_1$  sahəsinin amplitudundan və relaksasiya müddətlərindən asılılığı nəzəri olaraq I fəsildə araşdırılmışdır. Yüksək tezlikli zəif sahədə, yəni nüvə sistemində doyma olmadıqda udulma xəttinin intensivliyi onun əhatə etdiyi sahə ilə tam xarakterizə oluna bilər.

Bu halda müxtəlif xətlərin amplitudlarını yalnız onların enləri eyni olduqda, yəni onlar eyni  $T_2$ -yə malik olduqda müqayisə etmək olar. Kiçik siqnalları müşahidə etmək üçün güclü yüksək tezlikli sahə tələb olunduqda isə xətlərin sahələrinin müqayisəsi həm  $T_1$ -dən, həm də  $T_2$ -dən asılı olur. Belə hallarda siqnalların amplitudlarını ölçmək daha əlverişlidir, çünki  $H_1$ -i sonsuz artırıqda siqnalın sahəsi limit qiymətinə yaxınlaşdığı halda, onun amplitudu sıfıra yaxınlaşır.

## §29. Etalon siqnallar

NMR spektrində rezonans xəttinin vəziyyətinin maqnit sahəsi və tezlik şkalasında molekulun elektron və kimyəvi quruluşu, və bəzi hallarda, onun molekulyar ətrafı haqqında müəyyən məlumat verir. Qeyd etmək lazımdır ki, fiksə olunmuş tezlikdə verilmiş spektral xəttə uyğun maqnit sahəsinin qiymətini kifayət qədər dəqiq təyin etmək praktik olaraq mümkün deyil. Lakin tədqiqatçıları adətən NMR siqnallarının rezonans sahələrinin fərqi maraqlandırdığından onların mütləq qiymətlərini ölçməyə lüzum qalmır.

Eyni molekulda müxtəlif nüvələrin NMR xətlərinin rezonans sahələrinin intensivliklərinin fərqi və siqnallar arasındakı məsafəsini tapmaq üçün əvvəlki paragrafda göstərilən metodlar tətbiq olunur. Bu halda komponentlərin yerini spektrdə etalon kimi qəbul edilən istənilən rezonans xəttinə nəzərən hesablamaq olar. Lakin, əgər müxtəlif molekulara aid və ya

eyni bir molekulun müxtəlif mühitlərdəki NMR spektri təhlil olunursa, onda bütün siqnalların vəziyyəti eyni bir etalon siqnala görə hesablanmalıdır. Etalon siqnallar almaq üçün istifadə olunan maddələr ya tədqiq olunan maddəyə qatılır, ya da ondan kənarında ayrıca həcmdə yerləşdirilir.

Daxili etalon maddənin NMR spektri tədqiq olunan maddə ilə birlikdə çəkilməlidir. Belə halda etalon siqnalla spektrin xətləri arasındakı məsafələri yan siqnallar metodu ilə təyin etmək olar. Sözsüz ki, etalon kimi götürülmüş maddənin NMR siqnalı sinqlet, kifayət qədər ensiz, digər xətlərdən uzaqda, böyük intensivliyə malik olmalıdır və tədqiq olunan maddəyə qarşı neytral olmalıdır. Bir sıra hallarda daxili etalon kimi tədqiq olunan maddənin həll olduğu həlledici də götürülə bilər. Daxili etalonların üstünlüyü ondan ibarətdir ki, nümunənin həcmi qavrayıcılığına düzəliş etməyə ehtiyac olmur. Qeyd etmək lazımdır ki, daxili etalonların tətbiqi yalnız konsentrasiyadan asılılıq zəif olduqda özünü doğruldu.

Xarici etalon maddə tədqiq olunan maddələrdən ayrı yerləşdirilir. Bunun üçün maye etalon maddəni nazik divarlı kapilyara tökərək ağzı bağlanılır və bu kapilyar tədqiq olunan maddə olan sımaq şüşəsinə yerləşdirilir. Bəzi hallarda aksial ampulalardan istifadə olunur. Bu halda nümunə fırlanma hərəkətində olur. Fırlanma olmadıqda sahənin qeyri-bircinsliliyi hesabına mayenin iki enli NMR siqnalı meydana gəlir. İki xətt arasındakı nisbi məsafə

$$\frac{\Delta H}{H_0} = 4\pi \left[ (\chi_1 - \chi_2) \frac{a^2}{r^2} + (\chi_2 - \chi_3) \frac{b^2}{r^2} \right] \quad (29.1)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $H_0$  – xarici sahə,  $\chi_1$ ,  $\chi_2$  və  $\chi_3$ , uyğun olaraq, daxili ampuladakı mayenin, ampulanın şüşəsinin və dairəvi fəzadakı mayenin vahid həcmdəki qavrayıcılıqları,  $r$  dairəvi fəzanın orta radiusu,  $a$  və  $b$  daxili ampulanın daxili və xarici radiuslarıdır. Aksial ampula öz oxu ət-



rafında fırlanıqda dairəvi fəzadakı mayeyə təsir edən maqnit sahəsi ortalanır və fırlanma olmadıqda iki maksimumun arasında bir nazik xətt alınır.

Zimmerman və Foster nümunə və etalon maddə ilə doldurulmuş aksial boruların daxilində sahənin paylanmasını nəzəri olaraq hesablamışlar və göstərmişlər ki, fırlanma zamanı daxili ampulada və dairəvi fəzada maqnit sahəsinin qiyməti eyni olur. İstifadə olunan ampulalar defektə və bir-birinə nəzərən meylə malik olduqda NMR xətti qismən enlənir.

Xarici etalon tətbiq etməklə aparılan tədqiqat işlərində etalon və nümunənin həcmi diamaqnit qavrayıcılıqlarının fərqinə görə əlavə düzəlişlər edilməlidir. Bu ona görə lazımdır ki, silindrik nümunədə müəyyən nüvəyə təsir edən maqnit sahəsi maddənin maqnitləşməsindən asılı olur.

Silindrik nümunənin daxilində verilmiş molekul mərkəz olmaqla müəyyən bir sfera ayıraq. Bu sferanın ölçüləri nümunənin ölçülərindən çox kiçik, lakin onun makroskopik hesab edilə bilməsi üçün kifayət qədər böyük ölçüyə malik olmalıdır. Əgər nümunə xarici bircinsli  $H_0$  maqnit sahəsində yerləşibse, sferanın mərkəzindəki nüvəyə üç sahə təsir edəcəkdir.

1) Xarici  $H_0$  sahəsi

2) Götürülmüş sfera ilə nümunənin sərhəddi arasındakı fəzada maddənin maqnitlənməsi hesabına yaranan sahə

3) Sferanın daxilində maddənin maqnitlənməsi nəticəsində yaranan sahə.

Həcmi qavrayıcılığa düzəlişdə yalnız 2-ci sahəni nəzərə alırlar.

Sferadan kənarında maddəyə məxsusi maqnitlənməsi  $\chi_v \cdot H_0$  olan cisim kimi baxmaq olar. Burada  $\chi_v$  - vahid həcmnin maqnit qavrayıcılığıdır. Qeyd edək ki, diamaqnit cisimlər üçün  $\chi_v < 0$  olur. Bu zaman maqnitlənməni qütbləri sferanın səthində və silindrin xarici səthində yerləşmiş ikiqat maqnit layı kimi təsəvvür etmək olar. Sferanın səthində yerləşmiş maqnit qütbləri onun daxilində

$$H' = \left( \frac{4\pi}{3} \right) \chi_0 \cdot H_0 \quad (29.2)$$

sahəsini, silindrin xarici səthində yerləşmiş maqnit qütbləri isə

$$H'' = \alpha \cdot \chi_v \cdot H_0 \quad (29.3)$$

sahəsini yaradırlar. Burada  $\alpha$  -nümunənin formasından asılı olan ədədi əmsəldir. Qeyd edək ki, hər iki halda söhbət sahənin  $H_0$  -- xarici sahəyə paralel toplananlarından gədir.

Beləliklə, sferanın daxilində molekullar

$$H_{sf.} = H_0 \left[ 1 + \left( \frac{4\pi}{3} \alpha \right) \cdot \chi_v \right] \quad (29.4)$$

sahəsinin təsiri altında olur.

Uzunluğu radiusundan çox böyük olan silindr üçün ( $\alpha = 2\pi$ ) sferanın daxilində sahə

$$H_{sf.} = H_0 \left( 1 - \frac{2\pi}{3} \chi_v \right) \quad (29.5)$$

olacaqdır.

Beləliklə, silindrik ampulada maddənin maqnitlənməsi ekranlaşma əmsəlinə  $\left( \frac{2\pi}{3} \right) \chi_v$  kəmiyyətinin əlavə edilməsinə ekvivalentdir.

Əslində adətən silindrik ampulalarda yerləşən nümunənin və etalon maddənin nüvələrinin ekranlaşmasındakı fərq ( $\sigma - \sigma_{et}$ ) ölçüldüyündən  $\delta$  kimyəvi sürüşmə bu fərqlə müəyyən olunur:

$$\delta = \sigma - \sigma_{et} = \frac{H - H_{et}}{H_{et}} \quad (29.6)$$

Burada  $H$  və  $H_{et}$  -- nümunənin və etalonun nüvələrinin rezonans sahələridir (29.5)-i (29.6)-da yazsaq  $\delta_{sf.}$  üçün

$$\begin{aligned}\delta_{sf} &= \frac{H - H_{et}}{H_{et}} + \frac{2\pi}{3}(\chi_{v,et} - \chi_v) = \\ &= \delta_{ms} + \frac{2\pi}{3}(\chi_{v,et} - \chi_v)\end{aligned}\quad (29.7)$$

alarıq.

Kimyəvi sürüşməni təcrübədən təyin etmək üçün adətən xarici etalon və fırlanan Koaksial ampula tətbiq olunur. Bu halda kimyəvi sürüşmənin qiymətinə nümunənin və etalonun maqnit qavrayıcılıqlarının fərqi ilə əlaqədar düzəlişi etmək üçün (29.7) düsturundan istifadə olunur. NMR tədqiqatlarında daxili etalondan istifadə etdikdə nümunə və etalon maddəsi məhlul şəklində olurlar. Onların maqnit qavrayıcılığı eyni olur və ona görə də (29.7) düsturunda ikinci toplanan sifra bərabər olur.

### §30. Relaksasiya müddətlərinin təyini

Ümumiyyətlə, relaksasiya müddətlərini dəqiq təyin etmək üçün tətbiq olunan ən yaxşı metod xüsusi qurğular tələb edən impuls metodlarıdır. Lakin yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin nümunəyə kəsilməz təsir etdiyi hallarda da spin-qəfəs relaksasiya müddətini təyin etmək olur və bunun üçün bir sıra metodlar mövcuddur. Belə hallarda adi NMR spektrometrlərindən istifadə olunur.

#### a) $T_1$ -in bilavasitə təyin olunma metodu

Bu metodda əvvəlcə NMR signalı yüksək tezlikli çox kiçik  $H_1$  elektromaqnit sahəsində müşahidə olunur. Sonra isə  $H_1$ -in amplitudu nüvə sistemində doyma hadisəsi baş verənə qədər artırılır. Daha sonra  $H_1$  – sürətlə öz əvvəlki qiymətinə qədər azaldılır və NMR signalının bərpa olunması müşahidə olunur. Nəzəriyyədən məlum olduğu kimi NMR signalının bərpası

$$A = A_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (30.1)$$

qanunu ilə baş verir. Burada  $A_0$  siqnalın başlanğıc amplitududur. Qeyd edək ki, bu metodla  $T_1 \geq 1$  san qiymətləri təyin oluna bilər.

### **b) Ardıcıl doyma metodu**

Bu metod əvvəlki metodu tamamlayır və  $T_1$  spin-qəfəs rəlaksasiya müddətlərinin daha kiçik qiymətlərini təyin etməyə imkan verir.

I fəsildə gördük ki, nüvə maqnit rezolnansı udulması siqnalının amplitudu nüvə maqnit qavrayıcılığının xəyali hissəsi ( $\chi''$ ) ilə düz mütənəsbdir.  $\chi''$  isə öz növbəsində

$$Z = \left( 1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \right)^{-1} \quad (30.2)$$

doyma faktorundan asılıdır.

Beləliklə, bu asılılığı öyrənməklə,  $H_1$  və  $T_2$  məlum olarsa,  $T_1$ -in qiymətini tapmaq olar. Göründüyü kimi, yuxarıda göstərilən hər iki metodla  $T_1$ -in təyini müəyyən məhdudiyyətlərlə bağlıdır.

### **v) Maqnitlənmə vektorunun inversiyası**

Xarici maqnit sahəsini dəyişdirməklə NMR xəttindən adiabatik (tez) keçmə

$$\frac{dH_0}{dt} \ll |\gamma| H_1^2 \quad (30.3)$$

şərti ödəndikdə nisbətən güclü  $H_1$  sahəsi  $\vec{M}$  nüvə maqnitlənmə vektorunun istiqamətini dəyişdirir və onu tarazlıq halından sahənin əksinə olan hala keçirir.  $H_0$  sahəsinin ona simmetrik sinusoidal modulyasiyasına baxaq. Əgər siqnalın keçmə

müddəti  $T_1$  –spin-spin relaksasiya müddətinə nisbətən kiçikdirsə, onda tarazlıq halı bərpa olunduqdan sonra sahənin bir istiqamətdə dəyişməsi zamanı siqnalın amplitudu sahənin əks istiqamətdə dəyişməsi zamanı müşahidə olunmuş amplituduna əks işarə ilə bərabər olur.

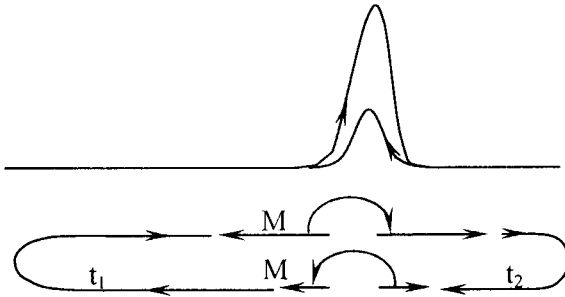
Simmetrik modulyasiyada siqnalların amplitudu maqnitlənmənin rezonansdan keçən zaman aldığı  $M_1$  qiyməti ilə mütənasib olacaqdır.

$$M_1 = M_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)} \quad (30.4)$$

Burada  $M_0$  kəmiyyəti  $M_2$ -in  $H_0$  sahəsindəki rezonans qiyməti,  $2t$  –modulyasiyanın periodudur.

Beləliklə, modulyasiyanın iki müxtəlif tezliklərində siqnalların amplitudlarını müqayisə etməklə  $T_1$ -in qiymətini hesablamaq olar.

Bu metodda bir çox hallarda  $H_0$  sahəsinin onun rezonans



Şəkil 30.1

qiymətinə nəzərən simmetrik olmayan modulyasiyası tətbiq olunur.

30.1 şəkildə  $T_1$ -lə eyni tərtibdə olan  $t_1 + t_2$  ( $t_2 < t_1$ ) periodu ilə simmetrik olmayan modulyasiya halında nüvənin makro-

skopik maqnit momentinin vəziyyətləri göstərilmişdir.

Bu halda sahənin əks istiqamətdə dəyişdirilməsi zamanı rezonansdan keçdikdə alınan siqnalın amplitudu, sahəni düz istiqamətdə dəyişdirdikdə rezonansdan keçdikdə alınan siqnalın amplitudundan kiçik olur.

Siqnalın nisbi amplitudları isə

$$M_1 = M_0 \frac{1 + \exp\left(-\frac{t_1 + t_2}{T_1}\right) - 2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{t_1 + t_2}{T_1}\right)} \quad (30.5)$$

$$M_2 = M_0 \frac{-1 - \exp\left(-\frac{t_1 + t_2}{T_1}\right) + 2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_1}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{t_1 + t_2}{T_1}\right)} \quad (30.6)$$

ifadələri ilə təyin olunacaqlar.

Nəticələrin təhlilini asanlaşdırmaq üçün  $t_2$ -ni elə seçək ki, əks istiqamətdə rezonansdan keçdikdə siqnal olmasın. Onda, (30.5)-dən

$$\exp\left(-\frac{t_2}{T_1}\right) = \frac{1}{2} \left[ 1 + 2 \exp\left(-\frac{t_1 + t_2}{T_1}\right) \right] \quad (30.7)$$

alınır.

Beləliklə, modulyasiyanın periodunu və siqnalın yerini bilməklə  $T_1$ -in qiymətini təyin etmək olar. Bu metod  $T_1$ -in qiymətini  $T_1 \geq 10^{-2}$  san diapazonunda təyin etməyə imkan verir. Qeyd edək ki, bu metod NMR spektrləri mürəkkəb olan maddələrin relaksasiya müddətini təyin etməyə imkan vermir.

### §31. İmpuls metodları

Müəyyən edilmişdir ki, spin-əks səda metodu (§10) istənilən qiymətli relaksasiya müddətlərini ( $T_1$ ,  $T_2$ ) təyin etmək üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq oluna bilər.

Əvvəlki paraqrafda (§10) göstərilmişdir ki, yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsi  $t=0$  və  $t_0=\tau$  zaman anlarında nümunəyə iki  $90^\circ$ -lik impuls şəklində təsir etdikdə  $t=2\tau$  müddətindən sonra əks səda siqnalı müşahidə olunur. Bu əks-səda siqnalının amplitudu

$$\exp\left[-\frac{2\tau}{T_2}-k\frac{(2\tau)^3}{3}\right] \quad (31.1)$$

ifadəsi ilə mütənasib olur. Burada  $k$  - maddənin diffuziya əmsalı ilə mütənasib olan kəmiyyətdir. Ögər öz-özünə diffuziya əks-səda siqnalının amplituduna zəif təsir edirsə, onda  $T_2$  spin-spin relaksasiya müddəti əks-səda siqnallarının qurşayanının formasına görə təyin oluna bilər.

Karr və Persell öz-özünə diffuziyanın təsirini aradan qaldırmaq üsulunu təklif etmişlər. Nüvə sisteminə hər  $90^\circ$ -lik impulsdan  $\tau$  zaman keçdikdən sonra  $180^\circ$ -lik impuls verilir. Bu impulslardan  $2\tau$  zaman müddəti keçdikdən sonra əks-səda siqnalı müşahidə olunur.

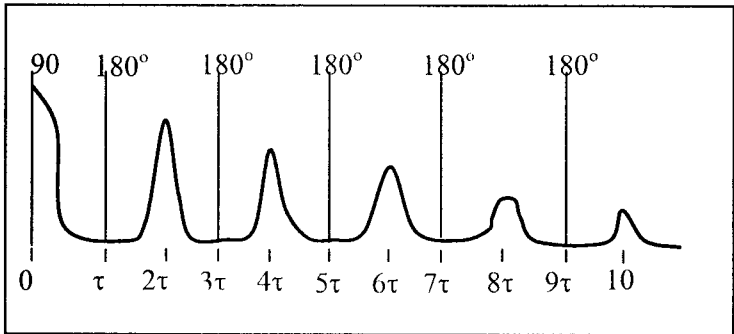
Daha  $2\tau$  müddət keçdikdən sonra yenidən  $180^\circ$ -lik impuls verilir. Bu prosesi təkrar etsək görərik ki, bu impulslar  $4\tau$  müddətindən sonra ikinci əks-səda siqnalı verəcəkdir (şəkil 31.1). İmpulsların və əks-səda siqnallarının ardıcılıqları 31.1 şəklində göstərilmişdir. Karr və Parsell göstərmişlər ki,

a) əks-səda siqnallarının amplitudları  $\exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$  qanunu

ilə azalır;

b) impulslararası  $\tau$  müddəti kifayət qədər kiçik olarsa öz-özünə diffuziyanın təsirini nəzərə almamaq olar.

Xan spin-qəfəs relaksasiya müddətini təyin etmək üsulunu təklif etmişdir. O, üç  $90^\circ$ -lik impuls ardıcılığından istifadə



Şəkil 31.1

etmişdir.

Əgər bu impulsar  $0$ ,  $\tau$  və  $T$  ( $T > 2\tau$ ) zaman anlarında qoşularlarsa, onda əvvəl  $2\tau$  zaman müddətindən sonra adi əks-səda signalı, üçüncü impulsdan sonra isə bir neçə əks-səda signalı müşahidə olunur. Bu signalardan «həyəcanlanmış» adlanan biri  $T + \tau$  zaman anında yaranır. Xan göstərmişdir ki, bu signalın amplitudu  $T_1$ -dən asılıdır və  $\exp(-T/T')$  ifadəsi ilə mütənasibdir. Burada

$$\frac{1}{T'} = \frac{1}{T_1} + k\tau^2 \quad (31.2)$$

yazmaq olar.

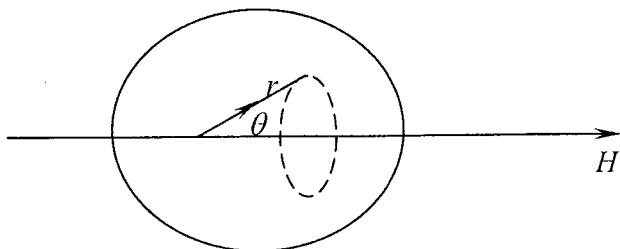
Həyəcanlanmış əks-səda signalının amplitudunun  $T$  intervalından asılılığını öyrənməklə  $T'$  effektiv sönmə müddətini,  $T'$ -in müxtəlif  $\tau$ -lar üçün alınmış qiymətlərini müqayisə edərək isə  $T_1$ -in qiymətini tapmaq olar.



## IV FƏSİL. KİMYƏVİ SÜRÜŞMƏ

### §32. Kimyəvi sürüşmələrin nəzəriyyəsi

Orbital və spin momentləri olmayan, yəni  $^1S$  halında olan izolə edilmiş atom kimi sadə sistemlər üçün xarici maqnit sahəsinin induksiya etdiyi elektron cərəyanları hesabına nüvə üçün yaranan maqnit ekranlaşmasını hesablamaq olur. Əvvəllər göstəriləndiyi kimi (§3), xarici bircinsli maqnit sahəsinin təsiri ilə atomun elektron örtüyü bütövlükdə bu maqnit sahəsinin ətrafında  $\omega = eH/2mc$  bucaq tezliyi ilə presessiya edir. Bunun nəticəsində nüvənin yaxınlığında istiqaməti xarici sahənin əksinə olan ikinci (diamaqnit) sahə yaranır. Bu sahənin qiymətini tapmaq üçün bütün elementar cərəyanlara görə (şəkil 32.1) inteqrallama aparmaq lazımdır.



Səkil 32.1

32.1 şəklindən göründüyü kimi, bu zaman cərəyan elementinin yaratdığı maqnit sahəsi

$$\Delta H = -\frac{e^2 H \sin^2 \theta}{2mc^2 \cdot r} \quad (32.1)$$

kimi təyin olunur. Burada  $r$  -- koordinat başlanğıcına nəzərən elektronun radius-vektoru,  $\theta$  radius-vektor ilə xarici sahə arasında qalan bucaq,  $e$  -- elektronun yükü,  $m$  -- elektronun kütləsi,

$c$  – işığın vakuumda sürətidir.  $\Delta H$  -i uyğun ehtimal vuruğuna vurub inteqrallasaq nüvənin yaxınlığındakı maqnit sahəsinin  $H_{\text{həq}}$  qiymətini alarıq.

*Cədvəl 32.1*

Z	100 $\sigma$	Z	100 $\sigma$	Z	100 $\sigma$
1	0,0018	32	0,273	63	0,693
2	0,0060	33	0,285	64	0,709
3	0,0101	34	0,296	65	0,724
4	0,0149	35	0,308	66	0,740
5	0,0199	36	0,321	67	0,756
6	0,0261	37	0,333	68	0,772
7	0,0325	38	0,345	69	0,778
8	0,0395	39	0,358	70	0,804
9	0,0464	40	0,371	71	0,820
10	0,0547	41	0,384	72	0,837
11	0,629	42	0,397	73	0,853
12	0,0710	43	0,411	74	0,869
13	0,0795	44	0,425	75	0,885
14	0,0881	45	0,438	76	0,901
15	0,0970	46	0,452	77	0,917
16	0,106	47	0,465	78	0,933
17	0,115	48	0,478	79	0,949
18	0,124	49	0,491	80	0,965
19	0,133	50	0,504	81	0,982
20	0,142	51	0,518	82	0,998
21	0,151	52	0,531	83	1,01
22	0,161	53	0,545	84	1,03
23	0,171	54	0,559	85	1,05
24	0,181	55	0,573	86	1,06
25	0,191	56	0,587	87	1,08
26	0,202	57	0,602	88	1,10
27	0,214	58	0,616	89	1,11
28	0,226	59	0,631	90	1,13
29	0,238	60	0,647	91	1,15
30	0,249	61	0,662	92	1,16
31	0,261	62	0,678	93	

$$H_{\text{həq}} = H - \frac{e^2 H}{3m c^2} \sum_i \left( \frac{1}{r_i} \right) \quad (32.2)$$

Bu ifadəni  $H(1-\sigma)$  kəmiyyətinə (12) bərabər etsək  $\sigma$ -ekranlaşma sabiti üçün

$$\begin{aligned}\sigma &= \frac{e^2}{3mc^2} \sum_i \left( \frac{1}{r_i} \right) = \frac{e^2}{3mc^2} \int \frac{\rho(r)}{r} dr = \\ &= \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r \rho(r) dr\end{aligned}\quad (32.3)$$

ifadəsini tapmış olarıq. Burada  $\rho(r)$  nüvədən  $r$  məsafədə elektron buludunun sıxlığıdır. (32.3) ifadəsi Lemb düsturu adı ilə məşhurdur. Kvant-mexaniki hesablamalarla bu düsturun doğruluğu sübut edilmişdir. (32.3) düsturundan görüldüyü kimi, ekranlaşma sabiti nüvə ilə elektronlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisi ilə mütənasibdir. Dikkinson Xartrin öz-özünə qarışmış sahə metodu ilə tapılmış dalğa funksiyalarından istifadə edərək Lemb düsturu ilə əksər elementlərin neytral atomları üçün diamagnet ekranlaşması düzəlişini, yəni ekranlaşma sabitini hesablamışdır (cədvəl 32.1).

Qeyd etmək lazımdır ki, 32.1 cədvəlində verilən qiymətlər yalnız  $^1S$  halında olan atomlara aiddir və molekulun tərkibinə daxil olan atomlar üçün onlar yaramır.

### §33. Molekulda nüvələrin ekranlaşmasının ümumi nəzəriyyəsi

Atom molekulun tərkibində olduqda elektronlar xarici maqnit sahəsi ətrafında sərbəst presessiya edə bilmədiklərindən ekranlaşma sabitinin nəzəri tapılmış ifadəsi daha mürəkkəb olur. İzolə edilmiş molekul üçün ekranlaşma sabitinin ümumi ifadəsi Remzi tərəfindən alınmışdır.

Nüvələrinin vəziyyəti fiksə olunmuş molekulun ixtiyari istiqamətdə yönəlmiş xarici maqnit sahəsində yerləşdirək. Hər

hansı nüvənin yaxınlığında elektron cərəyanlarının induksiya etdiyi əlavə  $H'$  sahəsinin istiqaməti  $H$ -in istiqaməti ilə eyni olmaya bilər. Başqa sözlə,  $H'$ -lə  $H$  arasındakı münasibət

$$H' = -\sigma H \quad (33.1)$$

kimi olur. Burada  $\sigma$  - iki rəngli tenzordur və nüvələrin molekulda vəziyyətini xarakterizə edir. Ümumiyyətlə,  $H'$  sahəsi  $\sigma$  tenzorunun baş oxlarından biri istiqamətində yönəldikdə  $H$  sahəsi ilə eyni istiqamətdə olur. Lakin mayelərdə molekulun fırlanma bucaq sürəti ekranlaşma tenzorunun anizotropluğu hesabına NMR signalının əlavə enlənməsindən çox böyük olur. Ona görə də NMR xəttinin vəziyyəti  $H'$ -in  $H$  istiqamətindəki molekulun bütün fırlanma hallarına nəzərən ortalanmış proyeksiyası ilə müəyyən olunur. Bu ortalamanı nəzərə alsaq, (33.1)-də  $\sigma$  tenzoru ekranlaşma tenzorunun üç baş qiymətlərinin orta qiyməti olan

$$\sigma = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (33.2)$$

skalyarı ilə əvəz oluna bilər.

Mayələrin rezonans spektrlərindən  $\sigma$  ekranlaşma tenzorunun anizotrop olduğunu bilavasitə demək çətin olsa da, bir sıra molekullar üçün anizotropluğun olduğunu nəzəri olaraq gözləmək mümkündür. Bərk cisimlərdə molekulların fırlanması hesabına ekranlaşma tenzorunu ortalamaq mümkün olmadığından onlarda dipol-dipol qarşılıqlı təsirinin rolu az olduqda bu tenzorun anizotropluğu müşahidə oluna bilər.

$Z$  oxu istiqamətində yönəlmiş xarici maqnit sahəsində molekulda hər hansı nüvənin ekranlaşma sabitinin ifadəsini tapaq. Bu məqsədlə xarici sahə ilə nüvə yaxınlığında yerləşmiş və sahəyə paralel olan  $\mu$  maqnit dipolunun birgə təsiri nəticəsində sistemin enerjisinin baş verən dəyişməsini tapaq.  $A$  tam vektor potensialı

$$A = \frac{1}{2}(H \times r) + r^{-3}(\mu \times r) = \frac{1}{2}(H + \mu r^{-3})(-y, x, 0) \quad (33.3)$$

kimi təyin olunur. Burada nəzərdə tutulur ki, nüvə koordinat başlanğıcında yerləşir.

Əgər tam qarşılıqlı təsir enerjisini  $H$  və  $\mu$ -nin üstlərinə görə sıraya ayırsaq onda  $\mu H$  - daxil olan hədd dipolun  $H$  sahəsinin induksiya etdiyi cərəyanlarla qarşılıqlı təsirinə uyğun gələcək. Onda bu həddi  $\sigma_{zz}\mu H$  kəmiyyətinə bərabər götürsək verilmiş istiqamətdə uyğun  $\sigma_{zz}$  ekranlaşma sabitini alarıq. Hamilton operatorunun həyəcanlamaya uyğun hissəsi

$$\hat{H}_1 + \hat{H}_2 = \frac{e}{mc} \sum_j A_j P_j + \frac{e^2}{2mc^2} \sum A_j^2 \quad (33.4)$$

şəklindədir. Burada  $P_j$  -j-cu elektronun impulsu,  $A_j$  isə j-cu elektron olan yerdə vektor potensialın qiymətidir. Enerjinin  $H$  və  $\mu$ -yə görə ikinci tərtib hədlə bağlı  $\delta \xi$  dəyişməsinə həyəcanlanma nəzəriyyəsini birinci tərtibdə  $H_2$ -yə və ikinci tərtibdə isə  $H_1$ -ə tətbiq etməklə tapmaq olar.

$$\delta_\epsilon = \langle 0 | H_2 | 0 \rangle - \sum_{n(\neq 0)} \frac{\langle 0 | H_1 | n \rangle \langle n | H_1 | 0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (33.5)$$

Burada  $n$ -ə görə cəm bütün həyəcanlanmış hallar üzrə aparılır,  $(E_n - E_0)$  isə həyəcanlanma enerjisidir.

Daha sonra isə  $A_j$  və  $P_j$  üçün

$$A_j^2 = \left( \frac{1}{2} H + \mu r_j^{-3} \right)^2 (x_j^2 + y_j^2) \quad (33.6)$$

və

$$A_j P_j = \left( \frac{1}{2} H + \mu r_j^{-3} \right)^2 (x_j p_{jy} - y_j p_{jx}) =$$

$$\begin{aligned}
&= -i\hbar \left( \frac{1}{2} H + \mu w_j^{-3} \right) \left( x_j \frac{\partial}{\partial y_j} - y_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) = \\
&= -i\hbar \left( \frac{1}{2} H + \mu w_j^{-3} \right) \frac{\partial}{\partial \varphi_j}
\end{aligned} \tag{33.7}$$

ifadələri alınır. Burada  $\varphi_j$ -silindrik koordinat sistemində  $\bar{\mu}$  maqnit dipolunun Z oxu istiqamətində yönəlmiş oxla əmələ gətirdiyi bucaqdır. (33.6) və (33.7) ifadələrini (33.5)-də yerinə yazıb orada  $\mu H$ -a mütənasib olan həddi ayırısaq  $\sigma_{zz}$  üçün

$$\begin{aligned}
\sigma_{zz} &= \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^3} \rho d\tau + \frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 s^2} \sum_{n=0} (E_n - E_0)^{-1} + \\
&+ \left[ \left( 0 \left| \sum_j \frac{\partial}{\partial \varphi_j} \right| n \right) \left( n \left| \sum_k r_k^{-3} \frac{\partial}{\partial \varphi_k} \right| 0 \right) + \left( 0 \left| \sum_k r_k^{-3} \frac{\partial}{\partial \varphi_k} \right| n \right) \left( n \left| \sum_j \frac{\partial}{\partial \varphi_j} \right| 0 \right) \right]
\end{aligned} \tag{33.8}$$

düsturunu alırıq. Bu Remzi dusturu molekulyar diamaqnitizm üçün Van-Flek düsturuna oxşardır. Ekranlaşma sabitinin orta qiymətini bütün istiqamətlərdə ortalamaqla tapmaq olar.

(33.8) Remzi düsturundakı birinci hədd Lemb düsturuna oxşayır və bütün istiqamətlər üzrə ortaladıqda onunla üst-üstə düşür. Qeyd etmək lazımdır ki, Remzi dusturunda inteqral yalnız verilmiş nüvənin olduğu atomun yox, bütün molekulun həcmi üzrə hesablanır. Fizika baxımından bu, o deməkdir ki, (33.8) düsturu ilə təyin olunan ekranlaşma molekulun bütün elektronlarının, digər nüvələrin vəziyyətlərindən asılı olmayaraq, verilmiş nüvənin ətrafındakı Larmor presessiyasına uyğundur.

Remzi düsturundakı ikinci hədd Z oxuna nəzərə alınmayan aksial-simmetriyaya malik olan sistem üçün çox kiçikdir və sərbəst presessiyanın elektronların molekulun başqa nüvələri ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində pozulmasını nəzərə alır. Bu hədd Van-Flek düsturundakı paramaqnit qavrayıcılığını xarakterizə edən həddə uyğun gəlir (ekranlaşmanı azaldır). (33.8) düsturundakı

ikinci həddi dəqiq hesablamaq üçün bütün elektron hallarının, o cümlədən, kəsilməz halların dalğa funksiyalarını və enerjilərini bilmək lazımdır. Dəqiqliyin müəyyən qədər itirilməsinə baxmayaraq bu düsturu elektronun bütün həyəcanlanma enerjilərini ( $E_n - E_0$ ) orta  $\Delta E$  qiyməti ilə əvəz etməklə xeyli sadələşdirmək olar. Bu halda bütün həyəcanlanmış hallar üzrə cəmi kvant-mexaniki cəmləmə qaydaları ilə nəzərə almaq olar. Bu isə  $\sigma_{zz}$ -in yalnız əsas halın dalğa funksiyası daxil olan ifadəsinə gətirib çıxarır.

$$\sigma_{zz} = \frac{e^2}{2mc^2} \int \frac{x^2 + y^2}{r^2} \rho d\tau + \frac{e^2 \hbar^2}{m^2 c^2 \Delta E} \left( 0 \left| \sum_{j,k} r_k^{-3} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_j \partial \varphi_k} \right| 0 \right) \quad (33.9)$$

Lakin hətta bu cür sadələşmiş formada belə, Remzi düsturu, çox sadə molekullar istisna olmaqla, molekullarda praktik olaraq hesablama üçün istifadə etməyə yaramır. Əsas çətinlik ondan ibarətdir ki, maqnit qavrayıcılığı nəzəriyyəsində olduğu kimi, burada da (33.9) düsturu hər biri çox böyük və əks işarəli (diamaqnit və paramaqnit) iki həddən ibarətdir. Ona görə də mürəkkəb molekulları tədqiq etmək üçün tam ekranlaşma sabitini komponentlərə ayıran nəzəriyyənin yaradılması zəruridir.

### §34. Molekulyar hidrogen üçün ekranlaşma sabiti

Hidrogen molekulu maqnit ekranlaşması nəzəriyyəsinin tətbiq edilməsi mümkün olan ən sadə molekulyar sistemdir. Molekulyar hidrogenin ekranlaşma sabitinin hesablanması, protonların ekranlaşmasının mütləq şkalasını qurmağa imkan verdiyi üçün,  $\sigma$ -nın qiyməti məlum olduqda, istənilən molekulda olan protonların kimyəvi sürüşməsinə qaz halında olan

hidrogenin NMR xəttinə nəzərən tapmaq olar. Belə hesablamalar əvvəlcə Lemb və sonralar bir çox digər tədqiqatçılar tərəfindən aparılmışdır. Remzi göstərmişdir ki, müəyyən əlavə təcrübi nəticələr əldə etməklə (33.8) ifadəsində ikinci həddi nəzərə almamaq olar. O, müəyyən etmişdir ki, xətti molekullar üçün (11)-dəki molekulyar dəstələr metoduna əsasən ölçülə bilən, ikinci hədd nüvə spininin molekulların fırlanma hərəkəti ilə qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Remzi əlverişli dalğa funksiyalarının köməyi ilə hesabladığı (33.8) düsturunun birinci həddi ilə təcrübədən tapılan ikinci həddi birləşdirərək hidrogen molekulu üçün  $\sigma = 26,6 \cdot 10^{-6}$  qiymətini almışdır.

Sonralar (33.8) düsturundakı ikinci paramaqnit həddi Remzi düsturuna gətirib çıxaran həyəcanlanma nəzəriyyəsi ilə deyil, variasiya metodu ilə hesablanmışdır. Doğrudan da paramaqnit həddinin təbiəti xarici maqnit sahəsinin təsiri nəticəsində dalğa funksiyasının dəyişməsi ilə əlaqədardır. Das və Berson hesab etmişlər ki, bu dəyişməni sistemin dalğa funksiyasını maqnit sahəsində

$$\psi = \psi_0(1 + g \cdot H) \quad (34.1)$$

şəklində yazmaq tapmaq olar. Burada  $\psi_0$  — maqnit sahəsi olmadıqda sistemin dalğa funksiyası,  $g$  — isə variasiyalanan hər hansı funksiyadır. Hidrogen molekulu üçün dalğa funksiyası, maqnit sahəsi molekulun oxu boyunca yönəlibsə, dəyişmir. Lakin molekulun oxuna perpendikulyar maqnit sahələri üçün variasiyalanan parametrləri olan  $g$  funksiyası aşkar şəkildə daxil edilməlidir. Molekulun mərkəzini koordinat başlanğıcı kimi götürərək və  $g$ -ni üstlü sıraya ayırıb, onun ilk həddi ilə kifayətlənərək həyəcanlaşmamış halın  $\psi_0$  dalğa funksiyasının köməyi ilə ekranlaşma sabitinin paramaqnit hissəsi üçün  $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-6}$  qiyməti alınmışdır.  $\sigma$  -nin bu qiyməti onun təcrübi nəticələrdən istifadə edərək dolayı yolla tapılmış  $5,5 \cdot 10^{-6}$  qiymətinə çox yaxındır.

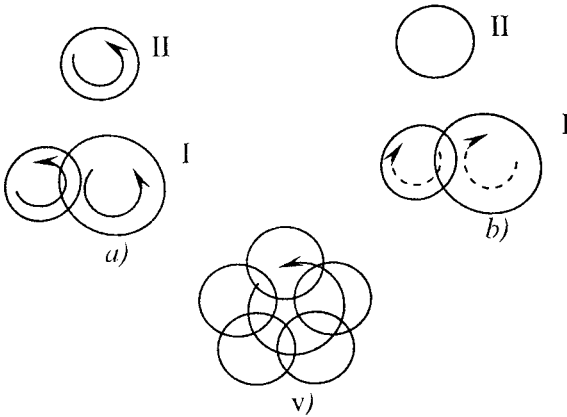


### §35. Ekranlaşma sabitinin additivliyi

32-ci paragrafda gördük ki, (33.8) Remzi düsturuna görə istənilən ölçülü molekul üçün ekranlaşma sabiti bir-birini kompensə edən diamaqnit və paramaqnit tonlananlarından ibarətdir. Doğrudan da, molekulun ölçüsü sonsuz böyük olduqda bu hədlər sonsuzluğa yaxınlaşırlar. Slixter və Sayka hesab etmişlər ki, molekulun ekranlaşma sabitini müəyyən dəqiqliklə additiv atom toplananlarına ayırmaq olar. Onlar nüvənin ekranlaşma sabitini üç hissəyə ayırmışlar:

- 1) verilmiş atomun yaratdığı diamaqnit toplananı;
- 2) verilmiş atomun yaratdığı paramaqnit toplananı;
- 3) Başqa atomların ekranlaşmada yaratdığı toplananlar.

Bu cür toplananlara ayrılmanın fiziki mənasını xarici sahənin induksiya etdiyi cərəyanların sıxlıqlarının toplananlarını təhlil etməklə başa düşmək olar. Tutaq ki, molekulun elektron buludunu ayrı-ayrı atomlara məxsus hissələrə ayırmaq mümkündür.



Şəkil 35.1

Bu zaman tutaq ki, xarici sahə yalnız hər bir atomda elektronların öz nüvəsi ətrafında Larmor presessiyasını induksiya edir (şəkil 35.1, a).

Onda nüvənin mənsub olduğu atomun elektronlarının yaratdığı ekranlaşma sabiti (effekt 1) Lemb düsturu ilə təyin olunur və bu düsturda integrallamanı verilmiş atomun elektronlarının tutduğu həcm üzrə aparmaq lazımdır. Lakin atom molekulun tərkibində olduqda elektron buludu sferik simmetriyaya malik olmur və atomun elektron cərəyanları üçün maniələr yaranır. Bu zaman cərəyana diamaqnit və paramaqnit atom cərəyanlarının superpozisiyası kimi baxmaq olar. İzolə olunmuş atomlar üçün paramaqnit cərəyanı sıfıra bərabərdir (şəkil 35.1*b*). Atomun paramaqnit cərəyanının həmin atomun nüvəsinə ekranlaşdırıcı təsiri Slixter və Saykinin ikinci effekti adlanır. Üçüncü effekt isə başqa atomların paramaqnit və diamaqnit cərəyanlarının birgə təsiridir.

Qeyd etmək lazımdır ki, ekranlanma sabitinin toplananlara bu cür ayrılması elektronların bir atomdan digərinə yerdəyişməsi zamanı mümkün ola biləcək atomlararası cərəyanların maqnit effektlərinin təsirini nəzərə almır. Təcrübələr göstərir ki, atomlararası dairəvi cərəyanlar bir çox hallarda kimyəvi sürüşməni kəskin dəyişdirə bilər və ona görə də ekranlaşma sabitini üç deyil, dörd toplanana ayırmaq, yəni atomlararası cərəyanların yaratdığı toplananı da birinci üç toplanana əlavə etmək lazımdır (şəkil 35.1, *b*).

### §36. Protonların kimyəvi sürüşmələri

Protonların kimyəvi sürüşmələrinin diapazonu ( $10^{-5}$  tərtibində) başqa nüvələrin kimyəvi sürüşmələrinin diapazonundan ( $10^{-3}$ – $10^{-2}$  tərtibində) çox kiçikdir, çünki protonun ətrafında elektronların sayı istənilən başqa nüvənin ətrafındakı elektronların sayından çox azdır. Bəndən əlavə başqa elementlərdən (məsələn, kobalt, flor və s.) fərqli olaraq protonların paramaqnit effekti o qədər də əhəmiyyət kəsb etmir. Bunun səbəbi, hidrogen atomunda  $p$  – orbitaların boş olması və buna görə də

$\frac{\partial}{\partial \varphi}$  operator matris elementlərinin kiçik olmasından ibarətdir.

Protonun mənsub olduğu atomdakı cərəyanların bu protonun ekranlaşma sabitinə təsiri Lemb düsturu ilə qiymətləndirilir.

$$\sigma_{diam.} = \frac{e^2}{3ms^2} \int \frac{\rho}{r} d\tau \quad (36.1)$$

Burada  $\rho$ - verilmiş hidrogen atomunun elektron buludunun sıxlığıdır. Müəyyən dəqiqliklə elektron buludunun sıxlığını

$$\rho = \lambda \psi_{1s}^2 \quad (36.2)$$

şəklində göstərmək olar. Burada  $\lambda$  - hidrogen atomunun 1S halında elektronların effektiv sayı,  $\psi_{1s} = \pi^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-r}$  atom orbitaıdır. (36.1) inteqralı bu halda asanlıqla hesablanı bilər. Bu zaman inteqrallama nəticəsində

$$\sigma_{diam.} = \frac{\lambda e^2}{3ms^2 a_0} = 1,78\lambda \cdot 10^{-6} \quad (36.3)$$

ifadəsi alınır.

Müxtəlif kimyəvi birləşmələrdə protonların kimyəvi sürüşmələrinin təhlili göstərir ki, əksər hallarda kimyəvi sürüşmənin qiyməti ilə hidrogen atomunun elektron buludunun sıxlığı arasında müəyyən bir qanunauyğunluq yoxdur. Belə anomal asılılığa misal olaraq qaz halında suyun protonlarının etanın protonlarına nisbətən çox ekranlaşmasını, asetilenin protonunun NMR xəttinin etanın və etilenin NMR xətləri arasında yerləşməsini göstərmək olar. Halbuki, əslində rabitələrin ion xarakterinin və turşuluğunun tədqiqi göstərir ki, asetilenin protonları onların hər ikisindən az ekranlaşmış olmalıdır.

### §37. Qonşu atomun maqnit anizotropluğu protonun ekranlaşmasına təsiri

34-cü paraqrafda göstərilmişdir ki, molekulda elektron cərəyanları ayrı-ayrı atom cərəyanlarının toplanmasından ibarətdir. Bu nöqtəyi-nəzərdən HX molekulunda X atomunun dairəvi cərəyanlarının maqnit sahələri protonun maqnit momentinə təsir göstərəcəkdir. Bu effekti qiymətləndirmək üçün Popl və Mak-Konnel X atomundakı cərəyanları atomun mərkəzində yekrləşən və eyni maqnit sahəsi yaradan nöqtəvi maqnit dipolu ilə əvəz etməyi təklif etmişlər. Başqa sözlə, protonun ətrafında induksiya olunan maqnit sahələrini tapmaq üçün molekulun tam maqnit qavrayıcılığını ayrı-ayrı atomların ( $\chi_{at.}$ ) paylarına ayırmaq və  $\chi_{at.} \cdot H_0$  maqnit dipollarını hər atomun mərkəzində yerləşdirmək lazımdır. Təqribi xarakter daşmasına baxmayaraq bu metod ayrı-ayrı atomların molekulun ekranlaşmasına verdiyi payları keyfiyyətcə qiymətləndirməyə imkan verir.

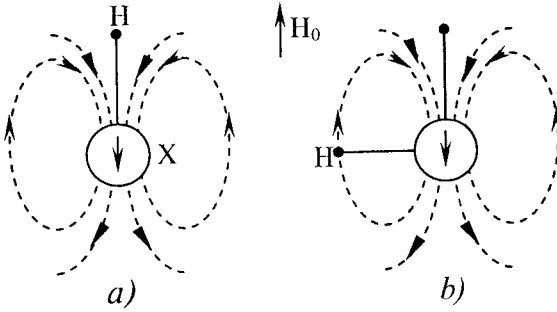
Hidrogenə qonşu X atomundakı induksiya olunmuş cərəyanların maqnit sahəsi XH rabitəsinin nisbi istiqamətindən və xarici  $H_0$  sahəsindən kəskin asılıdır. Bunun nəticəsində ekranlaşma tenzoru anizotrop olur. Əgər xarici sahənin istiqaməti XH rabitə xəttinə paraleldirsə, X atomunun induksiya etdiyi maqnit momenti  $\chi''_{at.} \cdot H_0$  olacaqdır. Burada  $\chi''_{at.}$  - verilmiş istiqamətdə atom qavrayıcılığının qiymətidir (bu istiqamətin ekranlaşma tenzorunun baş oxlarının biri ilə üst-üstə düşdüyü fərz olunur). Bu momentin protonun ətrafında yaratdığı maqnit sahəsi (şəkil 37.1, a) xarici sahənin əksinə yönəlmiş olur.

Bu halda hidrogen atomunun ekranlaşma sabitə X atomunun verdiyi pay müsbət olur:

$$\Delta\sigma'' = -2R^{-3}\chi''_{at.} \quad (37.1)$$

Burada  $R$  - X və H nüvələri arasındakı məsafədir və  $\chi''_{at.} < 0$

olur. Xarici sahə  $XH$  – rabitəsinə perpendikulyar olduqda, induksiya olunmuş sahə  $H_0$  ilə toplanır və bunun nəticəsində ekranlaşma sabitinə verilən pay mənfi olur (şəkil 37.1, *b*).



Şəkil 37.1

$$\Delta\sigma^\perp = R^{-3} \chi_{at}^\perp \quad (37.2)$$

Lakin xarici sahənin istiqamətinə perpendikulyar iki istiqamətdə müxtəlif qavrayıcılıqlar ola bilər:  $\chi_{at}^\perp$  və  $\chi_{at}^{\perp*}$ . Təcrübədə yalnız  $H_0$ -a nəzərən bütün  $XH$  rabitələri istiqamətində ortalaşmış bir ekranlaşma sabiti təzahür etdiyindən ekranlaşma sabitinə verilən payın yekun qiyməti

$$\Delta\sigma = -\frac{1}{3} R^{-3} (2\chi_{at}^{\perp*} - \chi_{at}^\perp - \chi_{at}^{\perp+}) \quad (37.3)$$

olur. Beləliklə, bu modeldə hidrogen atomunun ekranlaşma sabitinə pay verməsi yalnız qonşu atomun atom qavrayıcılığı anizotrop olduqda mümkün olur. Əgər qonşu atomun atom qavrayıcılığının qiyməti  $XH$  rabitəsi istiqamətində bu istiqamətə perpendikulyar istiqamətdəki qiymətindən böyükdürsə, onda proton daha çox ekranlaşmış olur.

$XH$  rabitəsinin istiqaməti  $X$  atomunun atom qavrayıcılığı tenzorunun baş oxlarının heç biri ilə üst-üstə düşmədikdə belə

(37.3) düsturundan istifadə etmək olar.

Tutaq ki,  $\chi_{at}^{(i)}$  ( $i=1,2,3$ )  $X$  atomunun qavrayıcılıq tenzorunun  $XH$  rabitəsi ilə  $\gamma_i$  bucağı əmələ gətirən üç baş (əsas) qiymətləridir. Onda əgər  $H_0$  xarici maqnit sahəsi  $i$  oxu boyunca yönəlibsə, induksiya olunmuş maqnit momenti  $\chi_{at}^{(i)} \cdot H_0$ ,  $i$  istiqamətində protonun ətrafında induksiya olunmuş maqnit sahəsinin qiyməti ( $H_{ind}^i$ )

$$H_{ind}^i = R^{-3} \chi_{at}^{(i)} H_0 (3 \cos^2 \gamma_i^{-1}) \quad (37.4)$$

olacaqdır. Protonun ekranlaşma sabitinə verilən payı bu zaman hər üç istiqamətdə ( $i=1,2,3$ ) ortalaşdırmaqla almaq olar.

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} \sum_{i=1,2,3} \chi_{at}^{(i)} (1 - 3 \cos^2 \gamma_i) \quad (37.5)$$

Əgər  $\chi_{at}^{(i)}$  qavrayıcılıq tenzorunun iki baş qiymətləri bir-birinə bərabər olsa, başqa sözlə,  $X$  atomu simmetriya oxuna malikdirsə

$$\Delta\sigma = \frac{1}{3} R^{-3} \Delta\chi_{at}(X \text{ oxuna } \perp) \quad (37.6)$$

olar. Burada qavrayıcılıq tenzorunun  $\Delta\chi_{at}$  anizotropluq dərəcəsi

$$\Delta\chi_{at} = \chi_{at}(X \text{ oxu ist.}) - \chi_{at}(X \text{ oxuna } \perp) \quad (37.7)$$

kimi təyin olunur,  $\gamma$  -  $X$  atomunun simmetriya oxu ilə  $XH$  rabitə xətti arasında qalan bucaqdır.

Atomun maqnit qavrayıcılığının anizotropluğu elektronların Larmor presessiyası hesabına yaranan diamaqnit payının və maqnit sahəsinin təsiri ilə elektronların əsas və həyəcanlanmış hallarının dalğa funksiyalarının bir-birini örtməsi hesabına yaranan paramaqnit payının anizotropluqlarının cəmindən ibarətdir. Əksər atomlarda, çox ehtimal ki, elektron buludunun sferik

simmetriyadan kənara çıxması çox da böyük olmadığından maqnit qavrayıcılığının anizotropluğu əsasən paramaqnit payının anizotropluğu ilə əlaqədardır.

### §38. Atomlararası dairəvi cərəyanların təsiri

İndiyə qədər biz ayrı-ayrı atomlarda və ya onların bilavasitə yaxınlıklarında lokallaşmış cərəyanların yaratdığı maqnit effektlərinə baxırdıq. Lakin aromatik birləşmələrdə atomlararası cərəyanlar mövcuddur. Bu dairəvi cərəyanlar yaxınlıqda olan bir-birinə qoşulmuş protonların ekranlaşma sabitinə təsir göstərir. Bu cür sistemə mobil hərəkətdə altı  $\pi$  - elektronları olan benzolu misal göstərmək olar. Müəyyən olunmuşdur ki, bu  $\pi$  - elektronlar özlərini qapalı sarğı boyunca hərəkət edən yüklü zərrəciklər kimi aparırlar. Xarici  $H_0$  maqnit sahəsi sarğının müstəvisinə perpendikulyar olduqda elektronlar  $\frac{eH_0}{2m_e c}$

bucaq sürəti ilə fırlanaraq şiddəti

$$j = \frac{3e^2 H_0}{2\pi m c} \quad (38.1)$$

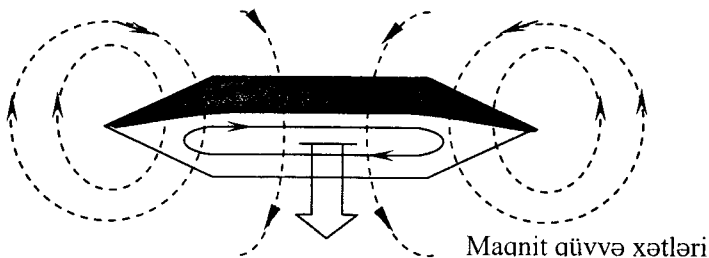
olan cərəyan yaradırlar. Bu cərəyanın yaratdığı maqnit momenti xarici sahənin əksinə yönəlir və maqnit qüvvə xətləri 38.1 şəklində göstərildiyi kimi olur.

Göründüyü kimi, benzol həlqəsinin protonlarının yanında induksiya olunmuş sahə xarici sahə ilə toplanır və ekranlaşma sabitinə mənfi pay verir. Bununla əlaqədar gözləmək olar ki, aromatik birləşmənin nüvələrinin rezonans xətləri daha zəif maqnit sahələrində müşahidə olunacaqdır. Bu effekti qiymətləndirmək üçün benzol həlqəsinin mərkəzində ona perpendikulyar müstəvidə maqnit momenti  $j\pi a^2$  ( $a$  - həlqənin radiusudur) olan və  $j$  cərəyanının yaratdığı sahəyə bərabər sahə ya-

radan maqnit dipolu yerləşdirək. Əgər hər hansı protondan həlqənin mərkəzinə qədər olan məsafə  $R$  olarsa, bu nöqtədə induksiya olunan sahə

$$\frac{j\pi a^2}{cR^3} = \frac{3e^2 H_0 a^2}{2mc^2 R^3} \quad (38.2)$$

olacaqdır. Verilmiş istiqamətdə ekranlaşma sabitinə olan payı tapmaq üçün bu ifadəni  $H_0$ -a bölmək lazımdır.



Şəkil 38.1

$$\Delta\sigma = \frac{3e^2 a^2}{2mc^2 R^3} \quad (38.3)$$

Əgər molekulun həlqəsinin müstəvisi xarici sahənin istiqamətinə paralel olarsa, heç bir dairəvi cərəyan əmələ gəlmir və ekranlaşma sabitinə bu istiqamətdə heç bir təsir olmur. Dairəvi cərəyanın orta ekranlaşma sabitinə verdiyi payı, tapmaq üçün (38.3) ifadəsini üç bölmək lazımdır.

$$\Delta\sigma = -\frac{e^2 a^2}{2mc^2 R^3} \quad (38.4)$$

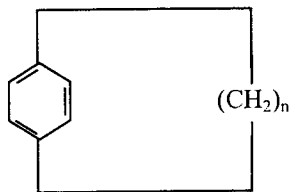
Benzol molekulu üçün  $a = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$ ,  $R = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ sm}$  qiymətlərini (38.4)-də yerinə yazsaq  $\Delta\sigma = -1,75 \cdot 10^{-6}$  alarıq.

1,4 polimetilenbenzolların NMR spektrinin tədqiqi dairəvi



cərəyanlar hipotezinin doğru olduğunu sübut etdi.

Bu birləşmənin bəzi metilen qrupları bilavasitə həlqənin üstündə yerləşirlər. Onlar dairəvi cərəyanın yaratdığı sahəyə perpendikulyar xarici maqnit sahəsindədirlər (şəkil 38.2). Ona görə də bu metilen qruplarının NMR xətti daha güclü sahə istiqamətində sürüşməlidirlər.  $U_0$  və Fesenden bu effekti hesablamış və təcrübə ilə üst-üstə düşən nəticələr almışlar.



Şəkil 38.2

## V FƏSİL. SPİN-SPİN QARŞILIQLI TƏSİRİNİN NƏZƏRİYYƏSİ

### §39. Nüvələrin spin-spin qarşılıqlı təsirinin nəzəriyyəsi

Qutovski, Mak-Koll, Xan və Maksvell tərəfindən kəşf olunmuş spin-spin qarşılıqlı təsiri sabitinin ilk nəzəri hesablanmış qiymətləri onların təcrübədən alınmış qiymətləri ilə üst-üstə düşməmişdir. Sonralar Remzi və Parsell nüvələrin və elektronların qarşılıqlı təsiri üçün Hamilton operatorunun dəqiq ifadəsinə əsaslanan nəzəriyyə vermişlər və təcrübə ilə yaxşı uyğun gələn nəticələr almışlar.

Maqnit momentinə malik olan nüvələrin sahəsində olan elektronlar sisteminin Hamilton operatorunu üç əsas hissəyə bölmək olar.

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 \quad (39.1)$$

Burada birinci hədd

$$\hat{H}_1 = \sum_k \frac{1}{2m} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla_k + \frac{e}{c} \sum_N \hbar \gamma_N J_N \cdot x \frac{\vec{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right)^2 \quad (39.2)$$

$$+ V + \hat{H}_{LL} + \hat{H}_{LS} + \hat{H}_{SS}$$

şəklində yazıla bilər. (39.2)-də  $m$  elektronun kütləsi,  $\gamma_N$  –  $N$ -nüvəsinin hiromaqnit nisbəti,  $\gamma_N \hbar J_N$  – həmin nüvənin maqnit momenti və  $\vec{r}_{kN} = \vec{r}_k - \vec{r}_N - \kappa$  və  $N$  nüvəsi arasındakı məsafəyə uyğun olan radius-vektorudur. Mötərizədəki ifadə elektronların kinetik enerji operatoru ilə nüvələrin maqnit momentlərinin elektronların hərəkəti nəticəsində yaranmış cərəyanın maqnit sahəsi ilə qarşılıqlı təsirinin potensial enerjisini göstərən həd-

din cəmindən ibarətdir. Yerdə qalan  $V, H_{LL}, H_{LS}$  və  $H_{SS}$  hədləri isə elektronların elektrostatik, orbital-orbital, spin-orbital və spin-spin qarşılıqlı təsir enerjilərinə uyğun gəlir. Bu hədlərə  $J_N$  nüvə spin operatorları daxil deyildirlər.

(39.1) ifadəsindəki

$$\hat{H}_2 = 2\beta \cdot \hbar \sum_k \sum_N \gamma_N \left[ 3(\hat{S}_k \cdot r_{kN})(J_N \cdot r_{kN})r_{kN}^{-5} - (\hat{S}_k \cdot J_N) \cdot r_{kN}^{-3} \right] \quad (39.3)$$

həddi elektronların və nüvələrin dipol-dipol qarşılıqlı təsir operatorudur. Burada  $\hat{S}_k$  - k-cı elektronun spin operatorudur;

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \text{ Bor maqnetonudur.}$$

(39.1) ifadəsindəki

$$\hat{H}_3 = \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \sum_k \sum_N \gamma_N \cdot \delta(r_{kN}) S_k \cdot J_n \quad (39.4)$$

həddinin klassik analoqu yoxdur. Burada  $\delta(r_{kN})$  - Dirakın delta funksiyasıdır və k-cı elektronun koordinatına görə inteqrallamada  $r_{kN} = 0$  olur. Bu növ qarşılıqlı təsir atom spektrlərinin incə quruluşunu izah etmək üçün Fermi tərəfindən daxil edilmişdir. Bu qarşılıqlı təsir nüvənin yaxınlığında elektronların paylanmasıdan asılı olduğundan bəzi hallarda kontakt qarşılıqlı təsiri də adlanır.

Nüvələrin spinlərinin bir-biri ilə elektron təbəqələri vasitəsi ilə qarşılıqlı təsir enerjisini tapmaq üçün Hamilton operatorunun  $J_N$ -dən asılı olan hissəsinə baxmaq lazımdır. Bu zaman  $J_N$  həyəcanlanma kimi qəbul olunur və hesablamalar həyəcanlanma nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşmasında aparılır.

Qeyd edək ki, əsas halı sinqlet olan və yekun orbital hərəkət miqdarı momentinə malik olmayan molekullar üçün birinci tərtib hədlərin hamısı yox olur. Həyəcanlanma operatoru biri elektronların orbital hərəkətlərinin nüvə maqnit momentləri ilə qarşılıqlı təsirini ( $\hat{H}_i$  operatorunun uyğun hədləri), digəri isə

bu maqnit momentləri ilə elektron spinlərinin qarşılıqlı təsirini ( $\hat{H}_2$  və  $\hat{H}_3$ ) xarakterizə edən iki həddin cəmi kimi göstərilə bilər. Bu operatorun ifadəsində çarpaz hədlər olmadığından toplananlara ayrılıqda baxmaq olar.

#### §40. Nüvələrin spinlərinin elektronların spinləri vasitəsilə qarşılıqlı təsiri

Nüvə spinlərinin bir-biri ilə qarşılıqlı təsiri əsas etibarlı ilə  $\hat{H}_3$  kontakt qarşılıqlı təsiri ilə bağlıdır. Bu operator əsas və həyəcanlanmış triplet elektron halları arasında sıfırdan fərqli matris elementlərinə malikdir. Onda həyəcanlanma nəzəriyyəsinin ikinci yaxınlaşmasında enerjiyə düzəliş

$$-\sum_{n \neq 0} \frac{(0|H_3|n)(n|H_3|0)}{E_n - E_0} \quad (40.1)$$

olur. Burada cəmləmə həyəcanlanmamış sistemin bütün həyəcanlanmış halları üçün aparılır.  $E_n - E_0$  həyəcanlaşma enerjisidir. (39.4)-dən  $H_3$ -ün ifadəsini (40.1)-də yerinə yazsaq nüvələrin indekslərinə görə ikiqat cəm əmələ gəlir. İki hər hansı N və N' nüvələrinin spinləri arasındakı qarşılıqlı təsir enerjisini təyin etmək üçün bütün cəmdən  $J_N$  və  $J_{N'}$  olan hədləri seçmək lazımdır. Onda (39.4) və (40.1)-ə görə enerjiyə uyğun  $\varepsilon_{N,N'}^{(3)}$  düzəlişi

$$\varepsilon_{N,N'}^{(3)} = -2 \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \cdot \gamma_{N'} \sum_{n(\neq 0)} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \times \quad (40.2)$$

$$\times [0|\delta(r_{kN})S_k \cdot J_N|n][n|\delta(r_{jN'})S_j \cdot J_{N'}|0]$$

olur. (40.2) ifadəsindəki matris elementlərində inteqrallamanın yalnız elektronların koordinatlarına görə aparıldığı nəzərdə

tutulduğundan nüvələrin  $J_N$  və  $J_{N'}$  spinlərini cəm işarəsindən kənara çıxarmaq olar. Lakin (40.2)-nin ümumi ifadəsi  $J_N$  və  $J_{N'}$  spinlərinin skalyar hasili ilə mütənasib olmayıb

$$U_{\alpha\beta} J_{Na} J_{N\beta} \quad (40.3)$$

kimi olur. Burada  $U_{\alpha\beta}$  - iki rəngli tenzordur və onun molekulla bağlı koordinat sisteminə nəzərən baş oxlarının vəziyyəti molekulun quruluşu ilə təyin olunur. Molekulları sürətli xaosit hərəkətdə olan mayelərdə və qazlarda effektiv qarşılıqlı təsir tapmaq üçün  $U_{\alpha\beta}$ -nin molekulların bütün orientasiyaları üzrə orta qiyməti tapılır ki, bu da  $U_{\alpha\beta}$ -nin

$$\langle U_{\alpha\beta} \rangle_{orta} = \frac{1}{3} U_{\gamma\gamma} \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad (40.4)$$

ifadəsi ilə əvəz olunmasına gətirir. Burada  $U_{\gamma\gamma}$ ,  $U_{\alpha\beta}$  matrisinin izidir. Beləliklə, (40.3) qarşılıqlı təsir enerjisinin ortalaşmış qiyməti nüvə spinlərinin skalyar hasili ilə mütənasib olur və

$$h J_{NN'}^{(3)} \cdot J_N \cdot J_{N'} \quad (40.5)$$

şəklini alır. Burada  $J_{NN'}^{(3)}$ ,  $\hat{H}_3$ -ün spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinə verdiyi herslərlə ölçülən paydır. Onda  $J_{NN'}^{(3)}$

$$J_{NN'}^{(3)} = \frac{2}{3h} \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \cdot \gamma_N \gamma_{N'} \sum_{n(\neq 0)} \sum_k \sum_j (E_n - E_0)^{-1} \times \quad (40.6)$$

$$\times [0 | \delta(r_{kN}) S_k | n] \cdot [n | \delta(r_{jN'}) S_j | 0]$$

şəklini alır. Əgər əsas haldan triplet halların istənilən birinə keçmə həyəcanlanma enerjisini təxmini  $\Delta E$ -nin orta qiymətilə əvəz etsək, onda həyəcanlanmış hallara görə yerdə qalan cəm

$$\sum_n |n \rangle \langle n| = 1 \quad (40.7)$$

kimi kvant mexaniki cəmləmə qaydası ilə hesablanır və

$$J_{NN'}^{(3j)} = -\frac{2}{3\hbar} \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \left[ 0 \left| \sum_k \sum_j \delta(r_{kN}) \delta(r_{jN'}) S_k \cdot S_j \right| 0 \right] \quad (40.8)$$

ifadəsi alınır. Bu ifadədə matris elementlərini hesablamaq üçün yalnız əsas halın dalğa funksiyasını bilmək lazımdır.

Elektronların və nüvələrin spinlərinin birbaşa dipol-dipol qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar həyəcanlanma enerjisini ( $\hat{H}_2$ ) də yuxarıda göstərilən qayda ilə hesablamaq olar. Bu halda spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinə uyğun olan pay

$$J_{NN'}^{(2j)} = -\frac{2}{3\hbar} (2\beta\hbar)^2 \cdot \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \left\{ 0 \left[ 3(S_k r_{kN}) \ddot{r}_{kN} \cdot r_{kN}^{-5} \right] n \right\} \times \left\{ n \left[ 3(S_j r_{jN'}) \ddot{r}_{jN'} \cdot r_{jN'}^{-5} \cdot S_j r_{jN'}^{-3} \right] 0 \right\} \quad (40.9)$$

olur. Qeyd etmək lazımdır ki,  $\hat{H}_2$  və  $\hat{H}_3$ -də olan çarpaz hədləri də eyni qayda ilə hesablamaq olar. Lakin Remzi göstərmişdir ki, toqquşmaların sayı çox olduqda belə hədlərin orta qiymətləri sıfıra bərabərdir.

#### §41. Nüvələrin spinlərinin elektronların orbital hərəkətləri vasitəsilə qarşılıqlı təsiri

Elektronların orbital hərəkətlərinin nüvələrin maqnit momentləri ilə əlaqəsi də spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin qiymətini dəyişdirir. Bu qarşılıqlı təsir sadə klassik təsəvvürlərlə izah oluna bilər. Hər bir nüvənin maqnit momenti molekulda

müəyyən cərəyan induksiya edir və bu cərəyanın yaratdığı maqnit sahəsi digər nüvəyə təsir edir. Spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinə verilən bu pay fırlanma bucaqlarına görə ümumi halda aparılan ortalama zamanı itmir.  $H_1$  hamilton operatorunda aşağıda göstərilən iki hədd nüvə spinlərindən asılıdır.

$$\begin{aligned}
 H_1^{(a)} &= \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \sum_N \sum_{N'} \sum_k \gamma_N \cdot \gamma_{N'} \left( \vec{J}_N \times \frac{\vec{r}_{kN}}{r_{kN}^3} \right) \left( J_{N'} \times \frac{\vec{r}_{kN'}}{r_{kN'}^3} \right) = \\
 &= \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \sum_N \sum_{N'} \sum_k \gamma_N \cdot \gamma_{N'} r_{kN}^{-3} \cdot r_{kN'}^{-3} \times \\
 &\quad \times \left[ (\vec{J}_N \vec{J}_{N'}) (\dot{r}_{kN} \cdot \dot{r}_{kN'}) - (\vec{J}_N \dot{r}_{kN}) (\vec{J}_{N'} \dot{r}_{kN'}) \right]
 \end{aligned} \tag{41.1}$$

və

$$\begin{aligned}
 H_1^{(b)} &= \frac{e \hbar^2}{mci} \sum_N \sum_k \gamma_N r_{kN}^{-3} (J_N \times r_{kN}) \cdot \nabla_k = \\
 &= \frac{e \hbar^2}{mci} \sum_N \sum_k \gamma_N r_{kN}^{-3} J_N \cdot (r_{kN} \times \nabla_k)
 \end{aligned} \tag{41.2}$$

$H_1^{(a)}$ -də nüvə spinlərinin hasili olduğundan  $J_N J_{N'}$  vuruğu olan hədlər birinci tərtib  $\langle 0 | H_1^{(a)} | 0 \rangle$  matris elementində meydana gəlirlər. Nəticədə baxılan qarşılıqlı təsirin spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinə verdiyi paylar

$$J_{NN'}^{(1a)} = \frac{4}{3\hbar} \frac{e^2 \hbar^2}{2mc^2} \gamma_N \gamma_{N'} \left\langle 0 \left| \sum_k \dot{r}_{kN} \cdot \dot{r}_{kN'} r_{kN}^{-3} r_{kN'}^{-3} \right| 0 \right\rangle \tag{41.3}$$

və

$$\begin{aligned}
 J_{NN'}^{1b} &= -\frac{8}{3\hbar} \beta^2 \hbar^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \\
 &\quad \times \left[ \left\langle 0 \left| \sum_k \sum_j r_{kN}^{-3} r_{jN'}^{-3} (\vec{r}_{kN} \times \vec{\nabla}_k) \cdot (\vec{r}_{jN'} \times \vec{\nabla}_j) \right| 0 \right\rangle \right]
 \end{aligned} \tag{41.4}$$

kimi olur.

(41.3) və (41.4) düsturlarından görüldüyü kimi,  $J_{NN'}$ -də olan bütün hədlər  $\gamma_N \gamma_{N'}$  kəmiyyəti ilə mütənasibdirlər. Bu işə müxtəlif nüvələrin izotoplarının spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri arasında sadə asılılığa gətirir.

## §42. Hidrogen molekulunda spin-spin qarşılıqlı təsiri

Remzi ən sadə hal kimi, iki proton daxil olan hidrogen molekulunda qarşılıqlı təsirin əvvəlki paragrafda göstərilən əsas hədlərini hesablamışdır. Əlbəttə,  $H_2$  molekulunda protonlar bir-birinə ekvivalent olduqlarından spin-spin qarşılıqlı təsir sabitini praktik olaraq müşahidə etmək (ölçmək) mümkün deyildir. Lakin HD molekulunu üçün protonların və deytronların spektrləri parçalanır və bu molekul üçün spin-spin qarşılıqlı təsir sabiti  $H_2$  molekulunun spin-spin qarşılıqlı təsir sabitindən  $\gamma_D / \gamma_H$  dəfə böyük olur.

İkielektronlu sistem üçün kontakt qarşılıqlı təsirinin enerjisinin təqribi ifadəsi

$$J_{NN'}^{(3)} = -\frac{4}{3\hbar} \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} \frac{1}{\Delta E} \times \quad (42.1)$$

$$\times [0 | \delta(r_{1N}) \delta(r_{2N'}) S_1 S_2 | 0]$$

şəklini alır. Qeyd edək ki,  $\delta(r_{iN}) \delta(r_{iN'})$  hasili daxil olan operatorların matris elementləri sıfıra bərabərdir. Hidrogen molekulunun əsas halının dalğa funksiyası çox böyük dəqiqliklə elektronların fəza koordinatlarından asılı olan funksiyanın onların spin funksiyasına hasili kimi göstərilə bilər. Bundan başqa

$$S_1 \cdot S_2 = \frac{1}{2} (S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (42.2)$$



Burada  $S$  – tam elektron spin operatorudur. Əsas hal sinqlet olduğundan,  $S^2$  sifra bərabər olduğu halda,  $S_1^2 = S_1(S_1 + 1)$  və  $S_2^2 = S_2(S_2 + 1)$  kəmiyyətlərinin orta qiymətləri  $\frac{3}{4}$ -ə bərabər olur  $\left( S_1 = \frac{1}{2}; S_2 = \frac{1}{2} \right)$ . Beləliklə,  $S_1 \cdot S_2$  hasilini  $-\frac{3}{4}$ -lə əvəz etsək  $J_{NN'}^{(3)}$  üçün

$$J_{NN'}^{(3)} = \frac{1}{h \cdot \Delta E} \left( \frac{16\pi\beta\hbar}{3} \right)^2 \gamma_N \gamma_{N'} [0 | \delta(r_{1N}) \delta(r_{2N'}) | 0] \quad (42.3)$$

alırıq.  $(r_{1N})=0$  və  $(r_{2N'})=0$  olduqda  $[0 | \delta(r_{1N}) \delta(r_{2N'}) | 0]$  matris elementi elektron dalğa funksiyasının modluunun kvadratına bərabər olur. Burada  $r_{1N}, r_{2N'} = 1$  və  $2$  elektronlarının  $N$  və  $N'$  nüvələrindən olan məsafəsidir. Dəqiq Ceyms və Kulidc dalğa funksiyası üçün

$$[0 | \delta(r_{1N}) \delta(r_{2N'}) | 0] = 0,06 a_o^{-6} \quad (42.4)$$

olduğunu və digər kəmiyyətlərin ədədi qiymətlərini yerinə yazsaq  $J_{HD}^{(3)}$  üçün

$$J_{HD}^{(3)} = \frac{55,8}{\Delta E} hc \quad (42.5)$$

alırıq ( $a_o$  - birinci Bor orbitinin radiusudur).

$\Delta E$  orta həyəcanlanma enerjisini tam birqiymətli təyin etmək mümkün deyil, lakin buna baxmayaraq qəbul oluna bilən  $\Delta E = 1,4$  (Ridberq vahidlərində) üçün spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin qiyməti 40 Hs olur. Karr və Parselin spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin impuls metodu ilə tapdıqları təcrübü qiyməti  $43 \pm 1$  hs olur və bu da onu göstərir ki, hidrogen molekulunda spin-spin qarşılıqlı təsirində kontakt həddi əsas rol oynayır.

## VI FƏSİL. NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTRLƏRİNİN TƏHLİLİ

### §43. Nüvə spininin kvant-mexaniki halları və onların arasındakı keçidlər

Məlumdur ki, spin sisteminin müxtəlif halları arasındakı keçid ehtimallarını, NMR xəttinin enini və intensivliyini kimyəvi sürüşmələr və spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri ilə əlaqələndirən ifadələrin tapılması mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Mürəkəb sistemlərin spektrlərinin təhlili ilə Tutovski, Makkoll, Slixter, Xan, Maksvel və s. məşğul olmuşlar.

Qarşılıqlı təsirdə olan nüvə qruplarının müşahidə olunan spektrlərində rezonans xətlərinin tezliklərini və intensivliklərini hesablamaq üçün sistemin müxtəlif halları arasında keçidlər yaradan yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsi təsir etmədikdə sistemin enerji səviyyələrini və stasionar halların dalğa funksiyalarını bilmək lazımdır. Doyma olmadıqda bu keçidlərin ehtimalını tapmaq üçün həyəcanlanma nəzəriyyəsi metodlarından istifadə olunur.

#### a) Spin dalğa funksiyaları

Hər bir nüvə hərəkət miqdarı momenti  $\vec{J}\hbar$  və maqnit momenti  $\gamma\hbar\vec{J}$  olan  $\vec{J}$  spin vektoru ilə xarakterizə olunur.  $\gamma$  - hipermaqnit nisbəti,  $\hbar$  - Plank sabitidir. Hərəkət miqdarı momentinin ümumi kvant mexaniki nəzəriyyəsiindən məlumdur ki,  $J$  tam və yarımtam qiymətlər alan və nüvənin  $2J+1$  müxtəlif hallarını xarakterizə edən spin kvant ədədidir. Nəzəriyyədə əsas diqqət spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvələrin NMR spektrinin təhlili-

nə yetirilir. Spini  $J = \frac{1}{2}$  olan nüvələr üçün  $H_0 = 0$  olduqda hər bir izolə olunmuş nüvənin eyni enerjili iki müxtəlif hali olur. Halın bu cırlaşması maqnit sahəsində aradan qalxır. Bütün spin dalğa funksiyalarını  $Z$  - oxuna paralel olan maqnit sahəsində nüvələrin iki stasionar hallarının dalğa funksiyaları ilə ifadə etmək əlverişlidir. Bu halda  $J$  spinin  $J_z$  komponenti  $+\frac{1}{2}$  və  $-\frac{1}{2}$  qiymətləri alır.  $J = +\frac{1}{2}$  olan halın dalğa funksiyasını  $\alpha$  ilə,  $J = -\frac{1}{2}$  olan halın dalğa funksiyasını isə  $\beta$  ilə işarə edək. Əgər bu funksiyaları bazis kimi götürsək, onda  $J$  -nin üç komponentinin hər biri iki tərtibli kvadrat matrisə (Pauli matrisləri) uyğun gələcəkdir.

$$J_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, J_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, J_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (43.1)$$

$J_z$  - komponenti üçün matris diaqonaldır.

Baxılan sistemin Hamilton operatorunu yazaq. Əgər güclü maqnit sahəsi  $Z$ -in mənfi istiqamətində yönəlibsə, onda bu sahədə nüvənin enerjisi  $\gamma h H J_z$  olar. Hiromaqnit nisbətləri  $\gamma_i$  olan və xarici sahədə yerləşmiş nüvələr toplusunun  $\hat{H}^{(0)}$  Hamilton operatoru

$$\hat{H}^{(0)} = (2\pi)^{-1} \sum_i \gamma_i H_i J_z(i) \quad (43.2)$$

şəklində olur. Burada  $\gamma_i$  nüvənin növü ilə müəyyən olunur;  $H_i$  isə xarici  $H_0$  sahəsindən elektronların ekranlaşdırıcı təsiri ilə fərqlənir.

$$H_i = H_0 (1 - \sigma_i) \quad (43.3)$$

Burada  $\sigma_i$  -  $i$ -ci nüvənin ekranlaşma sabitidir (I fəsil).

Dolayı spin-spin qarşılıqlı təsiri üçün  $\hat{H}^{(1)}$  Hamilton ope-

ratoru isə bütün maqnit nüvələrinin spin vektorlarının cüt-cüt hasilləri ilə müəyyən olunur.

$$\hat{H}^{(1)} = \sum_{i < j} J_{ij} J(i) J(j) \quad (43.4)$$

Burada  $J_{ij}$  - hs-lərlə ölçülən spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləridir. Əgər tədqiq olunan maddənin molekullarının fırlanma hərəkətləri kifayət qədər intensivdirsə (adətən mayelərdə belə olur), onda dipol-dipol qarşılıqlı təsirini nəzərə almamaq və sistemin tam  $\hat{H}$  Hamilton operatorunu

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (43.5)$$

kimi yazmaq olar. Hər birinin spini  $\frac{1}{2}$  olan  $p$  sayda nüvədən təşkil olunmuş nüvə sistemi  $2p$  mümkün hala malik ola bilər. Bu zaman

$$\psi_n = \alpha(1)\beta(2)\alpha(3)\dots\beta(p) \quad (43.6)$$

şəklində olan  $2p$  sayda bazis multiplikativ funksiyaları spin sistemini təsvir edən sadə dalğa funksiyalar sistemini təşkil edir.  $r$ -ci vuruğun 2-ci nüvəyə aid olduğunu qəbul edərək bu vuruqları qısaca olaraq

$$\alpha \beta \alpha \dots \beta \dots \quad (43.7)$$

şəklində yazmaq olar. Əgər nüvələr bir-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmasalar, bu vuruqlar maqnit sahəsində nüvə sisteminin stasionar hallarının dəqiq dalğa funksiyaları olardılar. Spinlərin  $\hat{H}^{(1)}$  Hamilton operatoru ilə xarakterizə olunan qarşılıqlı təsirlər (43.7) tipli müxtəlif funksiyaların bir-birini örtməsinə gətirib çıxara bilər. Riyazi dildə bu o deməkdir ki,  $\hat{H}^{(0)}$  Hamilton operatorunun yalnız diaqonal elementləri olduğu halda  $\hat{H}^{(1)}$  Hamilton operatorunda həm də qeyri-diaqonal elementləri də

vardır. Müxtəlif bazis multiplikativ  $\psi_n$  funksiyaları ortoqonal olduqlarından stasionar halların dəqiq dalğa funksiyaları onların tam Hamilton operatorunun matrisini diaqonallaşdıran xətti kombinasiyasından ibarət olacaqlar. Onlara uyğun enerjilərin qiyməti isə

$$|H_{mm} - E\delta_{mm}| = 0 \quad (43.8)$$

əsrli tənliyinin həllindən tapılacaqdır. Burada  $\delta_{mm}$  – Kronekerin  $\delta$  - simvoludur:

$$\delta_{mm} = \begin{cases} 1, & m = n \\ 0, & m \neq n \end{cases}$$

Bu əsrli tənliyin tərtibi  $2^n$ -dir. Lakin, bazis funksiyalarını tam spinin  $Z$  komponentinin mümkün olan qiymətlərinə görə sıra şəklində

$$F_z = \sum_i J_z(i) \quad (43.9)$$

kimi qəbul etsək əsrli tənliyi daha kiçik tərtibli tənliklərə gətirmək olar. Bütün  $\psi_n$  funksiyaları bu operatorun məxsusi funksiyalarıdır, yəni onlardan hər biri  $F_z$  -in müəyyən məxsusi qiymətlərinə uyğun gəlir. Məsələn, iki nüvə üçün  $\alpha\alpha$  funksiyası  $\hat{F}_z$  operatorunun 1-ə bərabər məxsusi qiymətinə,  $\alpha\beta$  funksiyası isə sıfıra bərabər məxsusi qiymətinə uyğun olan məxsusi funksiyadır. Belə təsnifat çox vacib rol oynayır, çünki göstərmək olar ki,  $F_z$  – Hamilton operatorunun məxsusi qiymətləri arasında qeyri-dioqonal matris elementləri yoxdur. Bunu sübut etmək üçün göstərək ki,  $\hat{F}_z$  operatoru  $\hat{H}$  tam Hamilton operatoru ilə kommutativdir.  $F_z$ -in (43.9)-da  $J_z(1)$  toplananına baxaq. Aydındır ki, bu toplanan  $\hat{H}^{(0)}$  Hamilton operatorunun bütün hədləri ilə kommutativdir. Həmçinin göstərmək olar ki,

$$\begin{aligned} & [J_z(1) + J_z(2)] [\hat{J}(1) \cdot \hat{J}(2)] - \\ & - [\hat{J}(1) \cdot \hat{J}(2)] [J_z(1) + J_z(2)] = 0 \end{aligned} \quad (43.10)$$

Skalyar hasili koordinat oxları üzrə komponentlərlə

$$\begin{aligned} J(1) \cdot J(2) = & J_x(1)J_x(2) + J_y(1)J_y(2) + \\ & + J_z(1)J_z(2) \end{aligned} \quad (43.11)$$

kimi ifadə etsək və

$$J_x(1)J_y(1) - J_y(1)J_x(1) = -iJ_z(1) \quad \text{və s.} \quad (43.12)$$

qeyri-kommutativlik münasibətlərini tətbiq etsək (43.10) bərabərliyi dərhal alınır. Buradan görünür ki,  $\hat{F}_z$  eyni zamanda  $\hat{H}^{(1)}$  ilə də kommutativdir və beləliklə,  $\hat{F}_z$  tam Hamilton operatoru ilə kommutativ olur. Onda, əgər  $\psi_m$  və  $\psi_n$  -  $\hat{F}_z$ -in  $(F_z)_m$  və  $(F_z)_n$  məxsusi qiymətlərinə uyğun iki bazis funksiyaları olarsa,  $\hat{H}\hat{F}_z$  və  $\hat{F}_z\hat{H}$  operatorlarının matris elementlərini

$$\left( \psi_m \left| \hat{H}\hat{F}_z \right| \psi_n \right) = (F_z)_n \left( \psi_m \left| \hat{H} \right| \psi_n \right) \quad (43.13)$$

$$\left( \psi_m \left| \hat{F}_z\hat{H} \right| \psi_n \right) = (F_z)_m \left( \psi_m \left| \hat{H} \right| \psi_n \right) \quad (43.14)$$

şəklində yazmaq olar. Bu iki bərabərliyin sol tərəfləri bərabərdir və bu isə yalnız

$$\left( \psi_m \left| \hat{H} \right| \psi_n \right) = 0 \quad (43.15)$$

olduqda mümkündür.

Bu vacib nəticə göstərir ki, (43.8) tam determinantlı tənliyi  $F_z$ -in bütün mümkün qiymətlərinə uyğun  $(p+1)$  ayrı-ayrı tənliklərinin hasilinə parçalanır. İki nüvədən ibarət sadə sistemdə dörd mümkün  $\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta, \beta\alpha$  bazis funksiyalarından birinci

ikisi bir-biri ilə və digər ikisi ilə örtmə vermirlər və ona görə də  $\hat{H}$  tam Hamilton operatorunun məxsusi funksiyalarıdır.  $\alpha\beta$  və  $\beta\alpha$  funksiyaları isə  $F_z$ -in sıfır bərabər məxsusi qiymətinə uyğun olurlar və bir-birini örtürlər. Əgər tədqiq olunan sistem müxtəlif nüvələrdən və ya eyni nüvənin müxtəlif izotoplarından təşkil olunubsa, əsri tənliyin sonrakı bölünməsi çox böyük dəqiqliklə davam edər və (43.8) tənliyi daha kiçik tərtibli tənlilərə ayırıla bilər. Əgər  $X, Y, Z$  və s. nüvənin növünü göstərsə, onda tam spinin  $F_z$  komponenti hər növ nüvənin tam spinlərinin  $F_z$  komponentlərinin cəminə bərabər olacaqdır:

$$F_z = F_z(X) + F_z(Y) + \dots \quad (43.16)$$

Bu halda  $F_z(X), F_z(Y), \dots$  operatorlarının məxsusi funksiyaları bazis multiplikativ funksiyaları rolunu oynayacaqlar və kifayət qədər dəqiqliklə hesab etmək olar ki, yalnız  $F_z(X), F_z(Y), \dots$  operatorlarının hər birinin eyni bir məxsusi qiymətinə uyğun funksiyalar bir-birini örtəcəklər. Bu, onunla əlaqədardır ki, müxtəlif  $F_z(X), F_z(Y), \dots$  uyğun funksiyalar arasındakı qeyri-diaqonal matris elementləri spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri tərtibində ( $\sim 500$  hs) olduğu halda, uyğun diaqonal matris elementləri arasındakı fərq rezonans tezlikləri fərqi ilə müəyyən olunur ( $\sim 10^6$  hs) və qeyri-diaqonal elementlərdən çox-çox böyük olur.

Beləliklə, iki müxtəlif nüvə üçün  $\alpha\beta$  ilə  $\beta\alpha$ -nın bir-birini örtməsinə nəzərə almamaq olar və belə demək olar ki, bütün  $\alpha\alpha, \beta\beta, \alpha\beta, \beta\alpha$  funksiyaları stasionar halların dalğa funksiyalarıdır. Bu mülahizələri, eyni zamanda kimyəvi sürüşmələrinin fərqi spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərindən çox böyük olan nüvələrə də aid etmək olar.

### **b) Hamilton operatorunun matris elementləri.**

Nəzəriyyənin inkişafında ikinci addım tam hamilton operatorunun  $F_z$ -in eyni qiymətinə uyğun olan bazis dalğa funksiya-

ları arasındakı matris elementlərinin hesablanmasıdır.

### v) Diaqonal elementləri

Hər bir  $\psi_m$  bazis funksiyası xarici sahə ilə qarşılıqlı təsir Hamilton operatorunun hər bir həddinin məxsusi funksiyası olduğundan  $\hat{H}^{(0)}$ -in diaqonal matris elementləri sadəcə olaraq  $J_{\pm}(i)$ -ni  $\pm \frac{1}{2}$  ilə əvəz etməklə alınır. Məsələn,  $\alpha(1)\beta(2)$  və ya  $\alpha\beta$  funksiyası üçün  $\hat{H}^{(0)}$ -in diaqonal elementi (43.2)-yə görə  $(4\pi)^{-1}(\gamma_1 H_1 - \gamma_2 H_2)$  olacaqdır.

$\hat{H}^{(1)}$  spin-spin qarşılıqlı təsir Hamilton operatorunun diaqonal matris elementlərini tapmaq üçün onun  $(J_{12} \cdot J(1) \cdot J(2))$  kimi bir həddinə baxaq. Yerdə qalan digər spin funksiyalarına görə inteqrallamanın nəticəsi 1-ə bərabər olur və bu həddin matris elementləri yalnız 1 və 2 nüvələrinin hansı spin funksiyasının  $(\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta)$   $\psi_m$ -ə daxil olmasından asılıdır. 1 və 2 nüvələrinin spin funksiyalarına görə inteqrallamaq üçün  $J(1) \cdot J(2)$ -ni (43.10) koordinat formasında yazıb və Pauli matrisinin uyğun komponentlərindən istifadə etmək olar. Onda

$$\begin{aligned} & [\alpha\alpha | J_{12} J(1) \cdot J(2) | \alpha\alpha ] = J_{12} \left[ (\alpha | J_x | \alpha)^2 + (\alpha | J_y | \alpha)^2 \right] + \\ & + (\alpha | J_z | \alpha)^2 = \frac{1}{4} J_{12} \end{aligned} \quad (43.17)$$

$$\begin{aligned} & [\alpha\beta | J_{12} J(1) \cdot J(2) | \alpha\beta ] = J_{12} (\alpha | J_x | \alpha) (\beta | J_x | \beta) + \\ & + (\alpha | J_y | \alpha) (\beta | J_y | \beta) + (\alpha | J_z | \alpha) (\beta | J_z | \beta) = -\frac{1}{4} J_{12} \end{aligned} \quad (43.18)$$

olar. Analogi hesablamaları  $\beta\alpha$  və  $\beta\beta$  funksiyaları üçün də etsək  $-\frac{1}{4} J_{12}$  və  $\frac{1}{4} J_{12}$  qiymətlərini alarıq.  $\hat{H}^{(1)}$ -in bütün həd-



ləri üçün alınan oxşar ifadələri toplasaq diaqonal matris elementlərini alarıq:

$$\left(\psi_m \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_m\right) = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij} \quad (43.19)$$

Burada  $\psi_m$  -ə daxil olan  $i$  və  $j$  spinlərinin paralel və ya antiparalel olmasından asılı olaraq  $T_{ij} = \pm 1$  olur. Məsələn, üçspinli sistem üçün

$$\left(\alpha\beta\alpha \left| \hat{H}^{(1)} \right| \alpha\beta\alpha\right) = \frac{1}{4} (J_{12} + J_{13} - J_{23}) \quad (43.20)$$

olacaqdır.

### q) Qeyri-diaqonal matris elementləri

(43.7) bazis dalğa funksiyaları sahə ilə qarşılıqlı təsir Hamilton operatorunun məxsusi funksiyaları olduğundan  $\hat{H}^{(0)}$  operatorunun bu bazis üzrə qeyri-diaqonal matris elementləri sıfıra bərabər olacaqlar. Lakin  $\hat{H}^{(1)}$  operatorunun qeyri-diaqonal matris elementləri sıfırdan fərqli olacaqlar. Onları hesablamaq üçün Hamilton operatorunun bir həddinin iki müxtəlif bazis dalğa funksiyaları ( $\psi_n$  və  $\psi_m$ ) arasındakı matris elementinə  $J_{12}J(1)J(2)$  baxaq. Əgər 1 və 2 nüvələrindən başqa heç olmazsa bir nüvənin  $\psi_n$  və  $\psi_m$  spin funksiyaları eyni deyilsə, onda matris elementi sıfıra çevrilir. Yuxarıda şərh olunan hesablamalara uyğun olaraq

$$\begin{aligned} \left[\alpha\beta \left| J_{12} J(1) \cdot J(2) \right| \beta\alpha\right] &= J_{12} [(\alpha|J_x|\beta)(\beta|J_x|\alpha) + \\ &+ (\alpha|J_x|\beta)(\beta|J_x|\alpha) + (\alpha|J_z|\beta)(\beta|J_z|\alpha)] = \frac{1}{2} J_{12} \end{aligned} \quad (43.21)$$

alarıq.

$\hat{H}^{(1)}$ -in bütün hədlərini toplasaq

$$\left(\psi_m \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_n\right) = \frac{1}{2} u J_{ij}, \quad m \neq n \quad (43.22)$$

olar. Burada əgər  $\psi_m$  və  $\psi_n$  yalnız  $i$  və  $j$  spinlərinin yerlərini dəyişməklə fərqlənirlərsə  $u \neq 0$ ; qalan bütün hallarda isə  $u = 0$  olur. Məsələn, iki müxtəlif hal üçün göstərsək

$$(\alpha\beta\alpha\beta) \left| \hat{H}^{(1)} \right| (\beta\alpha\alpha\beta) = \frac{1}{2} J_{12}, \quad (43.23)$$

$$(\alpha\beta\alpha\beta) \left| \hat{H}^{(1)} \right| (\beta\alpha\beta\alpha) = 0, \quad (43.24)$$

olar.

### ğ) Stasionar halların dalğa funksiyalarının təyini

Hamilton operatorunun bütün  $H_{mn}$  matris elementlərini hesablayaraq və (43.8) əsri tənliyini həll edərək onun  $E_q$  məxsusi qiymətlərini tapa bilərik. Bu məxsusi qiymətlərə uyğun məxsusi dalğa funksiyaları bazis funksiyalarının xətti kombinasiyası şəklində ifadə oluna bilərlər.

$$\Phi_q = \sum a_{qm} \psi_m, \quad q = 1, 2, \dots, 2^p \quad (43.25)$$

Burada  $a_{qm}$  əmsalları

$$\sum_n H_{nm} a_{qn} = E_q a_{qm} \quad (43.26)$$

xətti tənliklər sistemini ödəyirlər. Bu tənliklər sisteminin həlli əmsalların nisbi qiymətlərini müəyyən edir. Bu əmsalların mütləq qiymətləri (43.25) dalğa funksiyasının

$$\sum_m a_{qm}^* a_{qm} = 1 \quad (43.27)$$

normallaşma şərtindən istifadə etməklə təyin olunurlar.

#### d) Seçmə qaydası və keçidlərin ehtimalları

$\hat{H}$  Hamilton operatorunun məxsusi dalğa funksiyalarının tam toplusunu təyin etdikdən sonra qarşıda  $x$  oxu boyunca yönəlmiş yüksək tezlikli elektromaqnit sahəsinin induksiya etdiyi keçidlərin ehtimallarının hesablanması durur. Ayrıca nüvə  $\left(J = \frac{1}{2}\right)$  üçün bu məsələ həll olunmuşdur və müəyyən edilmişdir ki,  $m$  və  $m'$  halları arasında  $P_{mm'}$ , keçid ehtimalının qiyməti

$$P_{mm'} = \gamma^2 H_1^2 \left[ \langle m' | J_x | m \rangle \right]^2 g(\nu) \quad (43.28)$$

ifadəsi ilə hesablanabilir. Burada  $2H_1$  – yüksək tezlikli sahənin amplitudu,  $\nu$  – onun tezliyi,  $g(\nu)$  – NMR xəttinin formasını xarakterizə edən funksiyadır. İndi isə qarşılıqlı təsirdə olan nüvələr sisteminin müxtəlif halları arasındakı keçid ehtimallarını hesablayaq. Erqlərlə ifadə olunmuş  $\hat{H}'$  həyəcanlanmış Hamilton operatoru

$$\hat{H}' = -2H_1 M_x \cos 2\pi\nu t \quad (43.29)$$

şəklində olur. Burada

$$M_x = \hbar \sum_i \gamma_i J_{x,i} \quad (43.30)$$

nüvə maqnit momentinin  $x$  - komponentidir. Stasionar halların dalğa funksiyaları (43.25) düsturundan tapılır. NMR spektrinin bütün siqnalları (xətləri) yaxşı ayırılmış olduqda hər bir xəttin inteqral intensivliyi haqqında danışmaq olar. Ayrıca nüvə üçün keçid ehtimalı  $g(\nu) = 1$  şərti daxilində (43.28) düsturu ilə təyin olunur. Aydın ki, çox nüvəli sistemdə  $q \rightarrow q'$  keçidi nəticəsində meydana çıxan NMR xəttinin intensivliyi maqnit momentinin  $M_x$  – komponentinin uyğun matris elementinin modulunun kvadratı ilə mütənasib olacaqdır.

$$\hbar^2 \left[ \left[ q \left| \sum_i \gamma_i J_x(i) \right| q' \right] \right]^2 \quad (43.31)$$

Buradan dərhal iki vacib seçmə qaydası meydana çıxır.  $J_x(i)$  operatorunun matris elementi elə iki bazis multiplikativ funksiyaları arasında sıfırdan fərqlidir ki, onlar bir-birindən yalnız  $i$ -ci nüvənin  $Z$  – komponentləri ilə fərqlənsinlər. Məsələn,  $J_x(i)$  üç nüvəli sistemdə  $\alpha\alpha\beta$  və  $\beta\alpha\beta$  funksiyaları arasında çox kiçik matris elementinə malikdir.

Beləliklə, (43.31) matris elementi sistem  $q$  halından  $q'$  halına keçdikdə yalnız tam spinin  $F_z$  komponenti  $\pm 1$  qədər dəyişdikdə sıfıra bərabər olmur. Bu seçmə qaydasını

$$\Delta F_z = \pm 1 \quad (43.32)$$

şəklində yazmaq olar.

Məlumdur ki, sistemdə bir neçə növ nüvələr olduqda hər iki  $q$  və  $q'$  halları hər bir eyni növ  $F_z(x), F_z(y), \dots$  nüvələr qrupunun spininin komponentlərinin müəyyən qiymətlərinə uyğun gəlir. Buradan görünür ki, (43.30)-un istənilən həddinin matris elementi  $q'$  və  $q$  hallarında  $F_z(x), F_z(y), \dots$  funksiyalarının qiymətlərindən yalnız biri  $\pm 1$  qədər fərqləndikdə sıfırdan fərqli olur.

Əgər yalnız  $F_z(x)$  dəyişirsə, belə keçid  $X$  – keçid adlanır. Bu zaman (43.30)-un yalnız  $X$  nüvəsinə uyğun hədlərini nəzərə almaq lazımdır.  $X$  – keçidin nisbi intensivliyi

$$\left[ \left[ q \left| \sum_i^x J_x(i) \right| q' \right] \right]^2 \quad (43.33)$$

kəmiyyəti ilə mütənəsb olacaqdır. Burada  $\sum_i^x$  göstərir ki, cəmləmə yalnız  $X$  növ nüvələr üzrə aparılır.

## §44. Simmetriyanın rolu

Molekullar müəyyən simmetriya elementlərinə malik olduqda bir çox kvant-mexaniki məsələlərin həlli sadələşir.

### a) Ekvivalent nüvələr sistemi

Eyni elektron əhatəsinə və ya eyni ekranlaşma sabitinə malik olan nüvələr ekvivalent nüvələr adlanırlar. Simmetrik molekullarda elə nüvələr ekvivalent olurlar ki, onların yerlərini müəyyən fırlanma və əksətmə simmetriya əməliyyatları aparmaqla dəyişdikdə NMR spektri dəyişməz qalır.

Xarakterik misal olaraq metanın dörd və benzol həlqəsinin altı protonlarını göstərmək olar. Ekvivalent nüvələrin spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri bərabər və müxtəlif ola bilərlər. Məntada bütün qarşılıqlı təsirlər eyni olduğu halda benzol həlqəsində spin-spin qarşılıqlı təsir sabiti orto-, para- və meta- vəziyyətlərinə uyğun üç qiymət alır.  $H_2C=CF_2$  molekulunda hidrogen nüvələri bir, iki fluor nüvələri isə digər ekvivalent nüvələr sistemi yaradırlar, lakin onların spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri molekulun *sis-* və *trans-* vəziyyətlərində müxtəlif olurlar.

Bəzi hallarda, sistemdə fluktuasiyanın tezliyi böyük olduqda, ekranlaşma sabitinin müəyyən zaman müddətindəki orta qiyməti götürülür və nüvələr ekvivalent hesab oluna bilərlər. Belə effektiv ekvivalentlik sadə rəbitə ətrafında fırlanma olan molekullarda mümkündür. Məsələn,  $CH_3CH_2Cl$  molekulunda metil qrupunun protonları heç bir konfigurasiyada ekvivalent deyildirlər, lakin C-C rəbitəsi ətrafında baş verən sürətli fırlanma onları ekvivalent edir. NMR baxımından üç nüvəli bu sistem üç tərtibli simmetriya oxuna malikdir.

Yalnız bir qrup ekvivalent nüvələri olan molekulun spin dalğa funksiyalarına baxaq. Övvəllər olduğu kimi, bazis funksiyaları olaraq sadə multiplikativ funksiyalar toplusu götürək və onların tam spininin  $F_z$  komponentlərinə görə təsnifatını

verək. Bu bazis funksiyaları həmişə simmetriya qrupunun gətirilə bilməyən təsvirlərinə məxsus olurlar. Məsələn, iki ekvivalent nüvədən ibarət sistemdə nüvələrin yerlərini dəyişən simmetriya əməliyyatı  $\alpha(1)\beta(2)$  bazis funksiyasını  $\beta(1)\alpha(2)$  funksiyasına çevirir. Lakin bu funksiyaların sadə hasillərinin xətti kombinasiyalarından elə yeni bazis funksiyaları yığılı qurmaq olar ki, onlar gətirilə bilməyən təsvirlər üzrə çevrilə bilər. Belə funksiyalar sistemi simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyaları adlanır. İki nüvədən ibarət sistemdə  $\alpha\alpha$  və  $\beta\beta$  funksiyaları nüvələrin yerdəyişməsinə nəzərən artıq simmetrikdirlər və onlarda heç bir dəyişiklik etməyə ehtiyac yoxdur. Lakin,  $\alpha\beta$  və  $\beta\alpha$  funksiyaları isə  $(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$  və  $(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$  funksiyaları ilə əvəz olunmalıdırlar. Bunlardan birincisi nüvələrin yerdəyişməsinə nəzərən simmetrik, ikincisi isə antisimmetrikdir.  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  vuruğu yeni bazis funksiyalarını normallaşdırmaq üçün daxil edilmişdir. Simmetrik funksiyalar  $s$ , antisimmetrik funksiyalar isə  $a$  simvolu ilə işarə olunurlar və  $F_z$ -in qiyməti indeks kimi göstərilir (cədvəl 44.1).

*Cədvəl 44.1*

Spin funksiyaları	Spinin komponenti	İşarə
$\alpha\alpha$	1	$S_1$
$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	0	$S_0$
$(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}$	0	$a_0$
$\beta\beta$	-1	$S_{-1}$

Bunlara analogi olaraq mühakimələri üç ekvivalent nüvədən ibarət sistem üçün də etmək olar. 44.2 cədvəlində üç nüvənin simmetrikləşdirilmiş spin bazis funksiyalarının tam yığılı verilməmişdir.

Spin funksiyaları	Spinin komponenti $F_z$
$\alpha\alpha\alpha$	$\frac{3}{2}$
$(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)\sqrt{3}$	$\frac{1}{2}$
$(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha - 2\beta\alpha\alpha)\sqrt{6}$	} $\frac{1}{2}$
$(\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha)\sqrt{2}$	
$(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - \alpha\beta\beta)\sqrt{3}$	$-\frac{1}{2}$
$(\beta\beta\alpha + \beta\alpha\beta - 2\alpha\beta\beta)\sqrt{6}$	} $-\frac{1}{2}$
$(\beta\beta\alpha - \beta\alpha\beta)\sqrt{2}$	
$\beta\beta\beta$	$-\frac{3}{2}$

Simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyalarının sadə hasillərə nəzərən üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onlar əsri tənliyin tərtibini kiçiltməyə və seçmə qaydalarını müəyyən etməyə imkan verir. Əsri tənliklərin tərtibinin azaldıla bilməsi ekvivalent nüvələrin yerdəyişmələrinə nəzərən tam simmetrikdir.

Nüvə momentinin (43.30) komponenti də yedəyişməyə nəzərən tam simmetrikdir və onun müxtəlif simmetriyalı funksiyalar arasında matris elementləri sıfıra bərabərdir. Beləliklə, müxtəlif simmetriyalı hallar arasında keçidlər qadağandır. Bu vacib seçmə qaydası simmetrik molekulların NMR spektrində xətlərin sayının kəskin az olmasını başa düşməyə imkan verir.

## §45. Spektrlərin hesablanması qaydalarının ardıcılığı

NMR spektrlərini tam hamilton operatorunun təhlilinə əsaslanmış hesablanmasını bir neçə mərhələyə bölmək olar.

1.  $\psi_n = \alpha\beta\alpha\dots$  bazis multiplikativ funksiyaların xətti kombinasiyaları şəklində simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyaları qurulur.

2. Xarici sahə ilə qarşılıqlı təsir  $\hat{H}^{(0)}$  Hamilton operatorunun diaqonal matris elementləri aşağıdakı şəkildə olur.

$$\left(\psi_m \left| \hat{H}^{(0)} \right| \psi_m\right) = \frac{1}{2\pi} \sum_i \gamma_i H_i \left[ J_{z^-}(i) \right]_m \quad (45.1)$$

Əgər  $\psi_m$  funksiyasında  $i$  nüvəsinə  $\alpha$  uyğundursa  $\left[ J_{z^-}(i) \right]_m = \frac{1}{2}$ ;  $\beta$  funksiyası üçün  $\left[ J_{z^-}(i) \right]_m = -\frac{1}{2}$  olur.

3. Multiplikativ funksiyalar arasında spin-spin qarşılıqlı təsir  $\hat{H}^{(1)}$  Hamilton operatorunun matris elementləri

$$\left(\psi_m \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_m\right) = \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij} \quad (45.2)$$

$$\left(\psi_m \left| \hat{H}^{(1)} \right| \psi_n\right) = \frac{1}{2} U J_{ij}, \quad m \neq n \quad (45.3)$$

şəklində olurlar. Burada  $T_{ij} = i$  və  $j$  spinləri paralel olduqda  $T_{ij} = +1$ , antiparalel olduqda isə  $T_{ij} = -1$  qiymətlərini alır,  $\psi_m$  və  $\psi_n$  bir-birindən yalnız spinlərin yerdəyişmələri ilə fərqlənirlərsə  $U=1$ , qalan hallarda isə  $U=0$  olur.

4. Tam spinin ( $F_z$ ) müxtəlif komponentlərinə uyğun funksiyaların bir-birini örtmədiyi qaydanı tətbiq edərək tam əsri tənliklərin tərtibini azaltmaq olar.

5. Müxtəlif simmetriyalara uyğun funksiyalar bir-birini ör-



tmədiyi üçün əsri tənliyi simmetrik molekullar üçün daha kiçik tərtibli tənliklərə ayırmaq, yəni kvazidiaqonal şəkllə salmaq olar.

6. Əgər sistem bir neçə növ nüvələrdən ( $X, Y, \dots$ ) ibarət olarsa, (44.4) qaydası sonrakı sadələşmələrə gətirir, çünki tam spinin hər hansı  $[F_z(X), F_z(Y), \dots]$  komponentinin qiyməti ilə fərqlənən funksiyalar bir-birini örtümlər. Bu qaydanı, eyni bir izotopun nüvələri arasında kimyəvi sürüşmələrin fərqi spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərindən çox-çox böyük olan ekvivalent nüvələr olduqda da tətbiq etmək olar. Bu qayda ona əsaslanır ki, diaqonal matris elementləri arasındakı fərq uyğun qeyri-diaqonal matris elementləri arasındakı fərqə nisbətən böyük olduqda bir-birini örtmə çox kiçik olur.

7. Enerji səviyyələri və dalğa funksiyaları tam Hamilton operatorunun alt matrislərini diaqonallaşdırmaqla tapılır.

8. Mümkün keçidlərin sayı

$$\Delta F_z = \pm 1 \quad (45.4)$$

seçmə qaydası ilə məhdudlaşır.

9. Simmetrik molekullar üçün keçidlər yalnız funksiyaları eyni simetriyaya malik olan hallar üçün mümkündür.

10. 6 qaydasında qoyulan şərtlər daxilində elə keçidlər baş verə bilər ki,  $F_z(X), F_z(Y), \dots \pm 1$  qədər dəyişir. Bu qayda kimyəvi sürüşmələrinin fərqi spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərindən çox böyük olan nüvələrə də tətbiq olunur.

11. Nəhayət, seçmə qaydaları ilə təyin olunan keçidlərin intensivlikləri hesablanır. Intensivliklər tam nüvə momentinin X-komponentinin matris elementlərinin kvadratları ilə mütənəsib olur.

## §46. I tərtibli sadə spektrlər

### a) Bir grup ekvivalent nüvələr

Əvvəlki paraqrafdan göründüyü kimi, ekvivalent nüvələr sistemi, yəni eyni kimyəvi sürüşməyə malik olan nüvələr sistemi aralarında spin-spin qarşılıqlı təsir olduqda multiplet NMR signalına malik olur. Məsələn, iki ekvivalent nüvədən ibarət sistemin stasionar hallarının dalğa funksiyaları, 44.1 cədvəldən göründüyü kimi, simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyalarından ibarətdirlər. Simmetriyaya və  $F_z$ -ə görə seçmə qaydaları yalnız

$$\beta\beta \rightarrow \frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \quad (46.1)$$

$$\frac{\alpha\beta + \beta\alpha}{\sqrt{2}} \rightarrow \alpha\alpha \quad (46.2)$$

kimi keçidləri qadağan etmir.

Enerji səviyyələri bu funksiyalar üçün tam Hamiltonyanın diaqonal matris elementlərinə bərabər olur:

<i>hal</i>	<i>enerji</i>	
$\alpha\alpha$	$\left(\frac{\gamma H}{2\pi}\right) + \frac{1}{4}J$	(46.3)

$(\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}$	$\frac{1}{4}J$	(46.4)
--	----------------	--------

$\beta\beta$	$-\left(\frac{\gamma H}{2\pi}\right) + \frac{1}{4}J$	(46.5)
--------------	--	--------

Buradan görünür ki, hər iki (46.1) və (46.2) keçidləri üçün, spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin qiymətindən asılı olmayaraq, enerji eyni  $\gamma H/2\pi$  qiyməti qədər dəyişir.

İstənilən sayda ekvivalent nüvələr sistemi üçün bunun doğruluğunu göstərək. Bütün nüvələr eyni kimyəvi sürüşmələrə malik olduqları üçün tam hamilton operatorunu

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} = \frac{\gamma H}{2\pi} F_z + \sum_{i < j} J_{ij} J_i J_j \quad (46.6)$$

kimi yazmaq olar. Yuxarıda göstərildiyi kimi, Hamilton operatorunun məxsusi funksiyaları eyni zamanda  $F_z$  operatorunun da məxsusi funksiyalarıdır və bunun sayəsində onlar ayrılıqda Hamilton operatorunun hər iki hissəsinin məxsusi funksiyaları olacaqdır. Bu səbəbdən  $\hat{H}$ -in məxsusi qiyməti olan  $\varepsilon$  tam enerji

$$\varepsilon = \varepsilon^{(0)} + \varepsilon^{(1)} \quad (46.7)$$

kimi yazıla bilər. Burada  $\varepsilon^{(0)}$  və  $\varepsilon^{(1)}$ , uyğun olaraq,  $\hat{H}^{(0)}$  və  $\hat{H}^{(1)}$ -in məxsusi qiymətləridir. İki hal arasında keçid ehtimalı maqnit momentinin  $M_x$  - komponentinin matris elementinin kvadratı ilə mütənasib olduğundan və bütün nüvələr eyni hipermaqnit nisbətində malik olduqlarından  $M_x$ -də öz növbəsində tam spinin X- komponenti ilə mütənasibdir:

$$F_x = \sum_i J_x(i) \quad (46.8)$$

Lakin  $F_x$  -  $\hat{H}^{(1)}$  spin-spin qarşılıqlı təsir Hamilton operatoru ilə kommutativ olduğundan  $a$  ilə  $b$  halları spin-spin qarşılıqlı təsir enerjisinin eyni qiymətinə məxsus olmadıqda bu iki stasionar hal arasında  $M_x$ -in matris elementləri

$$\langle a | M_x | b \rangle = 0 \quad (46.9)$$

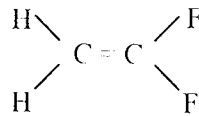
olur. Başqa sözlə, aralarında keçidlər qadağan olunmayan bütün halların enerji fərqləri spin-spin qarşılıqlı təsir sabitindən asılı deyildirlər və  $\Delta F_z = \pm 1$  olduğundan onlar sadəcə ola-

raq  $\gamma H / 2\pi$  qiymətini alırlar. Maraqlıdır ki, burada sistemin simetriya xassələri dəyişmişdir. Beləliklə, bu və ya digər səbəbdən kimyəvi sürüşmələri eyni olan nüvələr qrupu spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin qiymətindən asılı olmayaraq bir dənə NMR xətti verir.

### b) İki ekvivalent nüvələr qrupu

Bu növ sistem üçün Qutovski və Slixter bir qrupun nüvələri ilə digər qrupun nüvələri arasında bütün spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərini eyni qəbul edərək sadə multipletlik qaydasını tapmışlar.

Qeyd edək ki, bu şərt yalnız bəzi hallarda ödənilir. Məsələn,



diforetillen molekulunda iki qrup ekvivalent nüvələr vardır. ( $C^{12}$  maqnit momentinə malik deyil) və H və F nüvələrinin trans və cis hallarındakı spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri bir-birinə bərabər deyildirlər. A növ ekvivalent nüvələrin sayını  $n_A$ , X növ ekvivalent nüvələrin sayını  $n_X$  və A növ nüvələrin hər birinin X növ nüvələrin hər biri ilə spin-spin qarşılıqlı təsir sabitini  $J_{AX}$  ilə işarə etsək sistemin tam hamilton operatoru

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{\gamma_A H_A}{2\pi} F_z(A) + \frac{\gamma_X H_X}{2\pi} F_z(X) + \sum_{i < j}^A J_{ij} \cdot J_i \cdot J_j + \\ & + \sum_{i < j}^X J_{ij} \cdot J_i \cdot J_j + J_{AX} \sum_i^A \sum_j^X J_i J_j = \hat{H}^{(0)}(A) + \\ & + \hat{H}^{(0)}(X) + H_{iA}^{(1)} + H_{iX}^{(1)} + H_{iAX}^{(1)} \end{aligned} \quad (46.10)$$

olar. Burada birinci iki hədd A və X nüvələrinin  $H_A$  və  $H_X$  sahələri ilə qarşılıqlı təsirini, üçüncü və dördüncü hədlər isə hər

qrupun daxilində spin-spin qarşılıqlı təsiri xarakterizə edirlər. Axırıncı hədd qruplar arasındakı qarşılıqlı təsirə uyğun Hamilton operatorudur və

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(1)}(AX) &= J_{AX} \vec{F}_A \cdot \vec{F}(X) = \\ &= J_{AX} [F_x(A)F_x(X) + F_y(A)F_y(X) + F_z(A)F_z(X)] \end{aligned} \quad (46.11)$$

kimi yazıla bilər. Burada  $\vec{F}(A)$  və  $\vec{F}(X)$ , uyğun olaraq, A və X ekvivalent nüvə qruplarının tam spin vektorlarıdır.

$$\vec{F}(A) = \sum_i^A \vec{J}(i); \quad \vec{F}(X) = \sum_i^X \vec{J}(i) \quad (46.12)$$

Əvvəllər göstərilmişdir ki,  $\vec{F}(A)$ -nın hər bir komponenti  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$  operatoru ilə kommutativdir. Bunun nəticəsində  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$ , həm də  $\hat{H}_{(AX)}^{(1)}$  ilə də kommutativ olacaqdır.  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$  operatoru eyni zamanda (46.10) tam Hamilton operatorunun bütün toplanmaları ilə kommutativdir. Beləliklə, stasionar halların tam Hamilton operatorunun məxsusi funksiyaları eyni zamanda  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$  Hamilton operatorunun məxsusi funksiyaları olacaqdır. Lakin  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$  nüvələrin tam maqnit momentlərinin

$$M_x = \gamma_A F_x(A) + \gamma_X F_x(X) \quad (46.13)$$

kimi yazıla bilən X komponenti ilə də kommutativdir. Buradan görünür ki, bir qrup ekvivalent nüvələrdə olduğu kimi, sistemdə yalnız  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$ -nin məxsusi qiymətləri dəyişməyən keçidlər ola bilər. Eyni sözləri  $\hat{H}_{(X)}^{(1)}$  haqqında da demək olar. Deyilənlər belə bir qaydaya gətirib çıxarır ki, qruplar arasındakı bütün spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri eyni olan iki qrup ekvivalent nüvələr sisteminin NMR spektri qrupun daxilində spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərinin qiymətindən asılı deyildir. Beləliklə,

tam Hamilton operatorunda  $\hat{H}_{(A)}^{(1)}$  və  $\hat{H}_{(X)}^{(1)}$  hədləri nəzərə alınmazsa, spektral xətlərin tezliklərini daha asanlıqla tapmaq olar. Qeyd etmək lazımdır ki, bu nəticələr kimyəvi sürüşmələrin kiçik olduğu hallarda doğrudur.

Kimyəvi sürüşmələr böyük olduqda isə stasionar halların funksiyaları  $F_z(A)$  və  $F_z(X)$  operatorlarının hər birinin ayrılıqda məxsusi funksiyaları olurlar və fəslin əvvəlində göstərdiyi kimi ya  $F_z(A)$ , ya da  $F_z(X)$ -in  $\pm 1$  qədər dəyişməsinə uyğun keçidlər baş verə bilər. Bu şərtlər daxilində göstərmək olar ki, istənilən stasionar hal üçün  $F(A) \cdot F(X)$  hasilinin diaqonal matris elementləri  $F_z(A)$  və  $F_z(X)$  operatorlarının məxsusi qiymətlərinin hasilinə bərabər olacaqdır.  $A$  və  $X$  qrup nüvələrinin tam spinlərinin  $Z$  komponentlərinin məxsusi qiymətlərini  $m_A$  və  $m_X$  -lə işarə edib,  $v_A = \frac{\gamma_A H_A}{2\pi}$  və  $v_X = \frac{\gamma_X H_X}{2T}$  qiymətlərini daxil etsək  $m_A$  və  $m_X$  kəmiyyətləri ilə xarakterizə olunan halların enerjisi

$$\varepsilon(m_A \cdot m_X) = v_A \cdot m_A + v_X m_X + J_{AX} \cdot m_A m_X \quad (46.14)$$

şəklində olacaqdır.  $m_A$  vahid qədər dəyişdikdə  $A$  nüvələr qrupunun enerjisinin dəyişməsi

$$\Delta \varepsilon_A = v_A + J_{AX} \cdot m_X \quad (46.15)$$

olacaqdır.  $m_X = -\frac{1}{2}n_X, -\frac{1}{2}n_X + 1, \dots, +\frac{1}{2}n_X$  diskret qiymətlərini ala bildiyindən spektr bir-birindən  $J_{AX}$  məsafəsi qədər aralanmış  $(n_X + 1)$  sayda xətdən ibarət olacaqdır. Hər bir spektral xəttin intensivliyi spinlərin mümkün olan yerləşmələrinin sayı ilə mütənasib olacaqdır. Bu say

$$\frac{(n_X)!}{\left(\frac{1}{2}n_X + m_X\right)! \left(\frac{1}{2}n_X - m_X\right)!} \quad (46.16)$$

binomial əmsala bərabərdir.  $X$  – nüvələrinin spektri üçün də analogi münasibətlər alınır.

Alınan nəticələr ikidən çox ekvivalent qrupları olan molekullar üçün asanlıqla ümumiləşdirilə bilər. Bu qrupları  $R$  indeksi ilə işarə etsək (46.14) əvəzinə

$$\Delta \varepsilon_A = \nu_A + \sum_R J_{AR} \cdot m_R \quad (46.17)$$

alırıq. Burada  $m_R$  -  $F_z(R)$  spininin komponentinin qiymətidir.

Bu nəzəriyyə cüzi dəyişikliklərlə spini  $J > \frac{1}{2}$  olan nüvələr qrupuna tətbiq oluna bilər. Böyük kimyəvi sürüşmələr və ya müxtəlif nüvə qrupları üçün (46.14) öz qüvvəsində qalır və bunun nəticəsində  $A$  qrupundakı keçidlərə aralarındakı məsafə  $J_{AX}$  olan  $2n_X T_X + 1$  sayda spektral xətt uyğun gələcəkdir. Lakin bu halda intensivliklər üçün binomial paylanma doğru olmayacaqdır.  $X$  qrupunda spini  $J_X = 1$  olan bir nüvə olarsa, bu nüvə  $A$  qrupunun spektral xəttini üç bərabər intensivlikli xətlərə parçalayacaqdır, əgər  $n_X = 2$  olarsa, yəni spini 1 olan iki nüvə olarsa, onda  $m_X = 2, 1, 0, -1, -2$  qiymətlərini alacaqdır.

### §47. $AB_n$ tipli nüvələr qrupunun spektri

Əgər  $B$  qrupunun  $n$  nüvəsi simmetriya və ya müəyyən daxili hərəkətlər nəticəsində yaranmış effektiv simmetriya hesabına ekvivalentdirsə  $A$  nüvəsinin  $B$  nüvələrinin hamısı ilə spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri eyni olacaqdır. Bu o deməkdir ki, spektr bütövlükdə  $B_n$  qrupu daxilindəki spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərindən asılı olmayacaqdır. Beləliklə,  $AB_n$  tipli nüvələr sisteminin spektri yalnız kimyəvi sürüşmədən və  $A$  və  $B$  nüvələrinin qarşılıqlı təsir sabitindən asılı olacaqdır. Aydın ki, əgər bu iki parametrin hər ikisini eyni ədədə vursaq,

onda bu zaman yalnız spektrin tezlik şkalası dəyişəcək, xətlərin nisbi intensivlikləri və aralarındakı nisbi məsafələr dəyişməyəcəkdir. Ona görə də adətən bu növ sistemlərdə spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin kimyəvi sürüşməyə olan  $\left(\frac{J}{\delta}\right)$  nisbətinin dəyişməsi hesabına spektrin dəyişməsinin xarakteri tədqiq olunur. Spektrin məhz bu yeganə parametrdən asılı olması  $AB_n$  tipli nüvə sistemlərinin spektrlərinin sadə olmasına gətirib çıxarır.

**a) AB - nüvə sisteminin spektri**

Ekvivalent olmayan iki nüvədən  $\left(J = \frac{1}{2}\right)$  ibarət sadə AB

tipli nüvə sistemində nüvələrin nisbi kimyəvi sürüşməsi böyük olduqda sadə spektrlərin qanunauyğunluqlarını tədqiq etmək olar. Bu halda spektr iki dubletdən  $(n_A+1, n_B+1)$  ibarət olacaqdır və xəttin parçalanması spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinə bərabərdir. Əgər nisbi kimyəvi sürüşmə sıfıra bərabər olarsa, onda hər iki nüvə bir-birinə ekvivalentdir və bu cür sistemin spektri bir xəttədən ibarət olur. İndi isə aralıq hallara baxaq.

Əgər nüvələrin ekranlaşma sabitləri  $\sigma_A$  və  $\sigma_B$  olarsa, onda nüvələrə təsir edən lokal sahələr  $(H_A, H_B)$  üçün

$$H_A = H_0(1 - \sigma_A) \quad (47.1)$$

$$H_B = H_0(1 - \sigma_B) \quad (47.2)$$

yaza bilərik. Nisbi kimyəvi sürüşmə  $\sigma_A - \sigma_B$  fərqi ilə təyin olunur və istənilən işarəni ala bilər. Verilmiş halda heç bir simmetriya elementi olmadığından bazis funksiyaları kimi  $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$  sadə hasilərini götürək və onları, uyğun olaraq 1, 2, 3, 4 kimi nömrələyək.

Hamilton operatorunun əvvəlki paragrafda göstərilən qaydalarla hesablanmış diaqonal matris elementləri 47.1 cədvəlin-



də göstərilmişdir. Burada  $\nu_o = \frac{\gamma H_o}{2\pi}$  rezonans tezliyidir.

**Cədvəl 47.1**

$n$	$\psi_n$	$F_z$	$H_{nn}$
1	$\alpha\alpha$	1	$\nu_o \left( 1 - \frac{1}{2}\sigma_A - \frac{1}{2}\sigma_B \right) + \frac{1}{4}J$
2	$\alpha\beta$	0	$\nu_o \left( -\frac{1}{2}\sigma_A + \frac{1}{2}\sigma_B \right) - \frac{1}{4}J$
3	$\beta\alpha$	0	$\nu_o \left( \frac{1}{2}\sigma_A - \frac{1}{2}\sigma_B \right) - \frac{1}{4}J$
4	$\beta\beta$	-1	$\nu_o \left( -1 + \frac{1}{2}\sigma_A + \frac{1}{2}\sigma_B \right) + \frac{1}{4}J$

Hamilton operatorunun matrisində yalnız bir diaqonal olmayan element sıfırdan fərqlidir.

$$H_{23} = \frac{1}{2}J \quad (47.3)$$

$F_z$ -in müxtəlif qiymətlərinə uyğun funksiyaların bir-birini örtməsi qaydasına görə,  $\alpha\alpha$  və  $\beta\beta$  bir-birini örtmədiklərinə görə onlar stasionar halların dalğa funksiyalarıdır, lakin  $\alpha\beta$  və  $\beta\alpha$  bir-birini örtürlər. Hesablamaları sadələşdirmək üçün

$$C \cdot \cos 2\theta = \frac{1}{2}\nu_o(\sigma_B - \sigma_A), \quad C \cdot \sin 2\theta = \frac{1}{2}J \quad (47.4)$$

ifadələri vasitəsilə  $C > 0$  və  $0 \leq \theta \leq \pi$  kəmiyyətlərini daxil edək. (47.4)-dən

$$C = +\frac{1}{2} \left[ (\nu_o - \delta)^2 + J^2 \right]^{1/2} \quad (47.5)$$

alırıq. Burada  $\delta = \sigma_B - \sigma_A$  işarə edilmişdir. Enerjinin ( $E_n$ ) və

dalğa funksiyalarının ( $\Phi_n$ )  $C$  və  $\theta$  ilə ifadə olunmuş qiymətləri 47.2 cədvəlində göstərilmişdir.

*Cədvəl 47.2*

$N$	$\Phi_n$	$E_n$
1	$\alpha\alpha$	$\nu_o \left( 1 - \frac{1}{2} \sigma_A - \frac{1}{2} \sigma_B \right) + \frac{1}{4} J$
2	$\cos \theta(\alpha\beta) + \sin \theta(\beta\alpha)$	$-\frac{1}{4} J + C$
3	$-\sin \theta(\alpha\beta) + \cos \theta(\beta\alpha)$	$-\frac{1}{4} J - C$
4	$\beta\beta$	$\nu_o \left( -1 + \frac{1}{2} \sigma_A + \frac{1}{2} \sigma_B \right) + \frac{1}{4} J$

$F_z$  kəmiyyəti  $\pm 1$  qədər dəyişə bildiyi üçün yalnız dörd keçid baş verə bilər. Xətlərin nisbi intensivlikləri spinin komponentlərinin uyğun matris elementlərinin  $J_x(A) + J_x(B)$  kvadratı ilə mütənasib olacaqlar.

Məsələn,  $2 \rightarrow 1$  keçidi zamanı

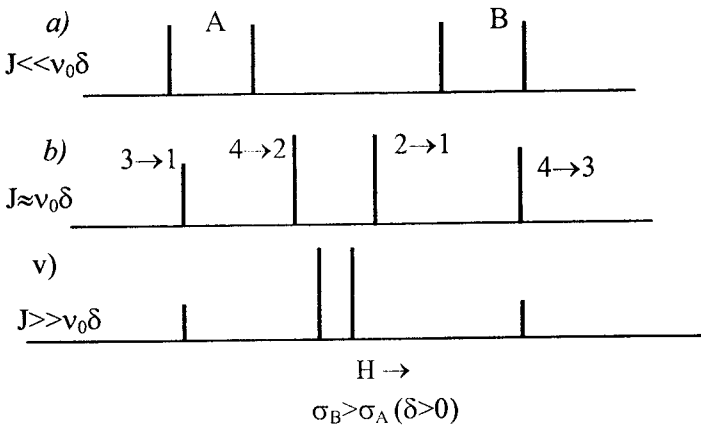
$$\begin{aligned} & \left[ \cos \theta(\alpha\beta) + \sin \theta(\alpha\beta) | J_x(A) + J_x(B) | \alpha\alpha \right]^2 = \\ & = \frac{1}{4} (\cos \theta + \sin \theta)^2 = \frac{1}{4} (1 + \sin 2\theta) \end{aligned} \quad (47.6)$$

olacaqdır. Keçidlər zamanı alınan spektral xətlərin orta tezliyə nəzərən  $\nu_o \left( 1 - \frac{1}{2} \sigma_A - \frac{1}{2} \sigma_B \right)$  nisbi tezlikləri və nisbi intensivlikləri 47.3 cədvəlində verilmişdir.

**Cədvəl 47.3**

Keçidlər	Tezliklər	Nisbi intensivliklər
3→1	$\frac{1}{2}J + C$	1 - sin 2θ
4→2	$-\frac{1}{2}J + C$	1 + sin 2θ
2→1	$\frac{1}{2}J - C$	1 + sin 2θ
4→3	$-\frac{1}{2}J - C$	1 - sin 2θ

Bu spektrin ümumi xarakteri  $|J_0 / \nu_0 \delta|$ -nin mütləq qiyməti ilə təyin olunur və  $J$  və  $(\sigma_B - \sigma_A)$  kəmiyyətlərinin işarəsindən asılı deyildir. Lakin müşahidə olunan xətlərin yuxarıda qəbul olunmuş nömrələməyə aid edilməsi həm  $J$ -nin həm də  $(\sigma_B - \sigma_A)$ -nin işarələrindən asılıdır.  $\sigma_B > \sigma_A$  və  $J > 0$  şərti daxilində (bu zaman  $0 < \theta < \pi/2$  olur) hesablanmış xətti spektr 47.1 şəkl



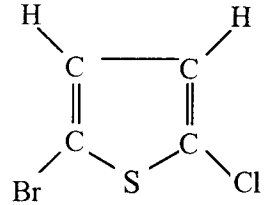
**Şəkil 47.1**

lində göstərilmişdir.

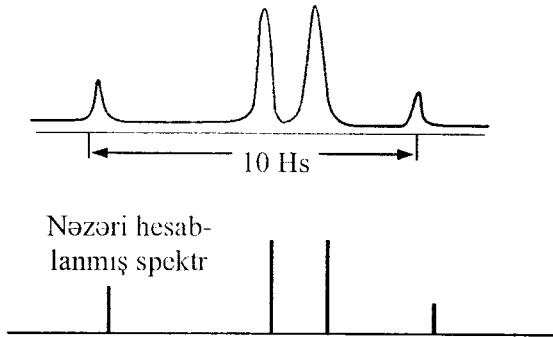
$J$ -nin kiçik qiymətlərində spektr iki dubletdən ibarət olur.  $J$ -nin qiymətini artırıqda spektr dörd simmetrik xətdən ibarət olur. Bu zaman iki orta xəttin intensivliyi böyük olur. Nəhayət, iki orta xətt bir xəttə cırlaşır, kənar xətlərə uyğun keçidlər isə qadağan olunur və spektr sonda  $\Lambda_2$  qrupuna uyğun spektrə çevrilir. Aralıq mərhələdə sol iki xətti keyfiyyətcə A xətləri hesab etmək olar, lakin əslində, keçid qarışıqdır və bu keçiddə eyni zamanda B nüvəsinin halı da dəyişir.

Əgər  $\sigma_B < \sigma_A$  olarsa, B nüvəsinin NMR signalı sahənin daha kiçik qiymətində alınacaqdır. Əgər  $J < 0$  onda  $\sin 2\theta < 0$  olur və  $3 \rightarrow 1$  və  $4 \rightarrow 3$  keçidləri ortadakı xətləri xarakterizə edəcəkdir.

AB sisteminin spektrindən hansı nüvənin daha çox ekranlaşdığını və spin-spin qarşılıqlı təsir sabitinin işarəsini təyin etmək mümkün deyil. AB qrupunun spektrindən bir sıra parametrlərin qiymətlərini təyin etmək olar. Sol iki xətlər və bu xətlər arasındakı məsafə  $|J|$ , orta xətlər arasındakı məsafə isə  $2C - |J|$  olur.



Spektri başqa nüvələrin təsiri ilə mürəkkəbləşməyən sadə AB sisteminə misal olaraq 2 brom-5-xlortiofeni göstərmək olar.



Səkil 47.2

Karbonun və kükürdün nüvələri maqnit momentinə malik deyillər, sürətli kvadrupol relaksasiyası isə proton spektrinə xlorun və bromun nüvələrinin təsirini aradan qaldırır. Bu birləşmənin Anderson tərəfindən alınmış spektri 47.2 şəklində göstərilmişdir.

Spektrin təhlili göstərmişdir ki,

$$|v_o \delta| = 4,7 \pm 0,2 \text{ Hs}$$

$$|J| = 3,9 \pm 0,2 \text{ Hs}$$

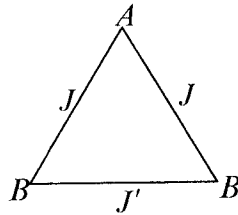
Daxili və kənar xətlərin intensivliklərinin bu qiymətlər əsasında hesablanmış nisbəti  $0,22 \pm 0,01$  Hs, onun təcrübi qiyməti isə  $0,195 \pm 0,029$  Hs olmuşdur.

#### §48. Üç nüvədən ibarət $AB_2$ sisteminin NMP spektri

İkisi ekvivalent olan üç nüvədən ibarət sistemdə iki müxtəlif spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri ( $J, J'$ ) olacaqdır. Bu konfigurasiya BB tərəfinə perpendikulyar və A nüvəsindən keçən müstəvidə əks olunma əməliyyatına nəzərən simmetrikdir (şəkil 48.1). Buna görə simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyalarından istifadə etmək məqsədəuyğundur.

İki B nüvəsi üçün bu funksiyalar  $\alpha\alpha, (\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2}, (\alpha\beta - \beta\alpha) / \sqrt{2}$  və  $\beta\beta$  kimi olacaqlar. Bunları A

nüvəsinin  $\alpha$  və ya  $\beta$  funksiyaları ilə birləşdirsək 48.1 cədvəlində göstərilən bütün bazis funksiyalarını və  $\hat{H}$  operatorunun diaqonal matris elementlərini alarıq. Bu cədvəldə  $s$  və  $a$  simvolları funksiyaların simmetrik və antisimmetrik olduqlarını indekslər isə tam spinin komponentlərini göstərir. Burada dia-



Şəkil 48.1

qonal olmayan matris elementlərindən yeganə sıfırdan fərqli olan ikisi bir-birinə bərabərdir.

$$\left(1s_{1/2} \left| \hat{H} \right| 2s_{1/2} \right) = \left(1s_{-\frac{1}{2}} \left| \hat{H} \right| 2s_{-\frac{1}{2}} \right) = \frac{J}{\sqrt{2}} \quad (48.1)$$

*Cədvəl 48.1*

Funksiya	Simmetriyanın bazis funksiyaları	$H_{nn}$ diaqonal matris elementləri
$s_{3/2}$	$\alpha\alpha\alpha$	$v_o \left( 3/2 - \frac{1}{2} \sigma_A - \sigma_B \right) + \frac{1}{2} J + \frac{1}{4} J'$
$1s_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2}$	$v_o \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sigma_A \right) + \frac{1}{4} J'$
$2s_{1/2}$	$\beta\alpha\alpha$	$v_o \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sigma_A - \sigma_B \right) - \frac{1}{2} J + \frac{1}{4} J'$
$1s_{-\frac{1}{2}}$	$\alpha\beta\beta$	$v_o \left( -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sigma_A + \sigma_B \right) - \frac{1}{2} J + \frac{1}{4} J'$
$2s_{-\frac{1}{2}}$	$\beta(\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2}$	$v_o \left( -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sigma_A \right) + \frac{1}{4} J'$
$s_{-\frac{3}{2}}$	$\beta\beta\beta$	$v_o \left( -\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \sigma_A + \sigma_B \right) + \frac{1}{2} J + \frac{1}{4} J'$
$a_{1/2}$	$\alpha(\alpha\beta - \beta\alpha) / \sqrt{2}$	$v_o \left( \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sigma_A \right) - \frac{3}{4} J'$
$a_{-\frac{1}{2}}$	$\beta(\alpha\beta - \beta\alpha) / \sqrt{2}$	$v_o \left( -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sigma_A \right) - \frac{3}{4} J'$

$s_{3/2}$ ,  $a_{1/2}$ ,  $a_{-\frac{1}{2}}$ ,  $s_{-\frac{3}{2}}$  funksiyaları bir-birini örtümlər və ona görə də stasionar halların funksiyalarıdır.

$\Delta F_z = \pm \frac{1}{2}$  şərtinə uyğun stasionar halların funksiyalarını tapmaq üçün iki tərtibli əsri tənliyi həll etmək lazımdır.  $AB_2$  sis-

temi üçün Hamilton operatorunun tapılmış məxsusi funksiyaları və məxsusi qiymətləri 48.2 cədvəlində göstərilmişdir.

*Cədvəl 48.2*

Hal-lar	Məxsusi funksiyalar	Məxsusi qiymətlər
$1s'_{\frac{1}{2}}$	$\cos \theta_+ \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2} \sin \theta_+ \beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}v_o(1 - \sigma_B) + \frac{1}{4}(J' - J) + C_+$
$2s'_{\frac{1}{2}}$	$-\sin \theta_+ \alpha(\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2} + \cos \theta_+ \beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}v_o(1 - \sigma_B) + \frac{1}{4}(J' - J) - C_+$
$1s'_{\frac{1}{2}}$	$\cos \theta_- \alpha\beta\beta + \sin \theta_- \beta(\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2} \sin$	$\frac{1}{2}v_o(-1 + \sigma_B) + \frac{1}{4}(J' - J) + C_-$
$2s'_{\frac{1}{2}}$	$-\sin \theta_- \alpha\beta\beta + \cos \theta_- \beta(\alpha\beta + \beta\alpha) / \sqrt{2}$	$\frac{1}{2}v_o(-1 + \sigma_B) + \frac{1}{4}(J' - J) - C_-$

Cədvələ daxil olan  $C_+$ ,  $C_-$  müsbət kəmiyyətləri və  $\theta_+$ ,  $\theta_-$  bucaqları bir-biri ilə

$$\begin{aligned}
 C_+ \cos 2\theta_+ &= \frac{1}{2}v_o(\sigma_B - \sigma_A) + \frac{1}{4}J \\
 C_+ \sin 2\theta_+ &= \frac{J}{\sqrt{2}} \\
 C_- \cos 2\theta_- &= \frac{1}{2}v_o(\sigma_B - \sigma_A) - \frac{1}{4}J \\
 C_- \sin 2\theta_- &= \frac{J}{\sqrt{2}}
 \end{aligned}
 \tag{48.2}$$

münasibətləri ilə əlaqədardırlar.  $\delta = \sigma_B - \sigma_A$  olduğundan

$$C_+ = \frac{1}{2} \left[ (v_o \delta)^2 + (v_o \delta)J + \frac{9}{4}J^2 \right]^{1/2}$$

$$C_{-} = \frac{1}{2} \left[ (v_{\sigma} \delta)^2 - (v_{\sigma} \delta) J + \frac{9}{4} J^2 \right]^{1/2} \quad (48.3)$$

yaza bilərik. Cədvəldə  $1s'_{1/2}$  ilə e-lə hal işarə edilmişdir ki, bu halı xarakterizə edən funksiya kimyəvi sürüşmənin ( $\delta$ ) böyük qiymətlərində  $1s_{1,2}$  bazis funksiyasına çevrilir.

Eyni simmetriyaya malik olan və onlardan yalnız  $\Delta F_{\pm} = \pm 1$  şərtini ödəyən hallar arasında keçidlər mümkün olduğu üçün simmetrik hallar arasında səkkiz və antisimmetrik hallar arasında bir keçid olmaqla 9 keçidə icazə verilir.

Spektral xətlərin tezlikləri və nisbi intensivlikləri 48.3 cədvəldə verilmişdir.

Böyük kimyəvi sürüşmələrdə hər bir keçidi öz xarakterinə uyğun olaraq A və B keçid adlandırmaq olar.

48.3 cədvəlindəki işarələr  $\sigma_B > \sigma_A$  şərtinə, başqa sözlə B nüvəsinin A nüvəsinə nisbətən daha çox ekranlaşmış olduğu hala uyğundur. Bu zaman  $\delta$  sonsuzluğa yaxınlaşdıqda,  $\theta_+$  və  $\theta_-$  sifra yaxınlaşırlar.

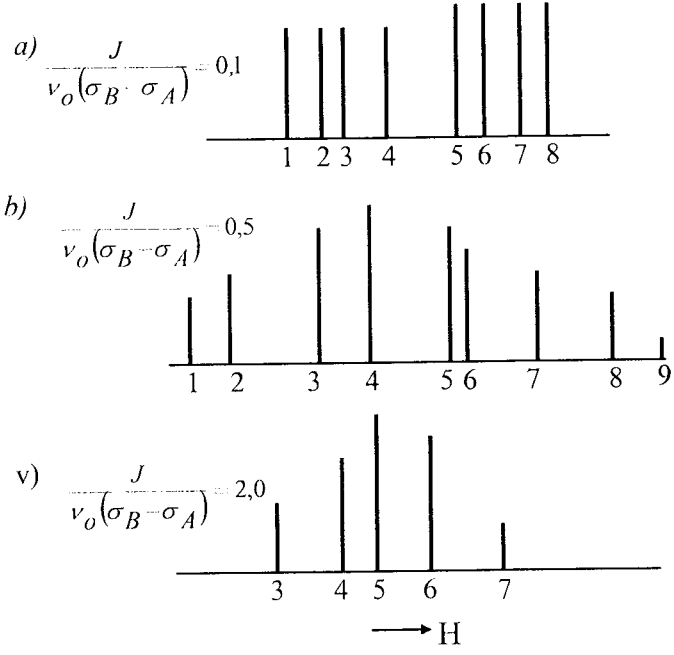
Məsələn,  $2s'_{1/2} \rightarrow s_{3/2}$  keçidin limitdə  $\beta\alpha\alpha \rightarrow \alpha\alpha\alpha$  keçidi olduğu üçün və yalnız A nüvəsinin spin halı dəyişdiyi üçün A keçidi adlanır.  $1s'_{\frac{1}{2}} \rightarrow 2s'_{\frac{1}{2}}$  keçidi limitdə  $\alpha\beta\beta \rightarrow \beta\alpha\alpha$  olur və

bu zaman bütün nüvələrin spin halları dəyişdikləri üçün bu keçid nə A, nə də B keçidi adlana bilməz və kombinasiyalı keçid adlanır. Əslində bu keçid limitdə çox kiçik intensivliyə malik olur və demək olar ki, qadağan olunur. Bu keçid yuxarıda deyilən mənada digər limit halında da, yəni  $\delta=0$  olduqda da qadağan olunur.  $\sigma_B > \sigma_A$  olduqda, yəni A nüvəsi daha çox ekranlaşmış olduqda  $\delta \rightarrow -\infty$  halında  $\theta_+$  və  $\theta_-$  bucaqları  $\frac{\pi}{2}$  qiymətinə yaxınlaşırlar.

Spektrdə bütün xətlərin tezlikləri və intensivlikləri B nüvələrinin spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərindən asılı deyil.

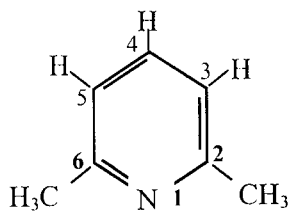


Müəyyən dəqiqliklə spektrin görünüş forması  $J/\nu_0 \cdot \delta$  adsız kəmiyyətdən asılıdır.  $\sigma_B > \sigma_A$  ( $\delta > 0$ ) və  $J > 0$  olduqda bu nisbətə müxtəlif qiymətləri üçün nəzəri hesablanmış spektrlər 48.2 şəklində göstərilmişdir.



Şəkil 48.2

Əgər  $\sigma_B > \sigma_A$  və  $J < 0$  olarsa, spektrin forması dəyişməyəcək, lakin keçidlər olan cədvəldə müəyyən dəyişikliklər olacaq.  $\sigma_B < \sigma_A$  olduqda isə spektrin sol və sağ tərəfləri yerlərini dəyişəcəklər, B nüvəsinin xətləri maqnit sahəsinin kiçik qiymətlərində müşahidə olunacaqdır. Beləliklə, AB<sub>2</sub> qrupunun spektrindən ( $\sigma_B - \sigma_A$ )-nın yalnız işarəsini tapmaq mümkündür.

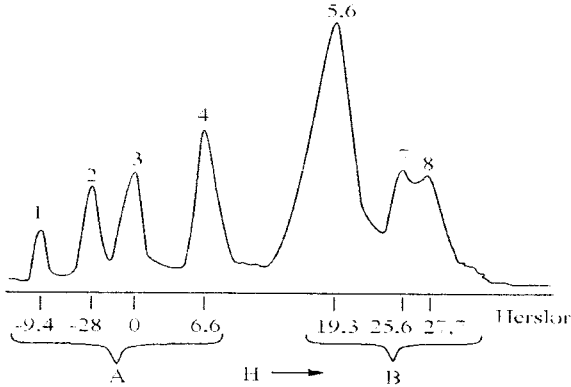


Şəkil 48.3

Popl və Şneyger AB<sub>2</sub> qrupuna misal olaraq 2,6 Lutidinin spektrini təhlil etmişlər.

Bu molekulda dairəvi protonlar izolə edilmiş qruplar olaraq metil qruplarından çox aralı yerləşirlər və onlarla qarşılıqlı təsirlər çox kiçik olur (şəkil 48.3).

Alınan spektrin təhlili göstərir ki,  $J/\nu_0 \cdot \delta = 0,375$  qiyməti üçün nəzəri spektrlə təcrübi spektr arasında bütün spektr boyu üst-üstə düşmə müşahidə olunur (şəkil 48.4).



**Şəkil 48.4**

Spektrin təhlilindən

$$\begin{aligned} \nu_0(\sigma_B - \sigma_A) &= 21,9 \text{ Hs} \\ J &= \pm 8,2 \text{ Hs} \end{aligned} \quad (48.4)$$

qiymətləri alınır.

Tezliklərin və nisbi intensivliklərin (48.4)-ə əsaslanaraq hesablanmış qiymətlərinin onların təcrübədən alınan qiymətləri ilə müqayisəsi 48.3 cədvəlində verilmişdir.

Kombinasiya olunmuş 9-cu xətt zəif olduğu üçün müşahidə olunmamışdır.

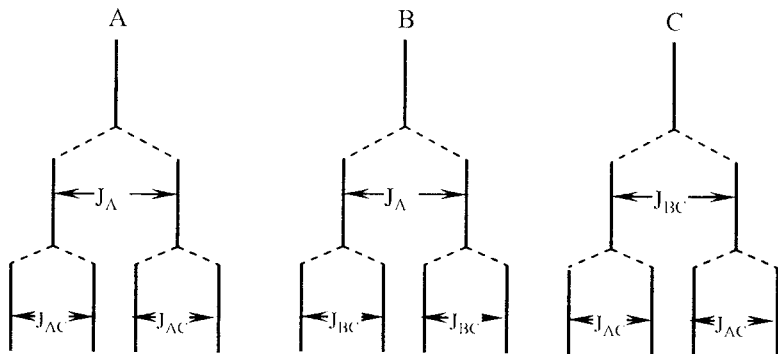
Yuxarıda aparılan əməliyyatlara uyğun olaraq üç nüvəsi ekvivalent olan AB<sub>3</sub> tipli dörd nüvə sisteminin spektrini nəzəri hesablamaq olar.

Keçidlər	mənşəyi	Tezliklər	Nisbi intensivliklər
1. $2S'_{\frac{1}{2}} \rightarrow S_{\frac{1}{2}}$	A	$\nu_a[1 - 1/2(\sigma_a + \sigma_B)] - \frac{3}{4}J + C_+$	$(\sqrt{2} \sin \theta_+ - \cos \theta_+)^2$
2. $2S'_{\frac{1}{2}} \rightarrow S'_{\frac{1}{2}}$	A	$\nu_a(1 - \sigma_B) + C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \sin(\theta_+ - \theta_-) + \cos \theta_+ \cos \theta_-]^2$
3. $a_{-\frac{1}{2}} \rightarrow a_{\frac{1}{2}}$	A	$\nu_a(1 - \sigma_a)$	1
4. $S_{-\frac{1}{2}} \rightarrow 1S'_{-\frac{1}{2}}$	A	$\nu_a[1 - 1/2(\sigma_a + \sigma_B)] - \frac{3}{4}J + C_+$	$(\sqrt{2} \sin \theta_- - \cos \theta_-)^2$
5. $1S'_{-\frac{1}{2}} \rightarrow 1S'_{\frac{1}{2}}$	B	$\nu_a(1 - \sigma_B) + C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \cos(\theta_+ - \theta_-) + \cos \theta_- \sin \theta_+]^2$
6. $1S'_{\frac{1}{2}} \rightarrow S_{\frac{1}{2}}$	B	$\nu_a[1 - 1/2(\sigma_a + \sigma_B)] + \frac{3}{4}J - C_+$	$(\sqrt{2} \cos \theta_+ - \sin \theta_+)^2$
7. $2S'_{-\frac{1}{2}} \rightarrow 2S'_{\frac{1}{2}}$	B	$\nu_a(1 - \sigma_B) - C_+ + C_-$	$[\sqrt{2} \cos(\theta_+ - \theta_-) + \sin \theta_+ \cos \theta_-]^2$
8. $2S_{-\frac{1}{2}} \rightarrow 2S'_{-\frac{1}{2}}$	B	$\nu_a[1 - 1/2(\sigma_a + \sigma_B)] - \frac{3}{4}J - C_-$	$(\sqrt{2} \cos \theta_- - \sin \theta_-)^2$
9. $1S_{-\frac{1}{2}} \rightarrow 2S'_{\frac{1}{2}}$	komb	$\nu_a(1 - \sigma_B) - C_+ - C_-$	$[\sqrt{2} \sin(\theta_+ - \theta_-) + \sin \theta_+ \sin \theta_-]^2$

### §49. Simmetrik olmayan ABC üç spin sisteminin spektri

Üç nüvənin hamısı müxtəlif olduqda və onların kimyəvi sürüşmələri spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərinə nisbətən böyük olan hallarda üç spin sisteminin spektri ən sadə olur. (43.6) multiplikativ funksiyaları stasionar halların dalğa funksiyalarını ifadə edəcəklər və ona görə də birinci tərtib spektrlərin hesablanması metodlarını tətbiq etmək olar. Spekrdə hər bir

nüvə eyni intensivlikli dörd xətdən ibarət kvartetə malik olacaqdır. B nüvəsi ilə qarşılıqlı təsir A nüvəsinin NMR siqnalını dubletə parçalayır və bu dubletin hər bir xətti C nüvəsi ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində iki xəttə parçalanır (şəkil 49.1).



Şəkil 49.1

Bu mülahizələr digər iki nüvəyə də aiddir. A nüvəsinin kvartetinin kənar xətləri arasındakı məsafə  $|J_{AB}| + |J_{AC}|$  olur. Beləliklə, ABC tipli nüvə sisteminin spektrindən  $J_{AB}$ ,  $J_{AC}$  və  $J_{BC}$ -nin qiymətlərini tapmaq olar.

Üç nüvə sisteminin ümumi halda spektrini tapmaq üçün Hamilton operatorunun tam matrisinə baxmaq lazımdır. Nüvələrin xarici  $H_0$  sahəsində rezonans tezliklərini  $\nu_A$ ,  $\nu_B$  və  $\nu_C$  ilə işarə etsək, spin-spin qarşılıqlı təsiri olmadıqda

$$\nu_i = \frac{\gamma_i H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i), \quad (i = A, B, C) \quad (49.1)$$

yaza bilərik. Bazis funksiyalarının tam yığımlı və uyğun diaqonal matris elementləri 49.1 cədvəlində göstərilmişdir.

Aşağıdakı diaqonal matris elementləri sıfırdan fərqlidirlər.

$$H_{23} = H_{67} = \frac{1}{2} J_{BC}$$

$$H_{34} = H_{56} = \frac{1}{2} J_{AB} \quad (49.2)$$

$$H_{24} = H_{57} = \frac{1}{2} J_{AC}$$

$\Delta F_z = \pm 1$  şərtindən görünür ki, birinci tərtib spektrlərdən fərqli olaraq (qadağan olunmayan 12 keçid) on beş keçid müm-

*Cədvəl 49.1*

Bazis funksiyaları	$F_z$	$H_{nn}$ diaqonal matris elementləri
1. $\alpha\alpha\alpha$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B + v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{BC} + J_{CA})$
2. $\alpha\alpha\beta$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B - v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{BC} - J_{CA})$
3. $\alpha\beta\alpha$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B + v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{BC} + J_{CA})$
4. $\beta\alpha\alpha$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(-v_A + v_B + v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{BC} - J_{CA})$
5. $\alpha\beta\beta$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(v_A - v_B - v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} + J_{BC} - J_{CA})$
6. $\beta\alpha\beta$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(-v_A + v_B - v_C) + \frac{1}{4}(-J_{AB} - J_{BC} + J_{CA})$
7. $\beta\beta\alpha$	$-\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}(-v_A - v_B + v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} - J_{BC} - J_{CA})$
8. $\beta\beta\beta$	$-\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}(-v_A - v_B - v_C) + \frac{1}{4}(J_{AB} + J_{BC} + J_{CA})$

kündür. Bu növ spektrin təhlili mürəkkəbdir. Çünki enerji səviyyələrini tapmaq üçün parametrlərin verilmiş qiymətlərində kubik əsri tənliyi həll etmək lazımdır. Üç nüvəli sistemdə

nüvələrdən birinin NMR signalı digər nüvələrin NMR signallarından çox uzaqda olduqda spektrin təhlili asanlaşır. Bu cür sistemlər ABX sistemi adlanır.

### §50. ABX növ üç nüvəli sistemin spektri

ABX sisteminin Hamilton operatorunun tam matrisi əvvəlki paragrafdakı 49.1 cədvəlində verilmişdir. Burada sadəcə olaraq C-ni X-lə əvəz etmək lazımdır. Əlavə sadələşmə ondan ibarətdir ki, X nüvəsinin spininin komponentlərinə uyğun bazis multiplikativ funksiyalar bir-birini örtmürlər və bunun nəticəsində 2 və 7 funksiyalarını stasionar halların təqribi funksiyaları hesab etmək olar. Beləliklə, əsri tənlik iki tərtibli olacaqdır. Enerji səviyyələri və dalğa funksiyaları yeni müsbət  $D_+$  və  $D_-$  kəmiyyətləri və  $\varphi_+$  və  $\varphi_-$  bucaqları vasitəsilə aşağıdakı münasibətlər əsasında ifadə oluna bilər.

$$\begin{aligned}
 D_+ \cos 2\varphi_+ &= \frac{1}{2}(v_A - v_B) + \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}) \\
 D_- \cos 2\varphi_- &= \frac{1}{2}(v_A - v_B) + \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}) \\
 D_+ \sin 2\varphi_+ &= \frac{1}{2}J_{AB} \\
 D_- \sin 2\varphi_- &= \frac{1}{2}(v_A - v_B) - \frac{1}{4}(J_{AX} - J_{BX}) \\
 D_- \sin 2\varphi_- &= \frac{1}{2}J_{AB}
 \end{aligned} \tag{50.1}$$

buradan

$$D_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \left[ 2(v_A - v_B) \pm \frac{1}{2}(J_{AX} - J_{BX}) \right]^2 + J_{AB}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{50.2}$$

alınır.

Stasionar halların bir-birini örtən bazis funksiyalarından təşkil olunmuş dalğa funksiyaları 50.1 cədvəlində verilmişdir. Ümumiliyi pozmadan belə hesab etmək olar ki,  $\sigma_B > \sigma_A$ , yəni  $\nu_A > \nu_B$ . Bu cədvəldə hallar 3', 4', 5', 6' kimi elə işarə edilmişlər ki,  $\nu_A - \nu_B$  böyük kəmiyyət olduqda onların dalğa funksiyaları 3,4,5,6 bazis multiplikativ funksiyalarına çevrilsinlər.

*Cədvəl 50.1*

Hallar	Dalğa funksiyaları	Enerji səviyyələri
3'	$\cos \varphi_+ (\alpha\beta\alpha) + \sin \varphi_+ (\beta\alpha\alpha)$	$\frac{1}{2}\nu_A - \frac{1}{4}J_{AB} + D_+$
4'	$-\sin \varphi_+ (\alpha\beta\alpha) + \cos \varphi_+ (\beta\alpha\alpha)$	$\frac{1}{2}\nu_A - \frac{1}{4}J_{AB} - D_+$
5'	$\cos \varphi_- (\alpha\beta\beta) + \sin \varphi_- (\beta\alpha\beta)$	$-\frac{1}{2}\nu_B - \frac{1}{4}J_{AB} + D_-$
6'	$-\sin \varphi_- (\alpha\beta\beta) + \cos \varphi_- (\beta\alpha\beta)$	$\frac{1}{2}\nu_B - \frac{1}{4}J_{AB} - D_-$

On beş xəttin tezliklərinin və nisbi intensivliklərinin aşkar şəkildə ifadələri 50.2 cədvəlində verilmişdir. Burada

$$\nu_{AB} = \frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B) \quad (50.3)$$

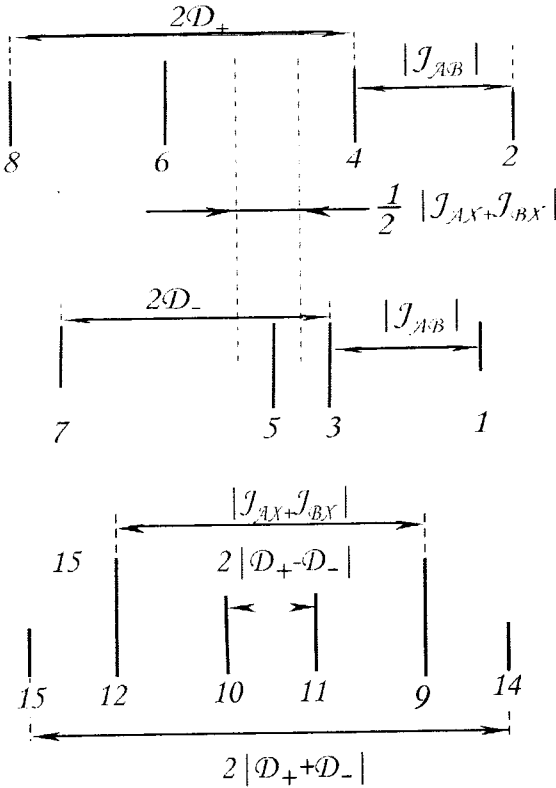
işarə edilmişdir və A və B nüvələrinin NMR siqnallarının tezliklərinin orta qiymətini göstərir.  $\nu_A - \nu_B$  fərqi böyük qiymətlərdə axırıncı üç keçid qadağan olunur və ona görə də onları kombinasiya olunmuş xətlər adlandırmaq olar. On üçüncü keçid  $\nu_A - \nu_B$  fərqi istənilən qiymətdə qadağan olunur və ona görə ABX sisteminin spektri 14 xətdən artıq ola bilməz.  $\nu_A - \nu_B$  fərqi çox kiçik qiymətlərdə 14 və 15-ci xətlərin intensivlikləri artır və onları X – xətlər adlandırmaq

Keçidlər	Təbiəti	Tezliklər	Nisbi intensivlik
1. 8 → 6'	$B$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 - \sin 2\varphi_-$
2. 7 → 4'	$B$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_+$	$1 - \sin 2\varphi_+$
3. 5' → 2	$B$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) - D_-$	$1 - \sin 2\varphi_-$
4. 3' → 1	$B$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) - D_-$	$1 + \sin 2\varphi_-$
5. 8 → 5'	$A$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_+$	$1 + \sin 2\varphi_+$
6. 7 → 3'	$A$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(-2J_{AB} + J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 + \sin 2\varphi_+$
7. 6' → 2	$A$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} - J_{BX}) + D_-$	$1 - \sin 2\varphi_-$
8. 4' → 1	$A$	$v_{AB} + \frac{1}{4}(2J_{AB} - J_{AX} + J_{BX}) + D_+$	$1 - \sin 2\varphi_+$
9. 8 → 7	$X$	$v_X - \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
10. 5' → 3'	$X$	$v_X + D_X - D$	$\cos^2(\varphi_+ - \varphi_-)$
11. 6' → 4'	$X$	$v_X - D_X + D_-$	$\cos^2(\varphi_+ - \varphi_-)$
12. 2 → 1	$X$	$v_X + \frac{1}{2}(J_{AX} + J_{BX})$	1
13. 7 → 2	komb(x)	$2v_{AB} - v_X$	0
14. 5' → 4'	komb(x)	$v_X - D_+ - D_-$	$\sin^2(\varphi_+ - \varphi_-)$
15. 6' → 3'	komb(x)	$v_X + D_+ + D_-$	$\sin^2(\varphi_+ - \varphi_-)$



olar. ABX sisteminin spektrinin təhlili göstərir ki, spektrin AB nüvələrinə aid olan hissəsi, yəni 1-8 keçidləri iki ayrı-ayrı kvartetlərdən ibarətdir (1, 3, 5, 7 və 2, 4, 6, 8) və onların hər birinin xarici görünüşü iki spinli AB sisteminin spektrini xatırladır (§47).

Hər iki kvartetdə xarici cütlərin parçalanması  $J_{AB}$ -yə, onların mərkəzləri arasındakı məsafə isə  $\frac{1}{2}|J_{AX} + J_{BX}|$  kəmiyyəti-



Şəkil 50.1

nə bərabər olur (şəkil 50.1).

Keçidləri düzgün təyin etmək üçün spektrin AB-yə aid olan hissəsini X-ə aid olan hissəsi ilə müqayisə etmək lazımdır. Əvvəla spektrin AB-yə aid olan hissəsində kvartetləri ayıraraq  $|J_{AB}|, |J_{AX} + J_{BX}|, D_+$  və  $D_-$  kəmiyyətlərini tapmaq lazımdır. Spektrin X-ə aid olan hissəsi, 50.1 şəklindən görüldüyü kimi,  $J_{AX} > J_{BX} > 0$  və  $\nu_A > \nu_B$  tezliyinə nəzərən simmetrik olan üç cütdən ibarətdir. 9 və 12 keçidlərinə uyğun ən böyük intensivliyə malik olan xətlər cütünün parçalanması  $|J_{AX} + J_{BX}|$  kəmiyyətinə bərabər olub, AB spektrlərinin mərkəzləri arasındakı məsafənin iki mislinə bərabərdir ki, bu da spektrin xətlərinin (keçidlərin) aid olunmasını (identifikasiyasını) asanlaşdırır.

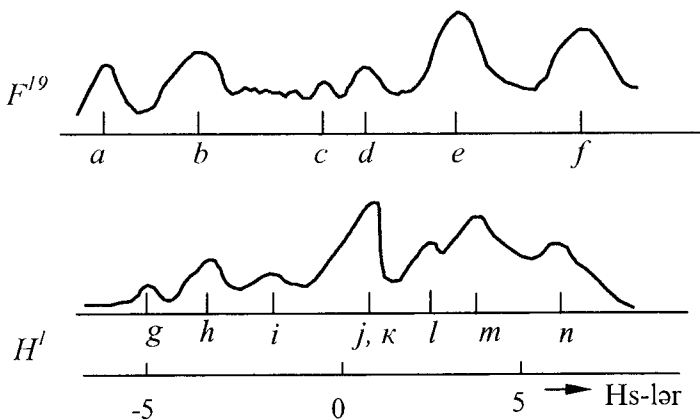
Spektrdə daxili cütlər arasındakı  $2(D_+ + D_-)$  və  $2|D_+ - D_-|$  məsafələri də AB spektri ilə yoxlanıla bilər. Qeyd etmək ki,  $J_{AB}$ -ni  $-J_{AB}$  ilə əvəz etdikdə spektr dəyişmir və bu səbəbdən yalnız  $|J_{AB}|$  təyin oluna bilər.

ABX sisteminə misal kimi 2-flor-4,6-dixlorfenolu göstərmək olar.

$F^{19}(X)$ -un spektrində (şəkil 50.2) altı xəttin hamısı görünür. Ən böyük intensivliyə malik olan cütü (b və e) 9 və 12 keçidlərinə aid etmək olar (cədvəl 50.2). Bu cütün 7,9 hc-ə bərabər parçalanmasından  $|J_{AX} + J_{BX}|$  kəmiyyətini tapmaq olar. Digər məsafələrdən ( $af = 12,6$  Hz və  $cd = 0,9$  Hz), uyğun olaraq,  $2(D_+ + D_-)$  və  $2|D_+ - D_-|$  kəmiyyətlərini tapmaq olar.

Spektrin AB hissəsini, yəni protonların NMR siqnaallarını təhlil etmək üçün xətlər arasındakı məsafələri və onların intensivliklərini müqayisə etmək lazımdır. Görüldüyü kimi, dörd dənə  $gh, ij, kl$  və  $mn$  parçalanmalarının qiymətləri ey-

eynidir və buradan  $|J_{AB}| = (2,3 \pm 0,1)hc$  qiymətini alır (şəkil 50.2).



Şəkil 50.2

Bu xətlər cütlərini  $ghmn$  və  $ijkl$  və ya  $ghkl$  və  $ijmn$  kvartetlərinə ayırmaq olar. Birinci variantda kvartetlərin mərkəzləri arasındakı məsafə  $0,4$  Hs-ə, ikinci variantda isə  $3,9$  Hs-ə bərabərdir. Lakin bu məsafə  $F^{19}(x)$  spektrində ən böyük intensivliyi olan xətlər arasındakı məsafənin yarısına bərabər olmalıdır. Bu məsafə isə  $9,9$  Hs-ə bərabərdir. Deməli, biz ikinci variantı seçməliyik. Spektrin təhlili göstərir ki,  $(D_+ + D_-)$  və  $|D_+ - D_-|$  kəmiyyətləri flurun spektrindən alınan qiymətlərlə üst-üstə düşür ( $D_+ = 3,35$  Hs,  $D_- = 2,35$  Hs). Protonların kimyəvi sürüşməsinin və spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərinin spektrdən tapılan mütləq qiymətləri, uyğun olaraq,

$$\delta_H = 2,1 \text{ Hs}, J_{AX} = 9,6 \text{ Hs} \quad \text{və} \quad J_{BX} = 2,1 \text{ Hs}$$

olmuşdur.

## §51. İki cüt iki ekvivalent nüvələr sisteminin spektrləri

Dörd nüvədən ibarət bu cür sistemin cütləri müxtəlif elementlərdən və ya izotonlardan təşkil olunubsa və onların kimyəvi sürüşmələrinin fərqi böyükdürsə, sistem  $A_2 B_2$  qrupu adlandırılır. Belə spektrlərin nəzəriyyəsini Mak-Konnel və Reylli vermişdir. Bu nəzəriyyəni ümumi halda, yəni kimyəvi sürüşmələrin fərqi böyük olmayan halda Popl, Şneyder və Bernsteyn inkişaf etdirmişlər.

$A_2 B_2$  qrupunun tam matrisini tutaq. Tutaq ki,  $\nu_A$  və  $\nu_B$  spin-spin qarşılıqlı təsiri olmadıqda  $A$  və  $B$  nüvələrinin rezonans tezlikləridir.

$$\begin{aligned} \nu_A &= \frac{\gamma_A H_0}{2\pi} (1 - \sigma_A); \\ \nu_B &= \frac{\gamma_B H_0}{2\pi} (1 - \sigma_B); \end{aligned} \quad (51.1)$$

$\nu_A > \nu_B$  olduğunu qəbul edək; eyni növ nüvələr olduğu halda bu, o deməkdir ki,  $\sigma_B > \sigma_A$  olmalıdır, yəni  $B$  nüvəsinin NMR xətti maqnit sahəsinin daha böyük qiymətlərində alınır.

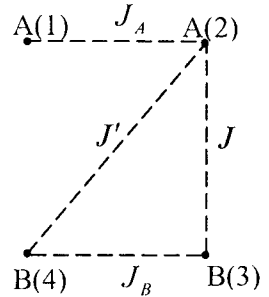
Ümumiyyətlə, bu növ sistem dörd müxtəlif spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərinə malikdir (şəkil 51.1)

Sistem simmetriya müstəvisinə malik olduğu halda  $J_{13} = J_{24} = J'$  və

$$J_{23} = J_{14} = J \text{ olur.}$$

Hesablamaların asan olması üçün

$$\begin{aligned} K &= J_A + J_B, \quad L = J - J', \\ M &= J_A - J_B, \quad N = J + J' \end{aligned} \quad (51.2)$$



Şəkil 51.1

işarələmələrini edək. Bazis funksiyaları kimi simmetrikləşdirilmiş funksiyaları götürək. Bu funksiyalar simmetriya müstəvisinə nəzərən ya simmetrik (s), ya da antisimmetrikdirlər (a)  $A_2$  və  $B_2$  nüvələri üçün ayrılıqda bazis funksiyaları əvvəlki paraqrafda tapılmışdır.  $A_2$   $B_2$  sisteminin tam funksiyalar yığımını tapmaq üçün bazis funksiyalarının bütün mümkün hasillərini götürmək lazımdır. Bu funksiyalar və Hamilton operatorunun hesablanmış matris elementləri 51.1 cədvəlində göstərilmişdir. Əvvəllər olduğu kimi indekslər  $F_Z$ -in qiymətlərini göstərir.

$A$  və  $B$  nüvələrinin kimyəvi sürüşmələrinin fərqi böyük olduqda və nüvələr müxtəlif elementlərdən və ya izotoplardan təşkil olunduqda  $A_2$   $B_2$  sisteminin spektrini təhlil etmək xeyli asanlaşır. Bu halda bir çox əsri determinantlar kiçik tərtibli determinantların hasilləri kimi göstərilə bilirlər. 51.1 cədvəlində göstərilmiş bazis funksiyalarından yalnız  $5s_0$ ,  $4s_0$  və  $1a_0$ ,  $2a_0$  cütləri bir-birini örtürlər.

$\theta_S$  və  $\theta_A$  bucaqlarını

$$\cos 2\theta_S : \sin 2\theta_S : 1 = K : L : (K^2 + L^2)^{1/2} \quad (51.3)$$

və

$$\cos 2\theta_S : \sin 2\theta_S : 1 = M : L : (M^2 + L^2)^{1/2} \quad (51.4)$$

kimi münasibətlərdən təyin edərək bir-birini örtən bazis funksiyalarına uyğun enerji səviyyələrinin və stasionar halların funksiyalarının hesablanmış ifadələri 51.2 cədvəlində göstərilmişdir. Yerdə qalan səviyyələrin enerjiləri sadəcə olaraq  $\hat{H}$  Hamilton operatorunun diaqonal matris elementlərinə bərabər olur.

Mümkün olan keçidlər simmetriyaya görə seçmə qaydasına və ya  $\Delta F_Z(x) = \pm 1$  şərtlərinə görə təyin olunur. Məsələn,  $2s_0 \rightarrow 1s$  keçidi üçün  $\Delta F_Z(x) = 2$  olduğundan bu keçid qada-

Cədvəl 51.1

Funksiyalar	A	B	Diagonal matris elementləri (¼ K çıxmaq şərtilə)	Qeyri-diagonal matris elementləri
$S_2$	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	$V_A + V_B + \frac{1}{2}N$	
$1s_1$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\alpha\alpha$	$V_B$	$(1S_1   H   2S_1) = \frac{1}{2}N$
$2s_1$	$\alpha\alpha$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$V_A$	
$1s_0$	$\beta\beta$	$\alpha\alpha$	$-V_A + V_B - \frac{1}{2}N$	$(1S_0   H   2S_0) = 0$
$2s_0$	$\alpha\alpha$	$\beta\beta$	$V_A - V_B - \frac{1}{2}N$	$(1S_0   H   3S_0) = \frac{1}{2}N$
$3s_0$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-K$	$1s_0   H   3s_0) = \frac{1}{2}N$
$4s_0$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$0$	$(1s_0   H   4s_0) = \frac{1}{2}L$
$1s_{-1}$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$-V_B$	$(1s_{-1}   H   2S_{-1}) = \frac{1}{2}N$
$2s_{-1}$	$\beta\beta$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-V_A$	

$s_{-2}$	$\beta\beta$				
$1a_1$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$\beta\beta$	$\beta\beta$	$-v_4 - v_\beta + \frac{1}{2}N$	
$2a_1$	$\alpha\alpha$	$\alpha\alpha$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$v_\beta - \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}M$ $v_4 - \frac{1}{2}K + \frac{1}{2}M$	$(1a_1   H   2a_1) = -\frac{1}{2}L$
$1a_0$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}M$	$(1a_0   H   2a_0) = -\frac{1}{2}L$
$2a_0$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}M$	
$1a_{-1}$		$\beta\beta$	$\beta\beta$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}M$	$(1a_{-1}   H   2a_{-1}) = -\frac{1}{2}L$
$2a_{-1}$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$2^{-\frac{1}{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}M$	$(1a_{-1}   H   2a_{-1}) = -\frac{1}{2}L$
	$\beta\beta$				

Cədvəl 51.2

Hallar	Məxsusi funksiyalar	Enerjiyə məxsusi qiymətləri
$3s_o'$	$(3s_o) \cos \theta_s + (4s_o) \sin \theta_s$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$
$4s_o'$	$-(3s_o) \cos \theta_s + (4s_o) \cos \theta_s$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$
$1a_o'$	$(1a_o) \cos \theta_a - (2a_o) \sin \theta_a$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$
$2a_o'$	$(1a_o) \sin \theta_a + (2a_o) \cos \theta_a$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$

ğan olunur. Nəticədə 12 A-keçidləri  $[AF_Z(A) = \pm 1]$  və 12 X-keçidləri  $[AF_Z(x) = \pm 1]$  müşahidə olunur.

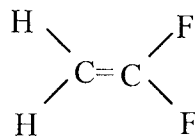
A-xətlərin tezlikləri və nisbi intensivlikləri isə 51.3 cədvəlində verilmişdir. Mərkəzi  $\nu_x$  olan 12 sayda X-keçidləri üçün də eyni qiymətlər alınır.

Bu cədvəldən görünür ki, A nüvələrinin spektri:

1. Mərkəzi  $\nu = \nu_A$ -da və  $N = J + J'$  parçalanması olan intensiv dubletdən (1,2,3,4 keçidləri).
2. Mərkəzi  $\nu = \nu_A$  olan iki simmetrik kvartetdən (5,6,7,8 və 9,10,11,12 keçidləri) ibarətdir.

Spektrdə bu xarakterik multiplət aşkar olunarsa, ayrılıqda L, M və K-nın mütləq qiymətlərini təyin etmək olar.

a)  $A_2X_2$ -sisteminə yaxşı misal olaraq 1,1 diftoretileni göstərmək olar:



Mak-Konnel və Mak-Leyn bu birləşmənin protonlarının və ftor nüvələrinin NMR spektrini almış və təhlil etmişlər ( $\nu_s = 40 \text{ MHz}$ ). Ftor nüvələrinin spektri 51.2 şəklində göstərilmişdir.

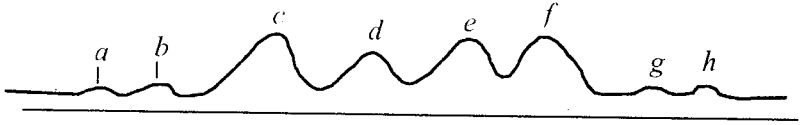


Cədvəl 51.3

Keçidlər	$\nu_A$ -ya nisbətən tezliklər	Nisbi intensivliklər
1. $1s_1 \rightarrow s_2$	$\frac{1}{2}N$	1
2. $1s_o \rightarrow 1s_1$	$\frac{1}{2}N$	1
3. $s_{-2} \rightarrow 1s_{-1}$	$-\frac{1}{2}N$	1
4. $1s_{-1} \rightarrow 2s_o$	$-\frac{1}{2}N$	1
5. $3s'_o \rightarrow 2s_1$	$\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s$
6. $2s_{-1} \rightarrow 4s'_o$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s$
7. $4s'_o \rightarrow 2s_1$	$\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_s$
8. $2s_{-1} \rightarrow 3s'_o$	$-\frac{1}{K} - \frac{1}{2}(K^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_s$
9. $2a'_o \rightarrow 2a_1$	$\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a$
10. $2a'_{-1} \rightarrow 1a'_o$	$-\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a$
11. $1a'_o \rightarrow 2a_1$	$\frac{1}{2}M - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\cos^2 \theta_a$
12. $2a'_{-1} \rightarrow 2a'_o$	$-\frac{1}{2}M - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{1/2}$	$\sin^2 \theta_a$

Alınmış spektrin xarakteri bu nəzəriyyəyə uyğun gəlir. Ən yüksək piklər (c və f) intensiv dublet təşkil edir, dörd ən zəif

kənar xətlər ( $a, b, g, h$ ) iki kvartetin kənar xətlərini təşkil edirlər.



Şəkil 51.2

Kvartetlərin daxili xətləri ehtimal ki,  $d$  və  $e$  xətləri ilə üst-üstə düşmüşlər. Spektrin ümumi geniş təhlilindən spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri üçün

$$\begin{aligned} J_{HH} &\approx 4 Hs & J_{HF, sis} &\approx 1 Hs \\ J_{FF} &\approx 37 Hs & J_{HF, trans} &= 34 Hs \end{aligned} \quad (51.5)$$

təcrübi qiymətləri alınmışdır. Burada

$$J_{HH} = J_A, \quad J_{FF} = J_X, \quad J_{HF, trans} = J', \quad \text{və} \quad J_{HF, sis} = J \quad (51.6)$$

işarə edilmişdir.

Qeyd edək ki, bu nəticələr digər molekulların spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri ilə müqayisə nəticəsində alınmışdır.

b) Əgər  $A_2B_2$  sistemində cütlərin arasındakı kimyəvi sürüşmə spin-spin qarşılıqlı təsir sabiti tərtibində olarsa, onda  $s_0$  funksiyasını tapmaq üçün dörd tərtibli əsri tənliyi həll etmək lazımdır. Digər determinantların tərtibləri ikidən çox olmadığından yerdə qalan hallar üçün enerjinin və dalğa funksiyalarının aşkar analitik ifadəsini tapmaq mümkündür. İfadələrin sadələşməsi üçün

$$\cos 2\varphi : \sin \varphi : 1 = \nu_0 \delta : N : \left[ (\nu_0 \delta)^2 + N^2 \right]^{1/2} \quad (51.7)$$

$$\begin{aligned} \cos 2\psi_{\pm} : \sin \psi_{\pm} : 1 &= (\nu_0 \delta + M) : L \\ &: \left[ (\nu_0 \delta \pm M)^2 + L^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (51.8)$$

Burada

$$(\nu_o \delta) = \nu_o (\sigma_B - \sigma_A) = \nu_A - \nu_B \quad (51.9)$$

ifadələrindən istifadə edərək bütün halların enerji səviyyələri və dalğa funksiyaları üçün 51.4 cədvəlində göstərilən ifadələri alırıq. Mümkün olan keçidləri kimyəvi sürüşmələri artırıqda onların hansı keçidlərə çevriləcəyinə uyğun olaraq işarə edək. Məsələn  $1s_1' \rightarrow s_2$  keçidini A keçidi adlandıraraq. Bir sıra keçidlərdə, məsələn,  $1s_{-1}' \rightarrow 1s_o'$  kimi keçidlərdə üç nüvənin spin halları dəyişir və ona görə də limitdə bu keçidlər qadağan olunur. Belə keçidlər dördüdür və onlar zəif intensivlikli kombinasiya olunmuş xətlər verir. Yerdə qalan 24 keçidin hər biri kimyəvi sürüşmənin kifayət qədər böyük qiymətlərində, əvvəlki paragrafda gördüyümüz 12 xətdən ibarət qruplara çevrilirlər. Hamilton operatorunun matrisinin geniş təhlili göstərir ki. A nüvələrindən ibarət alınan xətlər qrupu həmişə  $\frac{1}{2}(\nu_A + \nu_B)$  mərkəzinə nəzərən B nüvələrindən alınan xətlər qrupunun güzgüdə əksi olur. Beləliklə, yalnız böyük kimyəvi sürüşmələrdə 51.4 cədvəldə göstərilən 12 xəttin tezliklərini və intensivliklərini hesablamaq lazımdır. Bu 12 xətdən altısı  $s_o$  qrupuna mənsub olan hallarla əlaqədardır, yerdə qalanları isə 51.5 cədvəldə göstərilmişdir.

v)  $J' = J$  olduqda  $A_2B_2$  qrupunun spektri

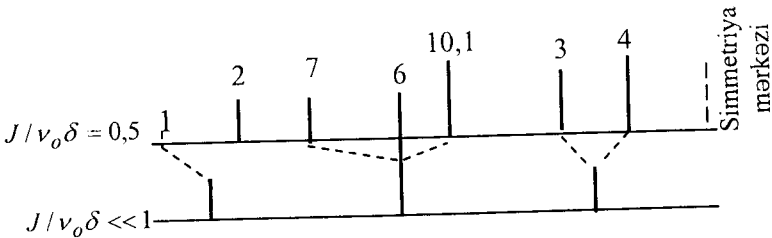
Bu halda spektr  $J_A$  - dan və  $J_B$ -dən asılı olmayacaq və yalnız  $J/\nu_o \delta$  nisbəti ilə təyin olunacaqdır.  $L=0$  olduğundan  $3s_o$  bazis funksiyası digər funksiyaları örtür, yəni stasionar halın funksiyası olur. Eyni zamanda  $3s_o$  halı ilə əlaqədar olan 5 və 8 keçidləri qadağan olunur. Bundan başqa, antisimmetrik hallar bir-birini örtümlər və bu, o deməkdir ki, 9 və 12 keçidləri qadağan olunur. Beləliklə, qadağan olunmayan A keçidlərinin sayı səkkizə qədər azalır və bunlardan ikisi (10 və 11) həmişə cırılmış olur. 51.6 cədvəldə  $J/\nu_o \delta$  -nın bir sıra qiymətləri üçün A nüvələrinin NMR xətlərinin tezlikləri verilmişdir. Belə

Cədvəl 51.4

Hallar	Enerji səviyyələri	Dalğa funksiyaları
$s_2$	$v_A + v_B + \frac{1}{2}N$	$s_2$
$1s'_1$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}[(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1s_1)\cos\varphi - (2s_1)\sin\varphi$
$2s'_1$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B) + \frac{1}{2}[(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1s_1)\sin\varphi + (2s_1)\cos\varphi$
$1s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A + v_B) + \frac{1}{2}[(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1s_{-1})\cos\varphi + (2s_{-1})\sin\varphi$
$2s'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}[(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$-(1s_{-1})\sin\varphi + (2s_{-1})\cos\varphi \cdot s_{-2}$
$s_{-2}$	$-(v_A + v_B) + \frac{1}{2}N$	
$1a'_1$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}K - \frac{1}{2}[(v_0\delta + M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1a_1)\cos\varphi_+ + (2a_1)\sin\varphi_+$
$2a'_1$	$\frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}K +$ $-\frac{1}{2}[(v_0\delta + M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1a_1)\sin\varphi_+ + (2a_1)\cos\varphi_+$
$1a'_0$	$-\frac{1}{2}K + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_0)\cos\theta_a - (2a_0)\sin\theta_a$
$2a'_0$	$-\frac{1}{2}K - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$(1a_0)\sin\theta_a + (2a_0)\cos\theta_a$
$1a'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}K +$ $+\frac{1}{2}[(v_0\delta - M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1a_{-1})\cos\psi_- - (2a_{-1})\sin\psi_-$
$2a'_{-1}$	$-\frac{1}{2}(v_A + v_B) - \frac{1}{2}K -$ $-\frac{1}{2}[(v_0\delta - M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}}$	$(1a_{-1})\sin\psi_- + (2a_{-1})\cos\psi_-$

Kəçidlər	$\frac{1}{2}(v_A + v_B)$ -yə nisbətən tezliklər	İntensivliklər	
1. $1s'_1 \rightarrow s_2$	$\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}[(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$1 - \sin 2\varphi$	
2. $1s'_0 \rightarrow s'_1$	$-\frac{1}{2}N + \frac{1}{2}[(v_0\delta)^2 + N^2]^{\frac{1}{2}}$	$1 + \sin 2\varphi$	
3. $s_{-2} \rightarrow 1s'_{-1}$			
4. $1s'_{-1} \rightarrow 2's_0$			
5. $3s'_0 \rightarrow 2s'_1$			
6. $2s'_{-1} \rightarrow 4s'_0$	$\frac{1}{2}[(v_0\delta + M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$	$\sin^2(\theta_a - \psi_+)$	
7. $4s'_0 \rightarrow 2s'_1$			
8. $2s'_{-1} \rightarrow 3s'_0$			
9. $2s'_0 \rightarrow 2a'_1$			
10. $2a'_{-1} \rightarrow 1a'_0$			$\cos^2(\theta_a + \psi_-)$
11. $2a'_0 \rightarrow 2a'_1$			$\cos^2(\theta_a - \psi_+)$
12. $2a'_{-1} \rightarrow 2a'_0$			$\sin^2(\theta_a + \psi_-)$
			$\frac{1}{2}[(v_0\delta - M)^2 + L^2]^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}(M^2 + L^2)^{\frac{1}{2}}$

tip ( $A_2B_2$ ) spektrin yarısi 51.3 şəklində göstərilmişdir. Burada



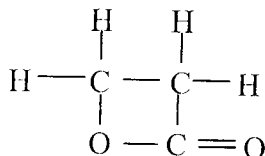
Şəkil 51.3

verilmiş xətlərlə  $A_2X_2$  limit halının tripleti arasındakı əlaqə göstərilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, cırlaşmış cüt xətlərin vəziyyəti bilavasitə  $\nu_A$ -nın qiymətini, başqa sözlə, kimyəvi sürüşmənin qiymətini verir.

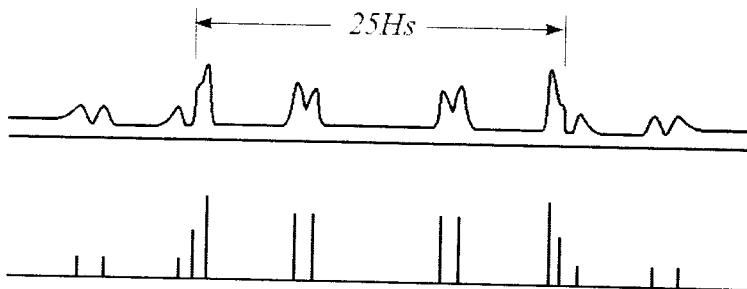
*Cədvəl 51.6*

$J/\nu_0\delta$	Keçidlər						
	4	3	10,11	6	7	2	1
0,1	0,401	0,410	0,500	0,508	0,512	0,599	0,610
0,2	0,309	0,339	0,500	0,524	0,554	0,694	0,739
0,3	0,233	0,283	0,500	0,535	0,631	0,785	0,883
0,4	0,176	0,240	0,500	0,536	0,744	0,872	1,040
0,5	0,134	0,207	0,500	0,528	0,886	0,955	1,207
0,75	0,077	0,151	0,500	0,482	1,320	1,158	1,651
1,00	0,052	0,118	0,500	0,429	1,807	1,363	2,118

$A_2B_2$  qrupuna misal olaraq  $\beta$ -propilaktonun



təcrübi və nəzəri spektrləri 51.4 şəklində göstərilmişdir.

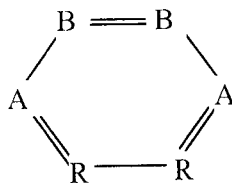


**Şəkil 51.4**

q)  $A_2B_2$  qrupunun mürəkkəb spektrləri

$A_2B_2$  qrupunun spektrlərinin ümumi halda nisbi kimyəvi sürüşmədən və spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərindən asılılığı mürəkkəb xarakter daşıyır. Ona görə də belə halda sadə spektrlərdə tətbiq olunan metodlardan istifadə etmək mümkün deyil. Lakin bəzən elə sinif  $A_2B_2$  qrup spektrlərinə rast gəlinir ki, onların xətlərinin identifikasiyası (aid edilməsi) mümkün olur. Kimyəvi sürüşməni kəsilməz olaraq azaltdıqda  $A_2X_2$  qrupunun nəzəri spektrinin dəyişməsinin xarakterinin öyrənilməsi bu spektral xətlərin aid edilməsinə kömək edə bilər.

Bəzi  $A_2B_2$  molekullarında dörd nüvə elə yerləşir ki, cütün birində, məsələn,  $B_2$ -də qarşılıqlı təsir, digərində ( $A_2$ -də) olan qarşılıqlı təsirdən çox böyük olur. Belə qruplar elə molekullarda olurlar ki, iki B nüvəsi bir-birinə və hər bir A nüvəsi isə bir B nüvəsinə yaxın yerləşir. Belə molekullara misal olaraq əvəzediciləri simmetrik olan orto əvəz edilmiş benzolun protonlarını göstərmək olar (şəkil 51.5).



Şəkil 51.5

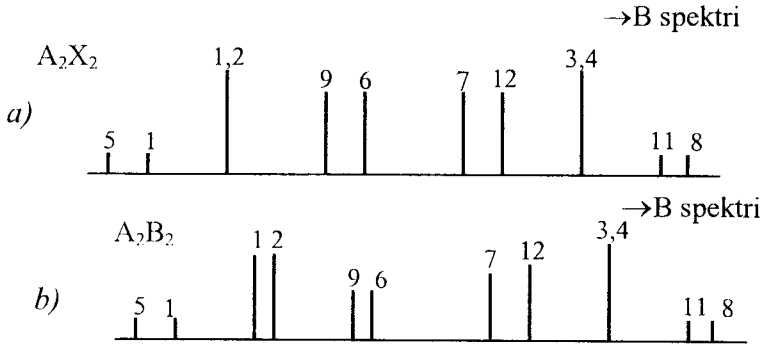
Belə sistemdə ən böyük spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri  $J$  və  $J_B$  olacaqdır.  $A_2B_2$  spektrindən qarşılıqlı təsir sabitlərinin işarələrini tapmaq mümkün deyil və bütün tədqiqatlarda onlar müsbət qəbul olunurlar.

$$\begin{aligned} J &\gg J' > 0 \\ J_B &\gg J_A > 0 \end{aligned} \quad (51.10)$$

Eyni zamanda keçidlərin nömrələnməsinin asan olması üçün  $\sigma_B > \sigma_A$  qəbul olunur.

Spektrin limit  $A_2X_2$  halında təsviri artıq verilmişdir və o, sxematik olaraq 51.6 şəklində göstərilmişdir.

Spektr iki intensiv cırlaşmış dubletdən (1,2 və 3,4) və iki kvartetdən (5,6,7,8 və 10,9,12,11) ibarətdir. Əgər  $J_A=0$ , yəni  $K=-M$  olarsa, onda 5,10; 9,6; 7,12 və 11,8 cütləri bir-birinə qovuşurlar.

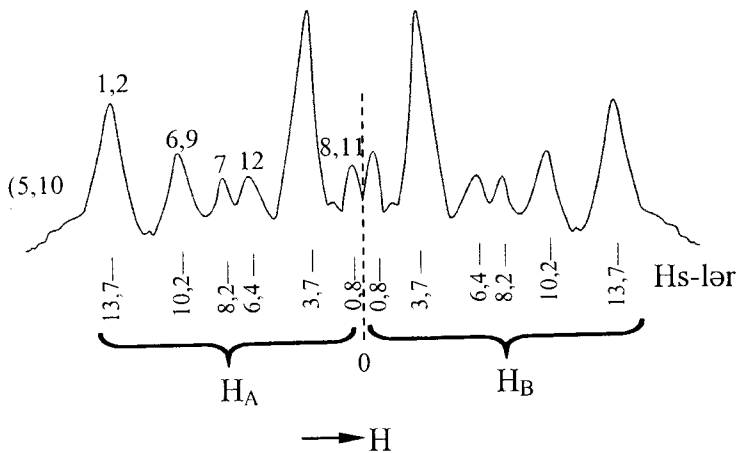


Şəkil 51.6

B nüvəsinin kimyəvi sürüşməsi A nüvəsinə nisbətən azaldıqda spektr dəyişir. Spektrin B oblastına yaxın hissəsinin intensivliyi xarici xətlərin intensivliyinin azalması hesabına artır. Əslində 5 və 10 xətlərinin intensivliyi o qədər azala bilər ki, onları müşahidə etmək mümkün olmaz. İki cırlaşmış cütlər (1,2 və 3,4) bir qədər parçalanırlar və 9,6 və 7,12 cütlərində parçalanmaq meyli yaranır.  $J'$  çox da az olmadıqda 7 və 12 xətləri arasındakı məsafə daha güclü artır. Kimyəvi sürüşmə kifayət qədər kiçik olduqda sağ kənar cütü B spektrinin sərhəddinə keçə bilər. Bu növ spektrlərin təhlili zamanı 1,2 və 3,4 cütlərini asanlıqla seçmək olur və 1 və 3 xətlərindən  $\nu_0\delta$  kimyəvi sürüşməsini və  $N = J + J'$  kəmiyyətini tapmaq olur.

Popl, Şneyder və Bernsteyn  $A_2B_2$  növ spektrə misal olaraq naftalinin protonlarının rezonans spektrini təhlil etmişlər ( $\nu_0 = 40\text{Mhc}$ ). Əslində, naftalinin protonları  $A_4B_4$  növünə mənsubdurlar, lakin müxtəlif həlqələr arasında spin-spin qarşılıqlı təsirlər nəzərə alınmazsa, onun spektrinə iki növ  $A_2B_2$  spektrlərinin toplanması kimi baxmaq olur. 51.7 şəklində dioksanda

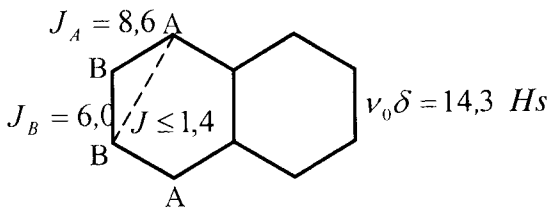




Şəkil 51.7

həll edilmiş naftalinin spektri göstərilmişdir.

Bu şəkildə spektral xətlərin mərkəzə nisbətən vəziyyətləri hc-lə göstərilmişdir. İki  $\alpha$ -protonlar A hərfi ilə, iki  $\beta$ -protonlar isə B hərfi ilə işarə olunmuşdur (şəkil 51.8). Sıqılların



Şəkil 51.8

(spektral xətlərin) aid olunması 51.7 şəkli əsasında aparılmışdır. Tezlikləri 3,75 və 13,7 Hs olan xətlər 3,4 və 1,2 cütələrinə aid edilmişdir. Bu cütlərin siqnalı arasında dörd xətt əvəzinə üç xətt müşahidə olunur, lakin 10,2 hc də olan xətdə dublet əlamətləri hiss olunur. Bu, naftalinin kimyəvi sürüşməsi və spin-spin qarşılıqlı təsir sabitləri göstərilən 51.7 şəklinə qeyd olunmuşdur. Qəbul olunmuş aid etmənin əsasında bir sıra

parametrlərin qiymətlərini təyin etmək olar.

51.5 cədvəldə 1,3,9,11 və 12 xətlərinin tezliklərindən alınır ki,

$$\begin{aligned}
 N &= E_1 - E_3 = 9,95 \text{ Hs} \\
 (M^2 + L^2)^{1/2} &= E_9 - E_{11} = 9,4 \text{ Hs} \\
 [(v_0 \delta)^2 + N^2]^{1/2} &= E_1 + E_3 = 17,45 \text{ Hs} \\
 [(v_0 \delta + M)^2 + L^2]^{1/2} &= E_9 + E_{11} = 11,0 \text{ Hs}
 \end{aligned} \tag{51.11}$$

Bütün sabitlər toplusunu almaq üçün  $K$ -nı tapmaq lazımdır. Bu sabit bilavasitə təyin oluna bilmədiyindən  $K = -M$  qəbul olunmuşdur. Bu  $J_A = 0$  şərtinə uyğun gəlir. Doğrudan da, 51.8 şəklindən görüldüyü kimi, A protonları bir-birindən çox uzaqdırlar və ona görə də onların qarşılıqlı təsirləri çox zəifdir. Beləliklə, əsas parametrlərin təyin olunmuş toplusu 51.8 şəklində göstərilmişdir.

*Cədvəl 51.7*

Xətlər	Üçüncü xəttə nisbətən tezlik Hs-lərlə		Nisbi intensivliklər	
	Nəzəri	Təcrübi	Nəzəri	Təcrübi
11	0,8	} 0,8	0,52	} 1,1
8	1,6		0,45	
4	3,2	} 3,7	1,87	} 2,8
3	3,7		1,57	
12	6	6,4	0,93	0,9
7	7,5	8,2	0,62	0,6
6	9,9	} 10,2	0,53	} 1,3
9	10,2		0,49	
2	13,2	} 13,7	0,46	} 1,1
1	13,7		0,43	
10	15,5		0,07	
5	15,8		0,07	

Naftalin üçün hesablanmış nəzəri spektrlə təcrübədən alınan spektrlər 51.7 cədvəlində müqayisə edilmişdir.

## §52. Həyəcanlanma nəzəriyyəsi metodunun spektrlərin təhlilinə tətbiqi

Rezonans xətləri arasındakı məsafə kiçik olan ekvivalent olmayan nüvələr sisteminin spektrini təhlil etmək üçün, ümumiyyətlə, tam əsri tənliyi həll etmək lazımdır. Lakin, bir çox hallarda xətlər arasındakı məsafə kifayət qədər böyük olur və spektr böyük kimyəvi sürüşmələrə uyğun olan birinci tərtib multiplətlik mənzərəsi ilə çox oxşar olur. Belə hallarda həyəcanlanma nəzəriyyəsinin tətbiqi məqsədəuyğun olur.

Anderson bir neçə ekvivalent nüvələr qrupları (A, B, C, ...) üçün həyəcanlanma nəzəriyyəsinin inkişaf etdirmişdir. Bu halda iki istənilən qrupların nüvələri arasındakı spin-spin qarşılıqlı təsirlərinin bir sabitlə xarakterizə olunduğu qəbul olunur. Əslində bu şərt, siqnallar arasındakı məsafə böyük olduqda birinci tərtib spektrlərin nəzəriyyəsinin tətbiq oluna bilməsi şərtidir. Əvvəllər göstərildiyi kimi belə spektrlər ekvivalent nüvələr qruplarının daxilindəki spin-spin qarşılıqlı təsirlər sabitlərindən tamamilə asılı olmur və onları nəzərə almamaq olar.

Əvvəlcə  $n_A$  və  $n_B$  sayda nüvələrdən ibarət A və B qruplarına baxaq. Tutaq ki,  $J_{AB}$  - A və B nüvələrinin qarşılıqlı təsir sabitidir. Onda görə Hamilton operatorunu

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)} \quad (52.1)$$

$$\hat{H}^{(0)} = \nu_A F_z(A) + \nu_B F_z(B) \quad (52.2)$$

$$\hat{H}^{(1)} = J_{AB} F(A) \cdot F(B) \quad (52.3)$$

şəklində yazmaq olar. Burada  $F(A)$  və  $F(B)$  uyğun olaraq A və B qruplarının tam spinləridir.

$\hat{H}^{(1)}$  spin-spin qarşılıqlı təsir Hamilton operatoru  $\hat{H}^{(0)}$  Hamilton operatorunun məxsusi funksiyalarını və məxsusi qiymətlərini dəyişdirən kiçik həyəcanlanma kimi qəbul edilir.

Həyəcanlanma nəzəriyyəsinin birinci tərtibi multiplətlər

üçün sadə qaydaları müəyyən etməyə imkan verir. Enerji səviyyələrinin parçalanmasını və sürüşməsinə tədqiq etmək üçün həyəcanlanma nəzəriyyəsinin yüksək tərtiblərini tətbiq etmək lazımdır.

$n_A$  ekvivalent nüvələr qrupunun simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyaları əvvəllər müzakirə olunmuşdur.  $[F(A)]^2$  operatoru ilə  $F_z(A)$  operatoru kommutativ olduqlarından onların məxsusi funksiyalarını bazis funksiyaları kimi seçmək olar. Buna görə də bazis funksiyaları üçün  $F_A$  və  $m_A$  kvant ədədlərini götürmək olar və nəzərə almaq lazımdır ki,  $F_A(F_A+1)$ ,  $[F(A)]^2$  operatorunun məxsusi qiyməti,  $m_A$  isə  $F_z(A)$ -nın məxsusi qiymətidir.  $F_A$  - ədədi

$$-\frac{1}{2}n_A; \frac{1}{2}n_A - 1; \dots \quad (52.4)$$

$m_A$  isə

$$F_A, F_A - 1, \dots \quad (52.5)$$

qiymətlərini alır.  $n_B$  nüvələr sistemi üçün simmetrikləşdirilmiş bazis funksiyalarını analoji olaraq  $F_B$  və  $m_B$  kvant ədədləri ilə işarə etmək olar. Məsələn, iki ekvivalent nüvələr üçün üç simmetrik funksiyaya  $F=1$  və  $m=0, \pm 1$ , antisimmetrik funksiyaya  $(\alpha\beta - \beta\alpha / \sqrt{2})$  isə  $F=0; m=0$ ; şərtləri uyğun gəlir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, ikidən artıq ekvivalent nüvələr sisteminin halı  $F$  və  $m$  kvant ədədləri ilə tam təyin oluna bilmir.

Məsələn, üç nüvədən ibarət qrup üçün  $F = \frac{3}{2}$  və ya  $F = \frac{1}{2}$  olan hal  $m$ -in dörd müxtəlif hallarına uyğun gəlir, lakin  $F = \frac{1}{2}$

və  $m = \frac{1}{2}$  olan iki hal,  $F = \frac{1}{2}$  və  $m = -\frac{1}{2}$  olan iki hal mövcuddur.

Beləliklə, hər bir həyəcanlanmamış hal, yəni böyük kimyəvi sürüşməyə uyğun olan limit halı  $F_A, m_A, F_B, m_B$  kimi dörd kvant ədədləri ilə xarakterizə olunur. Həyəcanlanma nəzəriyyəsiindən birinci tərtib dəqiqliyi ilə enerji üçün

$$\varepsilon(F_A, m_A, F_B, m_B) = \nu_A m_A + \nu_B m_B + J_{AB} m_A \cdot m_B \quad (52.6)$$

alınır. Həyəcanlanma nəzəriyyəsinin ikinci tərtibini hesabladığımızda aralarındakı diaqonal olmayan elementləri sıfırdan fərqli halların bir-birini örtüyünü nəzərə almaq lazımdır.

Beləliklə, ikinci tərtib dəqiqliyi ilə enerjiyə olan düzəliş

$$\varepsilon^2(F_A, m_A, F_B, m_B) = \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\nu_A - \nu_B} \left\{ m_A [F_B(F_B + 1) - m_B^2] - m_B [F_A(F_A + 1) - m_A^2] \right\} \quad (52.7)$$

kimi olur. (52.6) və (52.7) ifadələrini toplayaraq enerjinin düzəlişlərlə qiymətini alırıq.  $(F_A, m_A - 1, F_B, m_B)$  və  $(F_A, m_A, F_B, m_B)$  halları arasındakı keçidə (A - keçidi) uyğun xəttin tezliyini, uyğun tam enerjilərin fərqi tapmaqla təyin etmək olar.

$$\nu = \nu_A + J_{AB} m_B + \frac{1}{2} \frac{J_{AB}^2}{\nu_A - \nu_B} \times [F_B(F_B + 1) - m_B(m_B + 1) + 2m_A m_B] \quad (52.8)$$

Bu düsturun sağ tərəfindəki birinci iki hədd sadə multiqletləri, üçüncü hədd isə onların parçalanmasını xarakterizə edir.

Alınmış nəticə istənilən sayda ekvivalent nüvələr qruplarına tətbiq oluna bilər. Əgər  $R=A, B, \dots$  qrupları göstərsə, onda (52.7) düsturu A-keçidin tezliyi üçün

$$\nu = \nu_A + \sum_{R(\neq A)} J_{AR} m_R + \frac{1}{2} \sum_{R(\neq A)} \frac{J_{AR}^2}{\nu_A - \nu_R} [F_R(F_R + 1) - m_R(m_R + 1) + 2m_A m_R] \quad (52.9)$$

nisbi intensivliyi üçün isə

$$(F_A - m_A + 1)(F_A + m_A) \left( 1 - 2 \sum_{R(\neq A)} \frac{J_{AR} \cdot m_R}{v_A - v_R} \right) \quad (52.10)$$

ifadələri alınır.

Hesablamaları həyəcanlanma nəzəriyyəsinin daha yüksək tərtibləri üçün aparmaq olar. Anderson ikinci və üçüncü tərtib düzəlişlər üçün

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{(2)}(F_A, m_A, F_B, m_B, \dots) &= \frac{1}{4} \sum_R \sum_{S(\neq R)} \frac{J_{RS}^2}{v_R - v_S} \times \\ &\times \left[ m_R (F_S^2 + F_S - m_S^2) - m_S (F_R^2 + F_R - m_R^2) \right] \end{aligned} \quad (52.11)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{E}^{(3)}(F_A, m_A, F_B, m_B, \dots) &= - \sum_R \sum_{S(\neq R)} \frac{J_{RS}^3 G(R)}{2(v_R - v_S)^2} \times \\ &\times \left[ \frac{1}{2} G(S) + m_S (1 - m_S + m_R) \right] - \end{aligned} \quad (52.12)$$

$$\begin{aligned} &- \sum_R \sum_{S(\neq R)} \sum_{T(\neq R, S)} \frac{J_{RS}^2 J_{RT}}{(v_R - v_S)^2} [G(S)m_R - G(R)m_S] - \\ &- \sum_R \sum_{S(\neq R)} \sum_{T(\neq R, S)} \frac{J_{RS} J_{ST} J_{TR} G(T) m_R \cdot m_S}{2(v_S - v_T)(v_T - v_R)} \end{aligned}$$

ifadələrini almışdır. Burada

$$G(R) = (F_R - m_R)(F_R + m_R + 1) \quad (52.13)$$

işarə edilmişdir.

## VII FƏSİL. NÜVƏ MAQNİT REZONANSININ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

### §53. Nüvə maqnit momentinin və hiromaqnit nisbətlərinin təyini

Əgər nüvənin enerji səviyyələrinin ifrat incə quruluşunun komponentlərinin sayını müəyyən edən spin kvant ədədi məlum olarsa

$$\omega_0 = \gamma H_0 = \frac{\mu}{Jh} \cdot H_0 \quad (53.1)$$

rezonans şərtindən  $\omega_0$  və  $H_0$ -ın qiymətlərini bilməklə maqnit dipol momentinin qiymətini təyin etmək olar. Təcrübə mayelərdə aparıldıqda, onların NMR xətlərinin enini müəyyən edən  $T_2$  spin-spin qarşılıqlı təsir müddəti bir neçə saniyə və uyğun olaraq xəttin eni 1 hers tərtibində olur.

Radiotexniki cihazlar tezliyi  $10^{-7} \div 10^{-8}$  dəqiqliklə ölçmək imkanlarına malik olduğundan  $\omega_0$  çox böyük dəqiqliklə təyin edilə bilər. Lakin maqnit sahəsinin qiymətinin dəqiq ölçülməsi, onun stabilliyi və bircinsliliyi ilə əlaqədar olan müəyyən çətinliklərlə qarşılaşır.

Bu çətinlikləri aradan qaldırmaq üçün müxtəlif nüvələrin hiromaqnit nisbətləri eyni maqnit sahəsində müqayisə olunur.

$$\frac{\omega_{01}}{\omega_{02}} = \frac{\gamma_{-1}}{\gamma_2} = \frac{\mu_1 J_2}{\mu_2 J_1} \quad (53.2)$$

Qeyd edək ki, maqnit sahəsinin ( $H_0$ ) və tezliyin ( $\omega_0$ ) qiymətlərinə görə maqnit momentinin və hiromaqnit nisbətinin

təyin edilməsi prosesində tədqiq olunan maddənin  $\chi_D$  dia-  
maqnit qavrayıcılığının qiyməti nəzərə alınmalıdır. Belə halda  
maqnit dipol momentinə təsir edən sahə ( $H_{\text{həq}}$ ) xarici sahədən  
( $H_0$ ) fərqli olur. Hesablamalar göstərmişdir ki, nüvəyə təsir  
edən həqiqi sahə

$$H_{\text{həq}} = \left[ 1 + \left( \frac{4\pi}{3} - \chi \right) \chi_D \right] \cdot H_0 \quad (53.3)$$

olur. Burada  $\chi$  - nümunənin formasından asılı olan maqnit-  
ləşdirmə faktorudur. Məsələn, sferik nümunələr üçün  $\chi = \frac{4\pi}{3}$   
olduğundan  $H_{\text{həq}} = H_0$  olur. 53.1 cədvəlində bir sıra nüvələ-  
rin maqnit momentlərinin və elektrik kvadrupol momentlərinin  
NMR metodu vasitəsi ilə təyin olunmuş qiymətləri verilmişdir.

*Cədvəl 53.1*

Nüvə	Spin, $h / 2\pi$ vahidləri ilə	Maqnit momenti, nüvə maqnetonu $e\hbar / 4\pi\mu_h \cdot c$	El. kvadrupol $e \cdot 10^{-24} \text{ sm}^2$
$^1\text{H}$	1/2	2,79270	$2,77 \cdot 10^{-3}$
$^2\text{H}$	1	0,85738	
$^3\text{H}$	1/2	2,9788	
$^3\text{H}$	1/2	-2,1274	
$^{13}\text{C}$	1/2	0,70216	
$^{17}\text{O}$	5/2	-1,8930	$-4 \cdot 10^{-3}$
$^{19}\text{F}$	1/2	-2,6273	



## §54. Paramaqnit ionların effektiv momentlərinin təyini

Paramaqnit ionlar daxil edilmiş maddələrdə təcrübədən tapılmış  $T_{\text{təc.}}$  uzununa relaksasiya müddətinin tərs qiyməti  $T_s$ -spin-qəfəs qarşılıqlı təsirini və paramaqnit ionların təsirini xarakterizə edən relaksasiya müddətlərinin tərs qiymətlərinin cəminə bərabərdir.

$$\frac{1}{(T_1)_{\text{təc.}}} = \frac{1}{T_{s-q}} + \frac{1}{(T_1)_{\text{ion}}} \quad (54.1)$$

Burada

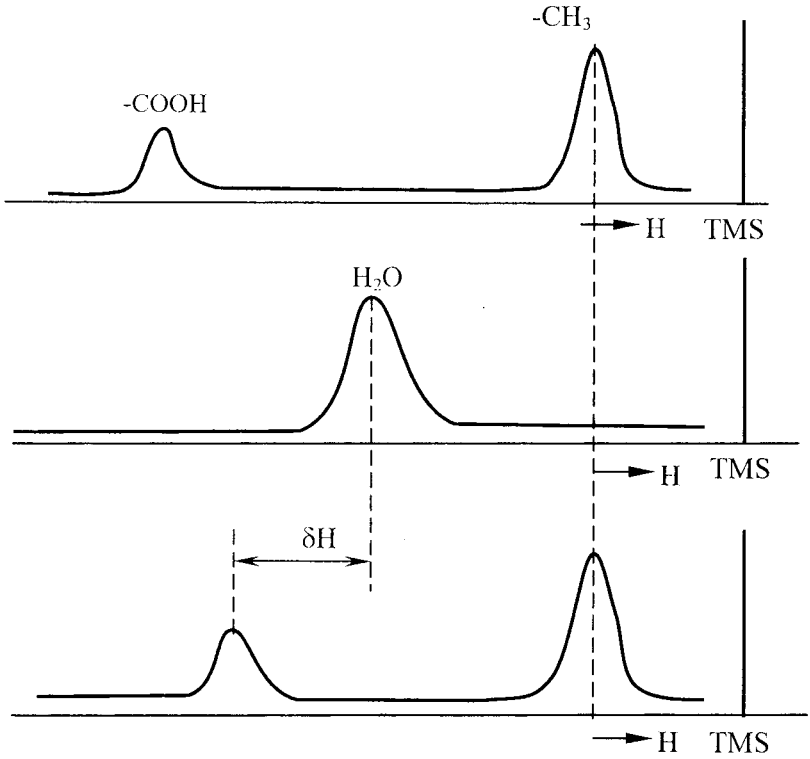
$$\frac{1}{(T_1)_{\text{ion}}} = C \cdot \mu_{\text{eff.}}^2 \cdot N_{\text{ion}} \cdot \frac{\eta}{T} \quad (54.2)$$

işarə edilmişdir və  $C$  nüvənin spinindən və digər atom sabitlərindən asılı olan əmsal,  $N_{\text{ion}}$  - vahid həcmdəki ionların sayı,  $\eta$  - özlülük əmsalı,  $T$  – mütləq temperaturdur. Protonların bir sıra məhlullarda uzununa relaksasiya müddətlərini ölçməklə həmin məhlullardakı ionların effektiv momentlərini təyin etmək olar.

## §55. NMR və kimyəvi reaksiyaların kinetikasi

Nüvə maqnit rezonansı metodunun ən vacib tətbiq sahələrindən biri sürətli proseslərin (reaksiyaların) kinetikasının tədqiqidir. Reaksiya məhsulunun NMR spektrini izləməklə reaksiyanın kinetikasını öyrənmək olar. 55.1 şəklində sirkə turşusunun ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) (a), suyun (b) və onların 1:1 nisbətindəki məhlulunun (v) NMR spektri göstərilmişdir.

Bu şəkildən görüldüyü kimi, sirkə turşusunda karboksil qrupu ( $\text{COOH}$ ) daha zəif sahədə, metil qrupu ( $\text{CH}_3$ ) isə daha güclü sahədə NMR siqnalı verir. Suyun protonlarının NMR

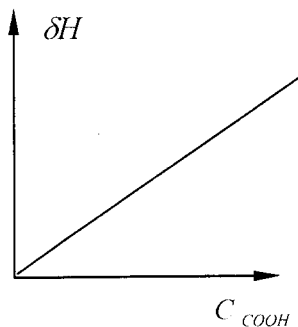


Şəkil 55.1

xətti isə bu iki xəttin arasında yerləşir. Onları qarışdırdıqda üç rezonans xəttinin suyun karboksil və metil qruplarının protonlarının rezonans xətlərinin alınacağını gözləmək olardı. Lakin təcrübədə isə metil qrupunun ayrı, su ilə karboksil qrupu protonlarının isə birgə NMR xətti müşahidə olunur. Müşahidə olunan bu sinqlet xətt sirkə turşusunun hidröksil qrupunun protonları ilə suyun protonları arasında mövcud olan böyük sürətli mübadilə ilə əlaqədar olaraq yaranır. Rezonans xətti bu iki müxtəlif kimyəvi birləşmələrdə olan protonların maqnit əhatələrinin orta qiymətinə uyğun maqnit əhatəsində qeyd olunur (fəsil I). Bu xəttin, məsələn, uyğun NMR xəttinə nisbətən  $\delta H$  kimyəvi sürüşməsi məhlulda suyun və ya sirkə turşusunun

konsentrasiyasından və onunla yanaşı bu iki qrup protonlarının mübadilə sürətindən asılıdır. Bu kimyəvi sürüşmənin sirkə turşusunun konsentrasiyasından asılılığı 55.2 şəklində göstərilmişdir.

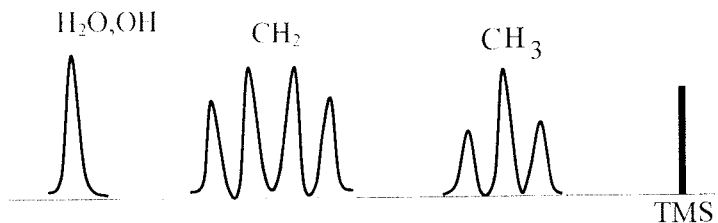
Göründüyü kimi, sirkə turşusunun konsentrasiyası artdıqca bu kimyəvi sürüşmənin qiyməti artır. Nüvə maqnit rezonansı metodunda orta əhatənin bu cür qeyd oluna bilməsi digər metodlardan (UB, İQ və s.) fərqli olaraq nüvələrin həyəcanlanması üçün lazım olan



Şəkil 55.2

xarakterik zamanın atom hadisələrinin xarakterik zamanlarından böyük olması ilə əlaqədardır. Nüvə keçidləri üçün belə böyük zaman müddətinin tələb olunması onların kiçik tezlikli elektromaqnit dalğası vasitəsilə induksiya olunması ilə bağlıdır.

Sirkə turşusunun suda məhlulunda müşahidə olunan protonların mübadilə prosesləri özünü etanol-su sistemində də biruzə verir. Bu sistemdə suyun kifayət qədər böyük miqdarında məhlulun NMR spektrində üç qrup spektral xətlər müşahidə olunur.

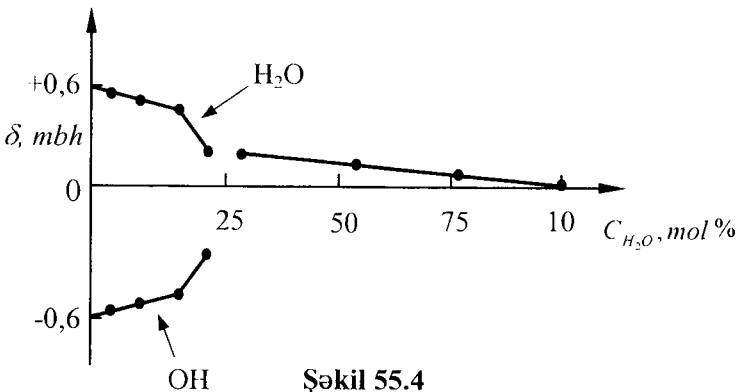


Şəkil 55.3

55.3 şəklində məhlulda suyun miqdarı 30% olan hal üçün NMR spektri göstərilmişdir. Güclü sahələrdə metilen və metil

qruplarının bir-biri ilə spin-spin qarşılıqlı təsiri nəticəsində 3 (metil) və 4 (metilen) xətdən ibarət spektr alınır.

Nisbətən kiçik sahələrdəki böyük siqnal spirtə və suda olan hidrosil qruplarının protonlarının birgə rezonans xəttidir. Bu sinqlet suyun və etanolun hidrosil qruplarının protonları arasındakı sürətli mübadilə ilə bağlıdır (§ 22) və bu qrupların ayrılıqda NMR xətlərinin arasında yerləşmişdir. Müşahidə olunmuşdur ki, suyun konsentrasiyasını 25%-ə qədər azaltdıqda bu xəttin kimyəvi sürüşməsi dəyişmir (şərti olaraq  $\delta = 0$  qəbul edirik). Lakin suyun miqdarının sonrakı azalmasında hər iki hidrosil qruplarının siqnailləri yaranır və onlar sahənin dəyişməsi istiqamətinə nəzərən müxtəlif istiqamətlərdə

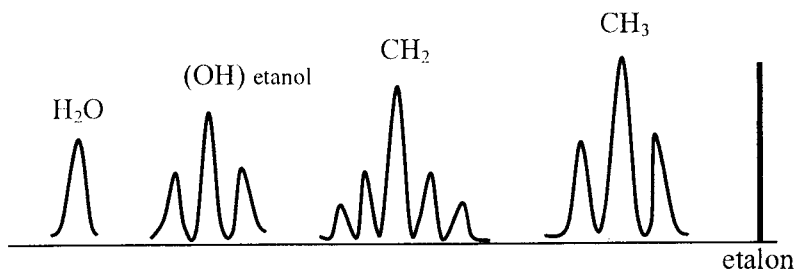


Şəkil 55.4

sürüşürlər və bu sürüşmə mübadilə praktiki olaraq aradan qalxana qədər davam edir (şəkil 55.4).

Nəhayət, etanolun hidrosil qrupu ilə metilen qrupunun protonları arasında spin-spin qarşılıqlı təsiri sayəsində hidrosil qrupunun NMR xətti tripletə parçalanır, suyun ekvivalent protonlarının NMR xətti isə parçalanmır. Bu mübadilə metilen qrupunun da NMR spektrinə təsir edir və etanolun hidrosil qrupunun protonu ilə qarşılıqlı təsir hesabına daha mürəkkəb multipletə çevrilir. Bu zaman qarşılıqlı təsir sabitləri eyni olsaydılar, onda birinci tərtib spektrlərdə olduğu kimi ( $J \ll \delta$ )

(şəkil 55.5), metilenin NMR siqnalı  $z = 2n + 1 = 5$  xətdən ibarət olardı. Burada  $n$  – NMR xəttini parçalayan protonların sayıdır (metil qrupunun üç, hidrksil qrupunun bir protonu).



Şəkil 55.5

Lakin təcrübədə daha mürəkkəb spektr alınır ki, bu da spin-spin qarşılıqlı təsir sabitlərinin eyni olmaması ilə əlaqədardır. Belə mürəkkəb spektrlər VI fəsilə araşdırılmışdır.

Etanolun metilen və hidrksil qruplarının protonları arasında mübadilə sürəti, məsələn, temperaturun artması ilə artarsa, multipletlik aradan qalxır və bu proses suyun protonlarının və etanolun hidrksil qrupunun protonlarının NMR xətlərinin mübadilə hesabına birləşməsindən daha sürətlə gedir.

Sürətli mübadilə zamanı hidrksil qrupunun protonları sudan spirtə tərəf və spirdən suya tərəf hərəkət edirlər, bir maqnit əhatəsində olurlar və ona uyğun siqnal vermirlər. Bunun nəticəsində metilen protonlarının NMR siqnalı parçalanmır.

Qeyd olunduğu kimi, rezonans xəttinin spirtin hidrksil protonu ilə metilen protonları arasındakı qarşılıqlı təsir hesabına parçalanması spirt hidrksili ilə suyun NMR xətlərinin birləşməsinə nisbətən tez aradan qalxır. Bu, ona görə baş verir ki, spirtin hidrksil qrupunun protonu ilə metilen qrupunun protonları arasındakı spin-spin qarşılıqlı təsir sabiti  $J = 5$  Hz olduğundan, bu protonların müxtəlif əhatələrdə yaşama müddəti  $\tau \leq 0,07$  san olduqda, hər iki qrupa məxsus protonların NMR

xətləri birləşir, su ilə spirtin protonlarının NMR xətləri arasındakı nisbi kimyəvi sürüşmə isə  $\delta(OH)_{spirt} - \delta(OH)_{su} = 30 \text{ Hz}$  olduğundan bu xətlərin birləşməsi  $\tau \leq 0,15$  san müddətində baş verir. Göründüyü kimi, eyni bir mübadilə prosesi NMR xətlərinə müxtəlif cür təsir edir. Bu isə su ilə spirt arasındakı proton mübadiləsi prosesinin iki sürət sabitlərini tapmağa imkan verir.

Belə ki, bu sabitlər spirtə suyun konsentrasiyasını artırdıqda spirtin hidroksili ilə metilen qrupunun spin-spin qarşılıqlı təsiri hesabına yaranmış parçalanmanın aradan götürülməsini və su ilə spirt hidroksil qrupları protonlarının NMR siqnallarının birləşməsini tədqiq etməklə tapıla bilər. Bu sabitlər eyni zamanda verilmiş konsentrasiyalı spirt-su sistemində mübadilə sürətini müxtəlif temperaturalarda tədqiq etməklə də təyin oluna bilər.

## §56. Nüvələrin izotoplarının təyini

Nüvə maqnit rezonansı vasitəsilə maddələrin izotop tərkibini müəyyənələşdirmək olar. Təbiidir ki, nüvənin təyin olunan izotopu maqnit momentinə malik olmalıdır. Onda, məlumdur ki, qarışıqda müəyyən  $i$ -ci izotop üçün rezonans udulma şərti

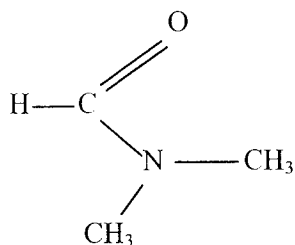
$$\omega_{i \text{ izotop}} = \gamma_{i \text{ izotop}} \cdot H_o = \frac{e}{2m_{i \text{ izotop}} \cdot c} H_o \quad (56.1)$$

kimi olar. Burada  $\omega_{i \text{ izotop}}$  -  $i$ -ci nüvənin rezonans tezliyi,  $\gamma_{i \text{ izotop}}$  - həmin izotopun hiromaqnit nisbəti,  $e$  - nüvənin yükü,  $c$  - işığın boşluqdakı sürəti,  $m_{i \text{ izotop}}$  - həmin izotopun kütləsidir. Maddələrin proton tərkibini müəyyən etdikdə NMR metodunun kütlə spektroskopiyası metodundan üstünlüyü ondan ibarətdir ki, eyni xarici maqnit sahəsində müxtəlif izotopların re-

zonans xətləri bir-birindən çox uzaqda yerləşirlər və bu zaman izotopların spektrlərinin ayırd olunması problemi aradan çıxır. Protonları müəyyən etmək üçün NMR metodundan istifadə etdikdə çatışmayan cəhət ondan ibarətdir ki, müxtəlif maqnit nüvələrini əhatə etmək üçün bir çox qurğuların olması tələb olunur.

### §57. NMR və kimyəvi rabitə xətti ətrafında fırlanma

NMR spektroskopiyasının ən vacib tətbiq sahələrindən biri molekulda funksional qrupların kimyəvi rabitələr ətrafında fırlanma sürəti ilə NMR parametrləri arasındakı əlaqənin tədqiqidir. Bu istiqamətdə ilk tədqiq olunan maddələrdən biri kimyəvi quruluşu 57.1 şəklində göstərilən dimetil formamiddir.

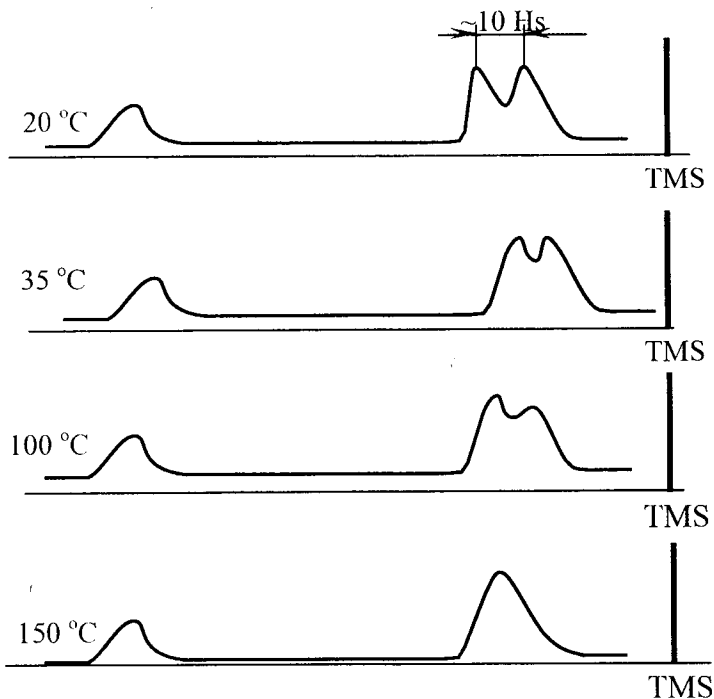


Şəkil 57.1

Dimetilformamidin müxtəlif temperaturlarda nüvə maqnit rezonansı spektri (rezonans tezliyi=40 Mhs) 57.2 şəklində

göstərilmişdir. Bu şəkildən göründüyü kimi, aşağı temperaturlarda spektr bir sinqletdən və bir dubletdən ibarətdir. Kiçik sahələrdəki sinqlet bütün parametrlərinə görə formil qrupunun protonunu, böyük sahələrdəki dublet isə sözsüz ki, metil qruplarının protonlarını xarakterizə edir.

Metil qruplarını xarakterizə edən dublet iki səbəbdən meydana gələ bilər. Birincisi, hər iki metil qrupunun protonları maqnit ekvivalent nüvələrdir və bu dublet formil qrupunun protonu ilə onların spin qarşılıqlı təsiri nəticəsində  $\left(2nJ + 1 = \frac{1}{2}\right)$  meydana gəlmişdir. Lakin əgər belə olsaydı, onda metil qrupları də öz növbəsində formil qrupunun



Şəkil 57.2

protonunun NMR xəttini 7 xəttə  $\left(2J + 1 = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot 6 + 1 = 7\right)$

parçalayardı. Hər iki halda  $n$  – parçalayan qrupdakı nüvələrin (protonların) sayıdır. Deməli, spin-spin qarşılıqlı təsiri metil qruplarının dubletinin meydana gəlməsinə səbəb ola bilməz.

İkinci halda isə metil qruplarının maqnit ekvivalent olmadığını fərz etsək, onda doğrudan da onların maqnit əhatələrinin bir-birindən az fərqlənməsi nəticəsində bir-birinə yaxın iki rezonans xətləri, yəni dublet meydana gəlir. İkinci variantın düzlüyünü spektrin temperaturdan asılılığı da sübut edir. Temperaturu artırıdıda metil qruplarının dubleti tədricən birləşərək sinqlet xətt əmələ gətirir. Bunun səbəbi ondan



ibarətdir ki, metil qrupları CO-N kimyəvi rəbitəsi ətrafında fırlanırlar. Kiçik temperaturalarda ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  --  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) fırlanma sürəti kiçik olduğundan metil qrupları müxtəlif sahələrdə olurlar və hər biri öz NMR xəttini verir. Temperatur artdıqca (şəkil 57.2) fırlanma sürəti artır və müəyyən temperaturda ( $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) bu sürət o qədər böyük olur ki, metil qrupları eyni bir orta maqnit əhatəsində olurlar, bir eyni tezlikdə rezonans udulması baş verir və dublet sinqletə çevrilir.

### §58. Güclü elektrolitlərin məhlulları

Güclü elektrolitlərdə su molekullarının, prinsipcə, üç vəziyyəti və ya maqnit əhatəsi mövcuddur. Bunlar kationların, anionların və digər su molekullarının yaxınlığında olan su molekullarıdır. Məhlulun kiçik konsentrasiyalarında su protonlarının yeganə NMR xəttinin (sinqlet) olması, yəni onun kimyəvi sürüşməsinin bütün üç vəziyyətə uyğun kimyəvi sürüşmələrinin aralarında olmasının səbəbi protonların bu üç vəziyyət arasındakı yerdəyişmələrinin, yəni mübadilənin böyük sürətlə baş verməsi ilə əlaqədardır. Su molekullarının ionlar arasında bərabər paylanmış hallarda kimyəvi sürüşmənin ionların konsentrasiyasından asılılığı xətti xarakter daşıyır. Bu xətti asılılıqdan kənara çıxma nöqtəsi (konsentrasiyası) ionların məhlulda qablaşması və ionun protonu ekranlaşdırıcı təsirə malik olduğu maksimal məsafə haqqında informasiya verə bilər. Bu zaman müsbət ionu əhatə edən su molekulları elə istiqamətlənmiş olurlar ki, oksigen atomu iona yaxın yerləşir. Mənfi ionlar üçün isə əks istiqamətlənmə baş verir.

Lakin hər iki halda elektronlar oksigen atomuna doğru itələndikləri və əsas etibarlı ilə onda lokallaşdıqları üçün su molekullarının protonları təmiz suya nisbətən daha az ekranlaşmış olurlar. Bundan əlavə, su molekullarının ekranlaşmasına elektroliti suya əlavə etdikdə onların suyun hidrogen rəbitəsi

körpücüklərindən təşkil olunmuş strukturunu dağıtması da güclü təsir göstərir. Bu halda, qarşılıqlı induksiya olunmuş dipolların yox olması hidrogen atomunun ətrafındakı elektron sıxlığını artırır və bu da öz növbəsində kimyəvi sürüşmənin dəyişməsinə səbəb olur.

Şuləri və Aldera göstərmişlər ki, kiçik ionların yaratdığı güclü polyarizasiya su protonlarının NMR siqnalını zəif sahələr, suyun strukturunu güclü dağıtma qabiliyyətinə malik olan böyük ionlar isə bu siqnalı güclü sahələr istiqamətinə sürüşdürürlər. Onların bir sıra məhlullar üçün

$$\delta = \frac{H_{H_2O} - H_{mm}}{H_{H_2O}} \cdot 10^7 \quad (58.1)$$

ifadəsi vasitəsi ilə təyin etdikləri kimyəvi sürüşmələr 58.1, *a* və 58.1, *b* şəkillərində göstərilmişdir. Burada  $H_{H_2O}$  və  $H_{mm}$ , uyğun olaraq, verilmiş tezlikdə su üçün (xarici etalon kimi) və elektrolit məhlulu üçün proton rezonans xətlərinin müşahidə olunduğu sahələrin qiymətləridir.

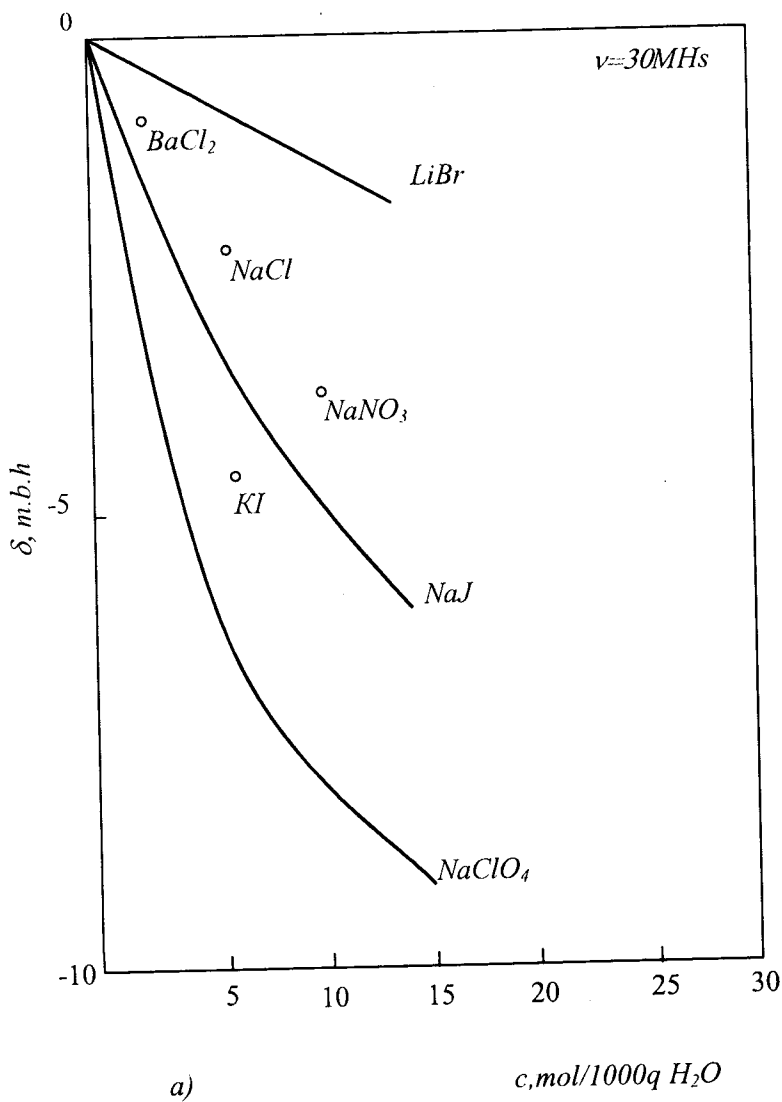
Alınmış nəticələrdən məlum olur ki, hər bir ion elektrolitin yaratdığı ümumi kimyəvi sürüşməyə öz payını verir. Beləliklə, elektrolitin yaratdığı kimyəvi sürüşmənin ümumi qiyməti

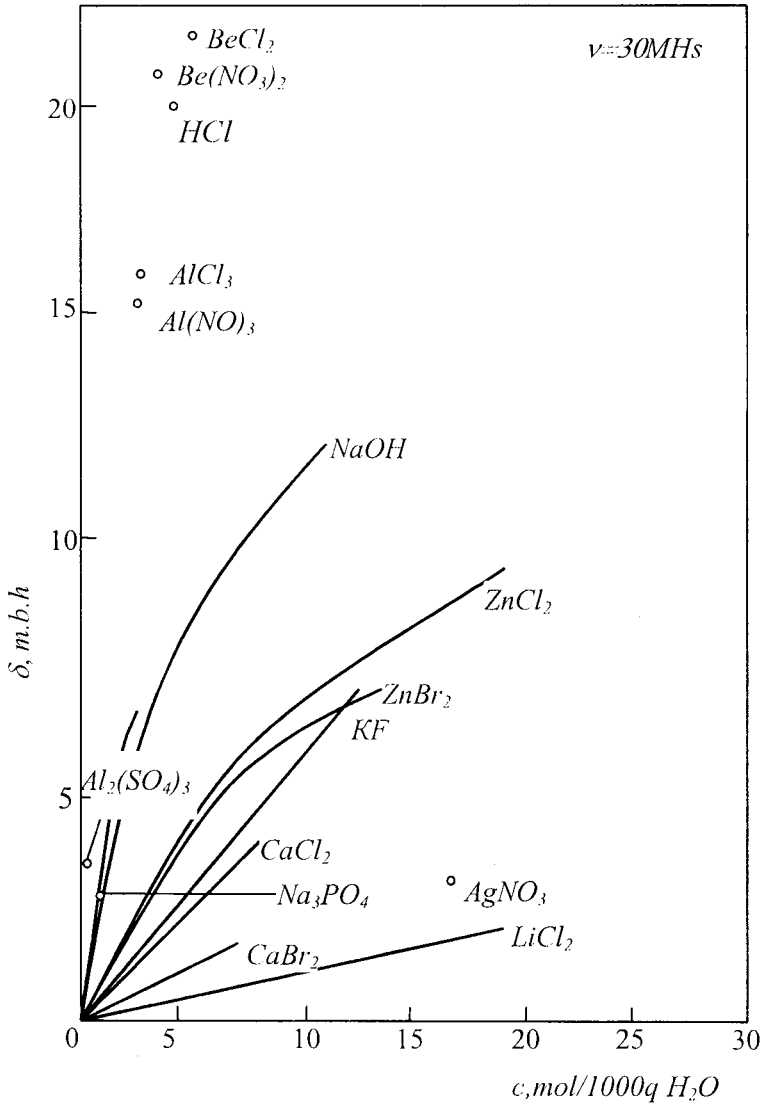
$$\delta = c(n^+ \delta^+ + n^- \delta^-) \quad (58.2)$$

düsturu ilə təyin olunur. Burada  $\delta^+$  və  $\delta^-$  müsbət və mənfi ionların yaratdığı nisbi molyal sürüşmələr,  $n^+$  və  $n^-$ , uyğun olaraq, duzun bir molu dissosiasiya etdikdə əmələ gələn müsbət və mənfi ionların sayıdır. Konsentrasiya 1000 *q* suya düşən mollarla ölçülür. Birvalentli ionlar üçün alınan nəticələri müəlliflər belə ümumiləşdirmişlər:

1) Alınan nəticələr güclü bağlı su molekullarından ibarət səlt hidrat örtüyü təsəvvürləri ilə uyğun gəlmir.

2) İonun radiusu artdıqca onun su molekullarını koordinasiya etmə qabiliyyəti sürətlə və müəyyən qanunauy-





**Şəkil 58.1**

ğunluqla azalır.

3) Hidrat laylarında su molekullarının "effektiv" sayının qiymətləri digər metodlarla təyin olunmuş qiymətlər ilə üst-üstə düşür.

### §59. Güclü elektrolitlərin termodinamik dissosiasiya sabitinin təyini

Kombinasiya səpilməsi spektrlərinin intensivliklərinin ölçülməsi ilə yanaşı NMR spektroskopiyası güclü elektrolitlərdə dissosiasiya əmsalının və termodinamik dissosiasiya sabitinin təyin edilməsinə imkan verir. Hud, Reyli və Redmix proton rezonansı spektrlərinə görə azot turşusunun dissosiasiya sabitini təyin etmişlər. Turşunun suya daxil edilməsi ilə su protonlarının kimyəvi sürüşməsinin ( $\delta$ ) qiyməti

$$\delta = (H_{H_2O} / H - 1) \cdot 10^6 + D \quad (59.1)$$

ifadəsindən alınır. Burada  $H_{H_2O}$  - xarici etalon kimi götürülmüş suyun rezonans xətti müşahidə olunan maqnit sahəsi,  $H$  - elektrolit məhlulu üçün NMR signalı müşahidə olunan maqnit sahəsidir,  $D$  - diamaqnit qavrayıcılıqlarının fərqinə görə edilmiş düzəlişdir. Bu düzəliş

$$D = \left( \frac{2\pi}{3} \right) (\chi - \chi_{H_2O}) \cdot 10^6 \quad (59.2)$$

düsturundan tapılır. Burada  $\chi$  - məhlulun həcmi qavrayıcılığı,  $\chi_{H_2O}$  - suyun həcmi qavrayıcılığıdır. Müşahidə olunan kimyəvi sürüşmə hidrogenlərin ümumi sayına nisbətən  $H_3O^+$  ionlarında protonların  $p$  görünən və ya stexiometrik molyar payından xətti asılı olur.

$$\delta = 0,5(\delta_3 - \delta_2)p + 1,5\delta_2 - 0,5\delta_3$$

$$\delta_2 = 4,25 \quad (p=1) \quad (59.3)$$

$$\delta_3 = 7 \quad (p=3)$$

Burada  $\delta_2$  -  $\text{H}_3\text{NO}_4$  monohidratının müşahidə olunan kimyəvi sürüşməsi,  $\delta_3$  - susuz  $\text{HNO}_3$  molekulunun kimyəvi sürüşməsidir. Məlum olduğu kimi  $p$  kəmiyyətini

$$p = \frac{3x}{2-x} \quad (59.4)$$

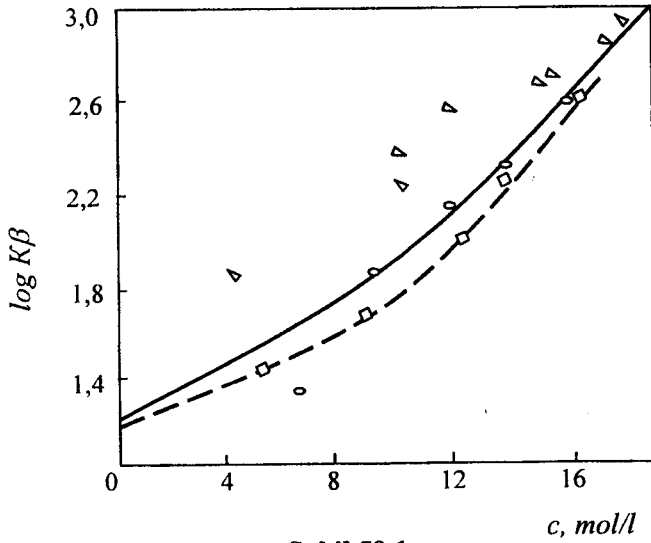
düsturu ilə tapmaq olar.  $x$  - turşunun stexiometrik molyar payıdır. Əgər  $p$ -nin qiyməti 1-3 intervalındadırsa, məhlulda azot turşusunun əsasən yuxarıda qeyd olunan iki forması mövcud olur. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, məhlulda turşunun çox kiçik konsentrasiyalarında nitrat və hidrogen ionlarının, böyük konsentrasiyalarında isə nitroniti ionlarının olması ehtimalı vardır.  $p$ -nin kiçik qiymətlərində (0,0-0,3)  $\delta$  ilə  $p$  arasında limit qiyməti  $\delta_1 = 11,82$  olan xətti asılılıq müşahidə olunur.  $p < 1$  olduqda  $\alpha$  dissosiasiya əmsalı

$$\frac{\delta}{p} = \delta_1 \alpha + \delta_2 (1 - \alpha) \quad (59.5)$$

düsturundan,  $K$  termodinamik dissosiasiya sabiti isə

$$K\beta = \frac{a}{c} (1 - \alpha) \quad (59.6)$$

düsturundan təyin olunur. Burada  $\beta$  turşusunun dissosiasiya olunmamış molekulların aktivliyi,  $a$  - azot turşusunun aktivliyidir,  $c$  - turşunun mol/litr vahidlərində konsentrasiyasıdır. 59.1 şəklində müxtəlif müəlliflərin tədqiq etdikləri  $lq K\beta - c$  asılılığı göstərilmişdir. Redlix və Reyli  $K = 22$  qiymətini almışlar ki, bu da onun müxtəlif metodlarla alınan qiymətinə ( $k = 21$ ) çox yaxındır.



Şəkil 59.1

NMR metodu vasitəsilə sulfat turşusu, xlorid turşusu, sirkə turşusu yod turşusu və s. kimi bir çox turşular tədqiq edilmişdir.

Bu NMR spektrlərinə görə dissosiasiya sabitlərinin təyin olunmasına imkan yaradır  $H_3O^+$  (və  $OH^-$ ) qruplarının NMR siqnalı suyun ( $H_2O$ ) NMR siqnalına nisbətən 10 m.b.h. qədər daha kiçik sahələrdə müşahidə olunur, yəni sahənin kiçik qiymətlərinə doğru sürüşmüş olur. Bir sıra müəlliflər bu sürüşməni həm  $H_3O^+$ , həm də  $OH^-$  ionlarında bütün ion yükünün oksigen atomunda lokallaşması ilə izah edirlər.

### §60. Komplekslərin əmələ gəlməsi

NMR metodu ilə kompleks əmələ gəlmənin adicə assosiasiya və solvatasiyadan tutmuş kovalent rabitələrin əmələ gəlməsinə qədər bütün növlərini tədqiq etmək olur.

Zəif komplekslərin əmələ gəlməsini öyrənmək üçün nüvə-

sinin spini  $J = \frac{3}{2}$  olan natrium ionu daha əlverişlidir. Nisbətən

zəif olan qarşılıqlı təsirlərin NMR metodu ilə tədqiq oluna bilməsi nüvənin böyük maqnit momenti və nəzərə çarpacaq kvadrupol momentinin olması ilə əlaqədardır. Yüklərin paylanması və bununla əlaqədar elektrik sahəsinin paylanması natrium ionunda sferik simmetriyaya malikdir. Bu simmetriya bu və ya digər yolla pozulduqda nüvənin kvadrupol momentinin assimetrik elektrik sahəsi ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində NMR xəttinin eni böyüyəcəkdir. Həm ionların assosiasiyası, həm kovalent rabitənin yaranması, məhz assimetrikliyi yarıdan səbəblərdirlər.

NMR metodu ilə tədqiq olunan NaF, NaCl, NaB<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, NaClO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> duzlarının və NaOH qələvisinin tədqiqi zamanı Na nüvəsinin NMR xəttinin kimyəvi sürüşməsi müşahidə olunmamışdır. Bu nəticələr onu göstərir ki, çox güclü elektrik qarşılıqlı təsiri NMR xəttinin enini o qədər artırır ki, nəticədə kimyəvi sürüşmə müşahidə olunmur.

Alınan nəticələrə görə yuxarıda qeyd olunan kimyəvi birləşmələri iki sinfə bölmək olar:

1) NMR signalının amplitudu konsentrasiyadan asılı olan və NMR xəttinin eni konsentrasiyadan asılı olmayan birləşmələr.

2) NMR xəttinin eni konsentrasiya artdıqca artan, intensivliyi və ya amplitudu isə maksimumdan keçən birləşmələr.

İkinci sinif birləşmələrə fosfatlar, oksid və ketoturşuların duzları və spirtlər aiddirlər. Bu birləşmələrin NMR signalında müşahidə olunan effekt natrium ionu ilə anionlar arasında zəif komplekslərin yaranması ilə əlaqədardır. NMR xəttinin intensivliyinin müəyyən qədər azalması və xəttin eninin artması anionun növündən asılı olmayıb, konsentrasiyası 7-8n-dan böyük olan məhlullar üçün müşahidə olunmuşdur.

Məhlulun konsentrasiyasının artması zamanı NMR xəttinin eninin və intensivliyinin dəyişməsi ion cütlərinin əmələ gəl-



məsinin müxtəlif mərhələlərini əks etdirir.

NMR spektroskopiyası metodunun ən maraqlı tətbiq sahələrindən biri kationların hidratlaşmasının tədqiqidir. Akstam suda həll olmuş çoxlu sayda duzlarda ionların hidratlaşmasını tədqiq etmişdir və çox mühüm nəticələr almışdır.

Pirson və əməkdaşları NMR xəttinin enini bir sıra məhlullar üçün ölçərək spinə relaksasiya müddətinə  $T_2 = (\pi\Delta\nu)^{-1}$  düsturu vasitəsilə hesablamışlar.

## §61. Hidrogen rabitəsi

Məhlullarda baş verən bir çox hadisələr hidrogen rabitəsi ilə əlaqədardır. Molekuldaxili hidrogen rabitəsi mövcud olan mürəkkəb üzvi birləşmələri və məhlulda həll olmuş maddələrlə həlledici arasında molekullararası hidrogen rabitələri vasitəsilə həyata keçən qarşılıqlı təsirləri öyrənmək üçün hidrogen rabitələri haqqında əsaslı məlumatların olması çox vacibdir. Hidrogen rabitəsi maddənin bütün aqreqat hallarında ola bilər. Təmiz mayelərdə və məhlullarda mövcud hidrogen rabitələrini tədqiq etmək üçün yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan NMR spektrometrləri, bərk cisimlərdə hidrogen rabitəsini öyrənmək üçün isə enli xətti NMR spektrometrləri tətbiq olunur.

Hidrogen rabitələri vasitəsilə yaranan molekullar qruplaşması əksər hallarda özünəməxsus müəyyən stexiometriyaya və fəza quruluşuna malik olur. Bu qruplaşma ilə onun fraqmentləri arasında tarazlıq sürətlə bərpa olunur və dönən proses olur. Hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edən hidrogen atomu NMR spektrində bir xətt (sinqlet) verir. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, molekulun bir hidrogen rabitələri sistemindən digərlərinə keçməsi üçün sərf olunan zaman müddəti təcrübəni aparmaq üçün lazım olan zaman müddətindən kiçik olur ( $10^{-3}$  san).

Qeyd etmək lazımdır ki, hidrogen rabitələri olan sistemlə-

rin tarazlıq sabitlərini və termodinamik funksiyalarını təyin etmək üçün infraqırmızı spektroskopiya (İQ) metodu çox vacib rol oynayır. Bu metod udma zolaqlarının monomer halı ilə müqayisədə nisbi intensivliklərin ölçülməsinə əsaslanmışdır. Lakin NMR metodu İQS metoduna nisbətən bir sıra üstünlüklərə malikdir. Xüsusi halda NMR metodu ilə hidrogen rabitəsi çox asan müşahidə olunur, çünki qarşılıqlı təsirdə hidrogen atomunun spesifik rolu aşkar olunur.

NMR metodunu tətbiq etməklə:

- 1) hidrogen rabitəsində iştirak edən protonların kimyəvi sürüşməsi;
- 2) hidrogen rabitəsinin mübadilə və dissosiasiya müddətləri;
- 3) hidrogen rabitəsi olan sistemlərdə uzununa ( $T_1$ ) və eninə ( $T_2$ ) relaksasiya müddətlərinin dəyişməsi;
- 4) hidrogen rabitələri vasitəsilə yaranmış kristallarda hidrogen atomunun vəziyyəti haqqında faydalı məlumatlar almaq olar.

Hidrogen rabitəsinin təbiətinin tədqiqi kimyəvi rabitələrin nəzəriyyəsinin inkişafına çox böyük təkan vermişdir.

Hidrogen rabitəsinin ən çox yayılan və qəbul olunan modellərindən biri elektrostatik modeldir. Bu modeldə hidrogen rabitəsi rabitə əmələ gətirməyən elektronların yükünü rabitələrin hidridləşməsinə uyğun paylanması əks etdirən nöqtəvi yüklər toplusu kimi qəbul edilir. Su üçün hidrogen rabitəsinin bu təsəvvürlərə uyğun hesablanmış dissosiasiya enerjisinin qiymətinin (6 kkal/mol) bu kəmiyyətin təcrübədən tapılmış qiymətinə yaxın olması bu modelin xeyrinə olmuşdur. Lakin bu model hidrogen rabitəsi yarandıqda müşahidə olunan hadisələrin heç də hamısını, məsələn,

1) A-H rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun infraqırmızı udma zolağının intensivliyinin artmasını;

2) hidrogen rabitəsinin enerjisi ilə dipol momentlərinin arasında korrelyasiyanın olmamasını;

3) A-H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun infraqırmızı udulma zolağının intensivliyinin azalmasını və s. izah edə bilmir.

Pimental  $HF_2^-$  ionunda hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsini molekulyar orbitalar metodu ilə keyfiyyətcə izah etmişdir. Pimentala görə bir elektron cütü hər ikisi nisbətən zəif olan iki rabitəyə "gərilmiş" molekulyar orbitalda yerləşir (üçmərkəzli orbital).

Digər elektron cütü fluor atomlarının artıq yükü yerləşən birləşdirici olmayan orbitalda yerləşir. Ümumi halda, hidrogen atomu ilə aralanmış atomlar üçün yüklərin lokallaşması bu atomların nisbi elektromənfilii ilə müəyyən olunur. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi üçün ən əlverişli hal, bu atomların elektron cütünü öz birləşdirici olmayan orbitalını qəbul etmək üçün kifayət qədər elektromənfi olduqları halda yaranır. Pimental və Mak-Kleiman belə hesab etmişlər ki, bu cür təsəvvürləri elektromənfilii kiçik olan atomlara da tətbiq etmək olar. Lakin bu o vaxt mümkün olar ki, birləşmələrdə elektron çatışmazlığı onun və ona görə onların birləşdirici olmayan orbitalları boş olsun. Məsələn, benzofenondakı karbonil qrupunun hidrogen rabitəsi əmələ gətirmə qabiliyyəti bu birləşmənin heksanda və ya etanolda həll olmasından asılı olaraq müxtəlif olur. Həllədiçi etanol olduqda onun hidrogeni özünü yürüklüyü böyük olan atom kimi aparır, həllədiçi heksan olduqda isə həllədicinin hidrogeni özünü həddən çox bağlı atom kimi aparır. Beləliklə, karbohidrogenlərin C-H qruplarındakı hidrogen atomu əsasən  $1s$  – orbitalına uyğun valent halında, N-H və ya O-H qruplarının hidrogen atomları isə  $2s$  və ya  $2p$  atom orbitallarına uyğun valent halında olmaqla iştirak edirlər. Paulinq bu ideyaya əsaslanaraq Şreder potensial funksiyalarından istifadə etməklə hidrogen rabitələrini təsvir etmişdir. O, hesab etmişdir ki, hidrogen rabitəsinin möhkəmliyi A-B məsafəsi ilə müəyyən olunur.

Beləliklə, o təmiz mayələrdə və məhlullarda əmələ gələn

zəif hidrogen rabitəsinin və bir çox kristallik maddələrdə və A-B məsafəsi kiçik olan digər maddələrdə güclü hidrogen rabitəsinin nəzəriyyəsini vermişdir. Hesablamalar üçün ən əlverişli olan O-H---O sistemi seçilmişdir. H-B kovalent rabitəsinə xarakterizə etmək üçün hidrogen atomunun iki ilkin ortoqonal orbitallarından biri olaraq həyəcanlanmış (Ridberq) orbitalı seçilmişdir. Hidrogen atomunun bu əlavə orbitalı rabitə əmələ gətirmək üçün A-H zəiflədici orbitalından özünün fəza quruluşuna görə daha əlverişlidir. A və B atom orbitalları *s* və *p* orbitallarından qurulmuş hibrid orbitalı kimi seçilmişdir. Hesablamalar göstərmişdir ki, hidrogen rabitəsi yükün çox kiçik miqyası zamanı da yarana bilər. Bu nəzəriyyənin köməyi ilə hidrogen rabitəsi hesabına O-H rabitəsinin infraqırmızı udulma zolağının intensivliyinin artmasını və xəttin enlənməsini izah etmək olur. Hidrogen atomunda elektron yükünün böyük dəyişmələri (O-O məsafəsi sabit götürülür) bir neçə rəqs periodu müddətində rabitənin qırılmasının ehtimalının böyük olduğunu göstərir. Lakin O-O məsafələri müxtəlif olan assosiasiyalar da mövcud ola bilər və ona görə də hidrogen rabitələri olan maddələrdə ola bilsin ki, bu məsafələrin statistik paylanması baş verir.

O-O məsafələrinin hər bir qiymətinə özünə məxsus müəyyən gücə malik hidrogen rabitəsi uyğun gəlir və ona görə də O-H valent rəqslərinin tezliyi müxtəlif kəmiyyətlər qədər sürüşür. Bu qarışan zolaqların bir-birini örtməsi udma zolağının enini artırır. Paulinqin nəzəriyyəsi hətta hidrogen rabitələri hesabına assosiasiyalar əmələ gəlməsi zamanı dipol momentlərinin müşahidə olunan artmasını əvvəlcədən xəbər vermişdir.

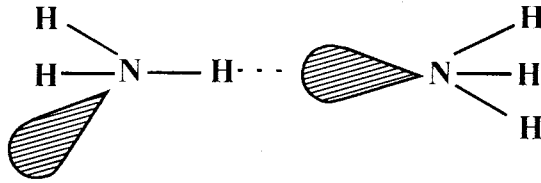
Hidrogen rabitəsi yarandıqda NMR spektrindəki hidrogen nüvəsinə uyğun siqnal, aromatik birləşmələr istisna olmaqla, bütün birləşmələrdə sahənin kiçik qiymətləri istiqamətində sürüşür. Müşahidə olunan bu sürüşmələr elektronların donorlarının elektromənfiliyi baxımından, əslində, qərribə görünür,

çünkü çoxlu sayda təcrübələrdə hidrogen rabitəsinin yaranması nəticəsində əmələ gələn kimyəvi sürüşmənin qiyməti ilə elektronun donoru olan atomların elektromənfilikləri arasında heç bir korrelyasiya müşahidə olunmamışdır. Məsələn, dövrü sistemin birinci qrup elementləri üçün hidrogenin NMR xətti zəif sahələr istiqamətində, ikinci qrup elementləri üçün isə güclü sahələr istiqamətində sürüşmə müşahidə olunur. Aparılan çoxlu sayda təcrübələr göstərir ki, anizotropiya və elektrik sahələri effekti olmadıqda hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edən hidrogen nüvəsinin ətrafında elektron sıxlığı artır, lakin bu elektronların sıxlıqlarının paylanması xarakteri elədir ki, bu nüvənin maqnit ekranlaşması azalır. Şneyder, Bernsteyn və Popl A-H rabitəsi olan molekulun qaz halından A-H---B hidrogen rabitəsi olan sistemə keçdikdə induksiya olunmuş cərəyanların yaratdıqları sahələrin dəyişməsinə baxmışlar və müəyyən etmişlər ki, bu dəyişmə 1) B atomunda induksiya olunan cərəyanların birbaşa yaratdığı maqnit sahəsində protona təsiri; 2) B atomunun vasitəsilə A-H rabitəsinin polyarizəlməsi H-ın hidrogen atomunun ekranlanmasına təsiri kimi iki səbəbdən baş verir.

Birinci effekt induksiya olunan cərəyanlar modelinə əsaslanan nəzəriyyə ilə yaxşı təsvir olunur. Bu effekt B atomunun təbiətindən asılıdır və xətti molekullar üçün xətti hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi protonun ekranlaşmasını artırır. Bu o deməkdir ki, aromatik sistemlərdən başqa digər sistemlərdə müşahidə olunan kimyəvi sürüşmələr əsas etibarilə ikinci effektlə əlaqədardır. Hidrogen rabitəsinə elektrostatik effekt kimi baxılırsa, onda bu effekt özünü onda göstərir ki, B atomunun paramaqnit payı hesabına A-H rabitəsi ətrafında asimmetrik elektrik sahəsi yaranır.

Şneyder, Bernsteyn və Popl hesab edirlər ki, hidrogen rabitəsində iştirak edən hidrogen atomunun NMR signalının kimyəvi sürüşməsi əsas etibarilə elektron donoru olan B atomunun elektrostatik sahəsinin olması nəticəsində A-H rabitəsində diamaqnit sirkulyasiyanın azalması ilə əlaqədardır.

Tameka da hesab edir ki, hidrogen rabitəsinin ekranlaşma sabitinə təsiri molekullarası qarşılıqlı təsir və polyarizasiya kimi iki bir-birinə zidd olan effektlərin cəmindən ibarətdir. O, öz metodundan ammiak molekulunun hidrogen nüvəsinin kimyəvi sürüşməsinə qiymətləndirmək üçün istifadə etmiş və hidrogen rabitəsinin hər iki effekti nəzərə almaqla ekranlaşma sabitinə təsirini hesablamışdır. Bir ammiak molekulunun N-H oxunun digər molekulun bölünməz elektron cütünün orbitali ilə kollinear olduğunu qəbul edərək (şəkil 61.1) o göstərmişdir



Şəkil 61.1

ki, hidrogen nüvəsinin ekranlaşma sabitinə molekullarası effektdə görə qiyməti

$$\sigma' = - \frac{[0,1985(1 + \lambda \cdot A) - 0,0093(\lambda^2 + \lambda A)] \cdot 1,775 \cdot 10^{-5}}{2(1 + 2\lambda \cdot A + \lambda^2)} \quad (61.1)$$

kimi təyin olunur. Burada  $\Delta$  - tetroqonal simmetriya üçün örtmə inteqralı,  $\lambda$  - elektromənfilik parametridir. Hesablamalar göstərmişdir ki,  $\sigma' = -1,02 \cdot 10^{-6}$  olur.

Polyarizasiya effektinin ekranlaşma sabitinə verdiyi pay isə

$$\sigma'' = \frac{(0,554 - 3\lambda^2) + 2,9604\lambda + 2,1704 \cdot 1,7748 \cdot 10^{-6}}{\lambda^2 + 1,191\lambda + 1} \quad (61.2)$$

düsturundan hesablanmış və  $\sigma'' = -0,45 \cdot 10^{-6} m.b.$  olmuşdur. Beləliklə, ekranlaşma sabitinə təyin olunmuş ümumi dəyişməsi  $\sigma = \sigma' + \sigma'' = -1,47 \cdot 10^{-6}$ , onun  $\sigma_{tecr.} = 1,05 \cdot 10^{-6} m.b.$  təcrübi qiyməti ilə çox yaxın olur.

## §62. NMR spektrlərinin təhlili, ümumi hal

Pimental və Mak-Klellan hidrogen rabitəsini tədqiq etdikdə bir sıra praktiki qaydalara əməl olunmasının zəruriliyini göstərmişlər:

1) həqiqi təmiz həlledicilər seçilməli və onların hidrogen rabitəsi yarada bilmək qabiliyyətləri nəzərə alınmalıdır;

2) məhlulun konsentrasiyasını dəyişməklə NMR spektrində baş verən dəyişikliklər müşahidə olunmalıdır. Molekullararası assosiasiya prosesinə nəzarət etmək və hətta dimerə qədər dissosiasiyaya nail olunması üçün mümkün qədər kiçik konsentrasiyalar götürülməlidir;

3) kimyəvi sürüşmələr müxtəlif temperaturalarda ölçülməlidir;

4) kimyəvi sürüşmələri düzgün identifikasiya etmək üçün deytronlaşdırma aparılmalıdır.

Kimyəvi sürüşmələrin konsentrasiyadan asılılığı müxtəlif fenolların  $\text{CCl}_4$ -də məhlullarında ilk sistemli tədqiqi Xaqqins və Pimental tərəfindən aparılmışdır. Alınan nəticələrin təhlili zamanı onlar məhlulda həlledicinin monomer və dimer halında olduğunu və müşahidə olunan  $\delta$  kimyəvi sürüşməsinin monomerin ( $\delta_M$ ) və dimerin ( $\delta_g$ ) kimyəvi sürüşmələrinin orta qiyməti kimi

$$\delta = \alpha\delta_M + (1 - \alpha)\delta_g \quad (62.1)$$

təyin olunduğunu qəbul etmişlər. Burada  $\alpha$  - monomerdə hidrosil qruplarının payıdır. (62.1) ifadəsinə bənzər düsturlar bir sıra müxtəlif molekulların bir-biri ilə assosiasiya olunmaları proseslərini tədqiq etmək üçün tətbiq edilmişdir.

Saunders və Xayn assosiasiyanın polimerə tamamlandığı ümumi hal üçün NMR spektrlərindən alınan nəticələri təhlil etmişlər və orta v tezliyi (kimyəvi sürüşmə) və  $C$  ümumi konsentrasiya üçün

$$\nu = \frac{\nu_1 \cdot M_1 + 2\nu_2 k_2 M_1^2 + 3\nu_3 k_3 M_1^3 + \dots + n\nu_n k_n M_1^n}{M_1 + 2k_2 M_1^2 + 3k_3 M_1^3 + \dots + nk_n M_1^n} \quad (62.2)$$

$$C = M_1 + 2k_2 M_1^2 + 3k_3 M_1^3 \quad (62.3)$$

ifadələrini almışlar. Burada  $\nu_n$  -  $n$  molekuldan ibarət assosiasiyanın rezonans tezliyi,  $k_n$  - uyğun tarazlıq sabiti,  $M_1$  - monomerin konsentrasiyasıdır. (62.2) düsturundan görünür ki, həm kəsrin surəti, həm də məxrəci bir neçə ilk həddən sonra eyni sürətlə müəyyən limitə yaxınlaşırlar.  $k_n$ -dən başqa bütün digər tarazlıq sabitlərinin kiçik olduğunu qəbul etsək

$$\nu = \frac{(\nu_1 M_1 + n\nu_n k_n M_1^n)}{(M_1 + nk_n M_1^n)} \quad (62.4)$$

$$C = M_1 + nk_n M_1^n \quad (62.5)$$

alarıq.

Uyğun sabitlər daxil etməklə  $M_1$ -in cədvəlləşdirilmiş qiymətləri  $n$  -nin istənilən qiymətində  $\nu$  və  $C$ -ni hesablamağa imkan verir.

Qeyd edək ki, Saundersin fenol- $\text{CCl}_4$  məhlulu üçün monomer-dimer modeli əsasında aldığı nəzəri hesablamaların nəticələri NMR spektrlərindən alınmış təcrübi nəticələrlə üst-üstə düşürlər.

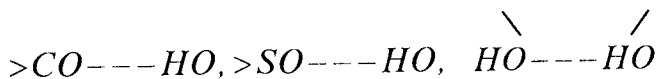
Hidroksil qrupları olan bir sıra birləşmələrin (su, sirkə turşusu, spirtlər və s) müxtəlif dielektrik nüfuzluğuna malik həlledicilərdə, kimyəvi sürüşməsinin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılıqlarının tədqiqi məhlulda baş verən assosiasiya və öz-özünə assosiasiya proseslərinin öyrənilməsinə imkan verir.

Məsələn, məhlulun sirkə turşusunun böyük konsentrasiyalarında hidroksil qrupunun NMR xətti hidrogen rabitəsinin yaranması hesabına əvvəl zəif sahə istiqamətində sürüşür, lakin məhlulu qurutduqda isə NMR xətti güclü sahələr istiqamətin-

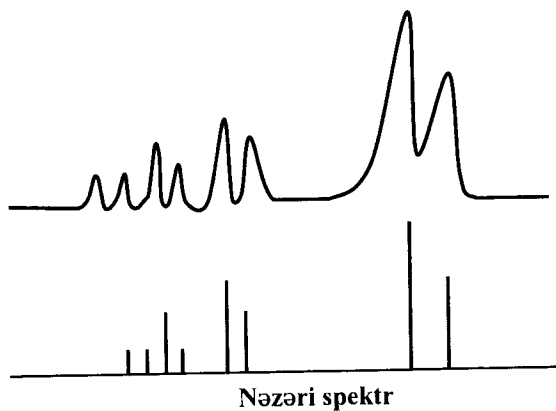


də sürüşür. Sonsuz duru məhlulda və böyük dielektrik nüfuzluğu olan həlledicilərdə isə dimerlərin dissosiasiyası baş verir. Bu nəticələr sirkə turşusunun dimer-polimer tarazlığının olması ilə izah oluna bilər.

Suyun və metanolun qruplarının rezonans signalı bu akseptor molekullarının aseton və dimetilsulfoksidin donor molekullarına hərisliyini öyrənməyə imkan verir. Bu halda hidrogen rabitəsinin gücü aşağıdakı ardıcılıqla artır.



Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsindən metanolun NMR spektrinin multipliyyətinin müşahidə olunmasında çox ustalıqla istifadə olunmuşdur. Kimyəvi mübadilə effektləri ilə əlaqədar olaraq uzun müddət multiplət parçalanmanı müşahidə etmək mümkün olmamışdır. Lakin metanola aseton əlavə etdikdə pro-



Şəkil 62.1

tonun hidroksil qrupunda yaşama müddəti o qədər böyümüşdür ki, NMR spektrinin incə quruluşu müşahidə olunmuşdur (şəkil 62.1).

Əks effekt – mübadilə sürətinin artması effekti spirtlərin suda məhlullarını güclü turşu və əsasların əlavə olunması zamanı müşahidə olunur. Spirtin suda məhluluna hətta çox az miqdarda turşunun və əsasın əlavə olunması onun hidrosil qrupunun multipletini kəskin sinqletə çevirir. Qeyd edək ki, təmiz etanolda hidrosil qrupunun multipletinin sinqletə çevrilməsi onun temperaturunu  $80^{\circ}\text{C}$ -yə qədər artırıqda da baş verir.

Beləliklə, hidrogen rabitəsi olan mayələrin və məhlulların NMR spektroskopiyası bu məhlullarda baş verən assosiasiya və öz-özünə assosiasiya proseslərini, ümumiyyətlə, onların çox vacib olan strukturlarını öyrənməyə geniş imkanlar yaradır.

### **§63. Polimer kiçikmolekullu birləşmə (PKB) sistemlərinin NMR vasitəsilə tədqiqi**

PKB sistemləri – polimer məhlulları, plastifikasiya olunmuş polimerlər, gellər, kompozisiyalar, kiçikmolekullu birləşmə adsorbsiya olunmuş polimerlər və s. təbiətdə və texnikada geniş yayılmışdır. Belə sistemləri tədqiq etmək üçün bir çox fiziki metodlardan, o cümlədən NMR metodundan istifadə olunur. Bir sıra hallarda NMR metodu digər metodlara nisbətən müəyyən üstünlüklərə malikdir. NMR metodu mürəkkəb strukturlu polimer kompozisiyalarının bəzi xüsusiyyətlərini, kiçikmolekullu birləşmələrin halını, həlledicinin termodinamik keyfiyyətini, bu sistemlərdə molekulların hərəkətlərinin xarakterini və s. kimi fiziki parametrlərini tədqiq etməyə imkan verir.

Maddələrin strukturlarını və xassələrini öyrənmək üçün əvvəlki paraqraflarda göstərildiyi kimi, nüvə maqnit rezonansı signalının müşahidəsi üçün 1) yüksəkayırdedici NMR, 2) enli xətlər NMR-i və 3) impuls NMR kimi üç üsuldən istifadə olunur. Polimer sistemlərini öyrənmək üçün bu metodlardan ən

perspektivlisi impuls NMR metodudur.

Xatırladaq ki, bu metoddə nümunə sabit bircinsli  $H_0$  maqnit sahəsində yerləşdirilir. Generator vasitəsilə impuls şəklində həyəcanlaşdırılan  $\omega_0 = \gamma H_0$  tezliyi ilə dəyişən və  $H_0$ -a perpendikulyar olan  $H_1$  elektromaqnit sahəsi qoşulur. Burada  $\gamma$ -rezonansda iştirak edən nüvələrin hiromaqnit nisbətidir. Bu radioimpuls nüvə sisteminin maqnitləşmə ( $M$ ) vektorunu qiyməti impulsun  $t$  davam etmə müddətindən asılı olan müəyyən  $\omega_1 = \gamma H_1 t$  bucağı qədər döndərir. Əvvəllər qeyd olunduğu kimi,  $M$ -i adətən  $90^\circ$  və  $180^\circ$  döndərən impulslar tətbiq olunur. Əgər nüvə sistemi impuls verilənə qədər tarazlıq halındadırsa,  $H_0 \parallel M_0$  olur, burada  $M_0$  — maqnitləşmə vektorunun tarazlıq qiymətidir. İmpuls verildikdən  $t$  müddət sonra, maqnitləşmə vektoru xarici sabit maqnit sahəsinə perpendikulyar  $M_\perp$  və paralel  $M_\parallel$  olan iki komponentə malik olur. Bu zaman relaksasiya prosesi baş verir və  $M_\perp(t)$  sıfıra,  $M_\parallel(t)$  isə  $M_0$ -a yaxınlaşır. İmpuls NMR təcrübələrində müşahidə olunan siqnalın intensivliyi, impulsların ardıcılığından və təsir müddətindən asılı olaraq ya  $M_\perp$ -lə, ya da  $M_\parallel$ -lə mütənasib olacaqdır. Maqnitləşmə vektorunun perpendikulyar komponentinə ( $M_\perp$ ) mütənasib olan siqnal stasionar NMR metodu ilə alınan udulma rezonans xəttinin Furiye çevrilməsi olur və sərbəst induksiyanın düşməsi (SİD) adlanır. Blox göstərmişdir ki,  $M_\parallel$  və  $M_\perp$

$$M_\parallel(t) = M_0 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right] \quad (63.1)$$

$$M_\perp(t) = M_0 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (63.2)$$

düsturları ilə təyin olunurlar. Burada  $T_1$  və  $T_2$  uzununa (spin-qəfəs) və eninə (spin-spin) relaksasiya müddətləridir. Əgər

NMR xəttinin forması Lorens funksiyası ilə təsvir olunursa, onda  $M_{\perp}(t)$  (63.2) düsturu ilə təyin olunur və rezonans xəttinin eni  $T_2$  ilə tərs mütənəsb olur.

Lakin tədqiqatlar göstərmişdir ki, (63.1) və (63.2) ifadələri yalnız cüt nüvələri olan və sürətlə izotrop fırlanma halında olan molekullar üçün doğrudur. Məsələn, üç və dörd spini olan və anizotrop fırlanan sistemlər, bir sıra polimer ərintiləri və ya yüksəkəlastiklik halında olan bir sıra polimer sistemləri üçün  $M_{\parallel}(t)$  və  $M_{\perp}(t)$  kəmiyyətlərinin azalması eksponensial deyildir. Belə hallarda effektiv relaksasiya müddətlərindən istifadə olunur.

Tədqiq olunan polimer sistemlərinin NMR metodu vasitəsilə alınan digər çox vacib xarakteristikası öz-özünə diffuziya əmsalıdır. Diffuziyanın tədqiqi polimer və KMB molekullarının yürüklüyünün öyrənilməsinə imkan yaradır.

#### **§64. NMR parametrləri ilə molekulyar hərəkətin xarakteristikaları arasında əlaqə**

Eninə və uzununa maqnit relaksasiya müddətləri öyrənilən sistemlərin maqnit parametrləridir və polimerləri tədqiq etdikdə xüsusi maraq kəsb etmirlər. Lakin, əgər polimer sistemlərində nüvə relaksasiyası nüvə dipol-dipol qarşılıqlı təsirlərin molekulyar hərəkətlərlə modulyasiyası hesabına baş verirsə, onda  $T_1$  və  $T_2$  ilə molekulyar hərəkətlərin xarakteristikaları arasında əlaqənin yaradılması imkanı yaranır.

Molekulyar hərəkətin intensivliyi molekulun  $E$  kinetik enerjisi ilə xarakterizə olunur. Məlumdur ki, qarşılıqlı təsirdə olmayan və  $J'$  ətalət momentinə malik olan  $\omega$  bucaq sürətilə fırlanan molekullar üçün

$$E = \frac{J' \omega^2}{2} = \frac{kT}{2} \quad (64.1)$$

yazmaq olar; burada  $T$  - mütləq temperaturdur.

Molekulyar hərəkəti xarakterizə edən və molekulun bir radian dönməsi üçün sərf olunan zamana bərabər olan  $\tau_c$  korelyasiya müddətini daxil etsək, onda (64.1)-dən

$$\tau_c^2 \sim \frac{J'}{T} \quad (64.2)$$

olar. Buradan görünür ki, sabit temperaturda  $\tau_c$  verilmiş hərəkətdə olan kinetik vahidin ətalət momentinin qiymətindən asılıdır. Ona görə polimer məhlullarında, məsələn, polimer seqmentinin korelyasiya müddətinin həlledicinin molekulunun korelyasiya müddətindən böyük olacağını gözləmək olar. Əgər maqnit relaksasiya müddəti ilə korelyasiya müddəti arasında asılılıq müəyyən olunarsa, onda makromolekulun və həlledicinin molekulalarının relaksasiya sürətlərini ayrıca tapmaq imkanı yaranar.

Relaksasiya müddətlərinin ( $T_1$ ,  $T_2$ ) korelyasiya müddətindən asılılığı kinetik vahidin molekulyar hərəkətinin növü və onun strukturu ilə müəyyən olunur. İki nüvəsi olan və izotrop fırlanan molekul üçün bu asılılıqlar BPP nəzəriyyəsində müəyyən olunmuşdur.

$$T_1^{-1} = \frac{5}{2} \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} J(J+1) \left( \frac{\tau_c}{1 + (\omega_o \tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_o \tau_c)^2} \right) \quad (64.3)$$

$$T_2^{-1} = \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} J(J+1) \left( \frac{3}{\tau} \tau_s + \frac{\tau_c}{1 + (\omega_o \tau_c)^2} + \frac{2}{5} \frac{4\tau_c}{1 + (2\omega_o \tau_c)^2} \right) \quad (64.4)$$

Burada  $J$  - nüvənin spini,  $\hbar$  - Plank sabiti,  $r$  - nüvələr arasındakı məsafədir.

İkispinli molekulaların irəliləmə hərəkəti ilə müəyyən olunan relaksasiya sürətləri üçün analoji ifadələr alınmışdır. Əgər molekulyar hərəkət korelyasiya müddətləri spektri ilə, yəni bir çox korelyasiya müddətləri ilə xarakterizə olunursa, onda

(64.3) və (64.4) ifadələri müəyyən qədər mürəkkəbləşirlər.

Əgər relaksasiya bir neçə müxtəlif mexanizmlərlə həyata keçirsə, onda yekun relaksasiya müddəti, məsələn, eninə relaksasiya müddəti

$$T_2^{-1} = \sum_i T_{2i}^{-1} \quad (64.5)$$

kimi təyin olunur.

### §65. Çoxfazlı sistemlərdə nüvə relaksasiyasının xüsusiyyətləri

Əvvəlki paragrafda şərh olunanlar yeganə bir  $T_1$  və  $T_2$  qiymətləri ilə xarakterizə olunan birfazlı sistemlərə aiddir. Asanlıqla görmək olar ki, polimer – RPB sistemləri NMR nöqtəyi-nəzərindən "çox fazlı" sistemlərdir. Nüvə maqnit rezonansında "faza" dedikdə eyni relaksasiya müddəti ilə xarakterizə olunan nüvələr sistemi nəzərdə tutulur. Verilmiş  $i$ -ci fazanı onun  $T_{1i}, T_{2i}$  relaksasiya müddətləri, bu fazaya daxil olan nüvələrin maddənin nüvələrinin ümumi sayında  $P_i$  payı, nüvələrin verilmiş fazada  $\tau_i$  yaşama müddəti kimi parametrlər xarakterizə edir. Əgər nüvələr bir fazadan digərinə keçirlərsə, onda  $i$  fazasından keçmə ehtimalı  $\tau_i^{-1}$ -ə bərabər olur.

$N$  fazadan ibarət sistem haqqında faydalı məlumat daşıyan maqnitləşmə vektorunun eninə komponentinin azalması sürətli mübadilə halı üçün, yəni  $\tau_i \ll T_{1i}; \tau_i \ll T_{2i}$  olduqda

$$M_1(t) = \exp\left(-\frac{t}{T_{2m}}\right) \quad (65.1)$$

eksponensial qanunu üzrə baş verir. Burada

$$T_{2m}^{-1} = \sum_{i=1}^n P_i T_{2i}^{-1} \quad (65.2)$$

kimi təyin olunur və göstərir ki, eninə maqnitləşmə vektoru  $T_{2m}$  xarakteristik zamanına malik yeganə eksponensial asılılıqla xarakterizə olunur.

Yavaş mübadilə halında, yəni  $\tau_i \gg T_{1i}$  və  $\tau_i \gg T_{2i}$  olduqda

$$M_{\perp}(t) \sim \sum_{i=1}^n P_i \exp(-t/T_{2i}) \quad (65.3)$$

olur. (65.3) ifadəsi göstərir ki, yavaş mübadilə halında maqnitləşmə vektoru müxtəlif fazalara uyğun eksponentlərin cəmi ilə təsvir olunur.

Aralıq sürətə malik mübadilə halında, yəni  $\tau_i \sim T_{1i}$ ;  $\tau_i \sim T_{2i}$  olduqda isə ikifazlı sistem üçün aparılan hesablamalar göstərmişdir ki,

$$M_{\perp}(t) \cong \sum_{i=1}^2 P_i' \exp(-t/T_{2i}') \quad (65.4)$$

olar. (65.4) düsturuna daxil olan  $P_i'$  və  $T_{2i}'$  kəmiyyətləri fazaları xarakterizə edən həqiqi  $P_i$ ,  $T_{1i}$ ,  $T_{2i}$  parametrlərindən fərqli olurlar, lakin onlar arasında hər bir konkret sistem üçün

$$T_{2i}' = f(T_{2i}, P_i, \tau_i) \quad (65.5)$$

asılılığı mövcud olur.

Yuxarıdakı ifadələr göstərir ki, P-KMB sisteminin molekulyar xarakteristikaları haqqında məlumatların əldə olunması çox çətindir və bir neçə mərhələdən ibarətdir. Sistemin kinetik parametrləri haqqında məlumat almaq üçün:

a) sistemin  $T_{1i}'$ ,  $T_{2i}'$ ,  $P_i$  və s. maqnit parametrləri NMR metodu ilə təyin olunur. Qeyd edək ki, bu parametrlər ayrı-ayrı fazaları xarakterizə edən həqiqi parametrlərdən fərqlənilir;

b) ölçülən maqnit parametrləri ilə kinetik vahidlərin (makromolekulun seqmenti, onun yan qrupları, həlledicinin molekulyarı)

lu və s. bu parametrlərə uyğun korrelyasiya müddətləri arasında əlaqə müəyyənləşdirilir;

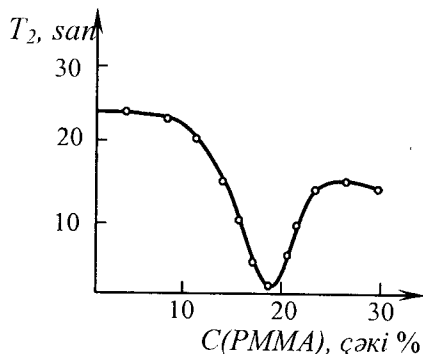
c) (65.4) və (65.5) növ düsturlar vasitəsilə hər fazanın həqiqi maqnit parametrləri tapılır;

d) sistemə müəyyən relaksasiya mexanizmi şamil edilir, hər bir kinetik vahidin hərəkətinin növü və xüsusiyyəti müəyyən olunur;

q) polimer və kiçikmolekullu birləşmənin molekulyar hərəkətlərinin korelyasiya müddətləri təyin olunur.

### §66. Polimer məhlullarının tədqiqi

Polimerlərin məhlullarının relaksasiya müddətlərinin təyini onların quruluşu haqqında məlumat almağa imkan verir. Anderson və Lui polimetilmetakrilat (PMMA) benzolda məhlulunu NMR vasitəsilə tədqiq etmişlər. Müəyyən olunmuşdur ki, məhlulda benzolun spin-spin relaksasiya müddəti polimerin konsentrasiyasından asılı olaraq minimumdan keçir (şəkil 66.1). Bu effektin kəmiyyətə təhlili göstərmişdir ki, bu minimum benzol molekullarının məhlulun qeyri-



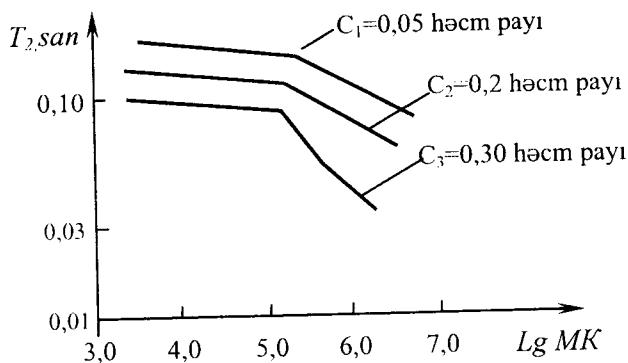
Şəkil 66.1

bircinsli oblastlarından diffuziya etməsi ilə əlaqədardır və bu oblastın orta ölçüsü təxminən  $200\text{\AA}$  bərabərdir. Bu qiymət polimer seqmentinin fırlanma radiusu ilə üst-üstə düşür.

Slonim və əməkdaşları poliizobutilenin  $\text{CCl}_4$ -də məhlullarında polimerin  $\text{CH}_3$  qruplarının eninə relaksasiya müddətlərini onun konsentrasiyasından və molekulyar kütlə-



kütləsindən asılılığında xarakterik sınıma müəyyən etmişlər (şəkil 66.2). Bu sınımlar onu göstərir ki, molekulyar kütlənin və ya konsentrasiyanın müəyyən bir böhran qiymətlərində sistemin xassələri kəskin dəyişir. Müəlliflərin fikrincə məhlulda



**Şəkil 66.2**

konsentrasiyanın və ya molekulyar kütlənin müəyyən böhran qiymətindən böyük qiymətlərində sistemdə makromolekullar və molekulüstü birləşmələrin əmələ gətirdikləri fəza torunun düyünlərində lokal yürüklüyün dəyişməsi hesabına  $T_2$  dəyişir və yürüklüyün bu dəyişməsinin konsentrasiyadan asılılığı torun əmələ gəlməsi və onun sıxlığı ilə əlaqədardır.

Poliakril turşusunun (PAT) suda məhlullarında su molekullarının korrelyasiya müddətlərinin temperatur 10-80°C arasında artdığı zaman məhlulda baş verən struktur dəyişmələri hesabına artması, polimetakril turşusunun (PMAT) məhlulunda isə suyun korelyasiya müddətinin azalması müşahidə olunur. Baş verən bu struktur dəyişmələri məhlulda hidrogen rabitələrinin paylanması nəticəsində baş verən polimer zəncirindən təşkil olunmuş yumaqların açılması ilə əlaqələndirilir. Müəyyən olunmuşdur ki, yumşaq PAT molekulu sərt PMAK molekuluna nisbətən iki dəfə artıq su hidratlaşdırır. Hesab olunur ki, makromolekulun strukturunun olması onun su ilə qarşılıqlı təsirdə olmağına fəzavi çətinliklər törədir.

Məhlulların strukturu haqqında qiymətli məlumatları sistemdə həm həlledici, həm də polimer molekullarının diffuziya əmsallarını tədqiq etməklə əldə etmək olur.

Polistirilol (PS)-benzol və PS - tsikloheksan sistemlərində diffuziyanın tədqiqi göstərmişdir ki, həlledici molekulunun "sıçrayış" etməsi üçün lazım olan minimal həcm ikinci sistemdə birinci sistemə nisbətən 1,5 dəfə çoxdur.

Polimerlərin (PMMA, PS) konsentrasiyasını artırıqda həlledicinin diffuziya əmsalının tədqiqi göstərir ki, bir-birinə doluşmuş makromolekulların daxilində əmələ gələn boşluqlara düşən KMB molekulları orada tormozlanır və onların diffuziya əmsalı azalır. Ümumiyyətlə, demək olar ki, həlledici molekullarının öz-özünə diffuziyası makromolekulların hərəkətlərinin xarakteri ilə müəyyən olunur və D-nin makromolekulun konsentrasiyasından asılılığının xarakteri məhlulda makromolekulların düzülüşü haqqında çoxlu məlumatlar verir.

### §67. Həlledicinin keyfiyyəti və NMR

Həlledicinin termodinamik keyfiyyətinin və ya polimerin həllediciyə hərisliliyinin dəyişməsi polimer məhlullarında molekulyar yürüklüyü müəyyənləşdirir və molekullararası qarşılıqlı təsirlərin kəskin dəyişməsinə səbəb olur.  $T_1$ ,  $T_2$  və D kəmiyyətləri molekulyar yürüklükdən asılı olduğu üçün onların təyin olunması molekulyar yürüklük haqqında mülahizə yürütməyə imkan verir.

Geniş temperatur və molekulyar kütlə oblastlarında həlledicinin keyfiyyətinin tədqiqi ilk dəfə poliizobutilenin (PIB) "yaxşı" ( $\text{CCl}_4$ ) və "pis" ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) həlledicilərdəki məhlullarında aparılmışdır.

Eyni miqdarda həlledici olan müxtəlif nümunələrdə uzununa relaksasiya müddətlərinin ( $T_1$ ) müqayisəsi göstərir ki, yaxşı həlledicilərdə relaksasiya pis həlledicilərə nisbətən daha

sürətlə gedir. Polimerin  $\text{CH}_3$  qrupunun fırlanması ilə əlaqədar olan minimum yaxşı həlledicidə  $\sim 25^\circ\text{C}$ -də, pis həlledicidə isə daha aşağı temperaturda müşahidə olunur və daha kiçik olur. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, yaxşı həlledicidə makromolekulun konformasiyasının  $\text{CH}_3$  qrupunun fırlanmasına göstərdiyi fəzavi təsir daha kiçik olur. Sonralar müəyyən olunmuşdur ki, kifayət qədər qatı məhlullarda həlledicinin keyfiyyəti molekul daxili yüüklüyə eyni cür təsir edir. Bu nəticə PS və PMMA polimerlərinin protonu olmayan həlledicilərə  $T_1$  və  $T_2$ -nin temperaturdan və konsentrasiyadan asılılıqlarını tədqiq etdikdə alınmışdır.

### §68. Həlledicinin halı və NMR

Ataktik polistiroulun  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  həlledicisindəki həcmi payı 0,10-0,24 olan məhlulunda həlledici molekullarının halı tədqiq edilmişdir. Bu sistem zəif P-KMB qarşılıqlı təsiri ilə xarakterizə olunur. Həlledici molekullarının bir-birini əhatə etdiyi və makromolekullarla əhatə olunduğu hallar üçün korelyasiya müddətlərinin hesablanması göstərmişdir ki,  $1 \leq \tau_{hh} / \tau_{hn} \leq 2$  olar. Burada  $\tau_{hh}$  - həlledici molekulu özünəbənzər molekullarla əhatə olunduqda,  $\tau_{hn}$  - həlledici molekulu makromolekullarla əhatə olunduqda həlledici molekullarının korelyasiya müddətləridir. Bu, onu göstərir ki, PS -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  məhlulunda həlledici molekulunun yalnız bir əhatəsi vardır və onları "bağlı" və "sərbəst" olmaqla iki qrupa ayırmaq olmaz. Kiçik molekulların tormozlanması molekul kütləsi böyük olan polimer sistemlərində daha effektiv olur. Polimerin molekul kütləsi artdıqda həlledici ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) molekulunun "tələ"də yaşama müddətinin artması ( $\tau_{pn}$ ) benzol həlqəsi ilə  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  molekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlə yox, makromolekul zəncirinin təsiri ilə əlaqədardır.

Zəif qatılığı olan bir sıra polimer məhlullarında həlledicinin molekulunun halı geniş tədqiq edilmişdir. Güclü molekularası hidrogen rabitəsi olan məhlullarda protonların, deytronların, xlor nüvələrinin spin-qəfəs relaksasiya müddətinin ( $T_1$ ) və öz-özünə diffuziya əmsalının temperaturdan və konsentrasiyadan asılılığını öyrənərək müəyyən edilmişdir ki, həlledici



kimi iki hala uyğun sadə modellə təsvir olunur. Həlledicinin A molekulu, ya sərbəst halda, ya da M makromolekulu ilə solvat halında (AM) olur. Məsələn, polivinilpirrolidonun (PVV) xloroform məhlulunda pirol həlqəsinin karbonil qrupu ilə xloroformun deyteriumu arasında hidrogen rabitəsi yaranır. Müəyyən edilmişdir ki, hidrogen rabitəsinin "yaşama müddəti" (5·10-11san) təmiz xloroform molekulunun fırlanma korelyasiya müddətinə (~10-12san) nisbətən böyük, lakin makromolekulun ən sürətli hərəkətinə uyğun korelyasiya müddətindən (~10<sup>-9</sup> san) çox kiçikdir. PVP- pirrol sistemində isə hidrogen rabitəsinin "yaşama müddəti" PVP - xloroform sisteminə nisbətən təqribən iki dəfə böyük olur. Polimerlə kompleks təşkil edən pirrol həlqəsinin C-H rabitəsi ətrafında reorientasiyası təmiz pirrolun reorientasiyasına nisbətən 10 dəfə zəiflədiyi halda, PVP ilə kompleks təşkil edən xloroform molekulun fırlanması təmiz xloroforma nisbətən cəmi 3 dəfə ləngiyir. Tədqiqatçıların fikrincə hidrogen rabitəsinin "yaşama müddəti"-nə polimer-həlledici solvatının "yaşama müddəti" kimi baxmaq olar.

Deməli, belə nəticəyə gəlmək olar ki, polimerlərin məhlullarında həlledicinin molekulalarının halı əsas etibarilə həlledici molekulaları ilə polimer makromolekulları arasındakı qarşılıqlı təsirlə müəyyən olunur.

## §69. Solvatlaşma prosesi və NMR

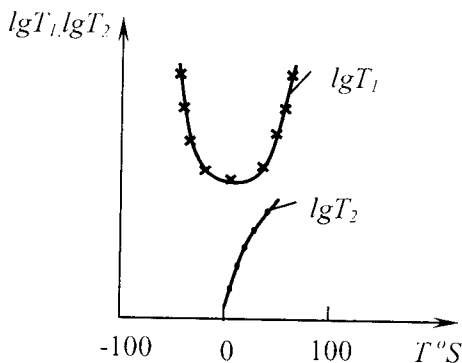
Polimer məhlullarında polimerlərin iki həlledicidən biri ilə seçmə solvatlaşması nəticəsində əmələ gələn komplekslərin tədqiqində NMR metodu geniş istifadə olunur. Həlledicilərin qarışığı elə seçilir ki, verilmiş polimer üçün komponentlərdən biri "yaxşı", digəri isə "pis" həlledici olsun. Liu NMR metodu ilə  $[PIB+CCl_4 (C_6H_{12})+CH_2Cl_2$  və  $PMMA+CCl_4+CH_3COCH_3 (CH_2Cl_2)]$  kimi bir sıra sistemləri tədqiq edərkən müəyyən etmişdir ki, həlledicilər qarışığında komponentlərdən birinin spin-qəfəs relaksasiya müddətləri sistemə daxil edilən polimerin növündən asılıdır, başqa sözlə, polimerin bu komponentlə qarşılıqlı təsiri digərinə nisbətən daha güclüdür.

Yuxarıda göstərilən sistemlərdə  $CH_2Cl_2$  PMMA üçün yaxşı, PIB üçün isə pis həlledicidir. Bir sıra sistemlərdə ( $C_6H_6+C_6H_{12}+PS$ ,  $C_6H_6+CCl_4+PMMA$ ,  $CHCl_3+CCl_4+PMMA$ ,  $C_6H_6+CHCl_3+PMMA$ ) polimerin konsentrasiyasını sabit saxlamaqla həlledicilər qarışığında komponentlərin müxtəlif konsentrasiyalarında spin-qəfəs relaksasiya müddətləri tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, PS-lə benzol (yaxşı həlledici) daha güclü solvatlaşır və özü də PS-in bir manqası dörd benzol molekulu ilə birləşir. PMMA-ın monomeri isə 5 benzol və 4 xloroform molekulunu özünə birləşdirir. Polivinilpirrolidonun (PVP) xloroform (yaxşı həlledici) və tsikloheksan (pis həlledici) qarışığındakı məhlullarında polimerin konsentrasiyası artdıqda  $CHCl_3$  qrupunun fırlanmasının tormozlanması və  $C_6H_{12}$  qrupunun yürüklüyünün sabit qalması müşahidə olunmuşdur. Bu nəticə PVP-in xloroformla güclü solvat əmələ gətirdiyini göstərir.

Polimer məhlullarında fazalara ayrılma prosesində NMR xarakteristikaları ( $T_1$ ,  $T_2$ , D) dəyişir və bu da molekullararası qarşılıqlı təsirlərin dəyişməsi haqqında qiymətli məlumatlar almağa imkan verir. Polistiroulun protonu olmayan müxtəlif həlledicilərdə ( $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $C_6 D_{12}$  və s.) relaksasiya müddət-

lərinin polimerin konsentrasiyasından və molyar kütləsindən asılılıqları tədqiq edilmişdir.

69.1 şəklində polistirolun  $C_6D_5CD_3$ -də 40% məhlulunda relaksasiya müddətlərinin temperaturdan asılılıqları verilmiş-



Şəkil 69.1

dir. Uzununa relaksasiya müddətinin pilləli dəyişməsi makromolekulların halının dəyişməsinə və böyük yaşama müddətinə malik polimer-polimer kontaktlarının (assosiatlar, solvatlar) əmələ gəlməsini əks etdirir. Müşahidə olunan orta  $T_1$  müddəti olaraq həm yüksək yürüklüyə, həm də zəncirlərarası kontaktlar hesabına tormozlanmış makromolekullara aid edilə bilər. Müşahidə olunmuşdur ki,  $T_2$  hətta fazalara ayrılmanın başlanğıcında duru məhlullarda belə kəskin dəyişir.

### Ş70. Məhlulda makromolekulların hərəkətlərinin xüsusiyyətləri

Poliizobutilenin protonu olmayan bir sıra həlledicilərdəki məhlullarında NMR tədqiqatları makromolekulun hərəkətinin iki forması olduğunu göstərir. Bunlardan biri aşağı temperatur forması, yəni  $CH_3$  qruplarının oriyentasiyasının dəyişməsi və

digəri, yüksəktemperaturlu forması isə seqmental hərəkət formasıdır. Analoji hərəkət formaları, yəni  $\text{CH}_3$  qruplarının fırlanması və makromolekulda Si-C rabitəsinin oriyentasiyasının dəyişməsi PMDS –in bir sıra protonlu ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ ) və protonuz ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{C}_6\text{D}_{12}$ ,  $\text{CCl}_4$ ) həlledicilərdəki məhlullarında müşahidə olunmuşdur.

Polietilenoksigenin  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{CCl}_4$  və pentaxloreten  $\text{CHCl}_2$   $\text{CCl}_5$  kimi həlledicilərdəki məhlullarında C-C rabitəsi ətrafında konformasiya keçidləri NMR metodu ilə tədqiq olunmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, molekulun bütövlükdə fırlanmasının relaksasiya proseslərinə təsiri yalnız molyar kütləsi kiçik olan oliqomerlərdə kifayət dərəcədə hiss olunur. Başqa sözlə, polimerin molyar kütləsi azaldıqca makromolekulların hərəkət mexanizmi seqmental hərəkətdən bütövlükdə molekulun fırlanma hərəkətinə qədər dəyişir.

$^{13}\text{C}$  nüvə maqnit rezonansı vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir ki, poliizobutilenin  $\text{CDCl}_3$ -də 20%-li məhlulunda karbon zəncirinin hərəkəti praktik olaraq izotropdur. PS-tetraxloretilen sisteminin tədqiqi göstərmişdir ki, polimerin fenil qruplarının fırlanması sferik tormozlanmaya məruz qalır, çünki onların korelyasiya müddəti seqmental hərəkətin korelyasiya müddətindən böyükdür.

Polietilenin, poliizobutilenin və polipropilenin dixlorbenzol məhlullarında seqmental hərəkətin aktivləşmə enerjilərinin müqayisəsi göstərir ki, polietiləndən poliizobutilinə keçdikcə bu enerji artır. Bu isə polimerə yan zəncir kimi daxil edilmiş metil qruplarının hərəkətlərinin sterik çətinliklərlə rastlaşması ilə əlaqədardır.

## §71. Plastifikasiya olunmuş polimerlər

Plastifikasiya olunmuş polimerlər məhlullardan polimerin miqdarının çoxluğu və bu səbəbdən yüksək özlülükləri ilə

fərqlənirlər.

Müəyyən olunmuşdur ki, plastifikasiya olunmuş polimerlərə NMR nöqtəyi-nəzərdən fazaları arasında mübadilə heç olmayan və ya çox cüzi olan çoxfazlı sistem kimi baxmaq olar.

Belə sistemlərin xassələri haqqında ən qiymətli məlumatları maqnitləşmə vektorunun azalmasını öyrənməklə təyin olunan  $T_2$  relaksasiya müddəti vasitəsilə əldə etmək olar. Plastifikasiya olunmuş polimerlər geniş temperatur intervalında iki dənə spin-spin relaksasiya müddətləri ilə xarakterizə olunurlar: plastifikatorun protonlarını xarakterizə edən böyük  $T_{2a}$  və polimerin protonlarını xarakterizə edən kiçik  $T_{2b}$  zaman müddəti. Beləliklə, plastifikasiya olunmuş polimerlərdə relaksasiya müddətlərinin ( $T_{2a}$ ,  $T_{2b}$ ) polimerin konsentrasiyasından, temperaturundan və polimerin molyar kütləsindən asılılığını öyrənməklə onların quruluşu haqqında çoxlu məlumatlar almaq olar.

## §72. Polimer məhlullarının gel halı və NMR

Nüvə maqnit rezonansı metodu əsas etibarı ilə polimerlərin - aqarozanın, aqarın, jelatinin, kraxmalın və s. suda məhlullarının gel hallarını tədqiq etmək üçün geniş istifadə olunmuşdur. Bu sistemlərdə kiçikmolekullu birləşmə və ya həlledici dedikdə su nəzərdə tutulur.

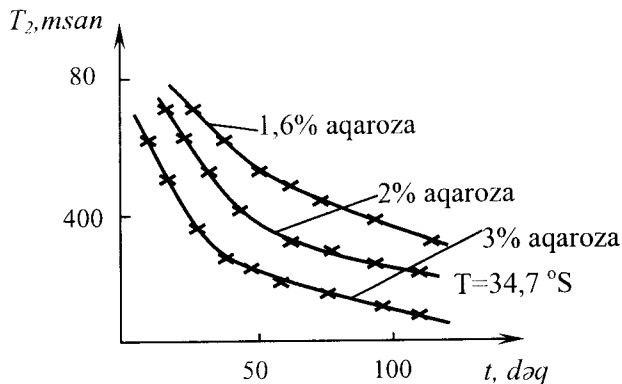
Əksər tədqiqat işləri impuls metodu ilə aparılmışdır və polimerin az miqdarda ( $2\pm 3\%$ ) olduğu gellər yeganə  $T_1$  və  $T_2$  ilə və ya birkomponentli NMR udulması xətti ilə xarakterizə olunurlar. Məhlulun polimerin miqdarının müəyyən qiymətindən sonra NMR udulma xətti ikikomponentli olur. NMR xəttinin enli (9 ersted) komponenti polimer molekulunun protonlarına, ensiz komponenti isə su protonlarına aid olur.

### *a) Gəllərin əmələ gəlməsi və qocalması*

Məlumdur ki, gellər, geləmələgəlmə ( $T_{gel}$ ) və ərimə tem-



peraturları ( $T_{\text{ərimə}}$ ) ilə xarakterizə olunurlar. Geləmələgəlmə temperaturunda spin-spin relaksasiya müddətinin ( $T_2$ ) zamanndan asılılığının öyrənilməsi bu prosesin kinetikasını izləməyə imkan verir (şəkil 72.1).



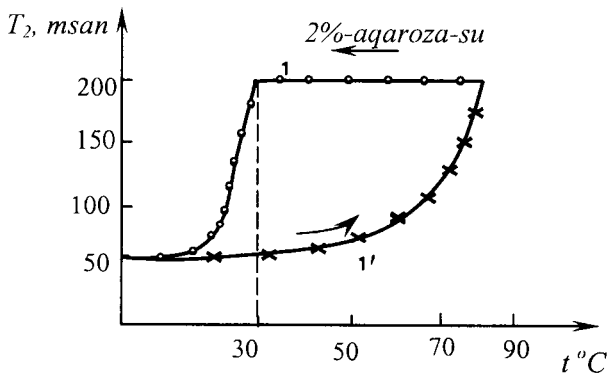
Şəkil 72.1

Şəkildəki əyriyərdən görünür ki, aqarozanın suda məhlulunda polimerin konsentrasiyasının artması geləmələgəlmə sürətini artırır. Bu isə molekulüstü strukturların əmələ gəlməsinin intensivləşməsi ilə əlaqədardır. Geləmələgəlmə prosesində spin-spin relaksasiya müddətinin azalması makromolekulların və onların əlaqəli su molekullarının yüüklüklərinin azalması ilə əlaqədardır.  $T_2$ -nin aqarozanın konsentrasiyasından asılılığı sistemdə makromolekulyar torun əmələ gəldiyini göstərir. Məhlulu soyutduqda spin-spin relaksasiya müddətinin temperaturdan asılılığında sistemdə  $T=T_{\text{gel}}$  oblastında molekulyar yüüklüyün azaldığını göstərən sınma müşahidə olunur (şəkil 72.2, 1 əyrisi).

Qeyd etmək lazımdır ki, spin-qəfəs relaksasiya müddətinin temperaturdan asılılığı qrafikində belə anomaliya müşahidə olunmur.

Nüvə maqnit rezonansı vasitəsilə  $\alpha$  - jelatinin ( $M_w \sim 11 \cdot 10^4$ ) suda 0,5%-li məhlulu tədqiq olunmuş və lesitilin, alanilin, pro-

prolinin və arqininin NMR xətlərinin J inteqral intensivlikləri təyin edilmişdir.



Şəkil 72.2

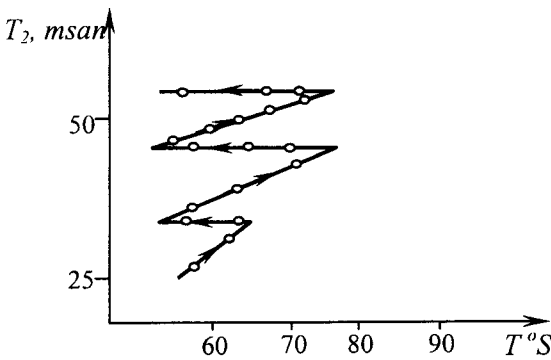
Müəyyən olunmuşdur ki, geləmələgəlmə prosesində müşahidə olunan xətlərin yeri və forması dəyişmiş, lakin J-nin qiyməti bütün xətlər üçün eyni K sürət sabiti ilə azalır:

$$\frac{dJ}{J} = -k \cdot dt \quad (72.1)$$

İnteqral intensivliyin azalması sistemdə daxilində molekulyar hərəkət azalan makromolekulların spiral konformasiyasının rüşeymlərinin yaranması ilə əlaqədardır. Bu isə öz növbəsində xətlərin yüksək ayırdetmə NMR metodu ilə müşahidə oluna bilməyən enlənməsinə gətirib çıxarır. Geləmələgəlmə prosesinin NMR vasitəsilə çoxlu sayda tədqiqatları göstərir ki, bu proses çoxmərhələli prosesdir və onun yavaş mərhələsi makromolekulyar yumaqların (72.1) düsturu ilə təsvir olunan spiral konformasiyasına keçid mərhələsidir. Bu prosesin sonrakı mərhələsi isə bu spiralların birləşərək gələn fəza torunu əmələ gətirməsidir.

Geləmələgəlmə prosesinin çox vacib spesifik xüsusiyyətlərindən biri relaksasiya müddətlərinin temperatur asılılıqlarının

sistemi qızdırdıqda və soyutduqda müxtəlif vəziyyətlərdə olmaları, yəni, onların üst-üstə düşməmələridir. Başqa sözlə, onların temperatur asılılıqlarında histerezisin olmasıdır (şəkil 72.2, 1 və 1' əyriyələri) göstərilmişdir ki, histerezis ilgəyinin forması ölçü zamanı nümunənin qızdırıldığı maksimal temperaturun və soyudulduğu minimal temperaturun qiymətlərindən asılıdır. Belə hesab olunur ki, histerezisin yaranma səbəbi alınan əyriyələrin kinetik xarakteri ilə əlaqədardır. Qızdırma və soyutma tsiklləri bir-birini əvəz etdikdə başqa növ histerezis alınır (şəkil 72.3 3%-li aqaroza-su sistemi üçün).



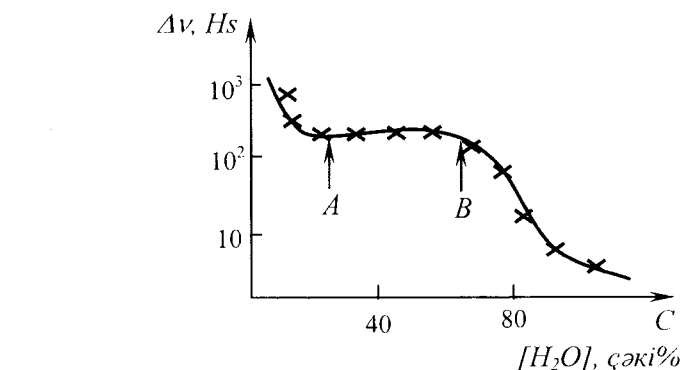
Şəkil 72.3

Bu növ histerezisin müşahidə olunmasının səbəbi ondan ibarətdir ki, temperaturu artırıdıda torun mövcud düyünləri dağılır və zəncirlərin yürüklüyü artır. Lakin sistemi soyutduqda bu düyünlər hər dəfə müxtəlif cür bərpa olunurlar. Bu işə histerezisin yaranmasına səbəb olur.

### §73. Gellərdə suyun halı

Suyun gellərdə özünü aparmasının tədqiqi nəticəsində belə nəticəyə gəlmişlər ki, gəldə suyun əksər molekullarının halları adi su ilə buzun molekullarının halları arasında olur. Lakin

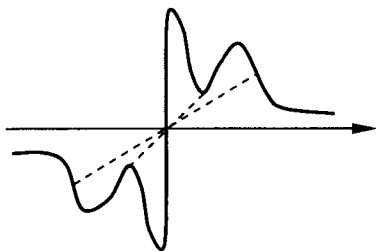
aqaroza-su vasitəsilə sistemətik tədqiqi göstərdi ki, gəllərdə su iki halda: yürüklüyü adi suyun yürüklüyü kimi olan böyük miqdarda "sərbəst" su və "əlaqəli (bağlı)" su halında olur. Gəllərdə suyun "əlaqəlilik (bağlılıq)" dərəcəsi müxtəlif olur və əlaqəli suyu iki hissəyə bölmək olar. Onlardan biri molekulları məhdud yürüklüyə malik olan "bağlı, əlaqəli", o, digəri isə "bərək" sudur. Aqaroza-su sistemində NMR xəttinin  $\Delta\nu$  eninin suyun konsentrasiyasından asılılığı (şəkil 73.1) göstərir ki, aqaroza-su gel sistemində "əlaqəli (bağlı)" və "sərbəst" su ilə yanaşı "aralıq" su da mövcuddur. "Aralıq" su anlayışının daxil edilməsi  $\Delta\nu$ -C asılılığının AB hissəsində  $\Delta\nu$ -nün sabit qalmasına əsaslanır və o, bu sistemin dilatometrik və elektrokimyəvi xassələrini izah etmək zəruriyyətindən doğur.



Şəkil 73.1

Aqaroza gel sistemində "əlaqəli (bağlı)" və "sərbəst" su ilə yanaşı "aralıq" su da mövcuddur. "Aralıq" su anlayışının daxil edilməsi  $\Delta\nu$ -C asılılığının AB hissəsində  $\Delta\nu$ -nün sabit qalmasına əsaslanır və o, bu sistemin dilatometrik və elektrokimyəvi xassələrini izah etmək zəruriyyətindən doğur.

Aqaroza gəllərinin tədqiqi göstərir ki, belə sistemdə "bağlı" suyun miqdarı ümumi suyun əsas hissəsini təşkil edir.



Şəkil 73.2

Hidratlaşma dərəcəsi (1q quru polimerə düşən suyun mi-

qdarı) enli xətlər nüvə maqnit rezonansı vasitəsilə təyin oluna bilər, temperaturun  $t < 0^\circ\text{S}$  qiymətlərində aqaroza-su sisteminin NMR spektri 73.2 şəklində göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, NMR spektri  $0^\circ\text{S}$ -də buza çevrilmiş sərbəst suyun (ən enli xətt), polimerin və donmayan "bağlı" suyun protonlarına uyğun xətlərdən ibarətdir. Hidratlaşma dərəcəsi NMR spektrindən təcrübi olaraq

$$h = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{monomer}}}{m_{\text{pol}} \cdot n_{\text{monomer}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (73.1)$$

düsturuna əsasən hesablanır. Burada  $m_{\text{pol}}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  - sistemdə polimerin və suyun miqdarları,  $n_{\text{monomer}}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  - polimerin monomerində və suda olan protonların sayı,  $M_{\text{monomer}}$  və  $M_{\text{H}_2\text{O}}$  - polimerin monomerinin və suyun molyar kütlələridir. Aqaroza gəlində NMR vasitəsi ilə "bağlı" suyun miqdarı üçün tapılmış qiymət  $h=0,24$  q/q olmuşdur. "Əlaqəli, bağlı" suyun protonlarına uyğun NMR xəttinin eninin temperaturdan asılılığı göstərmişdir ki, nisbətən yüksək temperaturlarda ( $t > -60^\circ\text{S}$ ) xəttin eni kifayət qədər kiçik olub maqnit sahəsinin bircinsliliyi ilə əlaqədardır.  $t < -60^\circ\text{S}$  temperaturlarda xəttin eni artır (böyüyür) və  $t < -120^\circ\text{S}$ -dən başlayaraq artmağa başlayır. Bu "bağlı" (əlaqəli) suyun bərkiməsi ilə əlaqədardır. Tədqiqat aparılan temperatur oblastında sistem bir aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunur ki, bu da "bağlı" suyun adi sərbəst sudan fərqli olaraq kristallaşmayıb şüələşdiyini, yəni bərk amorf halına keçdiyini göstərir.

Polimerlərdə adsorbsiya olunmuş kiçik molekullu birləşmələrin, xüsusilə suyun yüüklüyü və digər xassələrini tədqiq etmək üçün impuls NMR metodu geniş tətbiq olunur. Neylon-6-6 makromolekullarında adsorbsiya olunmuş su molekulları, suyun konsentrasiyası  $C > 1,4$  çəki, % olduqda, NMR spektrində nazik xətt verir.

Müxtəlif sellülozalarda  $T_1$  və  $T_2$ -nin temperaturdan asılılığının təhlili göstərir ki, adsorbsiya olunmuş molekulların polimerlə qarşılıqlı təsiri polimerin kristallaşma dərəcəsindən asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, su molekullarının diffuziyasının aktivləşmə enerjisi yüksək kristallaşma dərəcəsi böyük olan nümunələrdə daha böyük olur.

NMR metodu polimerlərlə adsorbsiya olunmuş su molekullarının miqdarını təyin etməyə imkan verir. Metagemoqlobinin meofil kristallarında adsorbsiya olunmuş suyun proton maqnit rezonansı spektrlərinin və relaksasiya proseslərinin tədqiqi göstərdi ki, 1 q protein özündə 16 mq su saxlayır.

Hidratlaşmış kolagenin NMR metodu ilə tədqiqi nəticəsində məlum olmuşdur ki, adsorbsiya olunmuş suyun yalnız az bir hissəsi kolagenin üç qat spirali ilə bağlanmış olur. Su molekullarının yerdə qalan hissəsi "sərbəst" halda olur. "Bağlı" və "sərbəst" su molekulları arasında böyük sürətli mübadilə olur.

Suyun miqdarının böyük olduğu hallarda əmələ gələn artıq su kolagenin səthinə yığılır və bu su molekulları ilə daxildə olan su molekulları qarşılıqlı mübadilədə olurlar.

## §74. Polimerlərin NMR spektrinin tədqiqi

Kondensə olunmuş polimerlərin, yəni kristallik şüşəvari (amorf) və yüksək elastiklik hallarında olan polimerlərin NMR xətti, adətən, mürəkkəb formaya malik olur. Bu mürəkkəblik polimerdəki müxtəlif qrupların bir-biri ilə zəif qarşılıqlı təsirdə olması, kimyəvi sürüşmə və sistemdə olan ikifazlılıqla əlaqədardır. Belə mürəkkəb sistemlərdə NMR xəttinin formasının kvantmexaniki hesablanması praktiki olaraq mümkün deyil. Ona görə də təcrübədən alınmış bəzi spektrlərin təsvirinə və alınan nəticələrin sistemləşdirilməsinə baxaq.

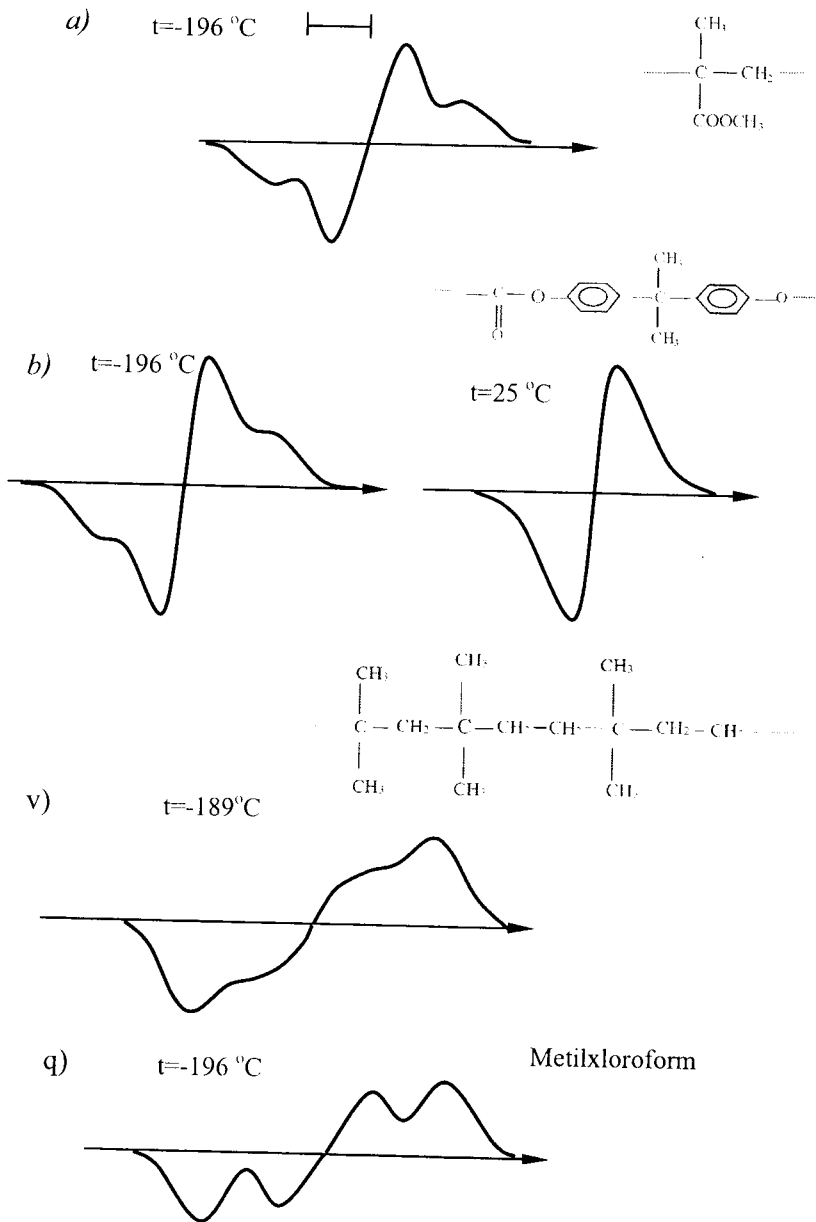
İzolə edilmiş iki və ya üç nüvədən təşkil olunmuş atom qruplarının ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_3$ ) NMR spektrləri mürəkkəb formaya malik olurlar. Bəzi polimerlərdə bu qruplar bir-birin-

dən çox aralı olurlar və onların zəif qarşılıqlı təsiri NMR xətti- ni cüzi olaraq enləndirir, lakin xəttin strukturunu praktiki ola- raq dəyişmir. Metil qrupları olan bəzi polimerlərin (polimetil metakrilatın (*a*), polikarbonatın (*b*) və butil kauçukun (*v*) aşağı temperaturalarda alınmış mürəkkəb NMR spektrləri 74.1 şəklində göstərilmişdir.

Metilen qruplarının NMR spektri, adətən dublet olur. La- kin kiçiksıxlıqlı polietilenin  $-196^{\circ}\text{S}$ -də NMR spektrində spek- trin dubletliyi aşkar hiss olunmur. Bu, qonşu zəncirlərdə yerlə- şən metilen qruplarının güclü qarşılıqlı təsiri ilə izah olunur. Polietilen zəncirinə xlor atomlarının daxil edilməsi metilen qrupları arasındakı qarşılıqlı təsiri azaldır və "təmiz" dubletin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Zəif qarşılıqlı təsirdə olan qrup- ları olan polimerlərdə mürəkkəb NMR spektri molekulyar hərəkətlərin tormozlandığı aşağı temperaturalarda müşahidə olu- nur. Temperatur artdıqda, yəni yüksək temperaturalarda spektr- lər sadələşirlər. Bunu polikarbonatın  $-196^{\circ}\text{S}$ -də və otaq tem- peraturunda (74.1 şəklində, *b*) alınmış spektrlərinin müqayisə- sindən görmək olar.

Kristallik, şüşəvari və yüksək elastiklik hallarında polimer- lərin NMR spektrinin eni çox böyük olur (0,1 ersteddən 20 er- stedə qədər).Praktikada tətbiq olunan maqnit sahələrində hid- rogen nüvəsinin kimyəvi sürüşməsi çox kiçik (0,01 ersted) ol- duğundan polimerlərin NMR spektrində bu sürüşmə müşahidə olunmur.Ftor nüvəsinin kimyəvi sürüşməsi protonların kimyə- vi sürüşməsindən bir tərtib böyük olduğundan kifayət qədər ensiz NMR xətti bu kimyəvi sürüşmə hesabına mürəkkəb for- maya malik ola bilər. Vinilidenftoridin və heksaftorpronilenin sopolimerində polimerində  $t = 90^{\circ}\text{S}$ -də  $\text{CF}_2$  və  $\text{CF}_3$  qruplarının kimyəvi sürüşməsi müşahidə olunmuşdur.  $t = 60^{\circ}\text{S}$ -də alınan dublet.

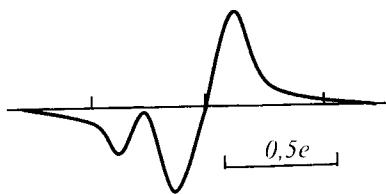
Bəzi hallarda eyni elementin atomları sistemdə molekulyar strukturunu və yürüklüyü müxtəlif olan iki fazaya daxil olurlar.



Şəkil 74.1



Bu halda molekullarası məsafələr və hissəcikləri böyük yürüklüyə malik fazaya mənsub olan nüvələrin NMR xətti ensiz, digər fazaya mənsub olan nüvələrin NMR xətti isə enli olur. Belə növ NMR spektri kiçikmolekullu birləşmələr (KMB) olan polimer-su sistemləri üçün xarakterikdir (şəkil 74.2).



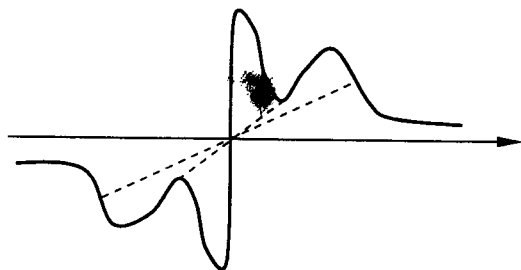
Şəkil 74.2

### §75. Polimerlərin kristallaşma dərəcəsi

Polimerlərin NMR metodu ilə tədqiqi göstərir ki, onların kristallaşma dərəcəsi dəyişdikdə NMR xəttinin parametrləri (xəttin forması, onu, amplitudu, ikinci momenti və relaksasiya müddətləri) də dəyişir. Polietilenin ksilolda və başqa həlledicilərdəki duru məhlulunun soyudulması nəticəsində alınan "monokrsital" otaq temperaturunda sadə NMR xətti verir. Lakin əvvəlcə  $120\div 140^{\circ}\text{S}$  temperatürə qədər qızırılıb sonra soyudulan zaman alınan sistemin NMR xətti enli və ensiz iki xətdən ibarət olur. Qeyd edək ki, ensiz xəttin intensivliyi məhlulun ilkin temperaturu böyük olduqca daha böyük olur. Müəyyən edilmişdir ki, polimerlərin NMR spektrində ensiz xəttin müşahidə olunması onların kristallik quruluşlarındakı defektlərlə əlaqədardır. Bəzi hallarda monokristallar termik dəyişikliklərə məruz qaldıqda onların defektləri "müalicə olunur", yəni defektlər aradan çıxır. Bu zaman xəttin eni və ikinci momenti zaman keçdikcə dönmədən artır. NMR xəttinin eninin temperaturdan asılılığı göstərir ki, artıq 15 gündən sonra polietilenin strukturu dəyişir və xüsusi halda onun NMR xəttinin ensizləşməyə başladığı temperatur  $87^{\circ}\text{S}$ -dən  $47^{\circ}\text{S}$ -yə qədər azalır. Bir

neçə aydan sonra isə NMR xəttinin forması məhluldan alınan polimerin öz kristallik quruluşuna görə ərintidən alınan polimerə yaxınlaşdığını söyləməyə imkan verir.

NMR xəttinin formasına görə polimerlərin kristallaşma dərəcəsinin təyin olunması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, müəyyən temperatur intervalında polietilenin protonlarının NMR spektri ikifazlı sistemlərə uyğun xarakterə malikdir (şəkil 75.1).

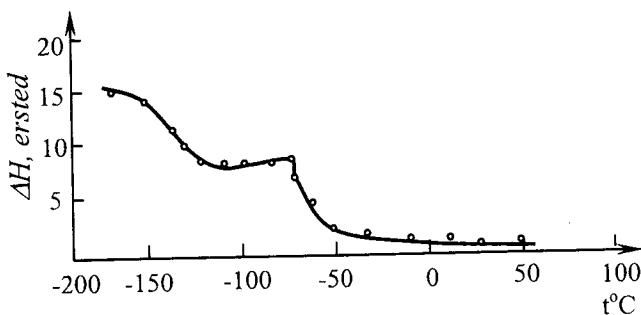


Şəkil 75.1

Şəkildən göründüyü kimi, NMR xətti polimerin kristallik hissəsinə uyğun enli və amorf hissəsinə uyğun nisbətən ensiz komponentlərdən ibarətdir. Məlumdur ki, doyma effektləri olmadıqda rezonans xəttinin əhatə etdiyi sahə rezonansda iştirak edən nüvələrin sayı ilə düz mütənasibdir. Ona görə də spektrin enli və ensiz komponentlərinin əhatə etdikləri sahələrin nisbəti nümunənin kristallik və amorf hissələrindəki nüvələrin saylarının nisbətində bərabər olar ki, bu da polimerin kristallaşma dərəcəsini xarakterizə edir.

## §76. Molekulyar hərəkətlərin polimerlərin NMR xəttinin eninə, formasına və ikinci momentinə təsiri

Kondensə olunmuş polimerlərin mexaniki və fiziki-kimyəvi xassələri əsas etibarilə polimer zəncirindəki ayrı-ayrı qrupların və seqmentlərin molekulyar hərəkətləri ilə bağlıdır. Nüvə maqnit rezonansı metodu bu hərəkətləri öyrənmək üçün ən əlverişli metodlardan biridir. Polimer zəncirlərində rabitələr ətrafında fırlanma hərəkətlərinin mövcud olması məhz NMR metodu ilə təsdiq olunmuşdur. Qeyd edək ki, NMR xəttinin forması, eni və ikinci momentini temperaturdan asılılıqlarına görə polimerlərdə molekulyar hərəkətlərin öyrənilməsinə çoxlu sayda tədqiqatlar həsr edilmişdir. Temperatur artdıqca NMR xəttinin eninin azalması lokal maqnit sahələrinin orta qiymətinin azalması ilə əlaqədardır. Əksər polimerlərdə temperatur dəyişdikcə xəttin eninin dəyişməsi ( $\Delta H$  və ya  $\Delta\nu$ ) pilləvari olur və  $\Delta H$ -in hər bir dəyişməsi polimerlərdə molekulyar hərəkətlərin xarakterinin dəyişməsinə uyğun gəlir. Deyilənlərə misal olaraq yüksək molekulyar kütləli poliizobu-

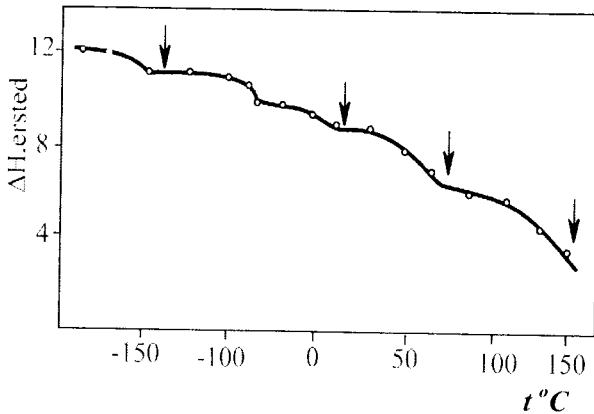


Şəkil 76.1

tilenin (PİB) NMR spektrində rezonans xəttinin eninin temperaturdan asılılığı 76.1 şəklində göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, NMR xəttinin eninin azalması  $t=-170\div-100$  °C,  $-30\div+10$  °C və  $30\div+40$  °C kimi üç temperatur intervalında müşa-

hidə olunur. NMR vasitəsilə alınan nəticələri başqa metodlarla alınan nəticələrlə müqayisə etdikdə müəyyən edilmişdir ki, xəttin eninin azalması polimerdə baş verən keçidlərlə əlaqədardır. Birinci keçid  $\text{CH}_3$  qruplarının onların  $\text{C}_3$  simmetriya oxu ətrafında fırlanması ilə, ikinci keçid əsas zəncirin hərəkətə başlaması ilə əlaqədardır və üçüncü keçid isə böyük molekulyar kütləyə malik polimerlərdə müşahidə olunur ki, bu da zəncirin böyük hissələrinin hərəkəti ilə izah edilə bilər.

Polimetilmetakrilatın NMR xəttinin eninin azalması dörd oblastda müşahidə olunur (şəkil 76.2). Bu keçidlərin mövcudluğu eyni zamanda mexaniki metodlarla da təsdiq edilmişdir.

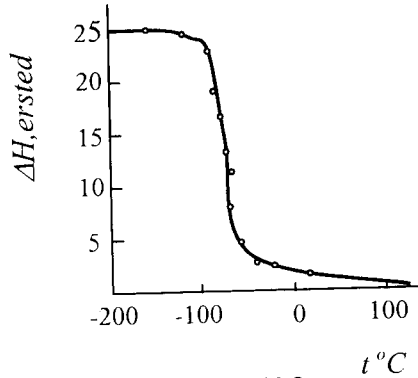


Şəkil 76.2

Belə hesab etmək olar ki, birinci keçid ( $-75$  °C) polimerdə olan rütubətə, qalan üç keçid isə  $\text{CH}_3$  qruplarının, ayrı-ayrı manqaların və zəncirin böyük hissələrinin hərəkətlərinin başlanmasına uyğun gəlir. Ümumiyyətlə, NMR xəttinin eninin dəyişməsi əsas etibarilə polimerin müxtəlif amorf və kristallik oblatlarında, rəqsi və fırlanma hərəkətlərinin (sərbəstlik dərəcələrinin) yaranması ilə əlaqədardır.

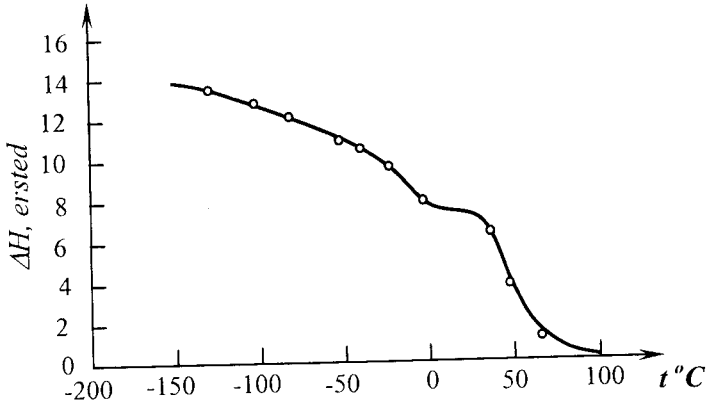
NMR xəttinin formasının və eninin temperaturdan asılılığının tədqiqi eyni zamanda molekullararası qarşılıqlı təsirlərin xarakterini öyrənməyə imkan verir. Məsələn, yüksək sıxlıqla

polietilendə xəttin eninin azalması (ensizləşməsi)  $-77^{\circ}\text{C}$ -də başladıqı halda (şəkil 76.3), poliamidlərdə  $52-102^{\circ}\text{C}$  arasında baş verir (şəkil 76.4). Bunun səbəbi  $\text{CH}_2$  qrupunu amid qrupu ilə əvəz etdikdə zəncirlərəarası hidrogen rabitəsinin yaranmasıdır. Bu isə öz növbəsində zəncirlərin birləşməyə və NMR xəttini ensizləşməyə başladığı temperaturun artmasına səbəb olur.



Şəkil 76.3

Qeyd olunduğu kimi, NMR xəttinin ikinci momenti ( $\Delta H_2^2$ ) polimerlərin tədqiq olunmasında mühüm göstərici hesab olu-



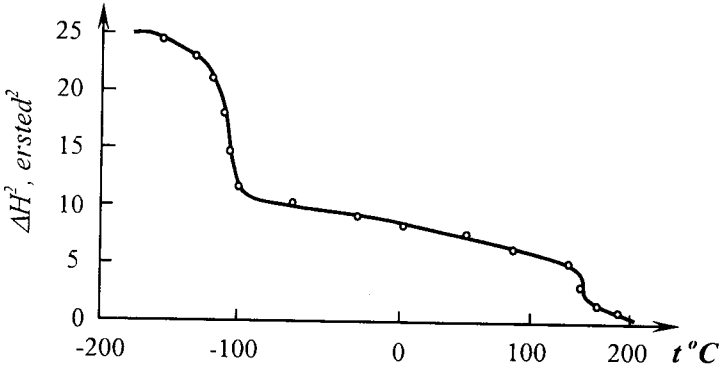
Şəkil 76.4

nan xarakteristikalardan biridir.

Polimerin NMR xəttinin ikinci momentini həm sərt quruluşlu, həm də ayrı-ayrı qrupları hərəkətdə olan yumşaq polimerlər üçün hesablamaq olur və onun hesablanmış qiymətləri

təcrübədən alınan nəticələrlə müqayisə oluna bilər. İkinci momentin temperaturdan asılılığına görə polimerlərin əsas zəncirinin və yan qruplarının hərəkətləri haqqında müşahidə yürütmək olar.

Polikarbonatın NMR xəttinin ikinci momentinin temperaturdan asılılığı 76.5 şəklində göstərilmişdir. Quruluşu yaxşı



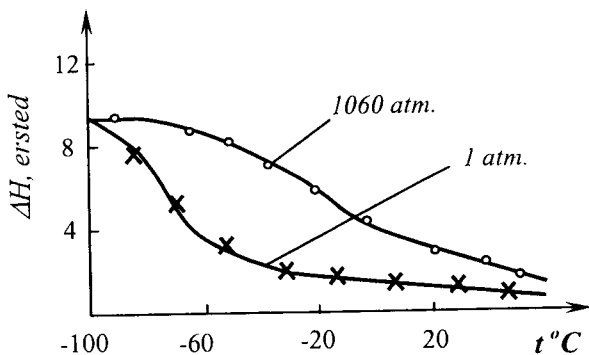
Şəkil 76.5

məlum olan polikarbonatın NMR xəttinin ikinci momentinin aşağı temperaturlarda ( $-200^{\circ}\text{S}$ ) hesablanmış nəzəri qiyməti  $20-25$  (ersted)<sup>2</sup> olduğu halda, onun təcrübədən tapılmış qiyməti  $16-17$  (ersted)<sup>2</sup> olur. Bu fərq onu göstərir ki, verilmiş temperaturda polimerin metil qrupları hesablama zamanı tərpənməz götürüldüyü halda, həqiqətdə isə müəyyən yürüklüyə (hərəkətə) malikdirlər.

İkinci momentin  $-150^{\circ}\div 0^{\circ}\text{C}$  temperatur intervalında kəskin azalması artıq metil qruplarının fırlanması ilə əlaqədardır. Temperaturun müsbət qiymətlərində ( $150-170^{\circ}\text{C}$ ) ikinci momentin yenidən azalmasına səbəb polimer zəncirinin seqmentlərinin hərəkətə başlamasıdır. Bu zaman polimer şüşəvari halından yüksək elastiklik halına keçir.

Qeyd etmək ki, polikarbonat üçün başqa metodlar vasitəsilə tapılmış şüşələnmə temperaturu  $150^{\circ}\text{C}$ -dir.

Polimerlərdə molekulyar hərəkətlər haqqında bəzi məlumatları NMR xəttinin eninin müxtəlif təzyiqlərdə temperatur-



Şəkil 76.6

dan asılılığını öyrənməklə də əldə etmək olar. Poliizobutilenin (PİB) NMR xəttinin eninin iki müxtəlif təzyiqdə temperaturdan asılılığı 76.6 şəklində göstərilmişdir.

Təzyiqin böyük qiymətlərində NMR xəttinin eninin artması və temperaturdan nisbətən zəif asılılığı polimerin sərbəst həcmnin azalması hesabına molekulyar hərəkətlərin intensivliyinin azalmasını göstərir.

NMR xəttinin eninin və ikinci momentinin temperaturdan asılılığından istifadə edərək molekulyar hərəkətlərin  $\nu_k$  korelyasiya tezliyini (və ya  $\tau_c$  korelyasiya müddətini) və molekulyar hərəkətlərin aktivləşmə enerjilərini hesablamaq olar.

Əgər sistemdə nüvə relaksasiyası üçün Blombergen, Persell, Paund nəzəriyyəsinin tətbiq olunma şərtləri (§15) ödənilsə və korelyasiya tezliyinin temperaturdan asılılığı

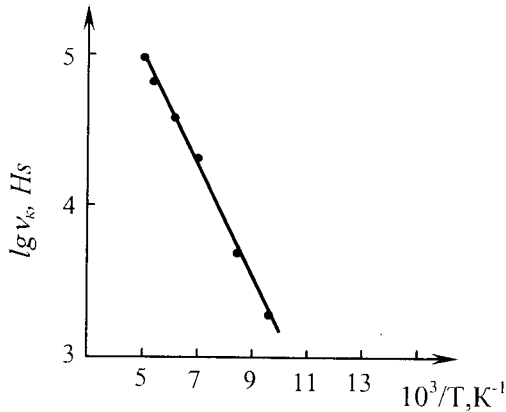
$$\nu_k = \nu_{k,0} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (76.1)$$

Arrendus qanunu ilə ifadə olunursa, onda  $\lg \nu_k = F\left(\frac{1}{T}\right)$  qrafi-

kindən alınan düz xəttin bucaq əmsalına görə

$$E = -2,3R \frac{\Delta(\lg v_k)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (76.2)$$

aktivləşmə enerjisini təyin etmək olar. Burada  $T$  – mütləq temperatur,  $R$  – universal qaz sabitidir. Polikarbonatın ikinci



Şəkil 76.7

momentinin temperaturdan asılılığına əsasən qurulmuş  $\lg v_k - \frac{1}{T}$  qrafiki 76.7 şəklində göstərilmişdir.

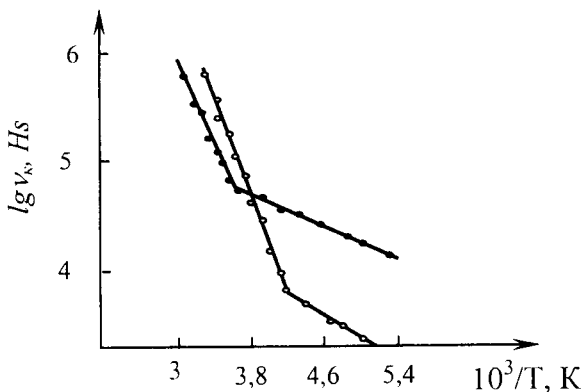
Göründüyü kimi, xətti asılılıq ödənilir və həmin xətti asılılığa görə hesablanmış aktivləşmə enerjisi  $E = 1,7 \frac{kcal}{mol}$  olur.

Polietilen üçün qurulmuş  $\lg v_k - \frac{1}{T}$  asılılığı iki düz xətt parçasından ibarət olur (şəkil 76.8).

Qrafiklərdən hesablanmış aktivləşmə enerjiləri xətti polietilen üçün 1,5 və 6,1  $\frac{kcal}{mol}$ , şaxəli polietilen üçün isə 2,0 və



$8,8 \frac{\text{kkal}}{\text{mol}}$  qiymətləri alır.



Şəkil 76.8

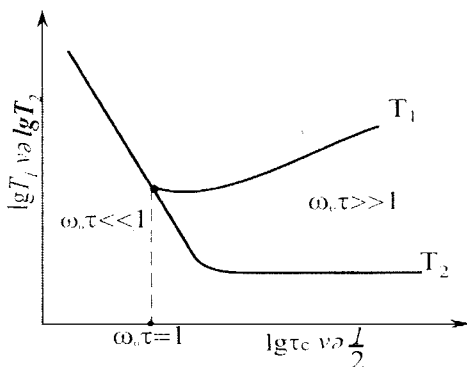
Nüvə maqnit rezonans xəttinin eninin və ikinci momentinin təcrübi qiymətlərinə görə molekulyar hərəkətlərin aktivləşmə enerjisi bir çox polimerlər üçün hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, alınan bu qiymətlər digər metodlarla tapılan qiymətlərlə çox yaxındırlar.

### §77. Nüvə relaksasiya müddətləri və polimerlərdə molekulyar hərəkətlər

Spin-qəfəs ( $T_1$ ) və spin-spin ( $T_2$ ) relaksasiya müddətlərini geniş temperatur intervalında tədqiq etməklə molekulyar hərəkətlər haqqında ətraflı məlumat almaq olar.

Lakin polimer sistemlərində nüvə relaksasiyasının tam nəzəriyyəsi qurulmadığından alınan nəticələri təhlil etmək üçün adətən sadə mayelər üçün doğru olan Blombergen, Persell və Paund nəzəriyyəsi istifadə olunur. Məlum olduğu kimi, bu nəzəriyyəyə görə relaksasiya müddətlərinin loqarifminin

temperaturun tərs qiymətlərindən və ya korelyasiya müddətlərindən ( $\tau_c$ ) asılılığı sxematik olaraq 77.1 şəklində göstərilən kimi təsvir olunur.



Şəkil 77.1

Göründüyü kimi, spin-qəfəs relaksasiya müddəti korelyasiya müddətinin Larmor perioduna bərabər qiymətlərində minimumdan keçir.

Belə ki,  $lqT_1 - f\left(\frac{1}{T}\right)$  asılılığından  $\Delta E$  aktivləşmə enerjisini, (76.1) Arrenius tənliyindən  $\nu_{k,0}$  vuruğunu və relaksasiyanı yaradan dipol-dipol qarşılıqlı təsirində olan protonlar arasındakı məsafələri qiymətləndirmək olar.

Bir çox hallarda  $T_1$  və  $T_2$ -nin temperaturdan asılılıqları BPP nəzəriyyəsi ilə üst-üstə düşür. Məsələn, təbii kauçukda  $lqT_1 - \frac{1}{T}$  asılılığında nəzəriyyədən fərqli olaraq daha kəskin və ensiz minimum müşahidə olunur. Bu kənara çıxma polimer molekullarının hərəkətlərinin nəzəriyyədə nəzərə alınmayan kooperativ xarakter daşımağı ilə əlaqədardır. Bəzi polimerlər üçün isə əksinə, nəzəriyyəyə nisbətən daha enli minimum müşahidə olunur. Bu isə yəqin ki, korelyasiya tezliklərinin ge-

niş spektrə malik olmaları ilə bağlıdır.  $T_1/T_2$  nisbəti üçün təcrübədən alınan qiymətlərlə nəzəriyyədən hesablanan qiymətlər arasındakı fərq, ən çox  $lqT_1 - \frac{1}{T}$  asılılığının minimum müşahidə olunan oblastında olur. BPP nəzəriyyəsinə görə minimumda  $\frac{T_1}{T_2} \approx 2$  olduğu halda, təcrübədən poliizobutilen üçün

$\frac{T_1}{T_2} = 73$ , polietilen üçün  $T_1/T_2=340$ , polidimetilsilansan üçün

$\frac{T_1}{T_2} = 1300$  qiymətləri alınır.

Çox ehtimal ki, bu hallarda eyni zamanda iki relaksasiya mexanizmi mövcud olur. Bunlar  $\tau_1$  və  $\tau_2$  korelyasiya müddətləri ilə xarakterizə olunan sürətli və yavaş olan relaksasiya mexanizmləridir. Belə ki, molekul daxili və molekullararası dipol-dipol qarşılıqlı təsirlər hesabına lokal maqnit sahələri müxtəlif tezliklə və intensivliklə flüktuasiya edirlər. Birinci, yaxınlaşmada bu mexanizmlərin additiv olduqlarını qəbul etmək olar:

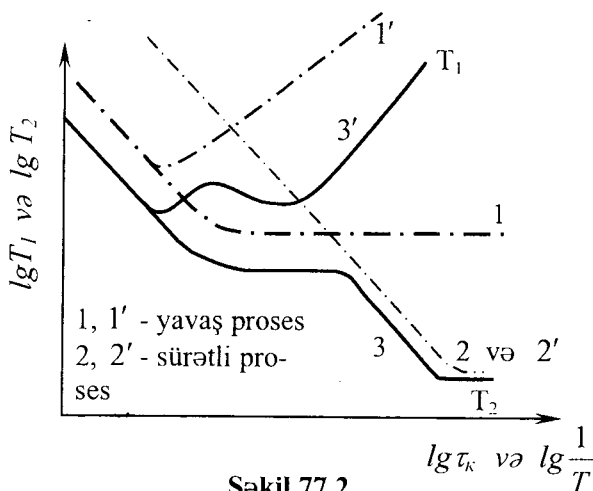
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{11}} + \frac{1}{T_{12}} \quad (77.1)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{21}} + \frac{1}{T_{22}} \quad (77.2)$$

Burada  $T_{11}$ ,  $T_{12}$ ,  $T_{21}$ ,  $T_{22}$  – uyğun olaraq, yavaş və sürətli relaksasiya mexanizmlərinə uyğun relaksasiya müddətləridir. İki relaksasiya mexanizmi olan bu hal üçün  $T_1$  və  $T_2$ -nin temperaturdan (eyni zamanda  $\tau_c$ -dən) asılılığı sxematik olaraq 77.2 şəklində göstərilmişdir.

77.2 şəklində 1', 2' və 3' əyriləri  $T_1$ -in, 1, 2 və 3 əyriləri isə  $T_2$ -nin temperaturdan asılılıqlarını təsvir edirlər. Bütün sistem

üçün kifayət qədər böyük temperatür oblastı vardır ki, orada  $T_1$  sürətli proseslə,  $T_2$  isə yavaş proseslə müəyyən olunurlar və nəticədə  $T_1 \gg T_2$  olur.



Şəkil 77.2

Maye fazalı polimerlər üçün relaksasiya müddətlərinin nəzəriyyəsi Odadzama və Xazanoviç tərəfindən işlənib hazırlanmışdır. Odadzama polimer məhlullularının relaksasiya müddətlərini bir-biri ilə qarşılıqlı təsirləri nəzərə alınmayan seqmental hərəkətlər modeli əsasında hesablamışdır. Xazanoviç nəzəriyyəsində isə Karqin - Slonimski modeli istifadə olunmuşdur. Bu modelə görə zəncir "muncuqlardan" ibarət olan seqmentlərə bölünür, sürtünmə qüvvələri yalnız bu seqmentlərə tətbiq olunmuşdur və seqmentlərin uzunluqları üçün Qaus paylanması doğrudur.

Bu modelə görə korelyasiya tezlik spektri təxminən

$$f(\nu_k) = \frac{1}{\nu_{k,yux}} \left( 1 - \sqrt{\frac{\nu_{k,asağı}}{\nu_k}} \right) \quad (77.3)$$

funksiyası ilə təsvir olunur. Burada  $\nu_{k,yux}$  və  $\nu_{k,asağı}$  - spektrin

yuxarı və aşağı sərhədləridir.

$$v_{k,aşağı} \ll \omega_0 \ll v_{k,yux} \quad (77.4)$$

$\omega_0$  – rezonans tezliyidir. (77.4) şərti spektrin  $T_1$ -in minimumuna uyğun temperaturdan yuxarı temperaturda alındığını göstərir.

Polimer məhlulları üçün həmişə, ərinti üçün isə çox yüksək temperaturda (məsələn, molekul kütləsi  $M < 10^4$  olan polietilen üçün  $100^\circ\text{S}$ -dən yuxarı,  $M < 10^5$  olan polietilen üçün isə  $200^\circ\text{S}$ -dən yuxarı)

$$v_{k,aşağı} > \frac{1}{T_2} \quad (77.5)$$

şərti ödəndikdə, relaksasiya müddətləri

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^2 \Delta H_{2,q}^2}{v_{k,yux}} \cdot \ln \frac{v_{k,yux}}{\omega_0} \quad (77.6)$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{0,7}{T_1} + \frac{1,2}{v_{k,yux}} \gamma^2 \Delta H_{2,q}^2 \cdot \ln n \quad (77.7)$$

düsturları ilə təyin olunurlar. Burada  $\gamma$  - rezonansda iştirak edən nüvənin hiromaqnit nisbəti,  $\Delta H_{2,q}^2$  - nüvələrarası vektorların maqnit sahəsinə nəzərən izotrop paylandığı halda NMR xəttinin ikinci momentinə qrupun verdiyi paydır,  $n$  – zəncirdə seqmentlərinin sayıdır. Əgər qrup məxsusi fırlanmada iştirak etmirsə, onda  $\Delta H_{2,q}^2$  -nin sərt qəfəs üçün olan qiyməti, sürətli fırlanmada iştirak edirsə bu qiymətin dördə biri götürülür.

(77.6) və (77.7) düsturlarındakı  $v_{k,aş}$  parametri mexaniki və ya dielektrik relaksasiya müddətinin maksimumunun tərs qiyməti kimi götürülür. Bu parametr polimer ərintisinin  $\rho$  sıxlığının və  $\eta$  özlülüyünün qiymətlərinə əsasən tapıla bilər.

$$v_{k, a\check{s}} = \frac{\pi^2 RT\rho}{6M\eta} \quad (77.8)$$

$v_{k, yux}$  - parametri isə seqmentin orta kvadratik uzunluğu ilə

$$v_{k, yux} = \frac{4kT}{\eta(\bar{l}^2)^{3/2}} \quad (77.9)$$

kimi əlaqədardır.

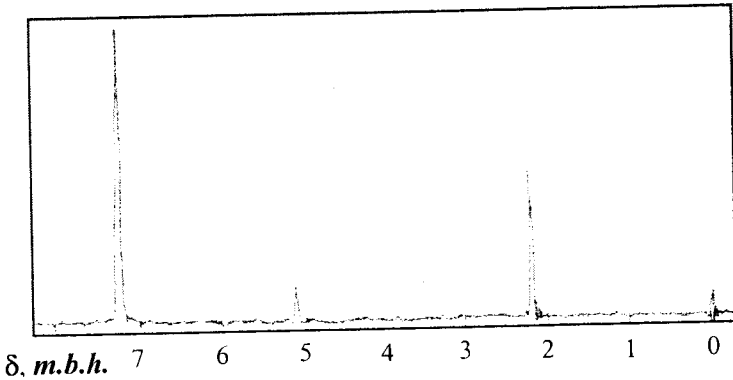
Yuxarıdakı modelə uyğun Xazanoviç nəzəriyyəsindən aşağıdakı nəticələr alınır:

- 1) Maye polimerlər üçün  $T_1 \gg T_2$  olur;
- 2) Polimerlərin duru məhlullarında  $T_1$  - molekulyar kütlədən asılı deyil,  $T_2$  isə çox zəif asılıdır;
- 3) Relaksasiya müddətləri ( $T_1$ ,  $T_2$ ) polimer məhlulunun qatılığından onun yalnız müəyyən qiymətindən sonra, polimer zəncirləri bir-birinə çox yaxın olduqca asılı olur;
- 4) Maye polimerlərdə molekulyar kütlə artdıqca  $\frac{T_1}{T_2}$  artır.

Relaksasiya müddətlərini tədqiq etməklə polimer seqmentinin uzunluğunu təyin etmək olur. Bir çox hallarda seqmentin uzunluğunun nəzəriyyədən hesablanan qiyməti təcrübi nəticələrlə üst-üstə düşür. Polimer ərintisinin seqmentinin uzunluğu polimer monomeri ölçüsü ilə eyni tərtibdə, məhlullarda isə çox-çox böyük olur. Nəhayət, qeyd edək ki, relaksasiya müddətlərini enli xətlər NMR vasitəsilə də təyin etmək olar. Məsələn,  $T_1$ -i doyma metodu ilə,  $T_2$ -ni isə NMR xəttinin eninə görə təyin edirlər. Lakin polimerlərin relaksasiya müddətlərini dəqiq təyin etmək üçün ən əlverişli metod impuls NMR metodudur.

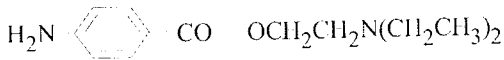
## MƏSƏLƏLƏR

1. PMR spektrini (şəkil 1)  $(C_6H_5)_2CHCOCH_3$  birləşməsinin quruluşu ilə müqayisə edin.

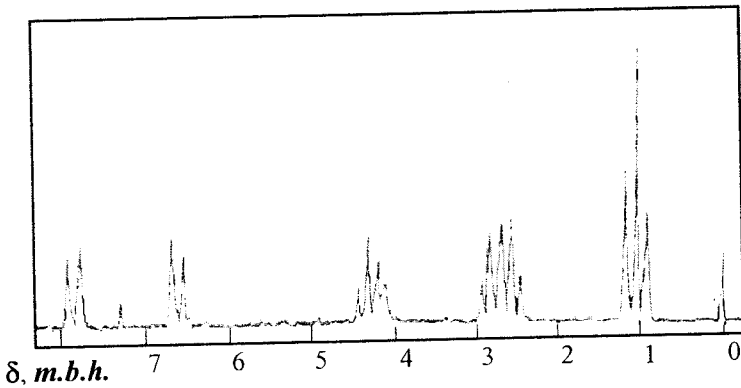


Şəkil 1

2. PMR spektrini (şəkil 2)

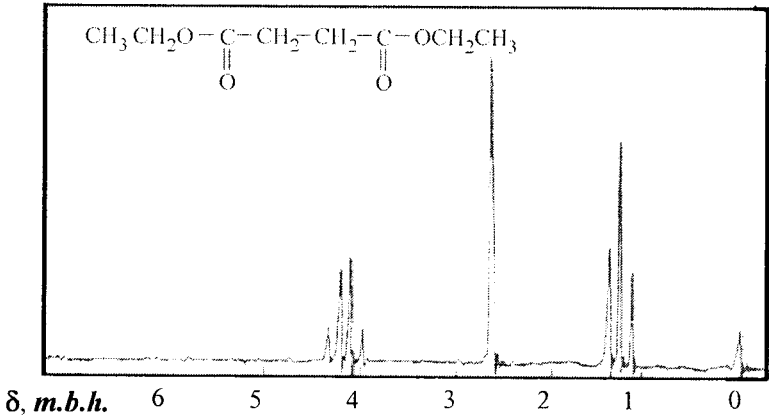


birləşməsinin quruluşu ilə müqayisə edin.



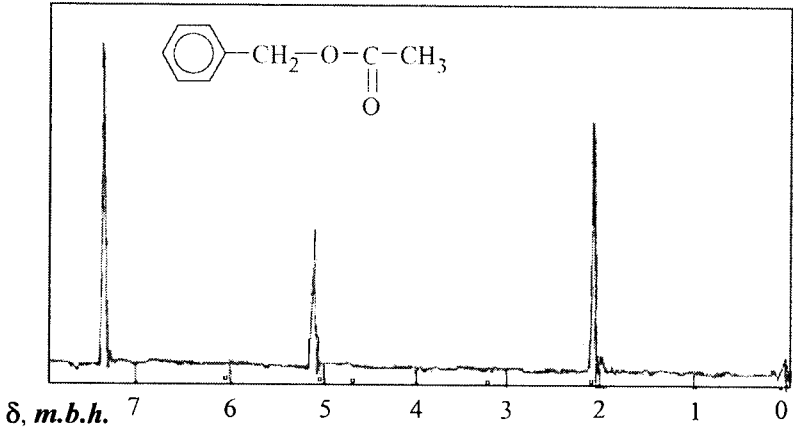
Şəkil 2

3. Kəhraba turşusunu dietil efirinin şəkil 3-də göstərilmiş PMR spektrini izah edin.



Şəkil 3

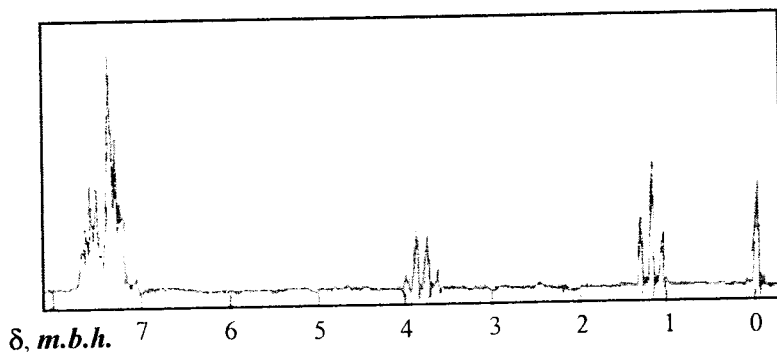
4. Şəkil 4-də benzilasetatın PMR spektri göstərilmişdir. Sıqalları identifikasiya edin.



Şəkil 4

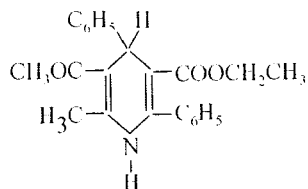


5. PMR spektrini (şəkil 5)  $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$  birləşməsinin quruluşu ilə müqayisə edin.

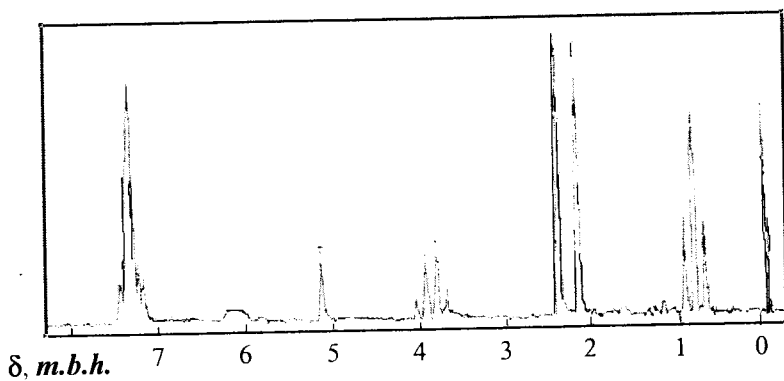


Şəkil 5

6. PMR spektrini (şəkil 6)

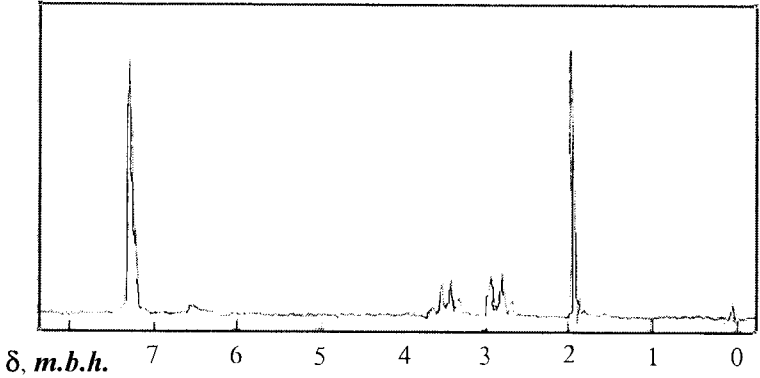


birləşməsinin quruluşu ilə müqayisə edin.



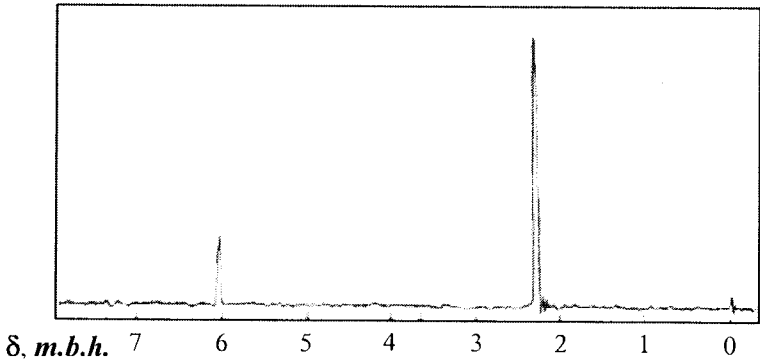
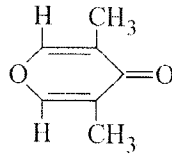
Şəkil 6

7. PMR spektrini (şəkil 7)  $C_6H_5CH_2CH_2NHCOCH_3$  birləşməsinin quruluşu ilə müqayisə edin.



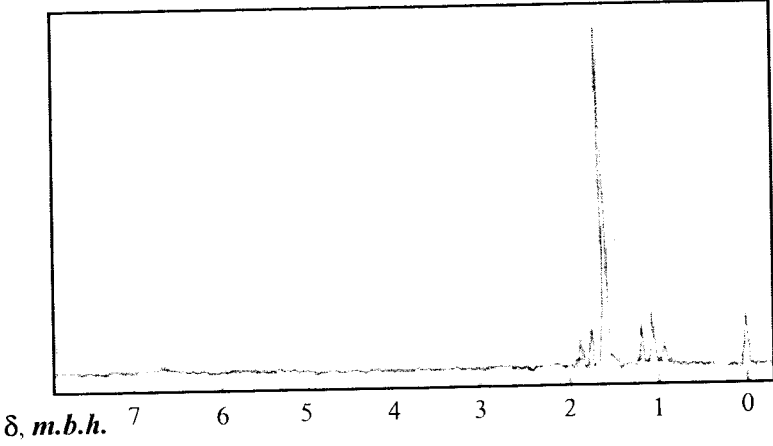
Şəkil 7

8. Aşağıdakı birləşmənin PMR spektrində (şəkil 8) signal-ları identifikasiya edin.



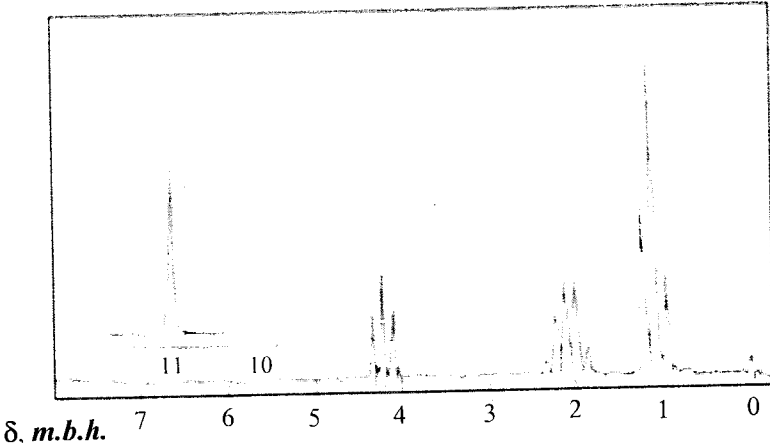
Şəkil 8

9. Şəkil 10-da göstərilmiş NMR spektr xlorpentanın izomerlərindən hansına uyğun gəlir?



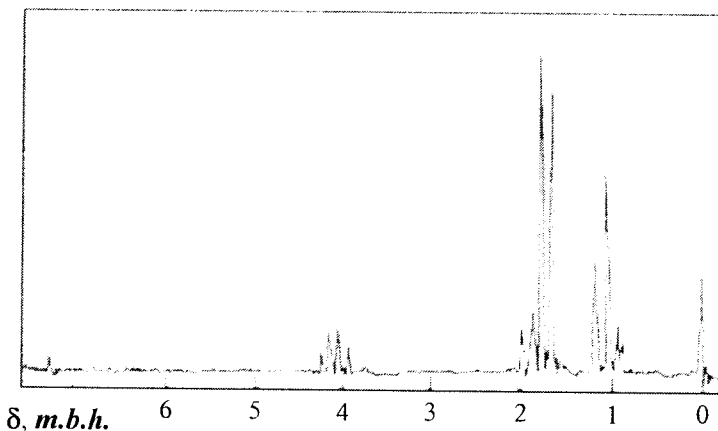
Şəkil 9

10. Şəkil 10-da  $C_3H_6BrCOOH$  turşusunun izomerlərindən birinin spektri göstərilmişdir. Bu hansı izomerdir?



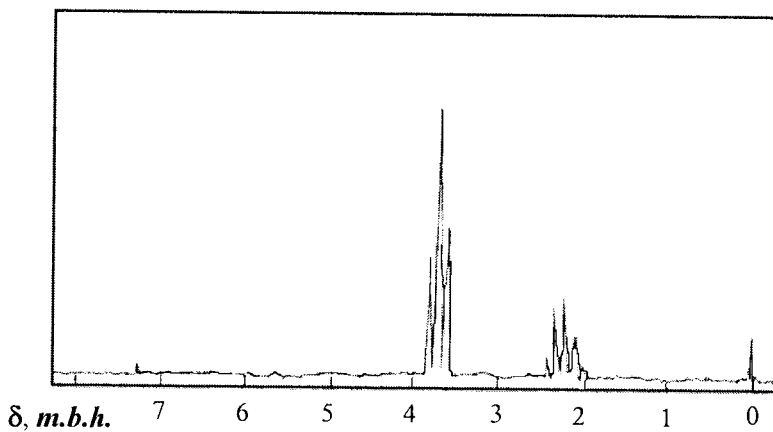
Şəkil 10

11. Şəkil 11-də təsvir olunmuş PMR spektri butilbromidin hansı izomerinə uyğun gəlir?



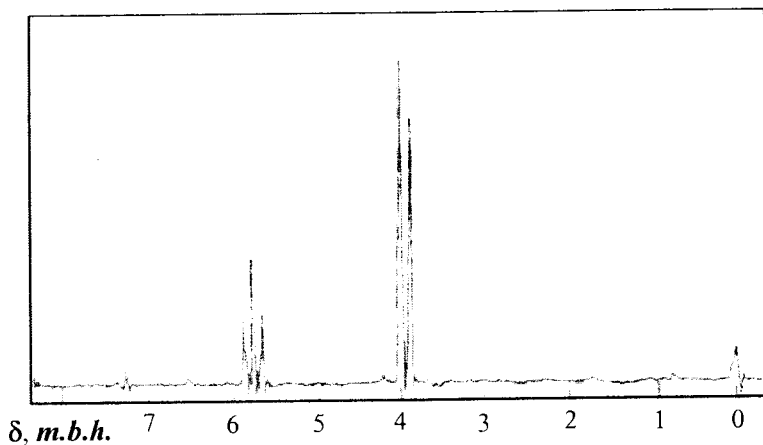
Şəkil 11

12. Şəkil 12-də PMR spektri dioxlorpropanın hansı izomerinə uyğun gəlir?



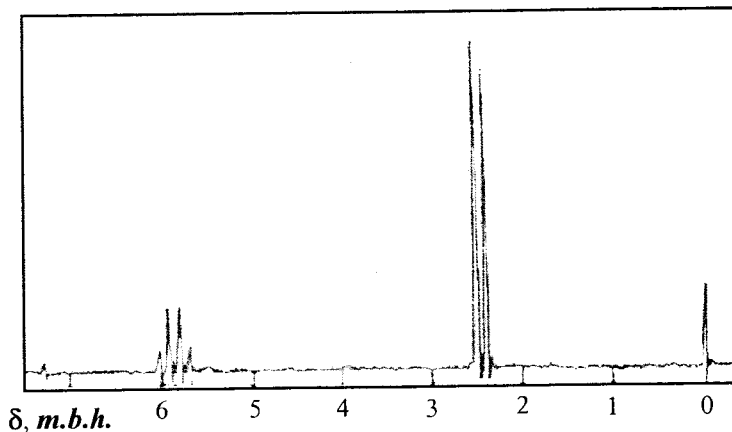
Şəkil 12

13. PMR spektrinə əsasən (şəkil 13)  $C_2H_3Cl_3$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



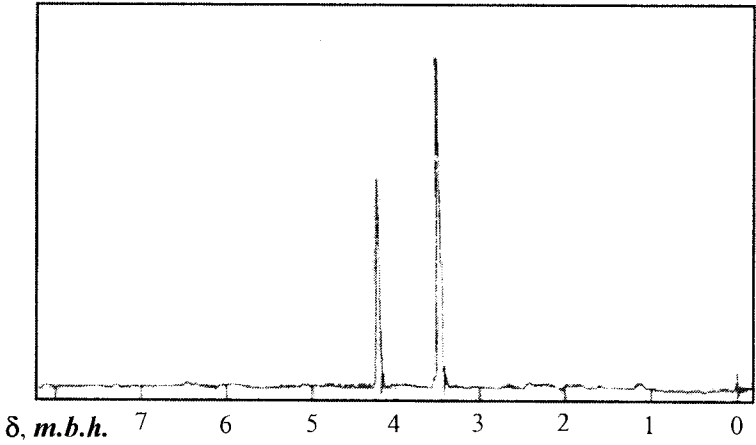
Şəkil 13

14. Spektri şəkil 14-də göstərilmiş  $C_2H_4Br_2$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



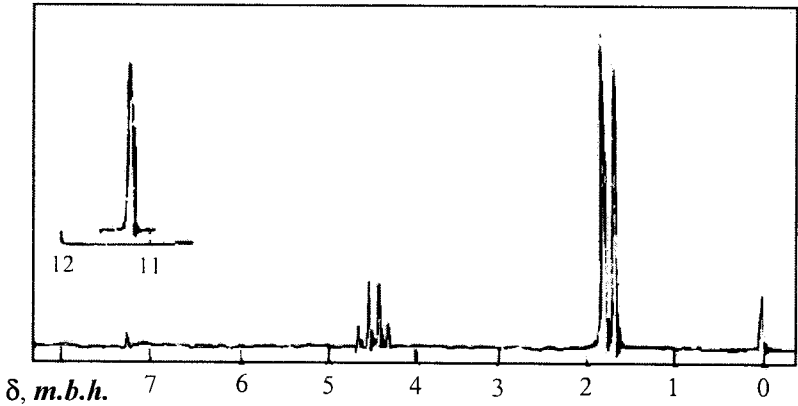
Şəkil 14

15. Şəkil 15-də göstərilmiş PMR spektrinə əsasən  $C_3H_5ON$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



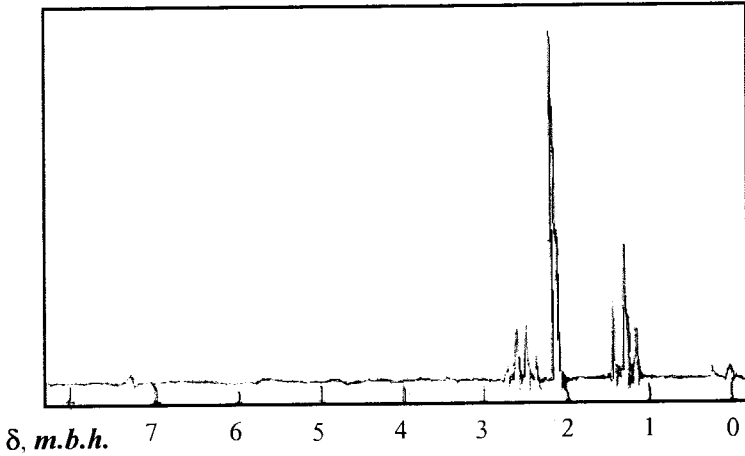
Şəkil 15

16. Şəkil 16-da göstərilmiş PMR spektrinə əsasən  $C_3H_5ClO_2$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



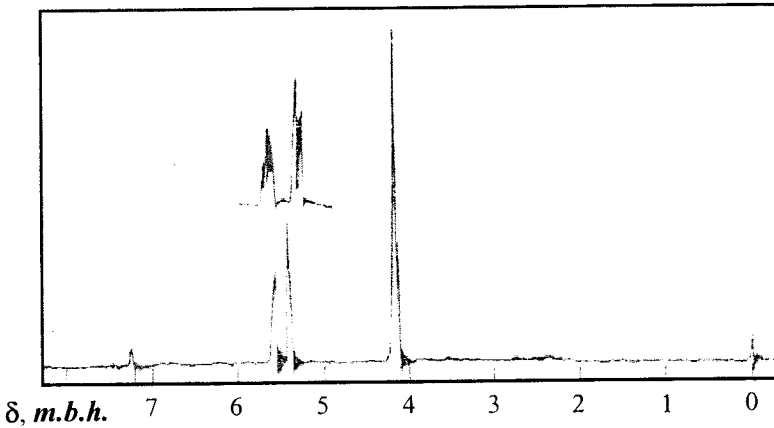
Şəkil 16

17. PMR spektri şəkil 17-də göstərilmiş  $C_3H_6S$  birləşməsinin quruluşu necədir?



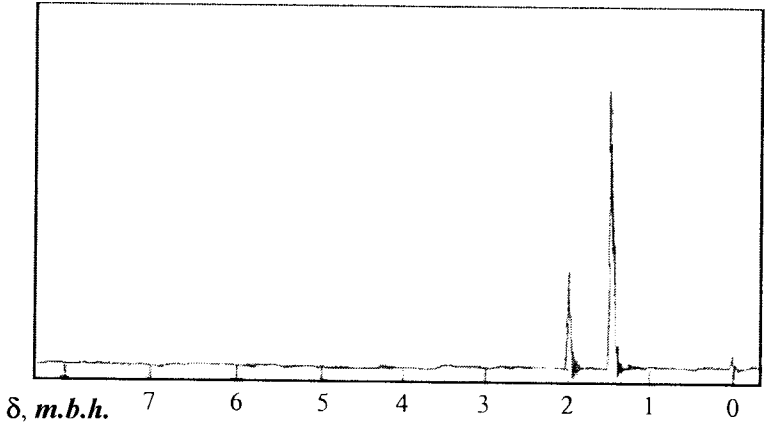
Şəkil 17

18. Spektri şəkil 18-də göstərilmiş  $C_3H_4Cl_2$  birləşməsinin quruluş formulu yazın.



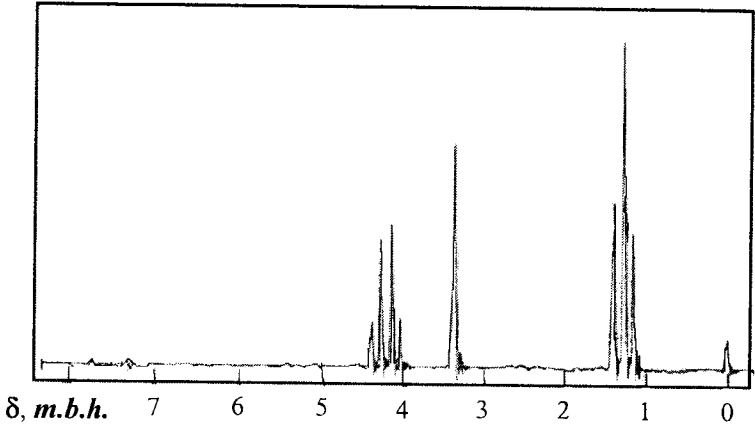
Şəkil 18

19.  $C_6H_{12}O_2$  birləşməsinin spektri şəkil 19-da göstərilmişdir. Bu birləşmənin quruluşunu təyin edin.



Şəkil 19

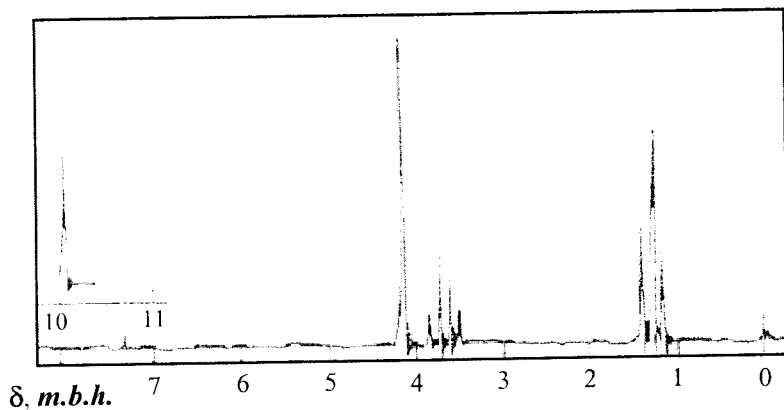
20. Spektri şəkil 20-də göstərilmiş  $C_7H_{12}O_4$  birləşməsi hansı quruluşa malikdir?



Şəkil 20

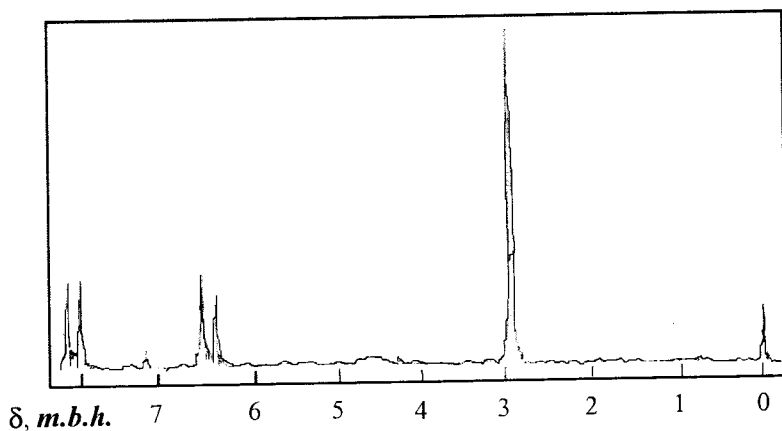


21. Spektri şəkil 21-də göstərilmiş  $C_4H_8O_3$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



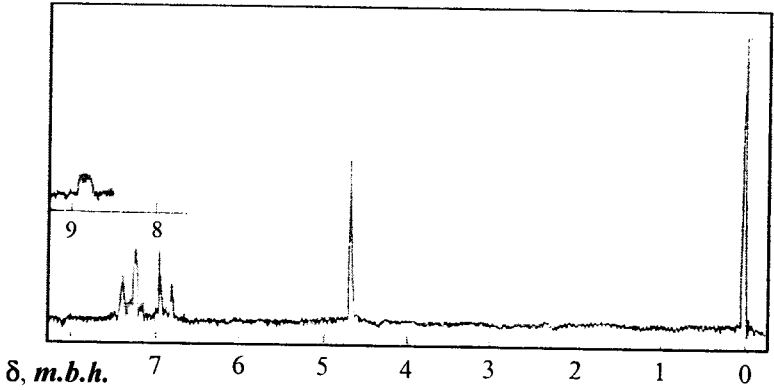
Şəkil 21

22. Şəkil 22-də göstərilmiş PMR spektrinə əsasən  $C_7H_8N_2O_2$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



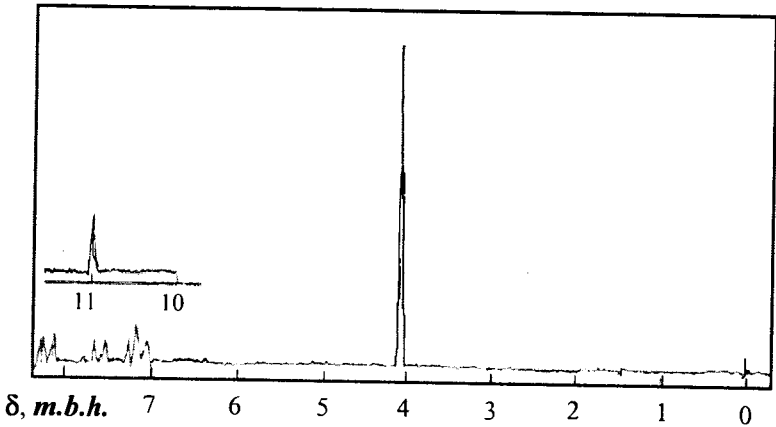
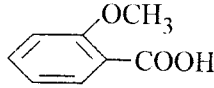
Şəkil 22

23. Şəkil 23-də  $C_8H_7ClO_3$  birləşməsini PMR spektri göstərilmişdir. Onun quruluşunu təyin edin.



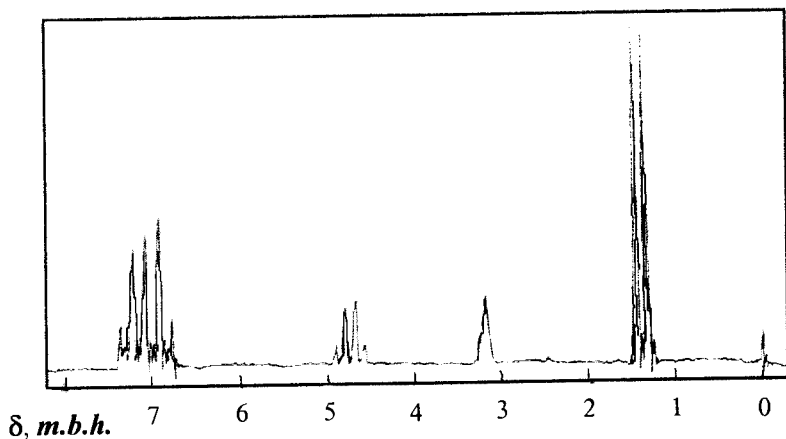
Şəkil 23

24. Şəkil 24-də göstərilmiş PMR spektrini aşağıdakı birləşmənin quruluşu ilə müqayisə edin:



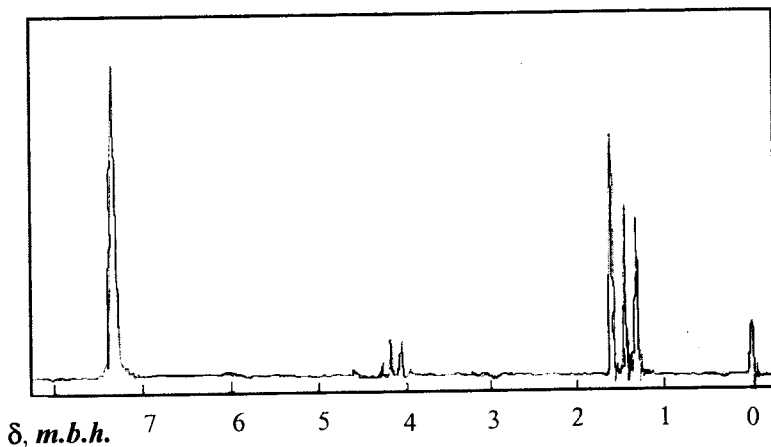
Şəkil 24

25. Spektrinə əsasən (şəkil 25)  $C_8H_9FO$  birləşməsinin quruluşu haqqında fikir söyləyin.



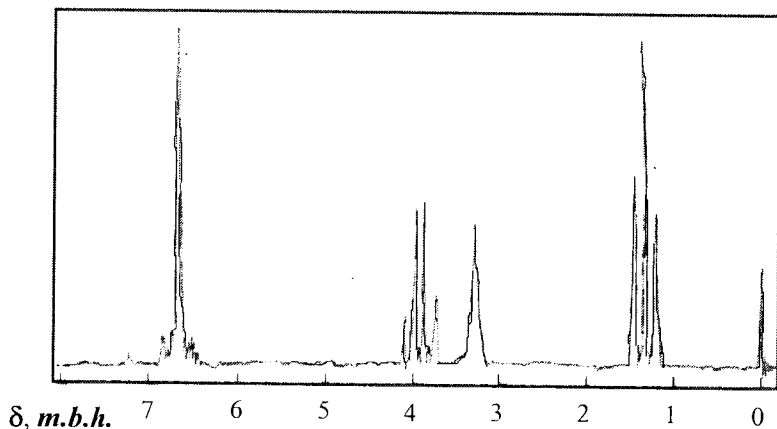
Şəkil 25

26. Şəkil 26-da PMR spektrinə əsasən  $C_8H_{11}N$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



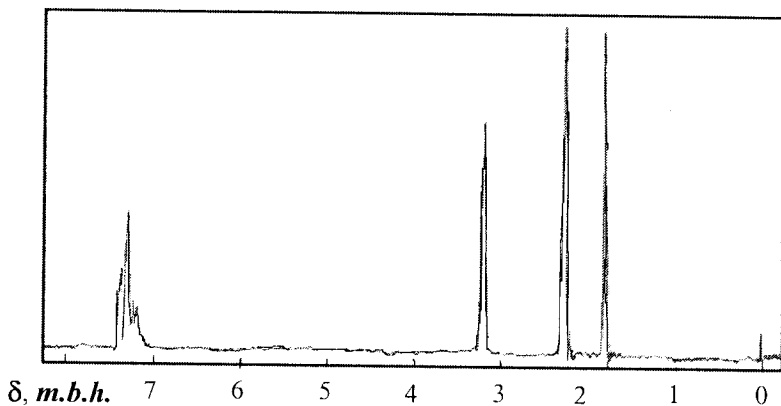
Şəkil 26

27. PMR spektri şəkil 27-də göstərilmiş  $C_8H_{11}NO$  birləşməsinin quruluş formulu yazın.



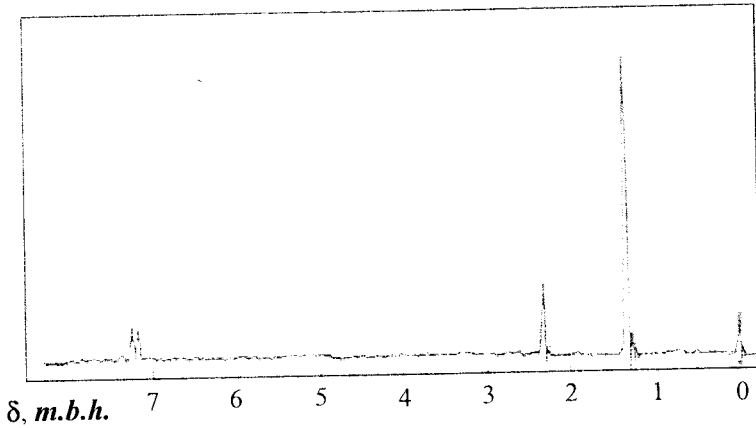
Şəkil 27

28. PMR spektrinə əsasən (şəkil 28)  $C_{10}H_{13}ON$  birləşməsinin quruluşu haqqında fikir söyləyin.



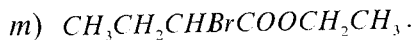
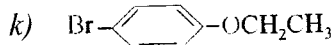
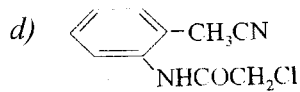
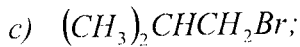
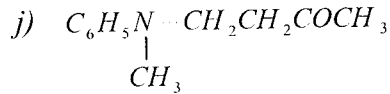
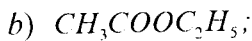
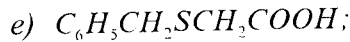
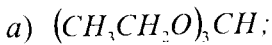
Şəkil 28

29. Şəkil 29-da göstərilmiş PMR spektrinə əsasən  $C_{11}H_{16}$  birləşməsinin quruluşunu təyin edin.



Şəkil 29

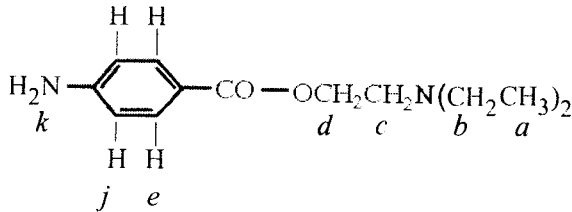
31. Aşağıdakı göstərilən birləşmələrin PMR spektrləri nə cür olmalıdır:



## CAVABLAR

1.  $(C_6H_5)_2CHCOOCH_3$   $\delta, m.b.h.:$   $a - 2,20$   
 $c$   $b$   $a$   $b - 5,08$   
 $c - 7,25$

2. Birləşmədə qeyri ekvivalent protonların yeddi qrupu var:

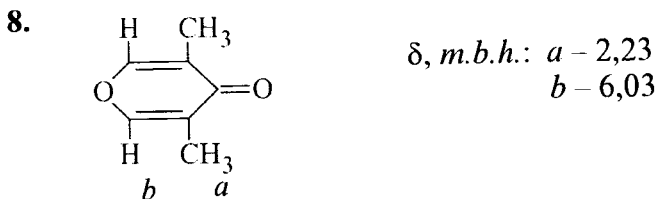
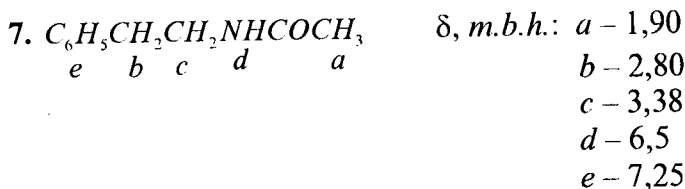
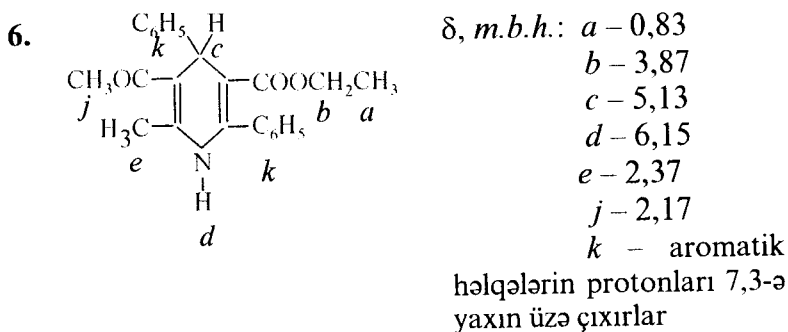
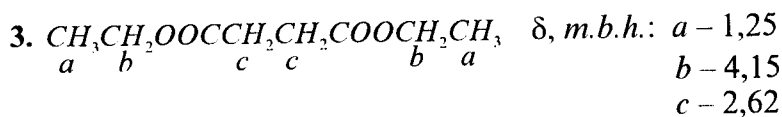


Bu protonların cədvəldən tapılmış kimyəvi sürüşmələri aşağıdakı kimidir:

- $\delta, m.b.h.:$   $a - 0,9-1,1$   $e - 7,5$  }  $A_2B_2$  sistemi  
 $b - 2,3-3,2$   $d - 6,5$  }  
 $c - 2,3-3,2$   $k -$  aminqrupunun siqnalının  
 $d - 3,9-4,3$  vəziyyəti ölçmə şəraitindən  
 asılıdır

Real spektrdə siqnallar aşağıdakı qaydada yerləşmişdir:

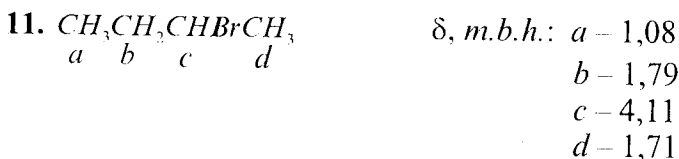
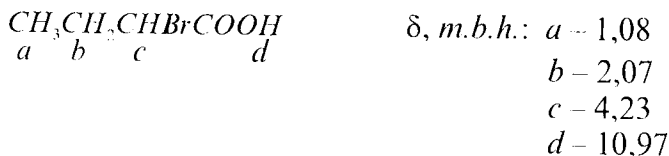
- $\delta, m.b.h.:$   $a - 1,05$   $\text{CH}_2$ -qrupu ilə qarşılıqlı təsir hesabına triplet  
 $b - 2,62$  metil qrupunda parçalanma hesabına kvadruplet olmalıdır, protonların tripleti « $b$ » onunla toplanır ( $\delta = 2,82$   $m.b.h.$ ), nəticədə mənzərə dəyişir.  
 $d - 4,33$  amin qrupunun protonlarını siqnalı ( $\delta = 4,13$   $m.b.h.$ ) ilə toplanma nəticəsində təhrif olunan triplet.  
 $e - 7,83$  } para əvəz olunmuş benzol həlqəsinin-  
 $j - 6,63$  } aromatik protonlar qrupu



9.  $CHCl$ ,  $CH_2Cl$  qruplarında protonların kimyəvi sürüşməsi 3,0 *m.b.h* olduğundan göstərilmiş spektrdən alınır ki, birləşmədə belə qruplar yoxdur. Deməli xlor üçlü karbon atomuna birləşib və yəni birləşmənin strukturu aşağıdakı kimidir:



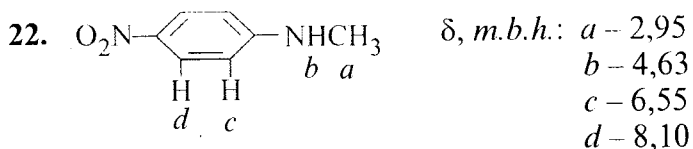
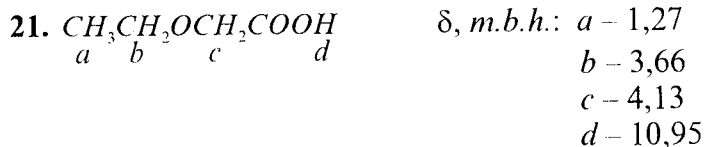
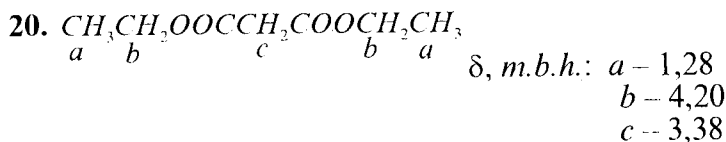
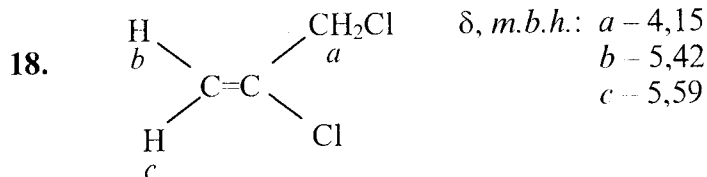
10.  $\delta = 1,08$  *m.b.h.* olan tripletin vəziyyəti yalnız metil qrupuna uyğun gələ bilər; bu siqnalın tripletə ayrılması qonşu metilen qrupunun mövcud olması ilə şərtlənir. Deməli turşu  $CH_3CH_2$  fraqmentinə malikdir və  $\alpha$ -bromyağ turşusudur:

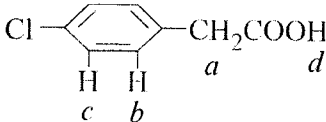
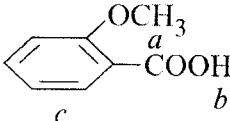
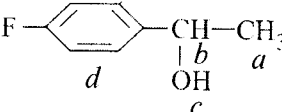
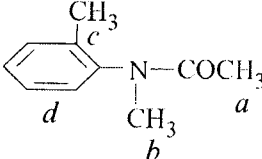
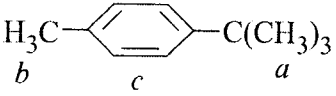


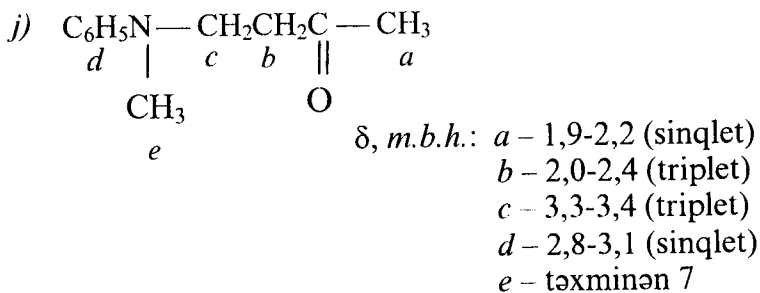
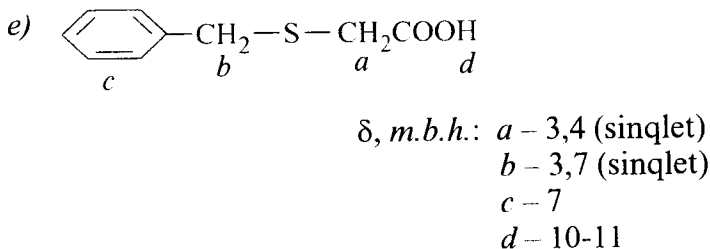
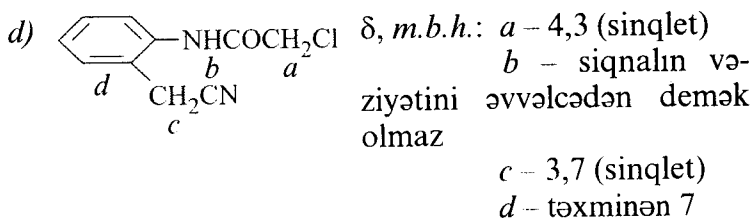
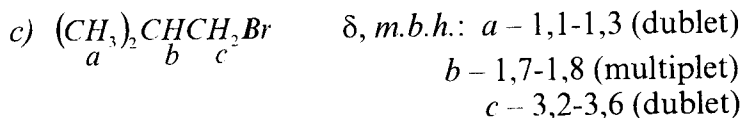
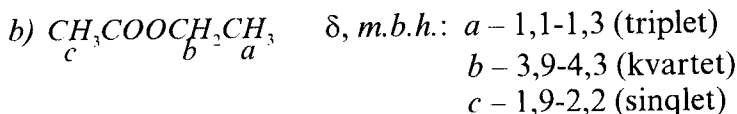
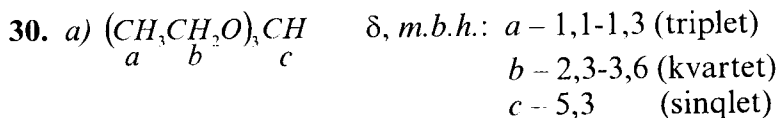
Protonların dubleti «d» protonların multipləti «b»-nin üzərinə düşür.

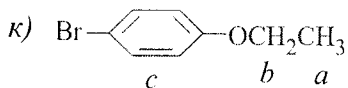




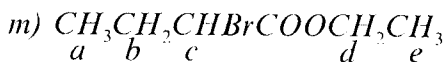


23.   $\delta, m.b.h.:$   $a - 4,67$   
 $b - 6,68$   
 $c - 7,27$   
 $d - 8,86$
24.   $\delta, m.b.h.:$   $a - 4,08$   
 $b - 11,0$   
 $c - 7,8$
25.   $\delta, m.b.h.:$   $a - 1,38$   
 $b - 4,75$   
 $c - 3,20$   
 $d - 6,8-7,4$
26.  $C_6H_5 - \underset{\substack{| \\ NH_2 \\ c}}{CH} - \underset{a}{CH_3}$   $\delta, m.b.h.:$   $a - 1,38$   
 $b - 4,10$   
 $c - 1,58$   
 $d - 7,30$
27.  $H_2NC_6H_4OCH_2CH_3$   $\delta, m.b.h.:$   $a - 1,35$   
 $d \quad c \quad b \quad a$   $b - 3,93$   
 $c - 6,3-6,7$   
 $d - 3,30$
28.   $\delta, m.b.h.:$   $a - 1,78$   
 $b - 3,20$   
 $c - 2,25$   
 $d - 7,3$
29.   $\delta, m.b.h.:$   $a - 1,32$   
 $b - 2,33$   
 $c - 7,12-7,28$





$\delta, m.b.h.:$   $a - 1,1-1,3$  (triplet)  
 $b - 3,9-4,3$  (kvartet)  
 $c -$  təxminən 7



$\delta, m.b.h.:$   $a - 0,8-1,4$  (triplet)  
 $b - 1,7-2,0$  (multiplet)  
 $c - 4,1$  (triplet)  
 $d - 3,9-4,3$  (kvartet)  
 $e - 1,1-1,3$  (triplet)

# ƏLAVƏLƏR

## Cədvəl 1

### Atom nüvələrinin bəzi xarakteristikaları

$Z$  – protonların sayı,  $A$  – kütlə ədədi,  $J$  – spin kvant ədədi,  $\mu_z$  – nüvə maqnit momentinin nüvə maqnetonu ( $\mu_n$ ) ilə ifadə olunmuş  $z$ -komponenti,  $\gamma$  – hiromaqnit nisbət ( $\gamma = \mu_z / \hbar J$  kimi hesablanır)

Z	A	Simvol	Adı	Spin $J$	Nüvə nis. maq. mom. $\mu_z / \mu_N$	Hiromaqnit nisbəti $\gamma$ ( $10^7 \text{ rad/s} \cdot T$ )
1	2	3	4	5	6	7
0	1	n	Neytron	1/2	-1,91304	-18,32471
1	1	H	Hidrogen	1/2	2,79285	26,75222
	2	D	Deyterium	1	0,85744	4,10663
	3	T	Tritium	1/2	2,97896	28,53499
2	3	He	Helium	1/2	-2,12750	-20,37894
3	6	Li	Litium	1	0,82205	3,93712
	7	Li	Litium	3/2	3,25646	10,39770
4	9	Be	Berillium	3/2	-1,17749	-3,75966
5	10	B	Bor	3	1,80064	2,87468
	11	B	Bor	3/2	2,68865	8,58471
6	13	C	Karbon	1/2	0,70241	6,72829
7	14	N	Azot	1	0,40376	1,93378
	15	N	Azot	1/2	-0,28319	-2,71262
8	17	O	Oksigen	5/2	-1,89379	-3,62806
9	19	F	Flüor	1/2	2,62687	25,16233
10	21	Ne	Neon	3/2	-0,66180	-2,11308
11	23	Na	Natrium	3/2	2,21766	7,08085
12	25	Mg	Maqnezum	5/2	-0,85545	-1,63884
13	26	Al	Alüminium	5	2,80400	2,68590
	27	Al	Alüminium	5/2	3,64151	6,97628
14	29	Si	Siliyum	1/2	-0,55529	-5,31903
15	31	P	Fosfor	1/2	1,13160	10,83941
16	33	S	Kükürd	3/2	0,64382	2,05569

1	2	3	4	5	6	7
17	35	Cl	Xlor	3/2	0,82187	2,62420
	37	Cl	Xlor	3/2	0,68412	2,18437
18	39	Ar	Arqon	7/2	-1,59000	-2,17300
19	39	K	Kalium	3/2	0,39151	1,25006
	40	K	Kalium	4	-1,29810	-1,55429
	41	K	Kalium	3/2	0,21489	0,68614
20	40	Ca	Kalsium	7/2	-1,59478	-2,18231
	43	Ca	Kalsium	7/2	-1,31764	-1,80307
21	45	Sc	Skandium	7/2	4,75649	6,50880
22	47	Ti	Titan	5/2	-0,78848	-1,51054
	49	Ti	Titan	7/2	-1,10417	-1,51095
23	50	V	Vanadium	6	3,34569	2,67065
	51	V	Vanadium	7/2	5,14870	7,04551
24	53	Cr	Xrom	3/2	-0,47454	-1,51518
25	53	Mn	Manqan	7/2	5,02400	6,87490
	55	Mn	Manqan	5/2	3,46872	6,64526
26	57	Fe	Dəmir	1/2	0,09062	0,86806
	59	Fe	Dəmir	3/2	-0,33580	-1,07220
27	59	Co	Kobalt	7/2	4,62700	6,33160
	60	Co	Kobalt	5	3,79900	3,63900
28	61	Ni	Nikel	3/2	-0,75002	-2,39477
29	63	Cu	Mis	3/2	2,22735	7,11179
	65	Cu	Mis	3/2	2,38160	7,60432
30	67	Zn	Sink	5/2	0,87548	1,67721
31	69	Ga	Qallium	3/2	2,01659	6,43886
	71	Ga	Qallium	3/2	2,56227	8,18117
32	73	Ge	Germanium	9/2	-0,87947	-0,93603
33	75	As	Adsen	3/2	1,43947	4,59615
34	77	Se	Selen	1/2	0,53507	5,12534
	79	Se	Selen	7/2	-1,01800	1,39300
35	79	Br	Brom	3/2	2,10640	6,72562
	81	Br	Brom	3/2	2,27056	7,24978
36	83	Kr	Kripton	9/2	-0,97067	-1,03310
37	85	Rb	Rubidium	5/2	1,35335	2,59271
	87	Rb	Rubidium	3/2	2,75182	8,78640
38	87	Sr	Stronsium	9/2	-1,09360	-1,16394
39	89	Y	İttrium	1/2	-0,13742	-1,31628
40	91	Zr	Sirkonium	5/2	-1,30362	-2,49743
41	93	Nb	Niobium	9/2	6,1705	6,56736

1	2		5	6		7
42	95	Mo	Molibden	5/2	-0,91420	-1,75139
	97	Mo	Molibden	5/2	-0,93350	-1,78837
	99	Mo	Molibden	1/2	0,37500	3,59200
43	99	Tc	Texnesium	9/2	5,6847	6,05031
44	99	Ru	Rutenium	5/2	-0,64100	-1,22800
	101	Ru	Rutenium	5/2	0,71600	-1,37170
45	103	Rh	Rodium	1/2	-0,08840	-0,84677
46	105	Pd	Polladium	5/2	-0,64200	-1,23000
47	107	Ag	Gümüş	1/2	-0,11368	-1,08892
	109	Ag	Gümüş	1/2	-0,13069	-1,25186
48	111	Cd	Kadmium	1/2	-0,59489	-5,69832
	113	Cd	Kadmium	1/2	-0,62230	-5,96092
49	113	İn	İndium	9/2	5,52890	5,88449
	115	İn	İndium	9/2	5,54080	5,89716
50	115	Sn	Qalay	1/2	-0,91883	-8,80132
	117	Sn	Qalay	1/2	-1,00104	-9,58880
	119	Sn	Qalay	1/2	-1,04728	-10,0317
51	121	Sb	Stibium	5/2	3,36340	6,44349
	123	Sb	Stibium	7/2	2,54980	3,48916
	125	Sb	Stibium	7/2	2,63000	3,59900
52	123	Te	Tellur	1/2	-0,73695	-7,05910
	125	Te	Tellur	1/2	-0,88851	-8,51084
53	127	I	Yod	5/2	2,81327	5,38957
	129	I	Yod	7/2	2,62100	3,58660
54	129	Xe	Ksenon	1/2	-0,77798	-7,45210
	131	Xe	Ksenon	3/2	0,69182	2,20908
55	133	Cs	Sezium	7/2	2,58203	-0,34300
56	135	Ba	Barium	3/2	0,83863	2,677690
	137	Ba	Barium	3/2	0,93734	2,99288
57	137	La	Lantan	7/2	2,69500	3,68790
	138	La	Lantan	5	3,71365	3,55724
	139	La	Lantan	7/2	2,78305	3,80833
58	139	Ce	Serium	3/2	1,06000	3,38500
	141	Ce	Serium	7/2	1,09000	1,49200
59	141	Pr	Prazeodim	5/2	4,27540	8,19070
60	143	Nd	Neodim	7/2	-1,06500	-1,45740
	145	Nd	Neodim	7/2	-0,65600	-0,89770
61	145	Rm	Prometium	5/2	3,80000	7,28000
62	147	Sm	Samarium	7/2	-0,81480	-1,11500
	149	Sm	Samarium	7/2	-0,67170	-0,91920

1	2	3	4	5	6	7
63	151	Eu	Yevropium	5/2	3,47170	6,65100
	153	Eu	Yevropium	5/2	1,53240	2,93570
64	155	Gd	Qadolinium	3/2	-0,25720	-0,82120
	157	Gd	Qadolinum	3/2	-0,33730	-1,07700
65	159	Tb	Terbium	3/2	2,01400	6,43060
66	161	Dy	Disprozium	5/2	-0,48000	-0,91960
	163	Dy	Disprozium	5/2	0,67300	1,28930
67	163	Ho	Holmium	7/2	4,23000	5,78840
	165	Ho	Holmium	7/2	4,13200	5,65420
	166	Ho	Holmium	7	3,60000	2,46310
68	167	Er	Erbium	7/2	-0,56390	-0,77160
	169	Er	Erbium	1/2	0,48500	4,64570
69	169	Tm	Tulium	1/2	-0,23100	-2,21270
	171	Tm	Tulium	1/2	-0,22800	-2,18400
70	171	Yb	İtterbium	1/2	0,49367	4,72878
	173	Yb	İtterbium	5/2	-0,67989	-1,30251
71	175	Lu	Lutesium	7/2	2,23300	3,05520
	176	Lu	Lutesium	7	3,16900	2,16820
72	177	Hf	Hafnium	7/2	0,79350	1,08580
	179	Hf	Hafnium	9/2	-0,64100	-0,68220
73	180	Ta	Tantal	9	4,82500	2,56770
	181	Ta	Tantal	7/2	2,37050	3,24380
74	183	W	Volfram	1/2	0,11779	1,12824
75	185	Re	Renium	5/2	3,18710	6,10570
	187	Re	Renium	5/2	3,21970	6,16820
76	187	Os	Osmium	1/2	0,06465	0,61929
	189	Os	Osmium	3/2	0,65993	2,10713
77	191	İr	İridium	3/2	0,15070	0,48120
	193	İr	İridium	3/2	0,16370	0,52270
78	195	Pt	Platin	1/2	0,60952	5,83850
79	197	Au	Qızıl	3/2	0,14575	0,46536
80	199	Hg	Civə	1/2	0,50589	4,84579
	200	Hg	Civə	3/2	-0,56023	-1,78877
81	203	Tl	Tallium	1/2	1,62226	15,53934
	205	Tl	Tallium	1/2	1,63821	15,69217
82	205	Pb	Qurğuşun	5/2	0,71170	1,36350
	207	Pb	Qurğuşun	1/2	0,58219	5,57670
83	209	Bi	Bismut	9/2	4,11030	4,37470
84	209	Po	Polonium	1/2	0,77000	7,37600



1	2	3	4	5	6	7
86	211	Rn	Radon	1/2	0,60100	5,75700
87	212	Fr	Fransium	5	4,62000	4,42500
88	225	Ra	Radium	1/2	-0,73400	-7,03100
89	227	Ac	Aktinium	3/2	1,10000	3,51200
90	229	Th	Torium	5/2	0,46000	0,88100
91	231	Pa	Protaktium	3/2	2,01000	6,41800
92	233	U	Uran	5/2	0,59000	1,13000
	235	U	Uran	7/2	-0,38000	-0,52000
	238	U	Uran	0	-	-
93	237	Np	Neptunium	5/2	3,14000	6,01600
94	239	Pu	Plutonium	1/2	0,20300	1,94500
	241	Pu	Plutonium	5/2	-0,68000	-1,30300
95	241	Am	Amerkium	5/2	1,58000	3,02700
	243	Am	Amerkium	5/2	1,50000	2,87400
96	243	Cm	Kurium	5/2	0,41000	0,78500
	245	Cm	Kurium	7/2	0,50000	0,68400
	247	Cm	Kurium	9/2	0,37000	0,39400
97	249	Bk	Berkelium	7/2	2,00000	2,73700
99	253	Es	Eynşteium	7/2	4,10000	5,61000

\* Cədvəl 1 aşağıdakı mənbələrdən istifadə edərək V.E.Hull tərəfindən hazırlanmışdır:

1. Harris PK, et al. NMR Nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts (IUPAC 2001) // Pure Appl. Chem., 2001, №73, p.1795-1818.

2. Mills I, et al. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (IUPAC recommendations 1993, corrections 1995) // Blackwell Scientific (1993, 1995).

3. Pyykkö P. Spectroscopic nuclear quadrupole moments // Mol. Phys., 2001, №99, p. 1617-1629.

*Cədvəl 2*

**Protonların ekranlaşma sabitləri**

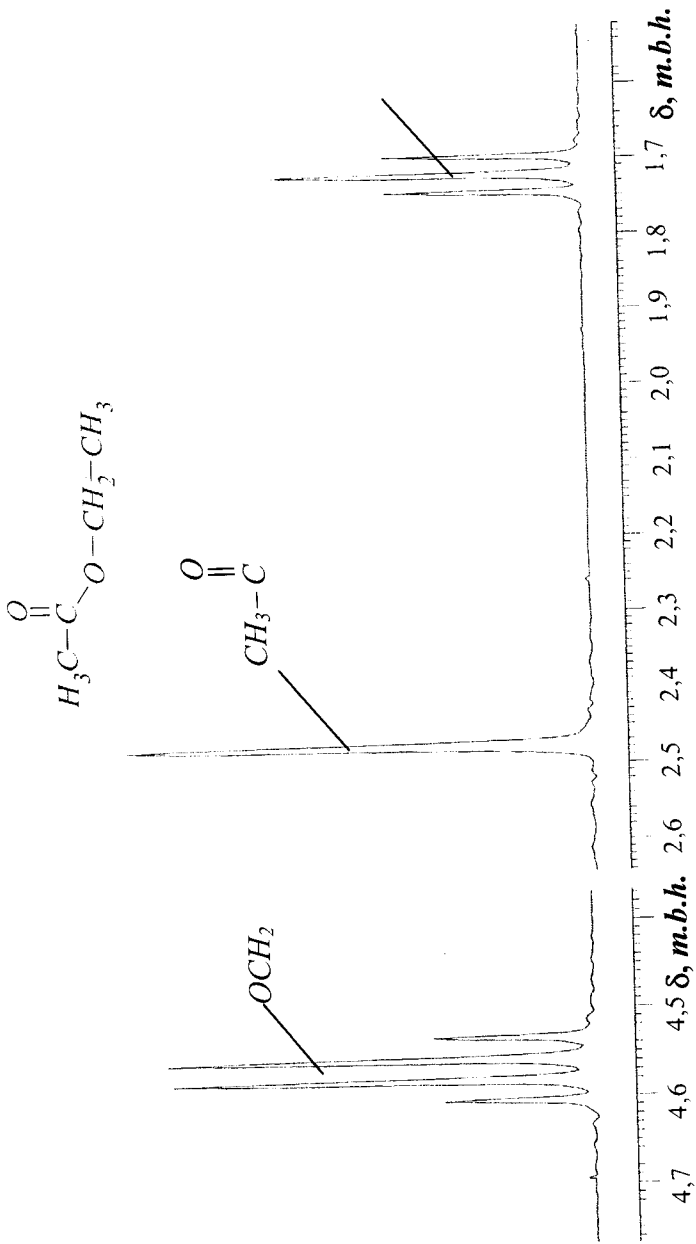
<b>Kimyəvi birləşmə</b>	$\sigma \cdot 10^6$	<b>Kimyəvi birləşmə</b>	$\sigma \cdot 10^6$	<b>Kimyəvi birləşmə</b>	$\sigma \cdot 10^6$
AsH <sub>3</sub>	30,0	HBr	34,4	H <sub>2</sub> S	30,6
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	34,6	HCl	31,1	H <sub>2</sub> Se	33,8
CH <sub>4</sub>	30,3	HF	23,1	NH <sub>3</sub>	31,3
H <sub>2</sub>	26,6	HJ	42,3	SiH <sub>4</sub>	28,8
	(hesab.)	H <sub>2</sub> O	27,0		

*Cədvəl 3*

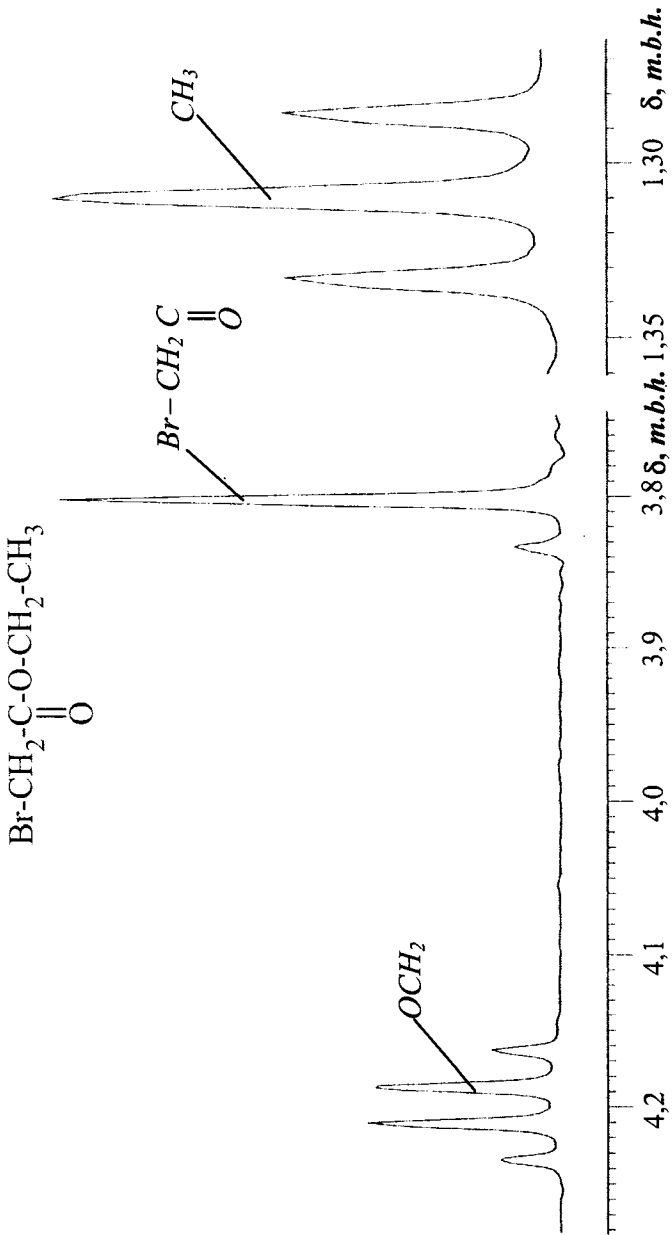
**Təmiz mayelərdə protonların spin-qəfəs relaksasiya müddətləri**

<b>Maddə</b>	<b>T<sub>1</sub>, san</b>	<b>Maddə</b>	<b>T<sub>1</sub>, san</b>
Su	3,6	Benzol	19,0
Etanol	3,5	Xlorbenzol	15,0
Metanol	8,0	Nitrobenzol	6,5
Aseton	15,0	Anilin	2,4
Etil efiri	14,5	Toluol	12,5
Sikloheksan	6,5	Qliserin	0,025
Sirkə turşusu	3,8	Qarışqa turşusu	8,0

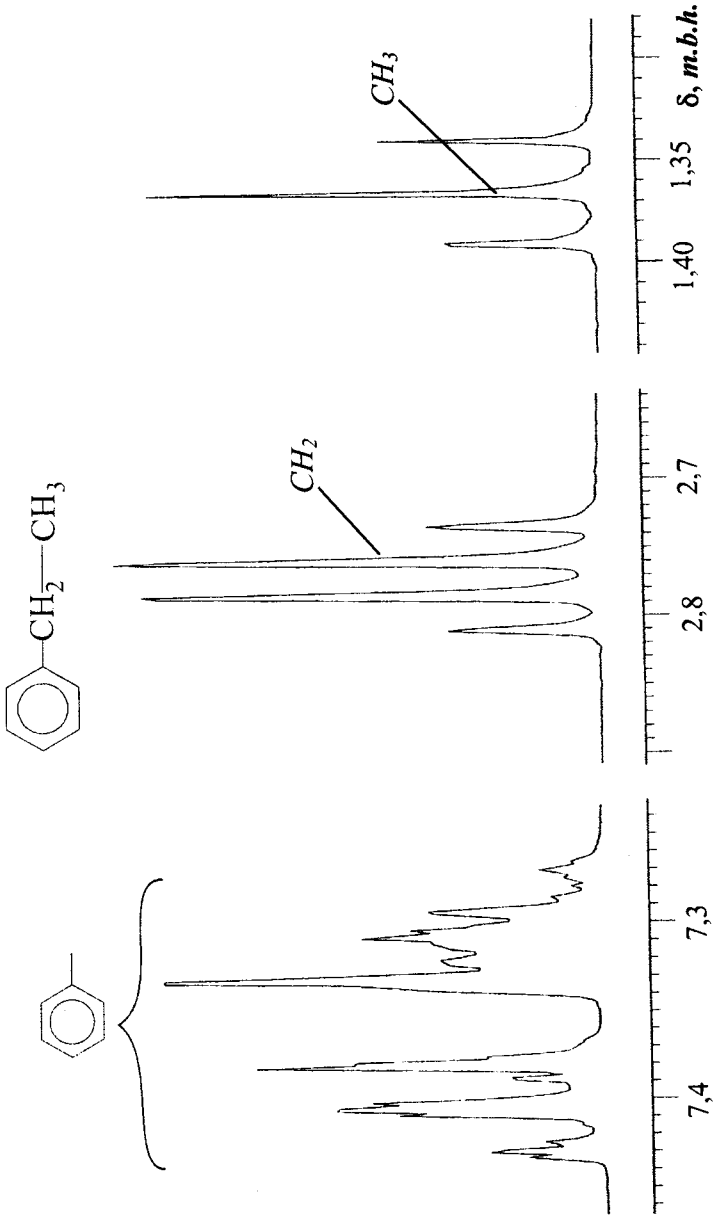
Oxucular üçün NMR spektrlərinin təhlilini asanlaşdırmaq məqsədilə aşağıda bir sıra kimyəvi maddələrin spektrləri verilmiş və hər bir spektrə uyğun gələn funksional qruplar göstərilmişdir. Spektrlər rezonans tezlikləri 60, 100, 300 MHz olan müxtəlif tipli spektrometrlərdə (Bruker, Varian) çəkilmişdir.



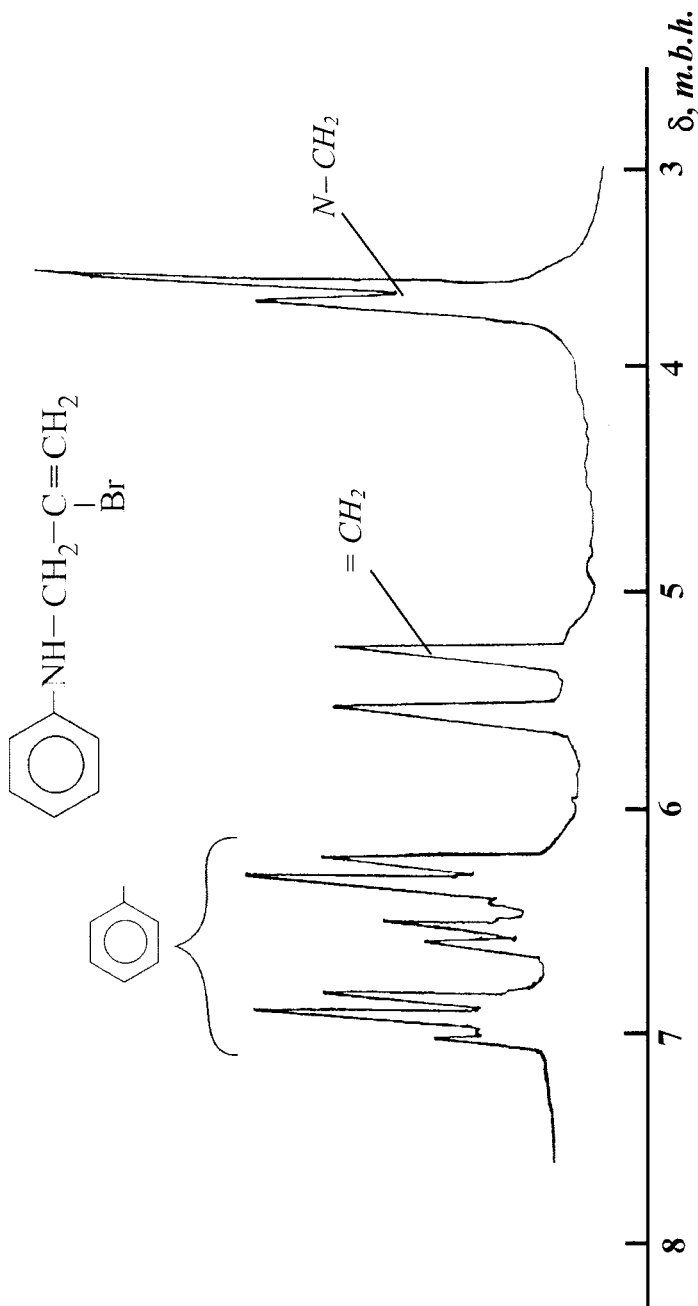
Şekil 1. Etilasetatın NMR spektri



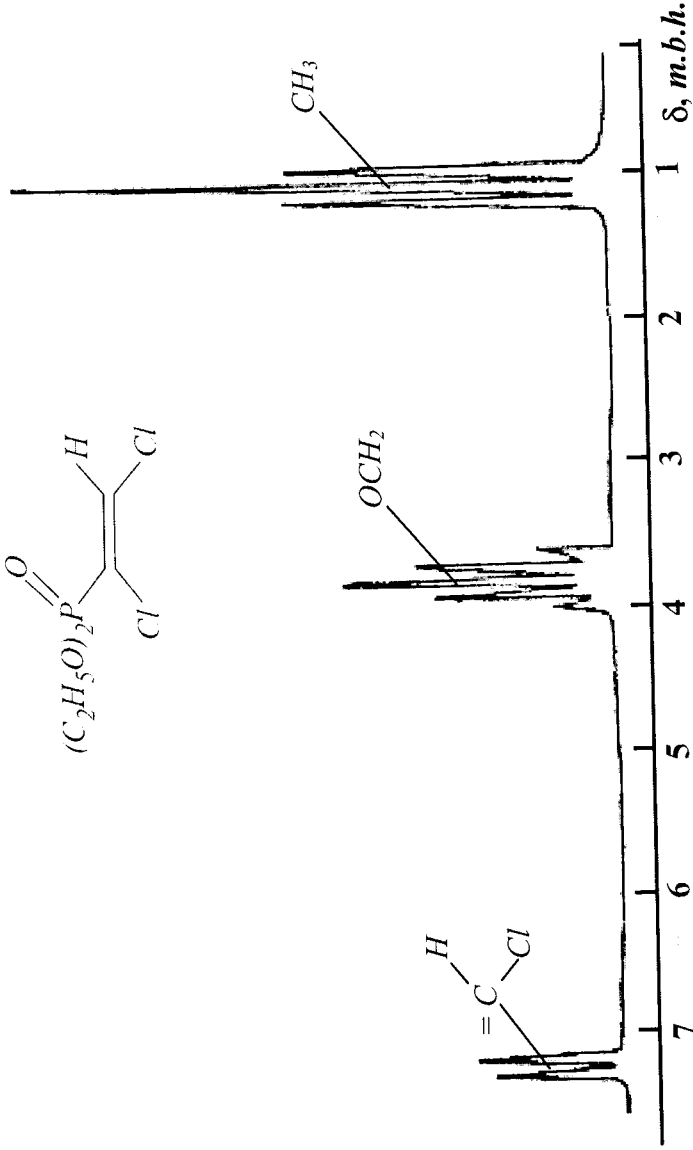
**Şakil 2.** Monobrom sirke turşusunun etil efininin NMR spektri



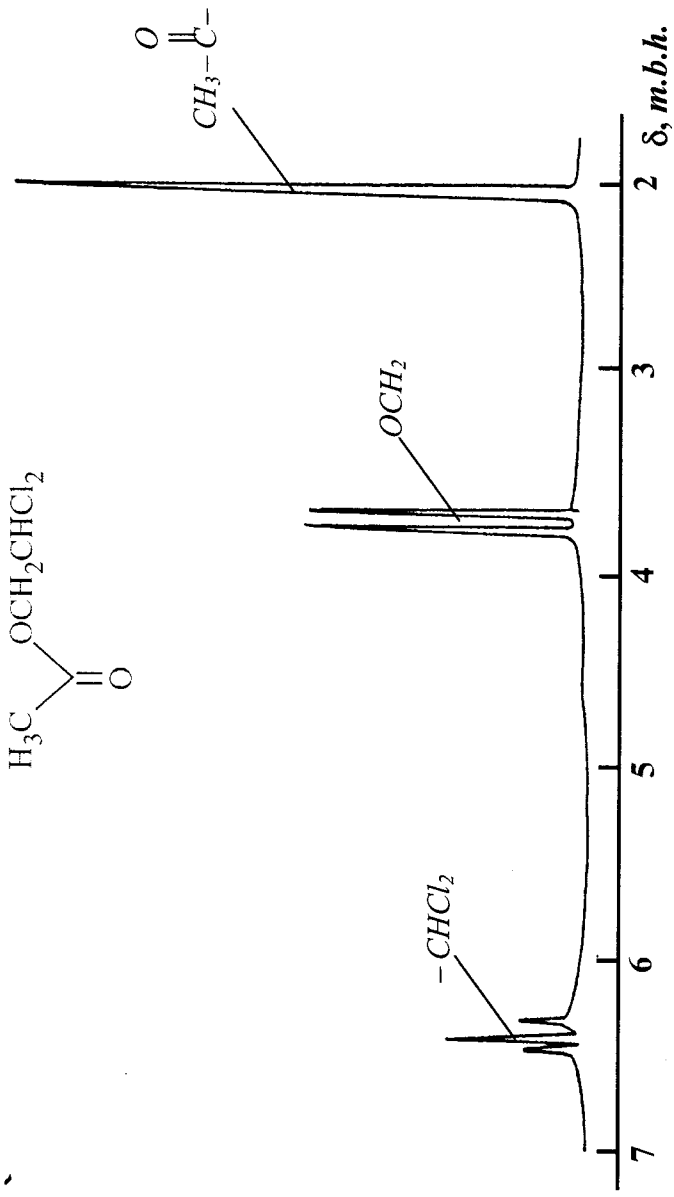
**Şekil 3.** Etilbenzolun NMR spektri



Şekil 4. n-(2-brom allil-) amininin NMR spektri

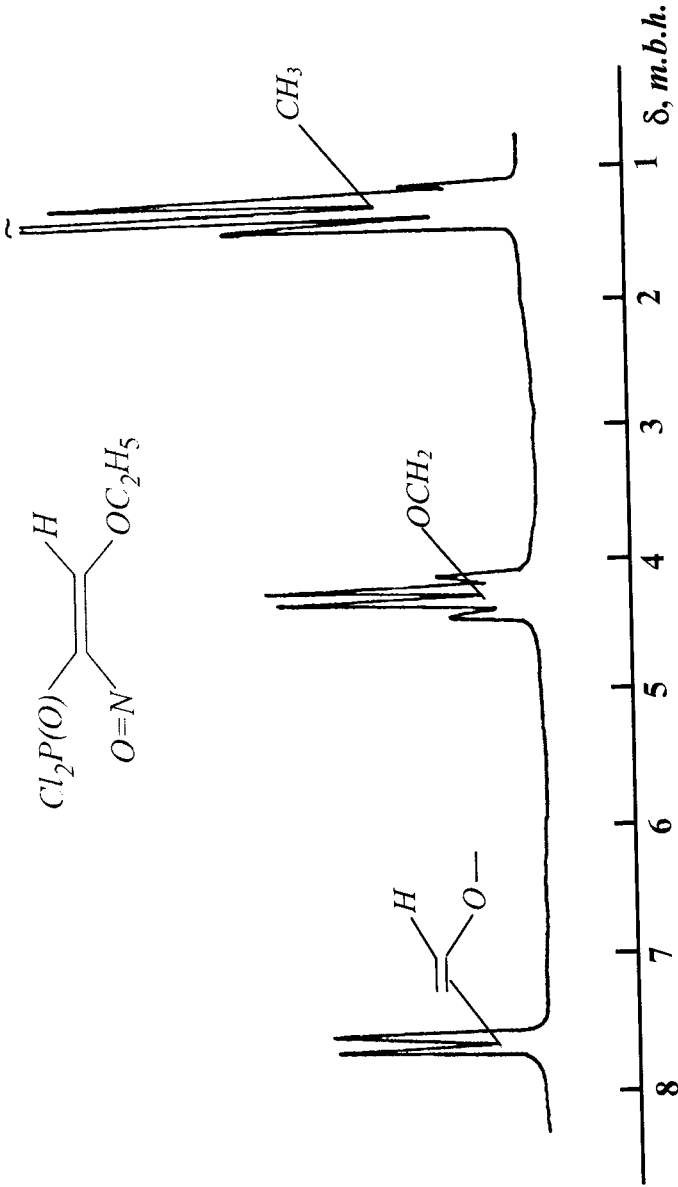


Şekil 5.  $\alpha$ ,  $\beta$ -dixlorvinilfosfon turşusunun dietil efinin PMR spektri

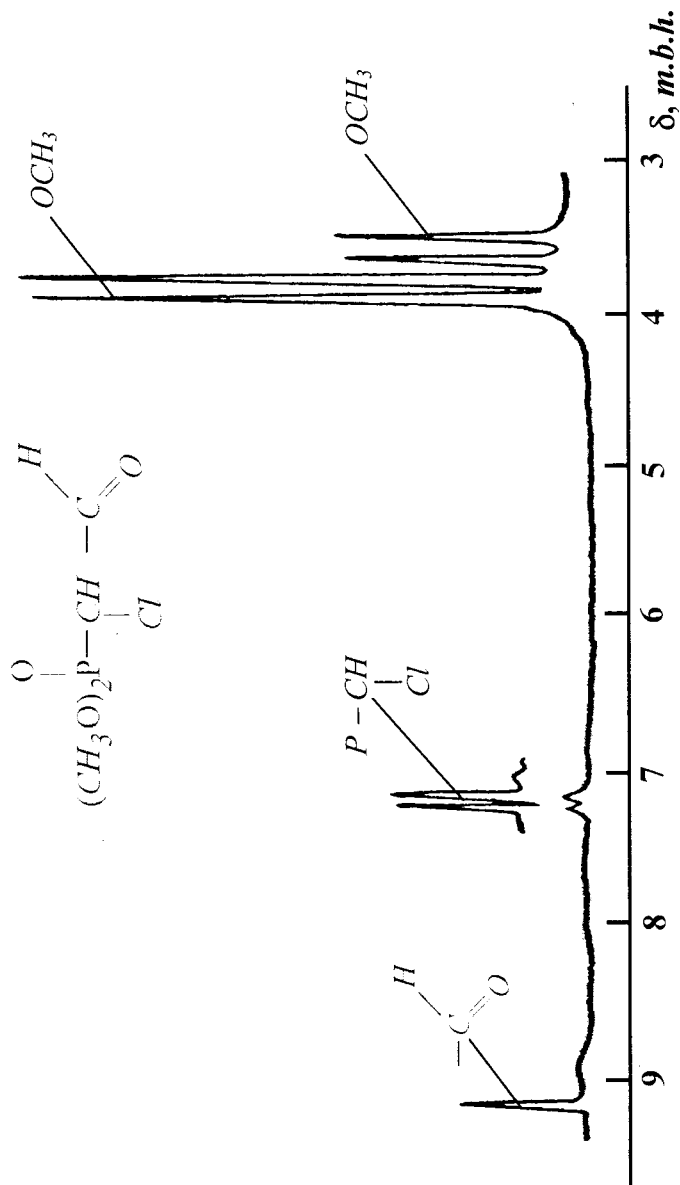


Şekil 6. Sirke turşusunun  $\beta$ ,  $\beta$ -dixloretil efinin PMR spektri

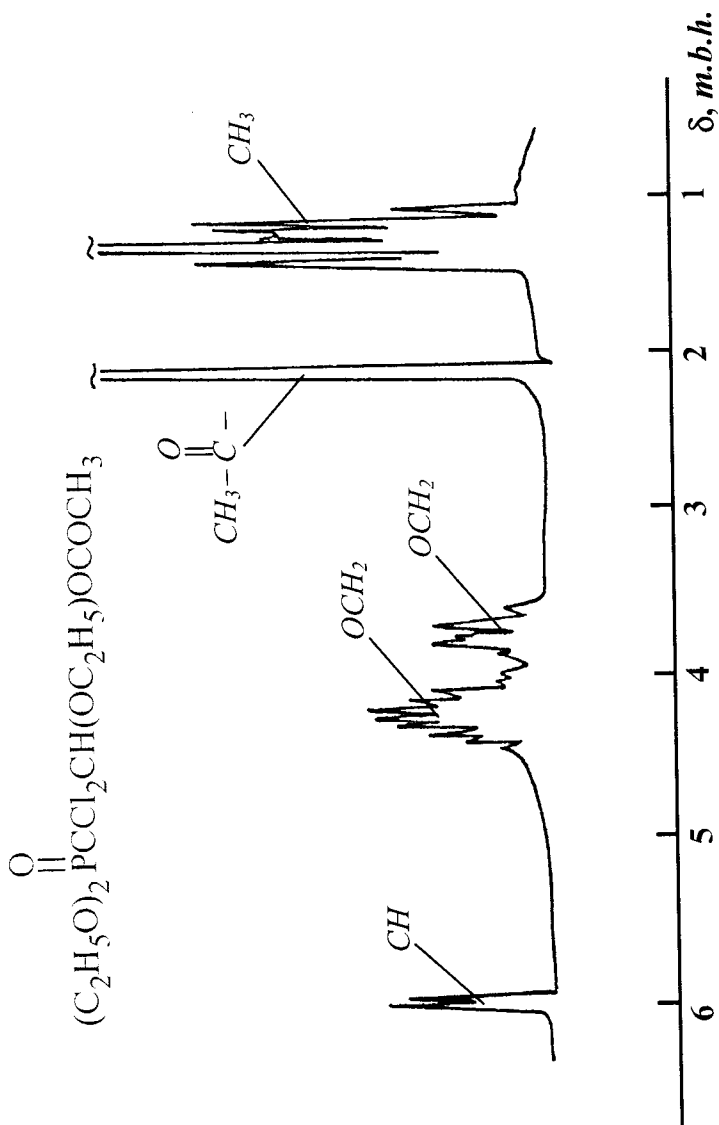




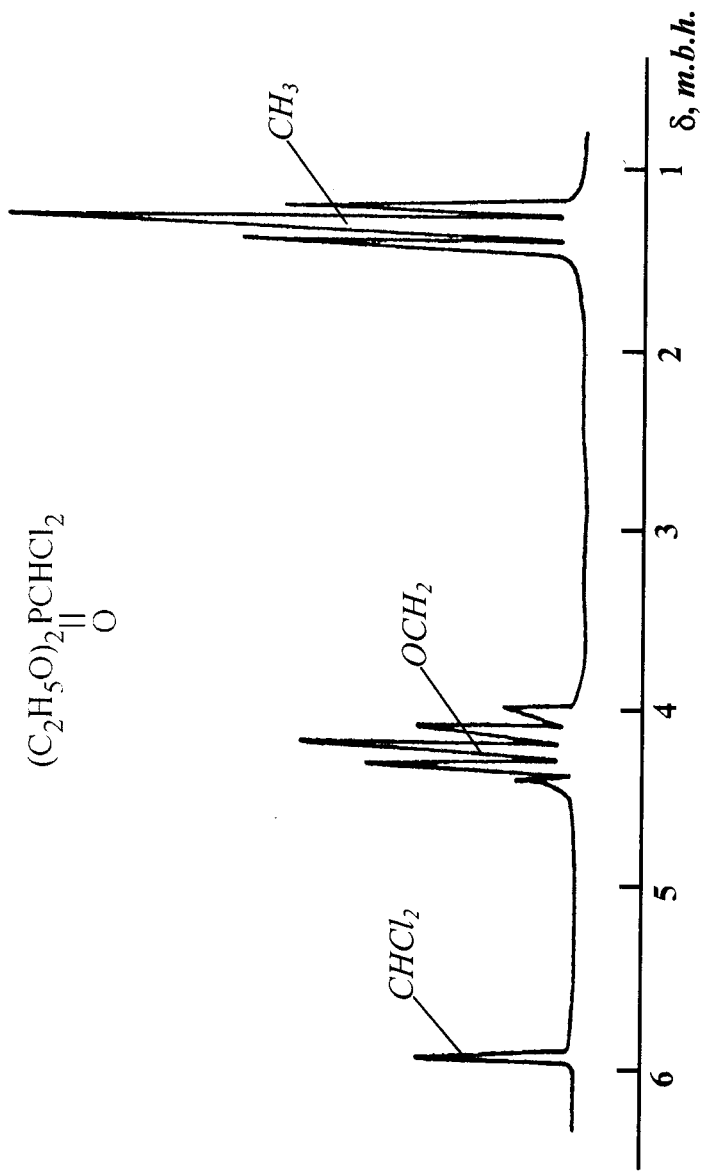
Şekil 7.  $\alpha$ -nitrozo- $\beta$ -etoksivinilfosfon turşusunun dioxloranqidridinin NMR spektri



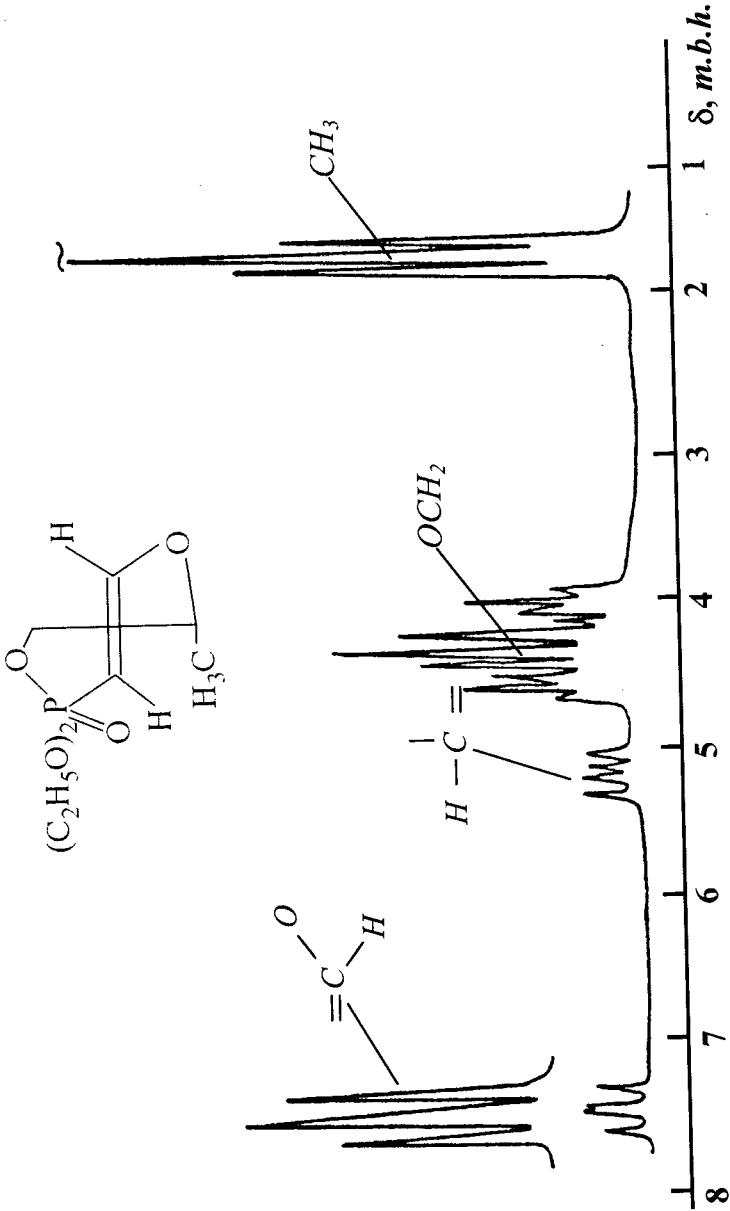
Şəkil 8. Fosfonmonoxlor sirkə aldehidrin dimetil efrinin PMR spektri



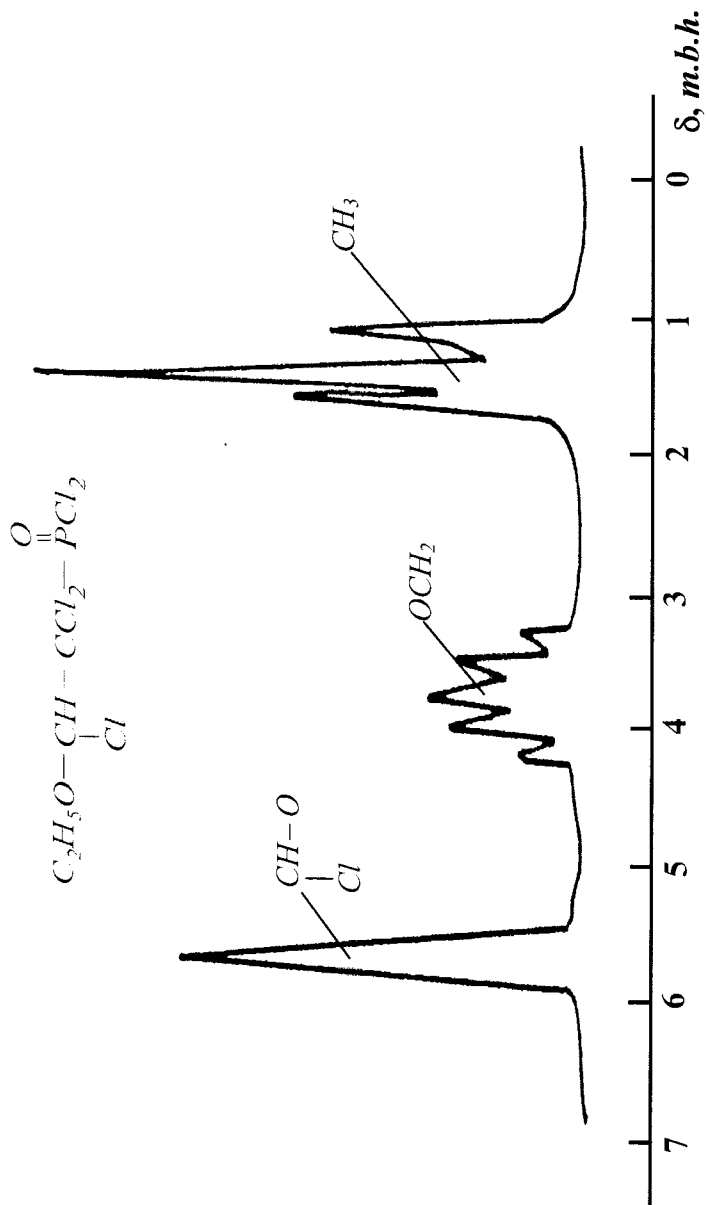
Şekil 9.  $\alpha, \alpha$ -dixlor- $\beta$ -etoksi- $\beta$ -asetiloksi etilfosfon turşusunun dietilefirinin PMR spektri



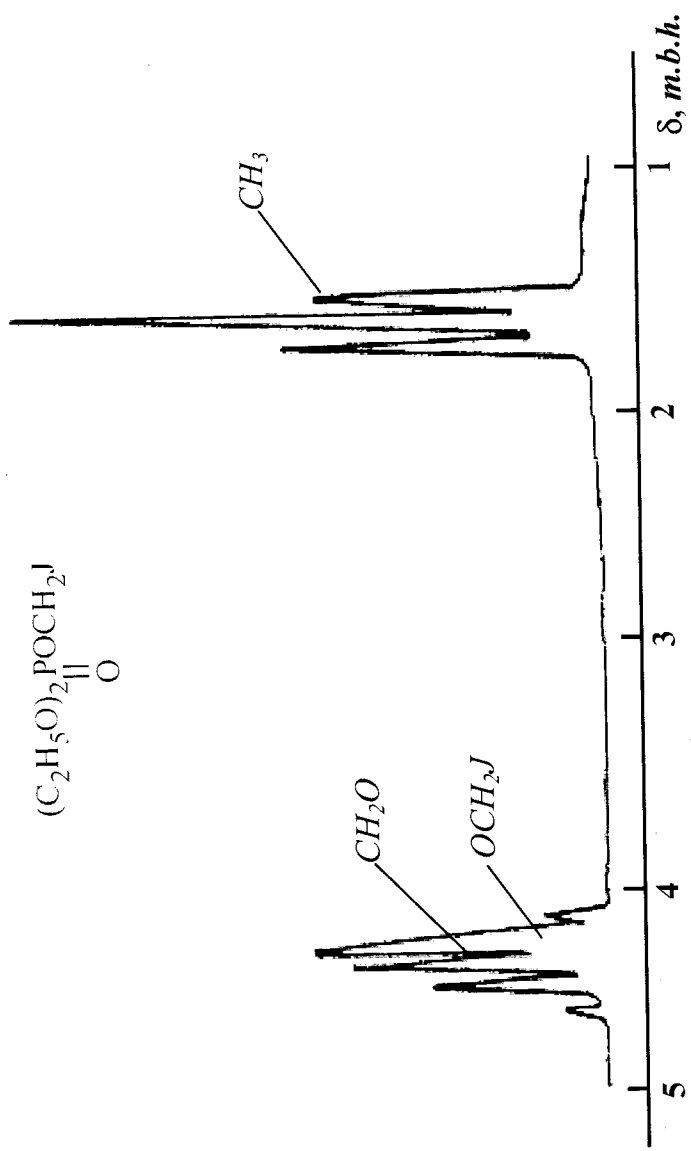
Şakil 10. Dixlormetilfosforuşunun dietil efrinin PMR spektri



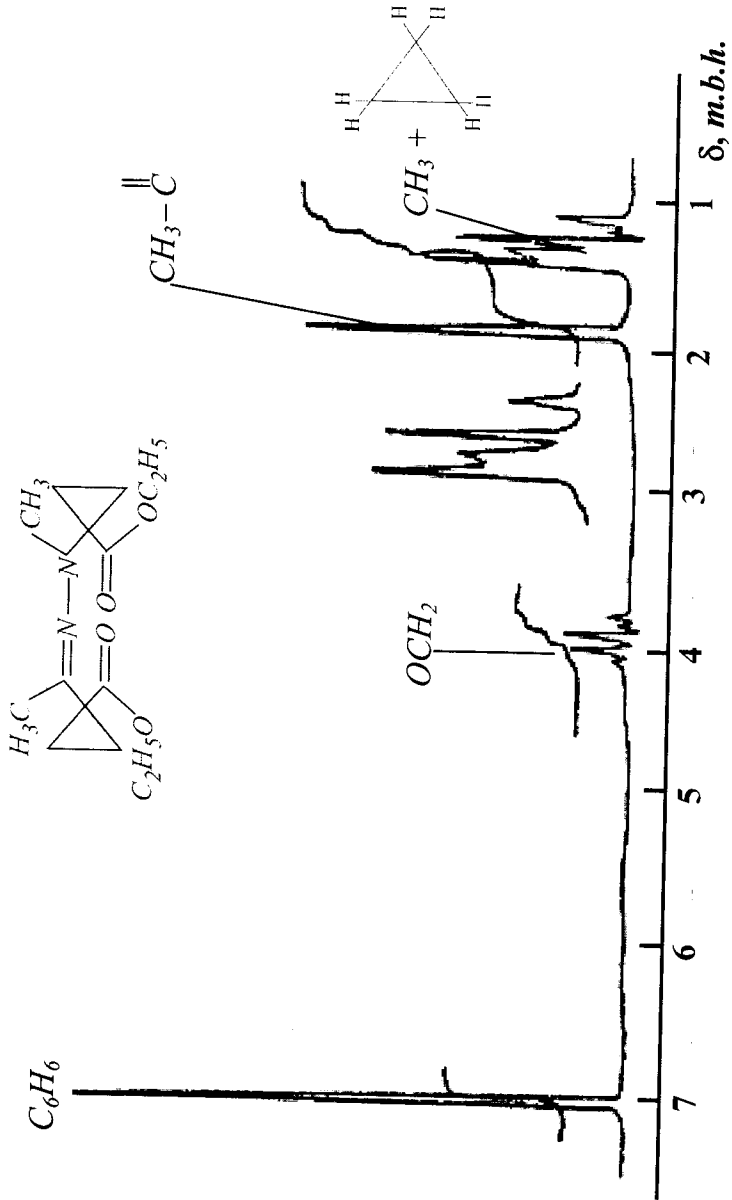
Şekil 11. Oksafosfopenilin PMR spektri



Şekil 12. Dikloranhidridinin PMR spektri

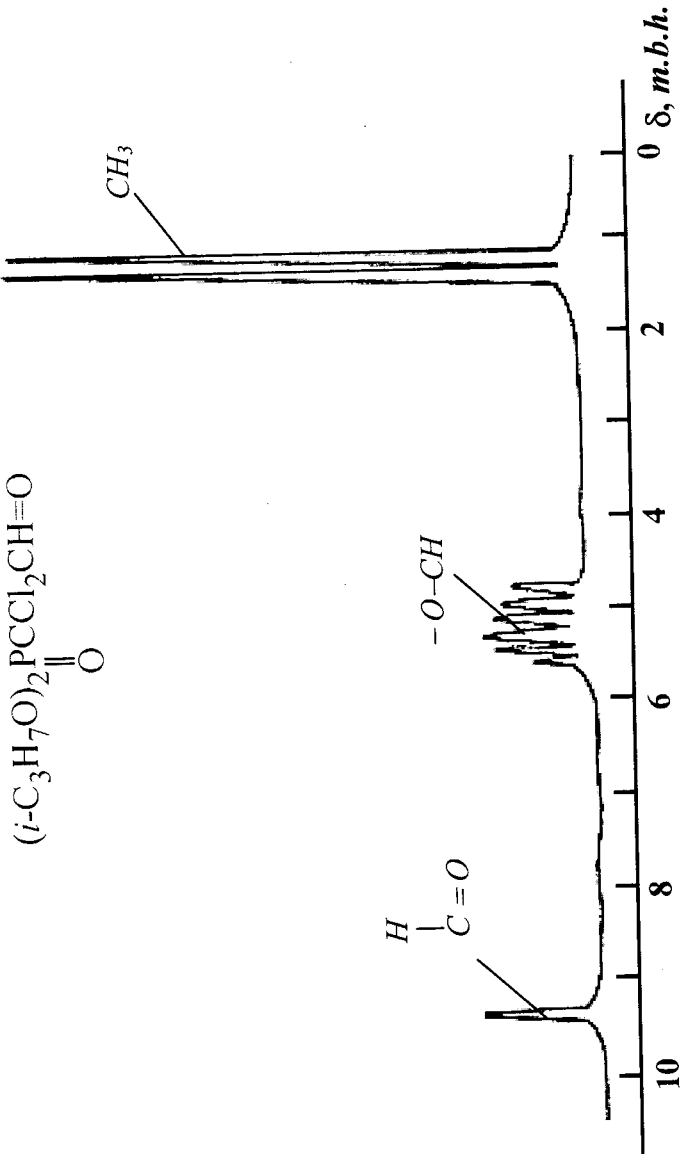


Şekil 13. Dietoksi yodmetil fosfatın PMR spektri

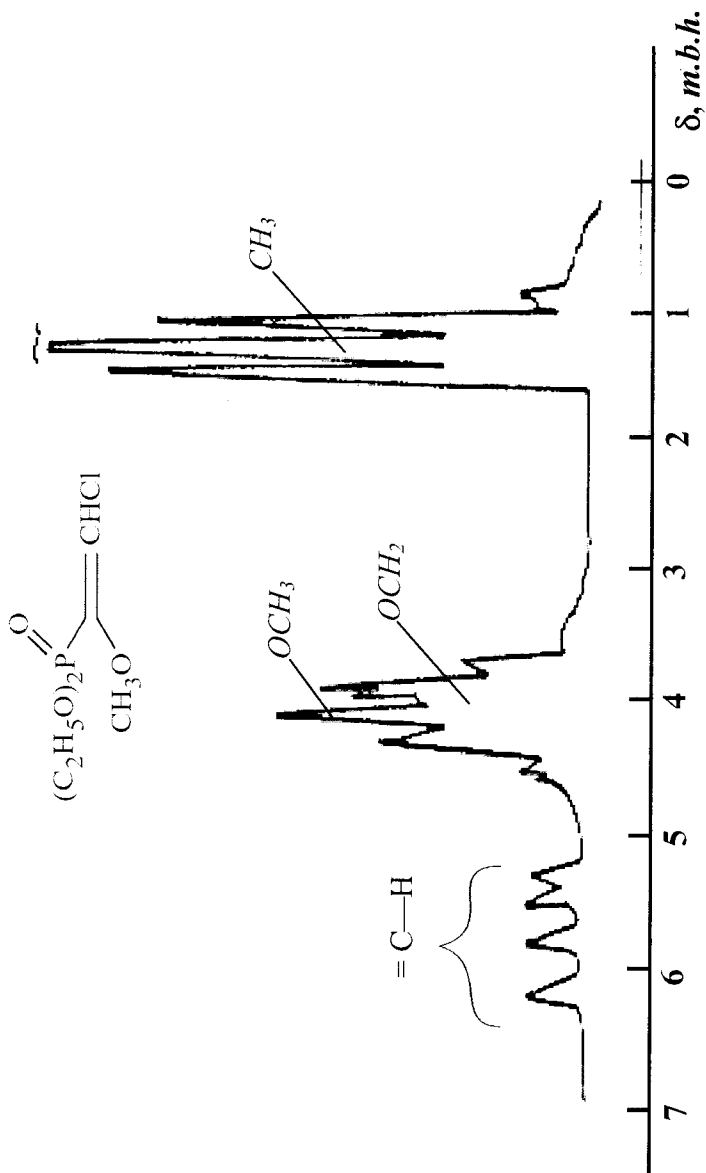


Şekil 14. Azininin PMR spektri

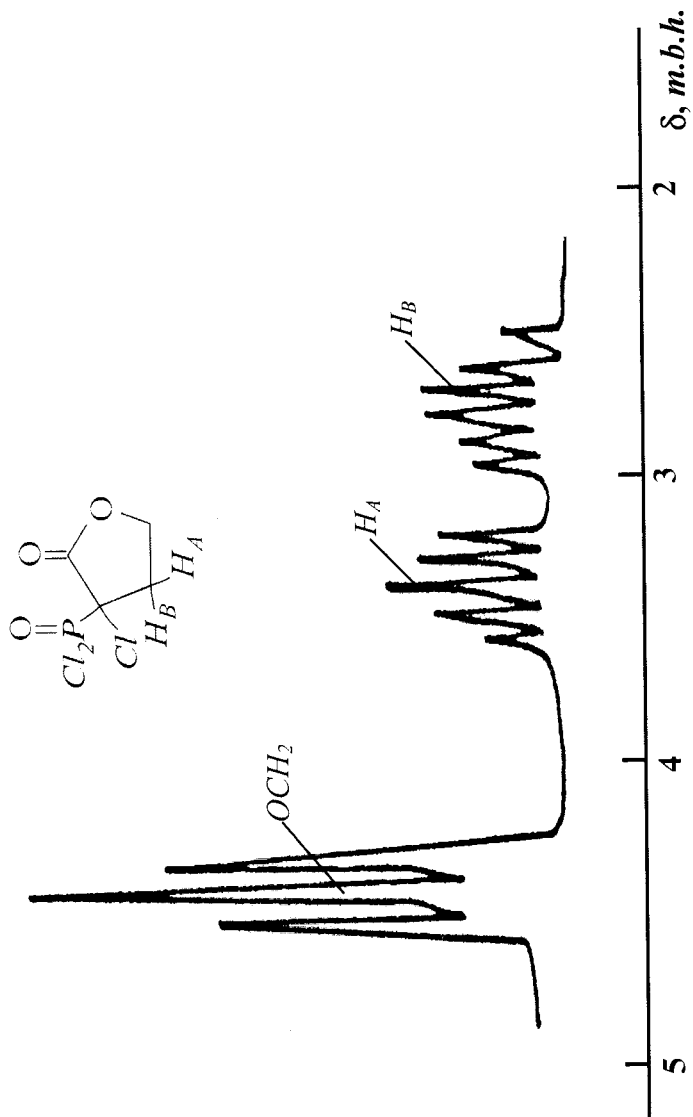




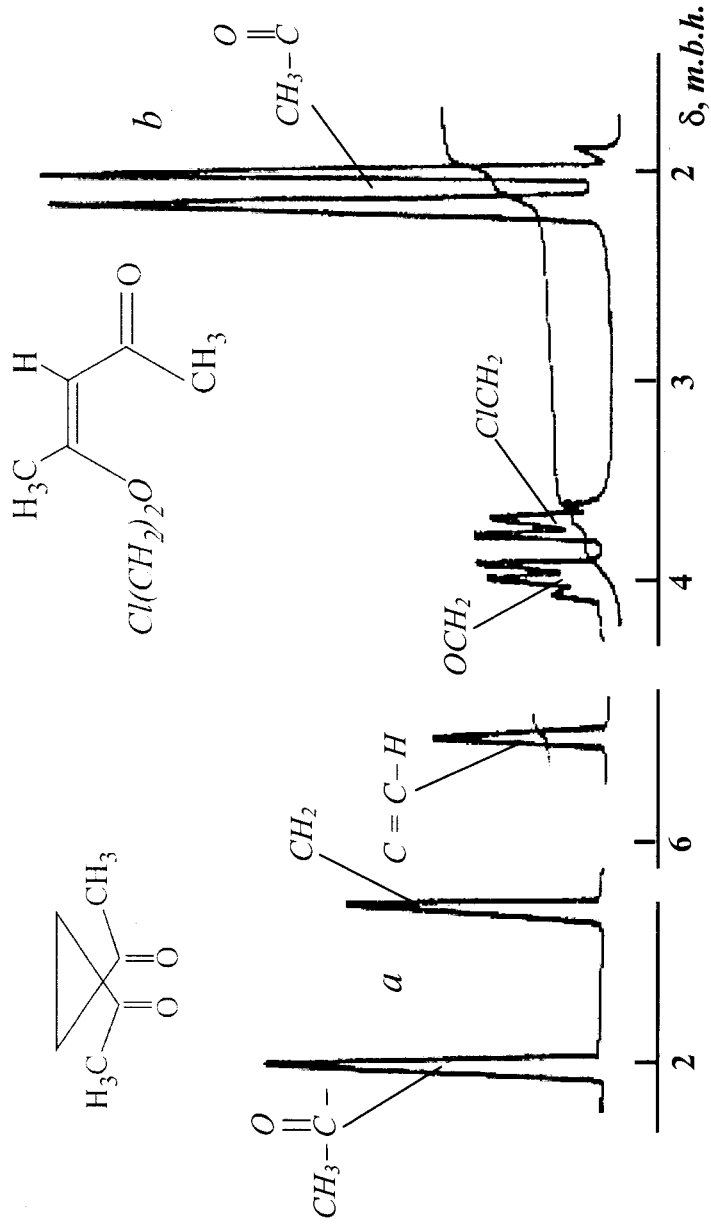
Şəkil 15. Fosfondixlor sirkə aldehidinin izopropil efirinin PMR spektri



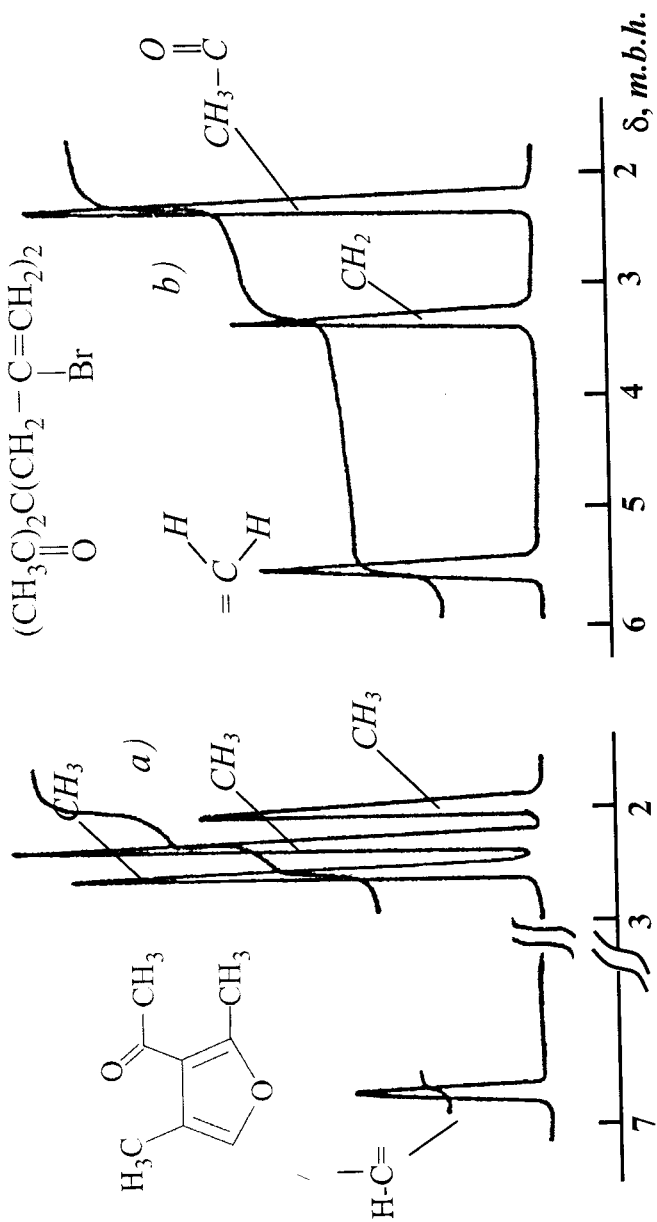
Şəkil 16. 1-metoksi, 1-dietoksifosforil-2-xlor etanın PMR spektri



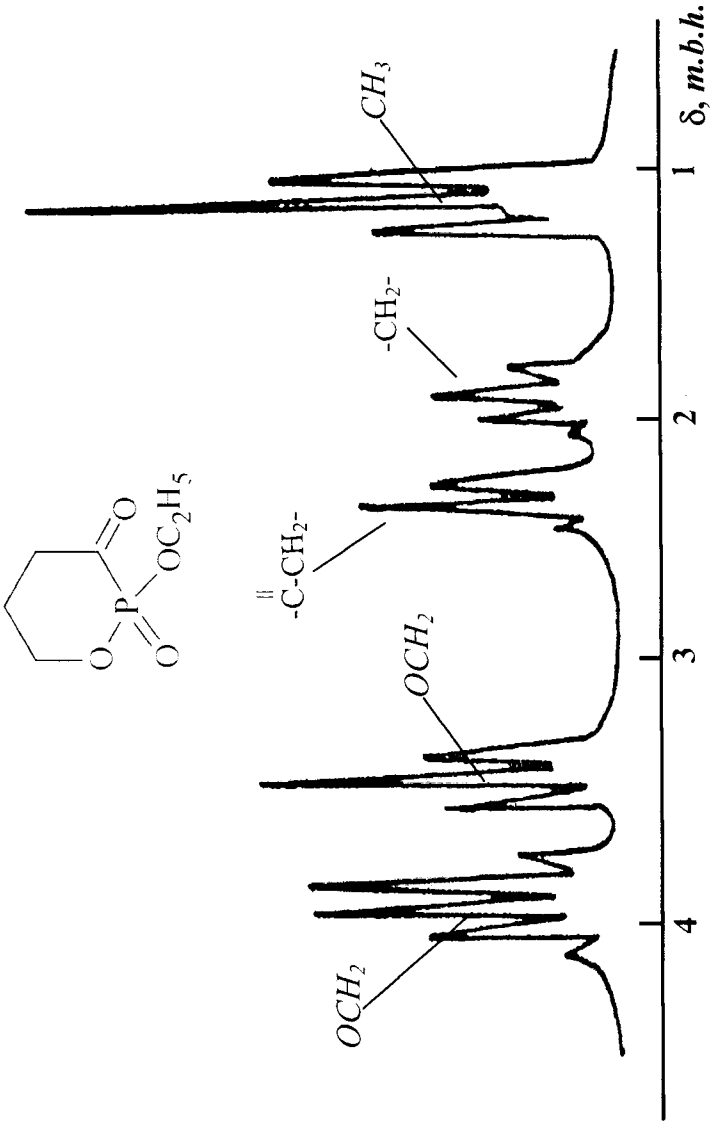
Şəkil 17. Dixloranhidridiniq PMR spektri



Şekil 18. 1,1-diasetilsiklopropan (a) ve 4-( $\beta$ -kloretoksi)-penten-3-on-2 (b) PMR spektrleri



Şəkil 19. Diasetildi (2-brom-propen-2-il) metan və 2,4-dimetil-3-asetil furanın PMR spektrləri



Şekil 20. Oksafosforininin PMR spektri

## ƏDƏBİYYAT

1. *Попл Дж., Шнайдер В., Бернстейн Г.* Спектры МР высокого разрешения. М., ИЛ 1962.
2. *Леше А.* Ядерная индукция. М., ИЛ, 1963.
3. *Эймсли Дж., Фаней Дж., Сатклиф Л.* Спектроскопия МР высокого разрешения Т.1, М., Мир, 1968.
4. *Байбл Р.* Интерпретация спектров ядерного магнитного резонанса. М., Атомиздат, 1969.
5. *Эндрю.* Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1957.
6. *Робертс Дж.* Ядерный магнитный резонанс. М., ИЛ, 1961.
7. *Слоним И., Любимов А. Н.* Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М, «Химия», 1966.
8. *Френк А., Бови,* МР высокого разрешения макромолекул. М., «Химия», 1977.
9. *Сергеев Н. М.* Спектроскопия МР. Изд. МГУ, 1981.
10. *Məsimov E. Ə.* Nüvə maqnit rezonansı. Bakı Universiteti nəşriyyatı, 1983.
11. *Казыцына Л.А., Куплетская Н.В.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии. Учеб. пособие для вузов. М., «Высшая школа», 1971, 264 с.

# MUNDƏRİCAT

<b>ÖN SÖZ</b> .....	3
<b>I. FƏSİL. NÜVƏ MAQNİT REZONANSI</b> .....	5
Nüvə maqnit rezonansının elmi əsasları .....	5
§1. Nüvə maqnit rezonans udulması .....	5
§2. Nüvələrin maqnit sahəsində enerji səviyyələri....	7
§3. Maqnit rezonans udulması .....	9
§4. Spin-qəfəs qarşılıqlı təsiri .....	13
§5. Spin-spin qarşılıqlı təsiri .....	21
§6. Rezonans xəttinin eni .....	23
§7. Molekulyar dəstələrdə maqnit rezonansı .....	24
§8. Elektromaqnit sahəsinin rezonans tezliyinə təsiri .....	30
§9. Blox nəzəriyyəsi .....	31
§10. İmpuls nüvə maqnit rezonansı .....	40
§11. Spin əks-səda .....	45
§12. Kimyəvi sürüşmə .....	49
§13. Hidrogen rabitəsi və kimyəvi sürüşmə .....	55
§14. NMR spektrlərinin incə quruluşu. Dolayı spin- spin qarşılıqlı təsiri .....	63
§15. Spin-qəfəs relaksasiyası. BPP nəzəriyyəsi .....	71
§16. Maqnit nüvələrin dipol qarşılıqlı təsiri .....	76
§17. Elektron ekranlaşmasının anizotropluğu .....	85
§18. Overhager effekti .....	86
§19. Mayelərdə kvadrupol relaksasiyası .....	88
§20. Bərk maddələrdə NMR .....	91
<b>II FƏSİL. MÜBADİLƏ PROSESLƏRİ</b> .....	103
§21. Mübadilə prosesləri və NMR .....	103
§22. Nüvə induksiyası. Rezonans xəttini yavaş keçmə .....	117
§23. Rezonans xəttini keçmə sürətindən asılı olan proseslər .....	121



**III FƏSİL. NMR UDULMASININ  
MÜŞAHİDƏ OLUNMASI** ..... 126

§24. Nuvə maqnit rezonansının təcrübədə müşahidə olunması ..... 126

§25. İki sarğaclı sistem. İnduksiya metodu ..... 128

§26. İmpuls metodları ..... 130

§27. Yüksək ayırdetmə NMR spektroskopiya metodu ..... 131

§28. NMR spektrlərinin parametrlərinin təyini ..... 133

§29. Etalon siqnallar ..... 135

§30. Relaksasiya müddətlərinin təyini ..... 139

§31. İmpuls metodları ..... 143

**IV. FƏSİL. KİMYƏVİ SÜRÜŞMƏ** ..... 145

§32. Kimyəvi sürüşmələrin nəzəriyyəsi ..... 145

§33. Molekulda nüvələrin ekranlaşmasının ümumi nəzəriyyəsi ..... 147

§34. Molekulyar hidrogen üçün ekranlaşma sabiti .... 151

§35. Ekranlaşma sabitinin additivliyi ..... 153

§36. Protonların kimyəvi sürüşmələri ..... 154

§37. Qonşu atomun maqnit anizotropluğuunun protonun ekranlaşmasına təsiri ..... 156

§38. Atomlararası dairəvi cərəyanların təsiri ..... 159

**V FƏSİL. SPİN-SPİN QARŞILIQLI TƏSİRİNİN  
NƏZƏRİYYƏSİ** ..... 162

§39. Nüvələrin spin-spin qarşılıqlı təsirinin nəzəriyyəsi ..... 162

§40. Nüvələrin spinlərinin elektronların spinləri vasitəsilə qarşılıqlı təsiri ..... 164

§41. Nüvələrin spinlərinin elektronların orbital hərəkətləri vasitəsilə qarşılıqlı təsiri ..... 166

§42. Hidrogen molekulunda spin-spin qarşılıqlı təsiri ..... 168

<b>VI FƏSİL. NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTRLƏRİNİN TƏHLİLİ .....</b>	<b>170</b>
§43. Nüvə spininin kvant-mexaniki halları və onların arasındakı keçidlər .....	170
§44. Simmetriyanın rolu .....	181
§45. Spektrlərin hesablanması qaydalarının ardıcılığı .....	184
§46. I tərtibli sadə spektrlər .....	186
§47. AB <sub>n</sub> tipli nüvələr qrupunun spektri .....	191
§48. Üç nüvədən ibarət AB <sub>2</sub> sisteminin NMR spektri .....	197
§49. Simmetrik olmayan ABC üç spin sisteminin spektri .....	203
§50. ABX növ üç nüvəli sistemin spektri .....	206
§51. İki cüt iki ekvivalent nüvələr sisteminin spektrləri .....	212
§52. Həyəcanlanma nəzəriyyəsi metodunun spektrlərin təhlilinə tətbiqi .....	227
<b>VII FƏSİL. NÜVƏ MAQNİT REZONANSININ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ .....</b>	<b>231</b>
§53. Nüvə maqnit momentinin və hiromaqnit nisbətlərinin təyini .....	231
§54. Paramaqnit ionların effektiv momentlərinin təyini .....	233
§55. NMR və kimyəvi reaksiyaların kinetikasi .....	233
§56. Nüvələrin izotoplarının təyini .....	238
§57. NMR və kimyəvi rabitə xətti ətrafında fırlanma .....	239
§58. Güclü elektrolitlərin məhlulları .....	241
§59. Güclü elektrolitlərin termodinamik dissosiasiya sabitinin təyini .....	245
§60. Komplekslərin əmələ gəlməsi .....	247

§61. Hidrogen rabitəsi .....	249
§62. NMR spektrlərinin təhlili, ümumi hal .....	255
§63. Polimer-kiçikmolekullu birləşmə (PKB) sistemlərinin NMR vasitəsilə tədqiqi .....	258
§64. NMR parametrləri ilə molekulyar hərəkətin xarakteristikaları arasında əlaqə .....	260
§65. Çoxfazlı sistemlərdə nüvə relaksasiyasının xüsusiyyətləri .....	262
§66. Polimer məhlullarının tədqiqi .....	264
§67. Həllədicinin keyfiyyəti və NMR .....	266
§68. Həllədicinin halı və NMR .....	267
§69. Solvatlaşma prosesi və NMR .....	269
§70. Məhlullarda makromolekulların hərəkətlərinin xüsusiyyətləri .....	270
§71. Plastifikasiya olunmuş polimerlər .....	271
§72. Polimer məhlullarının gel halı və NMR .....	272
§73. Gəllərdə suyun halı .....	275
§74. Polimerlərin NMR spektrinin tədqiqi .....	278
§75. Polimerlərin kristallaşma dərəcəsi .....	281
§76. Molekulyar hərəkətlərin polimerlərin NMR xəttinin eninə, formasına və ikinci momentinə təsiri .	283
§77. Nüvə relaksasiya müddətləri və polimerlərdə molekulyar hərəkətlər .....	289
<b>MƏSƏLƏLƏR</b> .....	295
<b>CAVABLAR</b> .....	310
<b>ƏLAVƏLƏR</b> .....	317
<b>ƏDƏBİYYAT</b> .....	343

Nəşriyyatın baş redaktoru:	M.Əlizadə
Mətbəə üzrə direktor müavini:	Ə.Qasımov
Redaksiya müdiri:	M.Qədimova
Kompüter proqramçısı:	A.İmanova
Texniki redaktoru və kompüter dizaynı:	R.N.İsmailova R.H.Mahmudov

Yığılmağa verilmişdir: 06.02.2006

Çapa imzalanmışdır: 05.05.2006

Kağız formatı 60x84 1/16.

Həcmi 58 ç.v.

Sifariş 36, Tirajı 500.

---

Bakı Universiteti nəşriyyatı,  
Bakı - 370073, Z.Xəlilov küçəsi, 23.  
BDU Nəşriyyatının mətbəəsi